6th International Workshop - Advances in Cleaner Production
São Paulo - Brazil - 24th to 26th, May - 2017

“Utilização de Resíduo de Caulim para Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma em Liga de Alumínio 5052”

Programa de Pós graduação em Engenharia Civil e Ambiental/UNESP

PÁLINKÁS, F.B.S.M.[a*], ANTUNES, M.L.P.[a], SOUZA, J.A.S.[b], CRUZ, N.C. [a], RANGEL, E.C.[a]

a. *UNESP – São Paulo State University (UNESP), Institute of Science and Technology, Sorocaba, S.P.*

b. *Universidade Federal do Para, Faculdade de Engenharia Química, ITEC, Belém, PA*

*Corresponding author, engcivil.fabiola@gmail.com

Academic Work

Introdução: Liga de alumínio 5052

VANTAGEM:

- **Adição de magnésio:**
  - **melhora Dureza**
  - **melhora a Resistência a Corrosão**
  - **melhora capacidade de Soldabilidade**

DESVANTAGEM:

- **Baixa resistência ao desgaste**

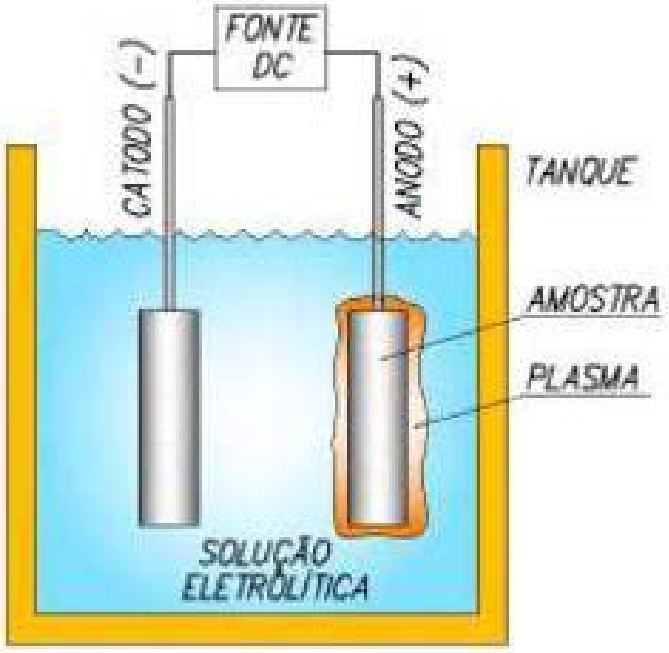
Determinados usos requerem

Tratamento Adicional ➡ **Revestimentos Protetivos.**

Tratamento por Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma - PEO

Semelhante a anodização:

- Solução eletrolítica
- Dois eletrodos (positivo e negativo)
- Aplicação de uma tensão
- Produção de revestimento por oxidação
- Revestimento abrange toda a peça inclusive as partes internas, furos e cantos.



Representação esquemática de uma célula para o processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma (ANTONIO, 2011).

Tratamento por Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma - PEO

Diferenças entre as técnicas de Deposição		
Parâmetro Analisado	**Anodização**	**PEO**
Tensão	**Dezenas de Volts**	**Centenas de Volts (plasma=gás ionizado)**
Interface entre o revestimento e o metal	**Menor (superficial)**	**Maior (fundição)**

Fonte: O autor.

Soluções Eletrolíticas para o PEO

- Adição de Silicatos, aluminatos ou fosfatos = melhores resultados.
- São usados silicatos, aluminatos ou fosfatos Puros.

