



Academic

INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

Avaliação da Viabilidade de Produção de Revestimentos Cerâmicos a partir de Resíduo Gerado no Processo de Fundição, Utilizando Plasma Eletrolítico de Oxidação Em Liga de Alumínio

SOUZA, C.S.^{a*}, ANTUNES, M.L.P.^a, DALLA VALENTINA, L.V.O.^b, RANGEL, E.C.^a, CRUZ, N.C.^a

a. UNESP, Sorocaba, São Paulo

b. UDESC, Joinville, São Paulo

**Corresponding author, carimesouza@outlook.com*

Resumo

A fundição é o processo de produção de peças metálicas, quando um metal ou uma liga metálica fundida é colocado sobre um molde oco feito de areia. Durante a confecção dos moldes de areia é gerado o pó de exaustão como subproduto. O descarte desse resíduo traz diversos danos ambientais como modificação da paisagem natural e ocupação de grandes áreas com a disposição em aterros, além deste material ser potencialmente tóxico se dispostos em áreas não controladas. Visando a utilização desse resíduo, este trabalho propõe o uso para a produção e caracterização de revestimentos, como filme de proteção em uma superfície de liga de alumínio, através da técnica de plasma eletrolítico de oxidação (PEO). O PEO é um processo onde o plasma atmosférico e a eletrolise convencional são combinadas para a alteração de superfícies metálicas em óxidos cerâmicos. Neste trabalho, foram obtidos recobrimentos em ligas de alumínio, através de plasma eletrolítico, utilizando solução eletrolítica preparada com pó de exaustão e água destilada nas concentrações de 5g/L e 20g/L. O plasma eletrolítico foi obtido aplicando-se uma diferença de potencial de 650V, frequência de 300Hz, ciclo de trabalho de +60% e -20% e utilizando tempo de deposição de 600s e 1200s. Foram feitas as análises do pó de exaustão e as análises do filme utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). A composição dos revestimentos mostrou a presença de O, Al, Si, Fe, K e Mg, Na, C, onde todas as concentrações aumentaram com o maior tempo de deposição. Esse estudo também permitiu verificar que os revestimentos obtidos a partir de concentração de 20g/L e 1200s de deposição produzem revestimentos pouco uniforme e de pouca aderência, sendo essa condição descartada para estudos futuros.

Keywords: *resíduo de fundição, revestimento cerâmico, plasma eletrolítico, alumínio.*

1. Introdução

O setor industrial desenvolveu por bastante tempo atividades sem a preocupação com os recursos naturais e com a quantidade de resíduos gerados. A crescente demanda de matérias primas e o aumento de resíduos sólidos vem despertando a valorização de resíduos.

A valorização de resíduos consiste em reutilizar, agregando valor a resíduos que teriam como destino final aterros sanitários. Assim, promovendo o aproveitamento de boa parte dos materiais que normalmente estariam dispostos no solo, degradando o meio ambiente. É uma alternativa interessante, principalmente nos grandes centros urbanos, onde existe um conjunto de aspectos favoráveis à sua implementação e desenvolvimento. É nos grandes centros urbanos que circula o capital, que estão os grandes consumidores e as grandes indústrias de transformação e, sobretudo, que se produzem resíduos em grande escala (Brandão, 2006).

Metalurgia é a ciência que estuda e gerencia os metais desde sua extração do subsolo até sua transformação em produtos adequados ao uso (ABM, 2015). Metalurgia designa um conjunto de procedimentos e técnicas para extração, fabricação, fundição e tratamento dos metais e suas ligas.

A indústria metalúrgica é grande consumidora de matérias-primas e conseqüentemente geradora de resíduos. Os resíduos de fundição, areia, cavaco de usinagem e pó de exaustão são alguns dos resíduos gerados durante o processo (Pereira, 2014).

O pó de exaustão de areia de fundição é um resíduo proveniente da mistura de areia de sílica e outros aditivos utilizados na fabricação de machos para a produção de peças metálicas. A fabricação de machos corresponde às cavidades que são necessárias nas peças fundidas (principalmente orifícios), sua função no molde é, ao contrário do modelo em si, formar uma seção cheia onde o metal não penetrará, de modo que a peça apresente um vazio naquela região (Rossetto, 2010).