Usar na solução eletrolítica **resíduos que contenham esses elementos**

↓

Trabalhos desenvolvidos:
Lama vermelha e Areia de Fundição

↓

Este trabalho: uso de **Resíduo de Caulim** como fornecedor de silicatos para a solução eletrolítica

O Caulim

Uso na indústria:

- Cerâmicas
- De papel (enchimento e branqueamento)
- Tintas
- Pasta de dentes
- Gesso

Jazida de Caulim em Mina PPSA, em Ipixuna do Pará.
(Foto extraída do Site da Imerys Brasil)

Características:

- Mineral argiloso branco
- Composto por caulinita (silicato de alumínio hidratado)
- Extraídos mecanicamente de jazidas à céu aberto

- ❑ O Brasil é o 6º maior produtor do mundo
- ❑ O Brasil exporta o caulim já beneficiado
- ❑ O processo de beneficiamento do caulim gera uma grande quantidade de resíduo

Resíduo de Caulim

- São dispostas **500mil toneladas** de resíduo de caulim **por ano** em pilhas a céu aberto.

- Estimado depósito de **10 milhões de toneladas** de resíduo de caulim (**2012**).

Diferença entre Caulim e Resíduo de Caulim = granulometria (caulim comercializado = 2µm)

Vista da Cava Sul em Ipixuna do Pará/ PA
(Foto extraída do Google Earth)

Objetivo do Trabalho

Produzir **revestimento protetivo** por **PEO** sobre chapa de **liga de alumínio** usando como matéria prima **resíduo de caulim** (valorização do resíduo) e estudar a **influência do tempo de deposição** nas características dos revestimentos obtidos.

matéria prima = **resíduo de caulim**

substrato = chapa de **liga de alumínio 5052**

técnica = **oxidação eletrolítica assistida por plasma**

Materiais e Métodos

RECEBIMENTO DO RESÍDUO DE CAULIM

-Fornecido por empresa do Pará

-material seco

PREPARO DOS SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO

-Confecção das amostras em chapa 25x25x1,3mm (dimensões padronizadas)

-Lixamento, polimento e limpeza.

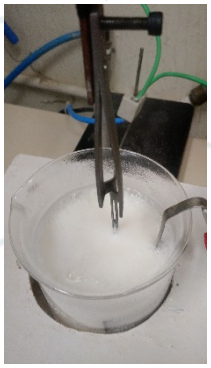
PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

-5g de resíduo de caulim (fornecedor de silicatos)

-0,3g de Hidróxido de Potássio

-1 litro de água destilada.

PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO (PEO)



ANÁLISES

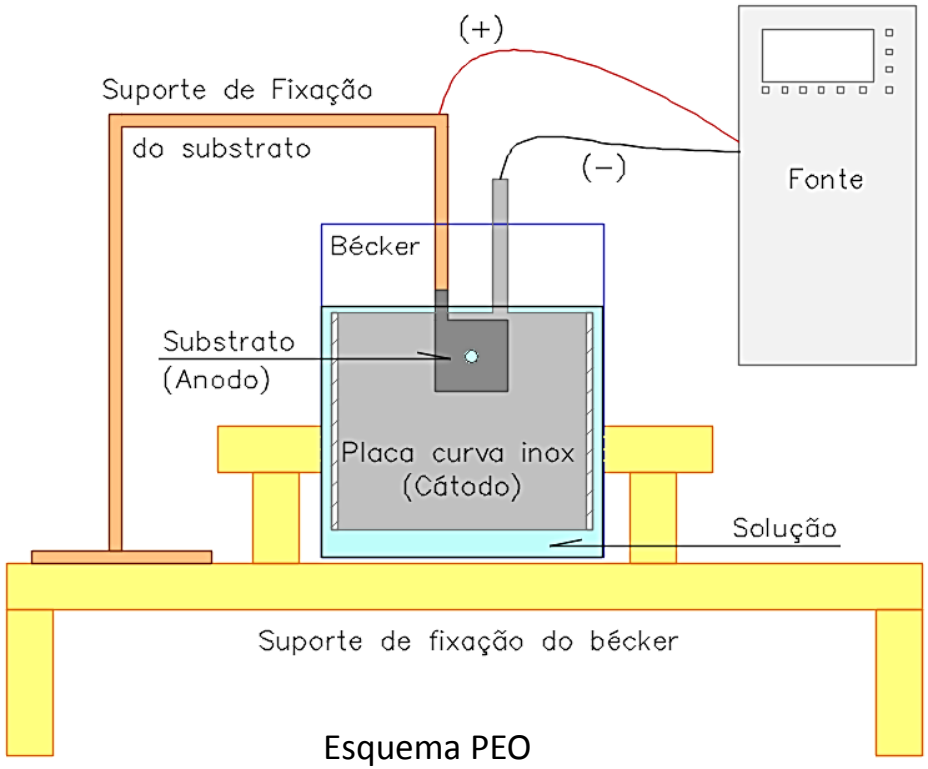
Fonte: O autor.

Materiais e Métodos:

Procedimento para a Produção do Revestimento

- Fonte Mao Power Supply:
  - » 650V
  - » 200Hz
- Tempos deposição: 300s, 600s e 900s.

Luminescência durante PEO
Fonte: O autor.



Esquema PEO
Fonte: O autor.

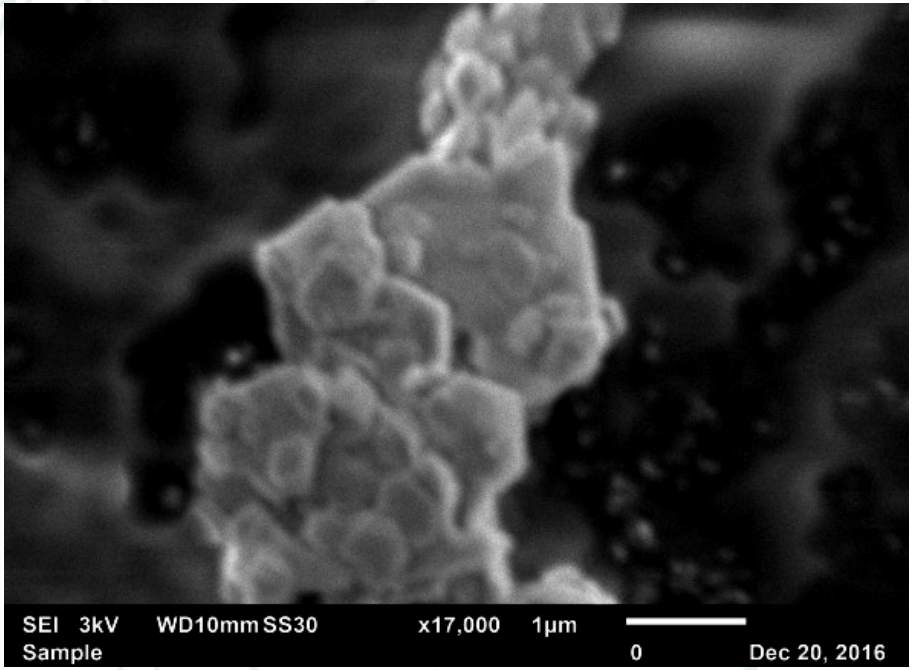
Análises Realizadas

Tabela de Análises Realizadas			
Tipo	**Material Analisado**	**Técnica**	**Equipamento**
Morfologia	Resíduo de Caulim Revestimento	MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura	Microscópio Eletrônico de Varredura JOEL JSM-6010LA
Espessura	Revestimento		
Composição Química	Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimento	EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva	
Caracterização da estrutura cristalina	Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimento	DRX - Difração de Raios X	Difratômetro PANalytical X'Pert Pro
Rugosidade	Substrato e Revestimento	Perfilometria	Perfilômetro Veeco Dek Tak
Molhabilidade (Hidrofilia/Hidrofobia)	Substrato e Revestimento	Ângulo de Contato	Goniômetro Ramé-Hart inc. modelo 100-000

Resultados: Morfologia do Resíduo de Caulim

MEV (Análise da Morfologia)