O resíduo, pó de exaustão, é separado da areia resultante do sistema de regeneração através de captação por filtros manga durante o processo (Pereira, 2014). Um grande desafio do setor de fundição é a diminuição dos resíduos gerados no processo de moldagem em areia.

Visando a utilização desse resíduo, este trabalho propõe o seu uso para a produção de revestimentos cerâmicos, como filme de proteção em uma superfície de liga de alumínio. Esse revestimento foi obtido utilizando a técnica de plasma eletrolítico de oxidação (PEO), que é um processo onde o plasma atmosférico e a eletrolise convencional são combinadas para a alteração de superfícies metálicas em óxidos cerâmicos (Antonio, 2011; Yerokhin, 2004). É uma técnica versátil e menos dispendiosa que os processos de oxidação anódicos tradicionais, produzindo revestimentos cerâmicos de boa adesão e uniformidade (Alabbasi, 2013).

2. Materiais e Métodos

2.1 *Pó de exaustão de areia de fundição*

O pó de exaustão de areia de fundição (Fig. 1.) foi coletado em uma planta industrial da fundição Tupy, localizada em Joinville, Santa Catarina. Esse material será utilizado para produção de revestimentos cerâmicos em liga de alumínio.



Fig. 1. Pó de exaustão de areia de fundição.

A morfologia das amostras desse resíduo foi analisada por micrografias tridimensionais obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a composição elementar foi feita através da técnica de Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), utilizando um microscópio de varredura JEOL JSM-6010LA.

A cristalinidade do pó de exaustão foi avaliada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro Panalytical X'Pert Pro, operado a 45kV e 40mA, usando radiação $K\alpha$ do cobre.

2.2 *Deposição do pó de exaustão por plasma eletrolítico*

O pó de exaustão de areia de fundição coletado foi utilizado para produção de uma camada cerâmica sobre liga de alumínio. O substrato de alumínio utilizado é composto pela liga de alumínio 5052 com a seguinte composição em massa: de 0,15 a 0,35 % de Cr, 10% de Cu, 0,40% de Fe, 2,2 a 2,8% de Mg, 0,10% de Mn, 0,25% de Si, 0,10% de Zn e a porcentagem restante de alumínio (Mucsi, 2014). As amostras para produção do revestimento possuem a dimensão: 25 x 25 x 13 mm.

O plasma eletrolítico de oxidação (PEO) é um processo único, onde o plasma atmosférico e a eletrolise convencional são combinadas para a alteração de superfícies metálicas (Antônio, 2001; Yerokhin, 2004). Este sistema possibilita a produção de filmes de óxidos como alumina, titânia e sílica (Yerokhin, 2004), além, de ser uma técnica versátil e menos dispendiosa que os processos de oxidação anódicos tradicionais (Alabbasi, 2013). Oferece uma resistência ao desgaste e uma proteção contra a corrosão, produzindo revestimentos cerâmicos densos, com uma boa adesão ao substrato.

Neste trabalho a concentração da solução eletrolítica para a deposição dos revestimentos cerâmicos de pó de exaustão, foi de 5,0 g/L e 20g/L, sendo composta pelo pó de exaustão, água destilada e hidróxido de potássio (para ajuste de pH de condutividade elétrica). A tensão constante aplicada de 650 V foi promovida por uma fonte de alta tensão Mao Power Supply e o catodo é constituído de aço inox, com frequência de 300Hz, ciclo de trabalho de +60% e -20% e utilizando tempo de deposição de 600s e 1200s.

A tabela 1 apresenta as condições de deposição utilizadas para a obtenção dos revestimentos cerâmicos em liga de alumínio por PEO, deste trabalho.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para a obtenção dos revestimentos cerâmicos para cada experimento.

Experimento	Concentração (g/L)	Frequência (Hz)	Tempo (segundos)
1	5	300	600
2	5	300	1200
3	20	300	600
4	20	300	1200

2.3 Caracterização dos revestimentos cerâmicos

Os revestimentos cerâmicos foram analisados quanto a sua molhabilidade para verificar as características hidrofílicas e hidrofóbicas. A análise foi realizada pelo Goniômetro Ramé-Hart, inc. modelo nº100-000. Para a medida de molhabilidade foi utilizada uma gota de água destilada e para a energia de superfície, foi utilizado diiodometano. Foram utilizadas três gotas por amostra e para cada gota foram feitas 10 medições.

Para o estudo da composição química dos revestimentos foram utilizadas as técnicas de Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e Difração de Raios-X (DRX) e para a caracterização morfológica, foi utilizada a Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. Resultados

3.1 Caracterização do pó de exaustão de areia de fundição

A Fig. 2(A), mostra que o pó de exaustão é composto de partículas de diferentes formas e tamanhos, algumas partículas com dimensões menores que 2 μm . A Fig. 2(B), apresenta os diferentes tamanhos, com partículas de dimensões superior a 50 μm .

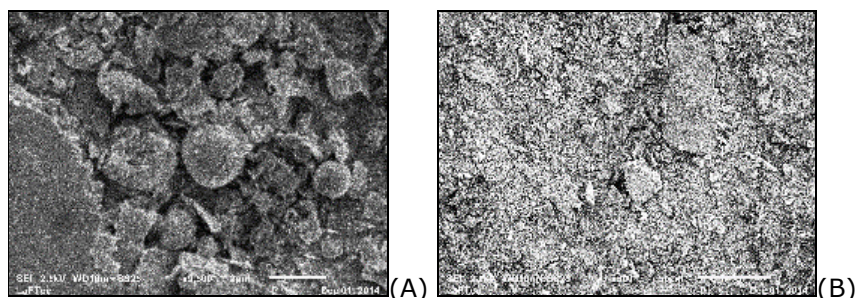


Fig. 2. Micrografias do pó de exaustão **(A)** Aumento de 9500x e **(B)** Aumento de 500x.

A análise por EDS mostrou a presença de carbono, titânio, oxigênio, ferro, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio e cálcio.

3.2 Caracterização do substrato de alumínio

A análise por EDS, dos substratos de alumínio, mostrou a presença de cromo, cobre ferro, magnésio, manganês, silício zinco e alumínio. Estes elementos são descritos na literatura como correspondente a liga de alumínio 5052.

A Fig. 3 apresenta o espectro de difração de raios-X do substrato de alumínio. Observam-se os picos cristalinos do alumínio como material predominante.

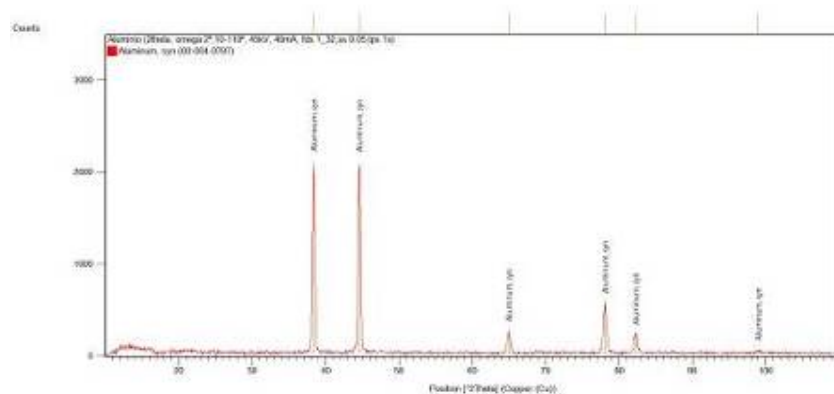


Fig. 3. Espectro de difração de raios-X do substrato de alumínio.

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

A Fig. 4 apresenta a geometria e o revestimento cerâmico obtido por plasma eletrolítico para o experimento 1. O furo central será utilizado em análises futuras e a aba é para afixação do substrato na parte anódica.



Fig. 4. Revestimento resultante do Experimento 1.

O revestimento da Fig. 4 pode ser visto em detalhes na Fig. 5 (também do experimento 1).

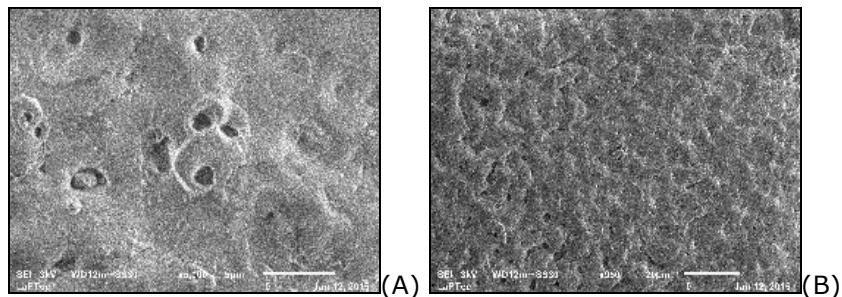


Fig. 5. Micrografias do Experimento 1 **(A)** Aumento de 9500x e **(B)** Aumento de 950x.