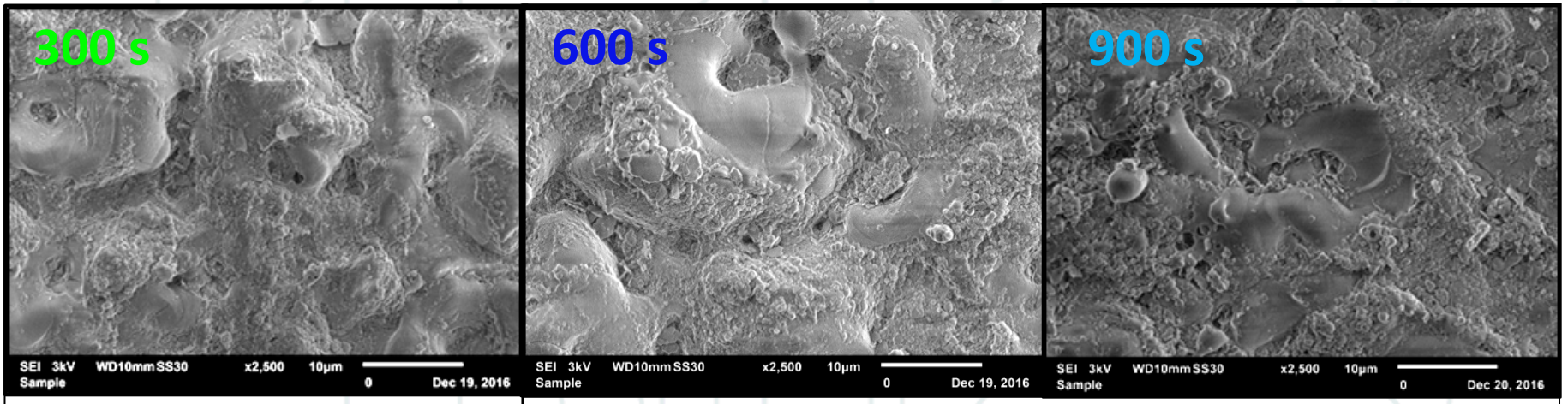
- Grãos de até 0,1 µm
  (caulim comercializado = 2µm)
- Morfologia pseudo-hexagonal
  (característica da caulinita)



Micrografia de varredura da amostra
do Resíduo de Caulim

Resultados: Morfologia Revestimentos

MEV (Morfologia revestimentos)



- Maior presença de poros
- Menor região com estruturas de coalescência (característico de materiais cerâmicos)
- Menor região granular

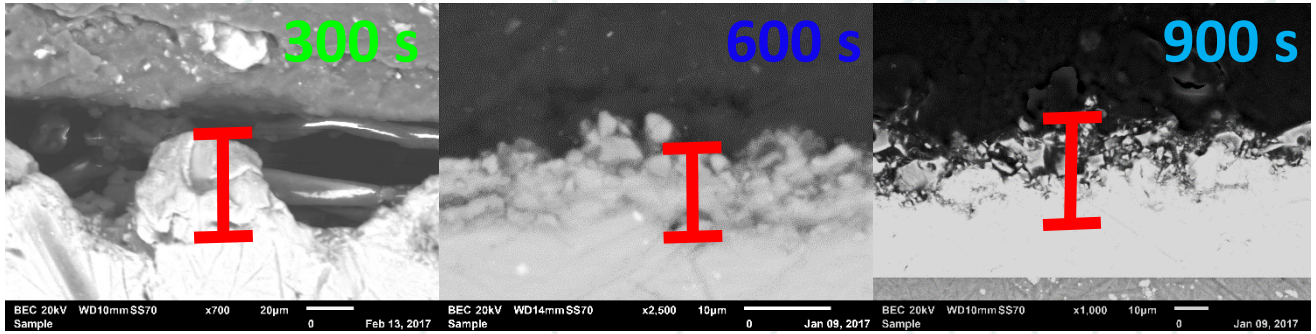
Estrutura semelhante para 600s e 900s

- Menor presença de poros
- Maior região com estruturas de coalescência (característico de materiais cerâmicos)
- Maior região granular