Na Fig. 5(A) pode-se observar a ocorrência de poros menores que 5 μm no revestimento. A Figura 5(B) mostra as várias estruturas de coalescência, fenômeno que ocorre apenas a milhares de graus, que aparecem em todo o revestimento.

Os elementos químicos identificados por EDS para o revestimento obtido na condição do experimento 1, são: ferro, sódio, magnésio, alumínio e silício. Sendo o sódio um elemento

presente apenas no pó de exaustão, mostrando que os elementos da solução eletrolítica são incorporados ao revestimento.

A Fig. 6 apresenta o espectro de difração de raios-X da deposição do Experimento 1, onde são identificados os picos cristalinos correspondentes a alumina, alumínio e hidróxido de sódio.

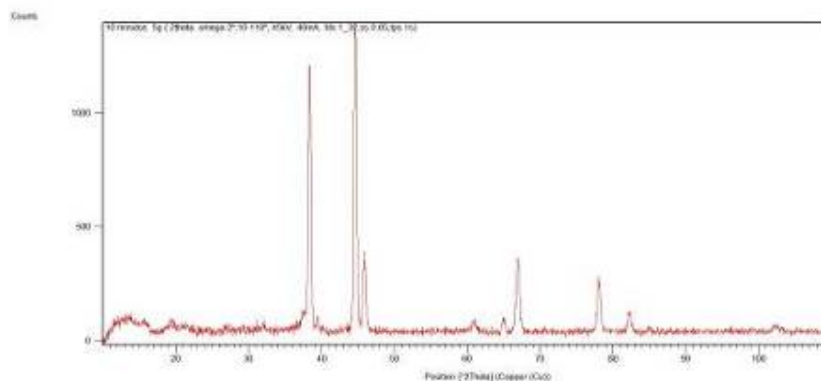


Fig. 6. Espectro de difração de raios-X do revestimento obtido no Experimento 1.

A Fig. 7, apresenta imagens do revestimento resultante do Experimento 2, vista por MEV. Pode-se observar o aumento do tamanho dos poros (Fig. 7A) que quase chegam a 5 μm , assim como o aumento do número de poros formados (Fig. 7B). Sendo assim o aumento do tempo de deposição parece influenciar a morfologia do revestimento obtido.

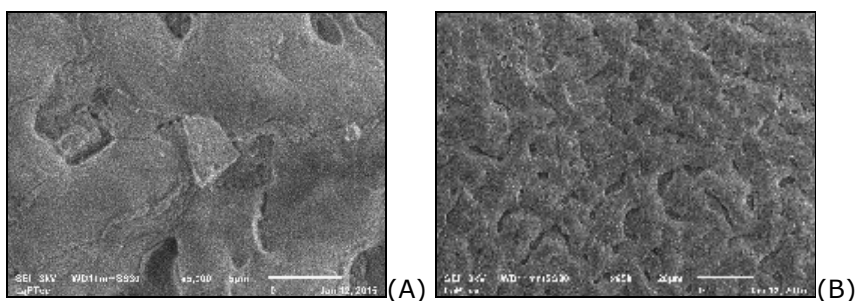


Fig. 7. Micrografias do Experimento 2 **(A)** Aumento de 5000x e **(B)** Aumento de 950x.

A análise por EDS permitiu identificar que houve incorporação do pó de exaustão pela presença de titânio, potássio e cálcio. O substrato, como o pó de exaustão, também contém alumínio, ferro e silício, mas somente o substrato contém magnésio. Portanto, além dos elementos do pó de exaustão os elementos da liga de alumínio também fazem parte do revestimento. Assim, o aumento do tempo favorece na incorporação dos elementos contidos na solução eletrolítica.

A Fig. 8 apresenta o espectro de difração de raios-X da deposição do Experimento 2, onde são identificados os picos cristalinos correspondentes a alumina e alumínio, e podem estar presentes picos relacionados ao silício.

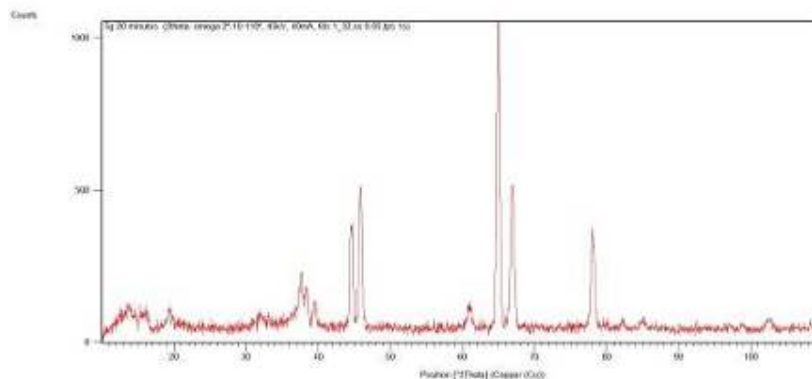


Fig. 8. Espectro de difração de raios-X do revestimento do Experimento 2.

A Fig. 9 apresenta uma imagem do revestimento cerâmico obtido por plasma eletrolítico nas condições do experimento 3. Observa-se que esta deposição é diferente das obtidas anteriormente. O aumento da concentração da solução eletrolítica provoca o aparecimento de manchas, tornando a deposição pouco uniforme, além de se observar pouca aderência do revestimento ao substrato.



Fig. 9. Revestimento resultante do Experimento 3.

A Fig. 10, mostra micrografias do revestimento obtido com o Experimento 3. Nota-se uma diminuição das áreas em que se observa a coalescência do material (Fig. 10A) e o início do surgimento de rachaduras (Fig. 10B).

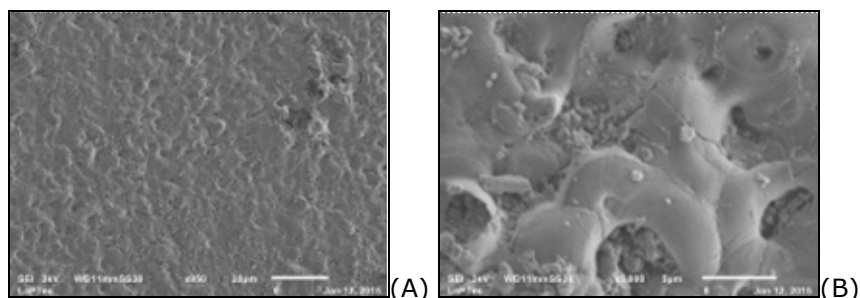


Fig. 10. Micrografias do Experimento 3. **(A)** Aumento de 950x e **(B)** Aumento de 5000x.

A análise por EDS mostra que houve incorporação do pó de exaustão pela presença de sódio e silício. Os resultados de DRX são semelhantes ao obtido para a condição do experimento 1, com a identificação de picos cristalinos de alumínio e alumina.

A Fig. 11 apresenta uma imagem do revestimento cerâmico obtido por plasma eletrolítico para os parâmetros do experimento 4. Observa-se também que esta deposição é diferente das obtidas anteriormente. Com o aumento da concentração e do tempo de deposição

ocorre o aparecimento de manchas em maior quantidade, preenchendo totalmente a área da placa.



Fig. 11. Revestimento resultante do Experimento 4.

A Fig. 12 mostra o revestimento obtido com o Experimento 4, visto por MEV. Observa-se que não há áreas de coalescência e ocorrem formação de rachaduras no revestimento, além de se observar uma camada pouco uniforme.

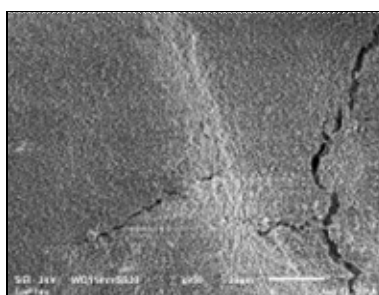


Fig. 12 Micrografias do Experimento 4 com aumento de 950x.

A análise por EDS mostra que houve incorporação do pó de exaustão pela presença de titânio, sódio cálcio e silício. O aumento do tempo de deposição faz com que outros elementos do pó de exaustão possam ser incorporados ao revestimento.

Para o DRX do Experimento 4 (Fig. 13), observa-se que houve a diminuição da cristalinidade da amostra, dificultando a identificação dos picos.