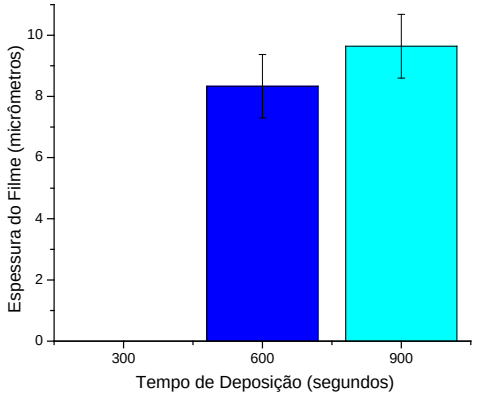
Micrografias dos revestimentos
Fonte: O autor.

Resultados: Morfologia Revestimentos

MEV (Espessura)



Micrografias das espessuras dos revestimentos (ampliações x700, x2500 e x1000)

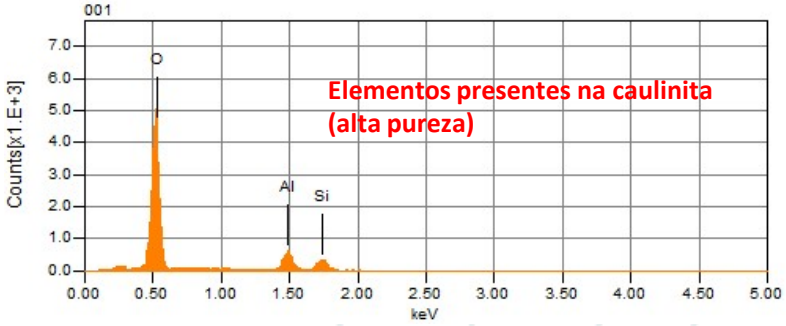


Espessuras dos Revestimentos em função do tempo de deposição

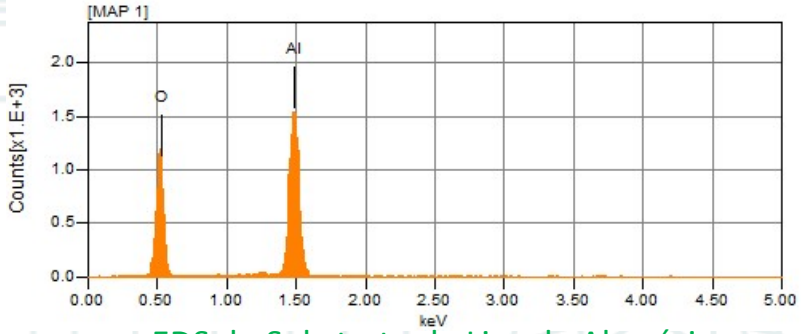
- Para 300s a espessura não é uniforme (não se define espessura).
- De 300s para 600s a espessura aumenta com o aumento do tempo de deposição.
- De 600s para 900s não há aumento significativo de espessura.

Resultados Composição Química: Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimentos

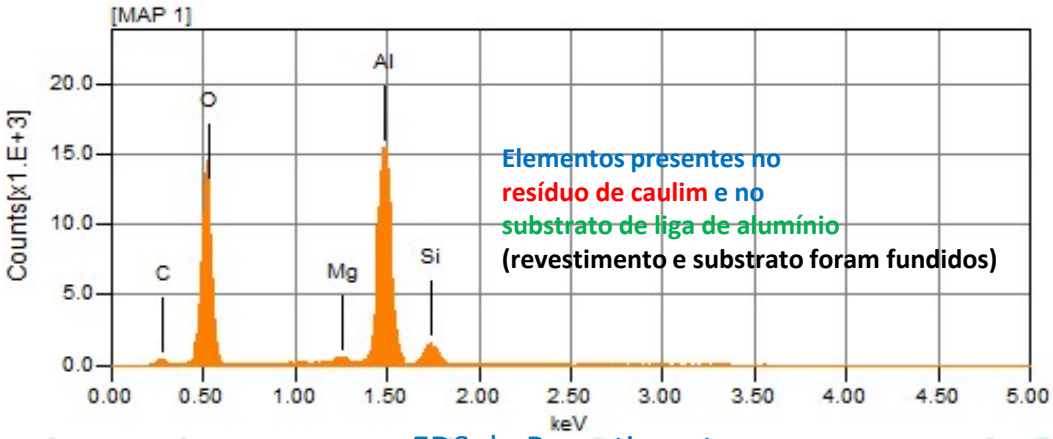
EDS/MEV



EDS do Resíduo de Caulim

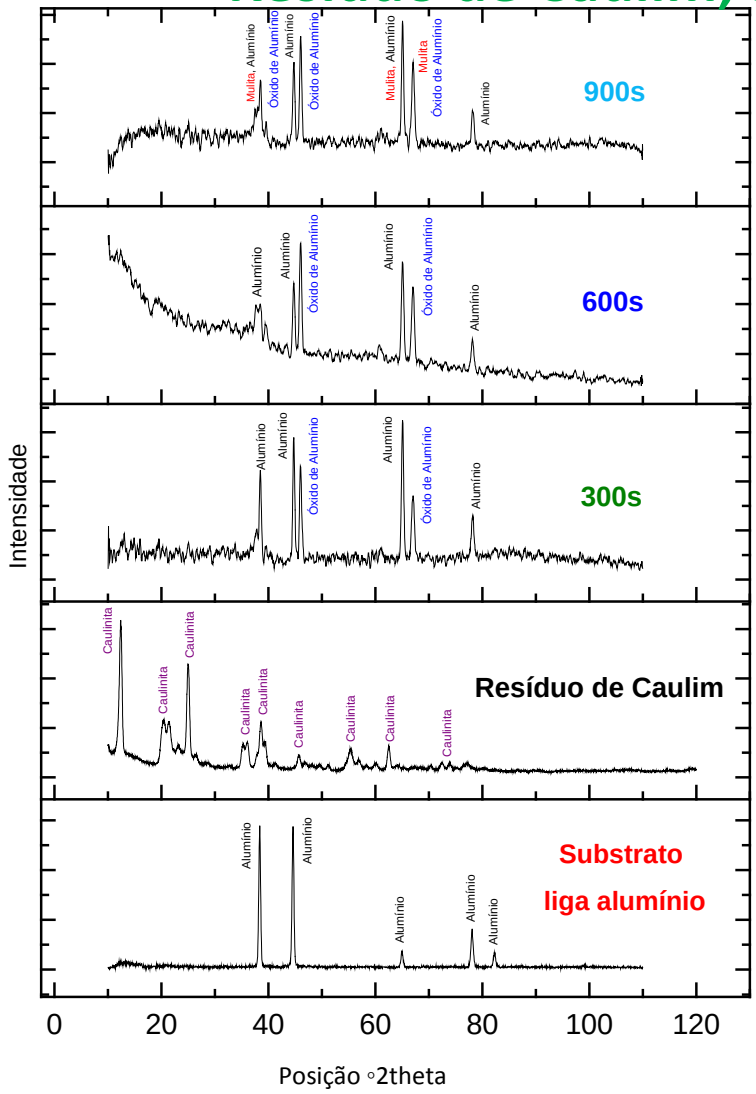


EDS do Substrato de Liga de Alumínio



EDS do Revestimento

Resultados de Caracterização da Estrutura Cristalina: Resíduo de Caulim, Substrato e Revestimentos



DRX

(caracterização da estrutura cristalina)