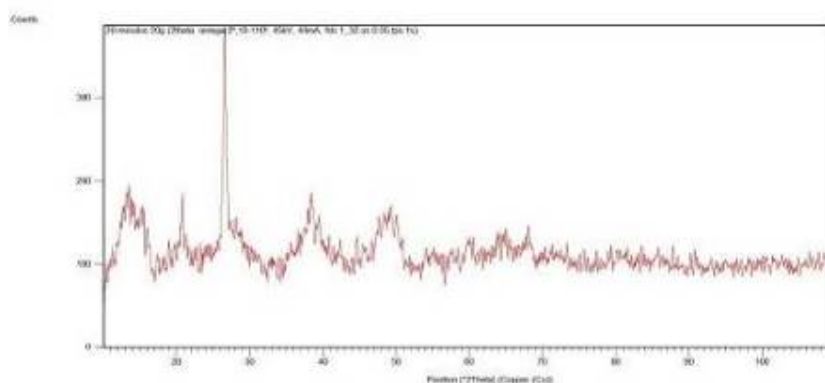


Fig. 13. Espectro de difração de raios-X do revestimento do Experimento 3.

Os resultados para o teste de molhabilidade podem ser vistos na tabela 2, onde é apresentado o ângulo de contato com a água e com o diiodometano dos experimentos realizados.

Tabela 2. Teste de molhabilidade para cada experimento.

Experimento	Ângulo de contato com a água	Energia de superfície total (Dyn/cm) (Método Geométrico)
1	87,78	45.62 ± 0.17
2	63,88	53.31 ± 0.67
3	69,36	53.85 ± 0.36
4	Espalhamento total	Espalhamento total

Todas as superfícies obtidas são hidrofílicas, pois o líquido molha a superfície do sólido e apresentam um ângulo de contato inferior a 90°. Nota-se, no entanto, que a superfície produzida na condição do experimento 4 apresenta alta molhabilidade e a superfície obtida na condição do experimento 1 apresenta valor de ângulo de contato próximo de 90°. Tanto a porosidade, quanto a composição química podem contribuir nesta propriedade da superfície. Quanto a energia superficial, observa-se que para os experimentos 1, 2 e 3 os resultados são semelhantes apenas no experimento 4 não foi possível medir este parâmetro.

4. Conclusões

O pó de exaustão é composto de partículas de diferentes formas e tamanhos. O uso do pó de exaustão na solução eletrolítica proporciona que se obtenha, através do plasma eletrolítico, estruturas de coalescência que só ocorrem a altas temperaturas. E todas as superfícies obtidas apresenta-se como hidrofílica.

O aumento do tempo de deposição provoca a incorporação ao revestimento cerâmico, de mais elementos químicos presentes no pó de exaustão, além de ocorrer o aumento do tamanho dos poros da superfície.

O aumento da concentração da solução eletrolítica faz surgir rachaduras na superfície e revestimentos de menor aderência, indicando que estas podem não ser as melhores condições para se obter esses revestimentos.

Os resultados deste trabalho mostram que o resíduo: pó de exaustão é viável para ser utilizado para a produção de revestimentos cerâmicos em liga de alumínio, e as condições de deposição podem provocar a formação de revestimentos com características diferentes e assim proporcionar diferentes formas de aplicação para essas superfícies.

5. Referências

ABM 2015 Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Disponível em: <www.abmbrasil.com.br>. Acessado em: Fevereiro/2015.

Alabbasi, A. et al., 2013. Performance of pulsed constant current silicate-based PEO coating on pure magnesium insimulated body fluid. *Materials Letters* 106, 2013, p.18–21.

Antônio, C. R., 2011. Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT). Sorocaba.

Brandão, J. R., 2006. Análise de sistemas de valorização de resíduos via compostagem e reciclagem e sua aplicabilidade nos municípios mineiros de pequeno porte. Belo Horizonte.

Mucsi, S. C., 2014. Desenvolvimentos de tecnologia e dispositivo para a medição de torque de fixação de elementos roscados. 5º Congresso Científico da Semana Tecnológica – IFSP. 20-24 de outubro de 2014, Bragança Paulista, SP, Brasil.

Pereira, H. R., 2014. Proposta de formulação de argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos com incorporação de pó de exaustão de fundição. Joinville/SC.

Rossetto, T. S., 2010. Caracterização de areias descartadas de fundição com diferentes teores de bentonita. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/124492/205.pdf?sequence=1>>. Acessado em: Fevereiro/2015.

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