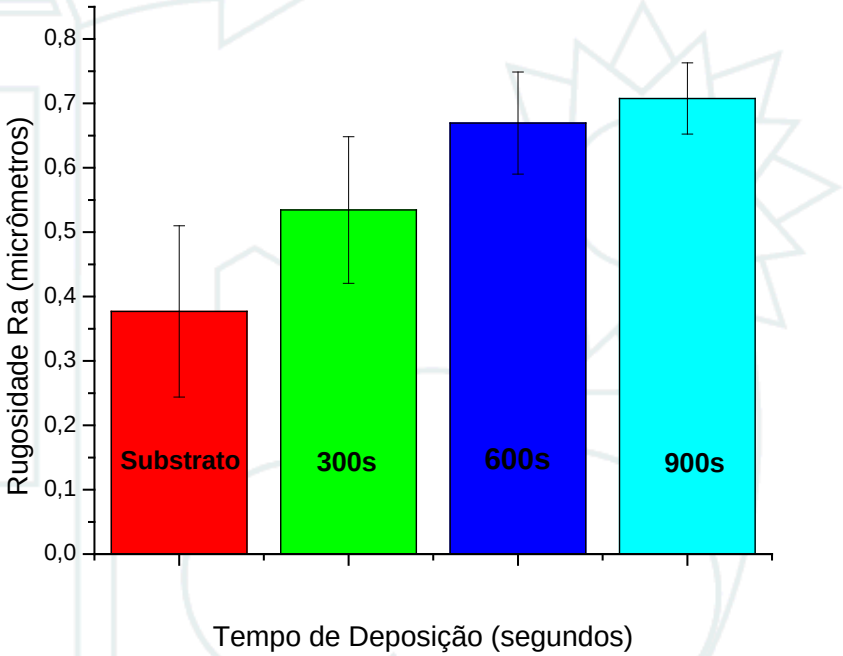
Revestimentos apresentam tanto os componentes do substrato quanto do resíduo de caulim.

Mulita $3(Al_2O_3).2(SiO_2)$
mineral produzido em temperaturas próximas a 1000º C nos processos convencionais
(**material cerâmico**).

Resultados Perfilometria: Substrato e Revestimentos

Perfilometria (rugosidade)

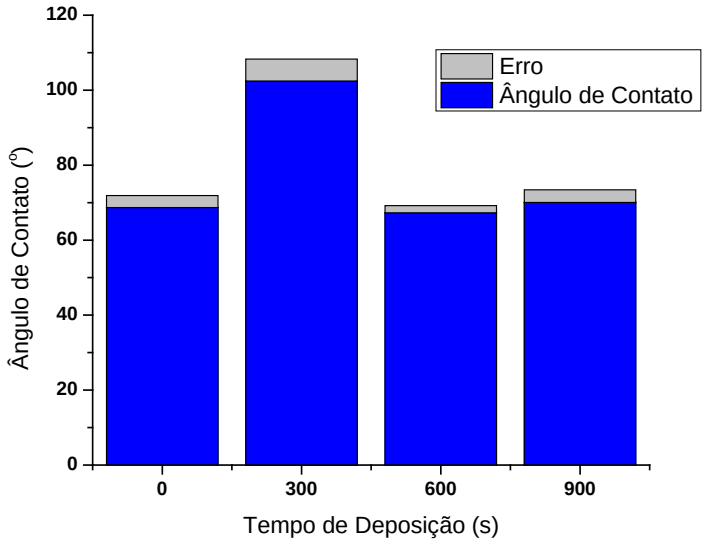
- Maior rugosidade para os revestimentos depositados por maior tempo.



Rugosidade em função do tempo de deposição

Resultados Ângulo de Contato: Substrato x Revestimentos

- Ângulo de contato para os tempos de **600s** e **900s** se mantém igual ao substrato (**hidrofílicos**).
- Para tempo de **300s** houve aumento do ângulo acima de 90° (**hidrofóbicos**).



Medidas de Ângulos de Contato.

Conclusão

Resíduo de caulim
- resíduo de alta pureza (caulinita).
- silicato - permite uso na solução eletrolítica tratamento por PEO.

Revestimento de resíduo de caulim por PEO

- Morfologia apresenta poros e estruturas de coalescência indicando ser um revestimento cerâmico.
- Espessura aumenta com o tempo de deposição.
- Apresenta alumínio, silício, oxigênio e magnésio, elementos da liga de alumínio 5052 e da solução eletrolítica.
- Estrutura cristalina correspondente a alumina (**300s** e **600s**) e mulita (**900s**), demonstrando que o revestimento é composto por material cerâmico.
- Rugosidade aumenta com o tempo de deposição.
- Hidrofílico assim como o substrato de liga de alumínio para tempo de **600s** e **900s**.
- Hidrofóbico para deposição por **300s**.

Conclusão

Compostos apresentados nos revestimentos possuem:

- **boa estabilidade química**
- **capacidade de suportar altas temperaturas**

É possível usar o resíduo de caulim por PEO para tratamento de superfícies de liga de alumínio 5052 no desenvolvimento de novas tecnologias de materiais.

Referências Bibliográficas

Anjos, C. M., 2011. Utilização de Resíduos de Caulim em Tijolos de Solo-Cal. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Campina Grande.

Antônio, C. A., Cruz, N. C., Rangel, E. C., Rangel, R. C. C., Araujo, T. E. S., Durrant, S. F., Más, B. A., Duek, E. A. R., 2014. Hydroxyapatite coating deposited on grade 4 Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation. Materials Research, v. 17, p. 1427-1433.

Barata, M. S. e Angélica, R. S., 2012. Caracterização dos resíduos cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. Revista Cerâmica, Brasil, v.58, p. 36-42.

Brasil, 2014. Sumário Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, p.48-49.

Brasil, 2016. Informe Mineral do Estado do Pará. Departamento Nacional de Produção Mineral. Belém, p.1-8.

Farias, J. O. G., 2009. Produto 28: Outras Rochas e Minerais Industriais. Relatório Técnico 39. Perfil do Caulim.

Marques, I. S. V., Cruz, N. C., Landers, R., Yuan, J. C. C., Mesquita, M. F., Sukotjo, C., Mathew, T., Barão, V. A. R., 2015. Incorporation of Ca, P, and Si on bioactive coatings produced by plasma electrolytic oxidation: The role of electrolyte concentration and treatment duration. Biointerphases, v. 10, p. 041002.

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.

Nóbrega, A. F., 2007. Potencial de Aproveitamento de Resíduos de Caulim Paraibano para o Desenvolvimento de Argamassa de Múltiplo Uso. Programa de pós graduação em Engenharia Urbana. Paraíba.

Perepelitsyn, V. A., Kormina, I. V., Karpets, P. A., 2005. Materials composition and properties of refractory bauxites. Refractories and Industrial ceramics. Translated from Novye Ogneupory, No. 8, p. 66 – 73.

Santos, P. S., 1989. Ciência e Tecnologia de Argilas. Editora Edgard Blucher. Brasil.

Snizhko, L. O., Yerokhin A. L., Pilkington A., Gurevina N. L., Misnyankin D. O., Leyland A., Matthews A., 2004. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alcaline solutions. Electrochimica Acta. Elsevier, v. 49, p. 2085-2095.

Sottovia, L., Antunes, M. L. P., Antonio, C. A., Rangel, E. C., Cruz, N. C., 2014. Thin Films Produced on 5052 Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxydation with Red Mud-containing Electrolytes. Materials Research. p. 1404-1409.

Souza, C. S., 2016. Utilização de Pó de Exaustão de Areia de Fundição para oxidação eletrolítica assistida por plasma em liga de alumínio. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Sorocaba.

Yao, Z., Xia Q., Ju, P., Wang, J., Su, P., Li, D., Jiang, Z., 2016. Investigation of absorptance and emissivity of termal control coatings on Mg-Li alloys and OES analysis during PEO process. National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <www.ncbi.nlm.nih.gov>.

Agradecimentos

- Programa de pos graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP
- LaPTec
- LMCMat
- Universidade Federal do Pará

Obrigada!

engcivil.fabiola@gmail.com