

ESTUDO DE VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE FILMES CERÂMICOS A PARTIR DE RESÍDUO DE CAULIM, UTILIZANDO PLASMA ELETROLÍTICO, EM LIGA DE ALUMÍNIO

M. L. P. Antunes¹, L. Sottovia¹, N. V. Bohner¹, J.A.S. Souza², E. C. Rangel¹, N. C. Cruz¹,

1 - UNESP/Campus de Sorocaba; 2 – Universidade Federal do Pará
UNESP/Sorocaba, Av. três de março, 511 – Sorocaba – S.P., Cep.: 18017-180
malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

O caulim é constituído essencialmente pela caulinita. É amplamente explorado no Brasil, gerando grande quantidade de rejeito que acaba sendo armazenado em lagoas de sedimentação. Visando a utilização desse resíduo, este trabalho propõe estudar a viabilidade da produção de revestimentos cerâmicos em liga de alumínio por plasma eletrolítico, a partir de resíduo de caulim. Foram utilizados os seguintes parâmetros: densidade de corrente de 0,03 mA/cm², durante 300s, tensão de 650V e solução eletrolítica de concentração 5g/L de resíduo de caulim. Os revestimentos cerâmicos foram avaliados quanto a sua composição por difração e microanálise de raios X. Foi avaliada a estrutura e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A mineralogia do revestimento é constituída por caulinita, alumina e mulita. Este resultado junto com as micrografias obtidas por MEV demonstram que o resíduo de caulim é fundido na superfície do substrato apesar da baixa temperatura do plasma.

Palavras-chave: resíduo de caulim, revestimento cerâmico, plasma eletrolítico, microscopia eletrônica.

INTRODUÇÃO

O caulim é constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita, que apresenta em sua estrutura Si e Al. É usado pelas indústrias de cerâmicas, borracha, plásticos, cosméticos e farmacêutica. Mas o seu principal uso é na indústria de papel. O Brasil se destaca como o sexto maior produtor mundial de caulim (1) e as maiores reservas, com características próprias para a utilização na indústria de papel, encontra-se na região Norte.

Durante o processo de beneficiamento do caulim é gerado um grande volume de resíduo. O destino desse resíduo são lagoas de sedimentação, que requerem grandes áreas para a sua disposição e monitoramento constante.

Uma alternativa para a grande quantidade de resíduo gerado é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua utilização. Nos últimos anos, o resíduo de caulim vem sendo estudado na produção de zeólitas (2), na produção de revestimentos cerâmicos (3), na adsorção de nitratos (4) e produção de pozolanas (5).

O resíduo de caulim é constituído basicamente de caulinita de baixa granulometria (5). A sua composição apresenta potencial para ser utilizado na produção de filmes cerâmicos protetivos para superfícies metálicas.

Uma tecnologia que vem sendo estudada para a obtenção de revestimento cerâmicos em metais é a Tecnologia de Plasma Eletrolítico (Electrolytic Plasma Technology – EPT) (6). Esta tecnologia se utiliza do fenômeno da eletrolise convencional e do plasma atmosférico para depositar filmes de interesse em superfícies internas e externas de objetos.

O processo de deposição por oxidação a plasma eletrolítico (Plasma Electrolytic Oxidation – PEO) depende fortemente da combinação do metal e da solução eletrolítica. O revestimento obtido será formado pela oxidação do substrato e pela incorporação de substâncias provenientes do eletrólito.

Este trabalho visa mostrar a viabilidade de se produzir revestimentos cerâmicos em liga de alumínio, por plasma eletrolítico, utilizando o resíduo de caulim como eletrólito. Para isso, apresenta-se inicialmente uma caracterização do resíduo de caulim, quanto a sua composição química e mineralógica, e sua morfologia, descrevem-se as características do processo de deposição desse resíduo e se faz uma avaliação dos revestimentos cerâmicos obtidos, por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Bem como é apresentada também seu caráter hidrofílico/hidrofóbico (estudo da molhabilidade).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de resíduo de caulim e a sua caracterização

O resíduo de caulim utilizado neste trabalho foi fornecido por uma indústria de beneficiamento de caulim, localizada no estado do Pará (Brasil).

A composição química das amostras de resíduo de caulim foi analisada por fluorescência de raios X (fusão com tetraborato de lítio). A mineralogia dessas amostras foi obtida utilizando-se um difratômetro de raios X PANalytical X-Pert Pro, através da radiação k-alfa do cobre, sendo o equipamento operado a 40kV e 40mA. Os picos foram identificados a partir de dados da literatura.

Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível identificar a morfologia das partículas constituintes do resíduo de caulim. A análise por MET foi obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, operado a 200kV, o qual permitiu obter micrografias eletrônicas e realizar a microanálise por raios X usando um EDS/MET. Para a análise através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizou-se um microscópio JEOL JSM6010LA operado a 25kV, onde foram obtidas imagens de elétrons secundários.

Deposição dos revestimentos cerâmicos por plasma eletrolítico

Para a deposição dos revestimentos cerâmicos, foram utilizados substratos de liga de alumínio AA5052, de 1,5mm de espessura. Essa liga apresenta composição de 95,9% de Al, 0,25% de Si, 0,40% de Fe, 0,10% de Cu, 0,10% de Mn, 2,8% de Mg, 0,35% de Cr e 0,10% de Zn. Os substratos foram cortados nas dimensões 25mm x 25mm e foram polidos de forma que a sua rugosidade média apresentasse resultado de $R_a = 0,185\mu\text{m}$.

A solução eletrolítica utilizada foi constituída por uma solução aquosa com concentração de 5g/L de resíduo de caulim. Para aumentar a alcalinidade da solução foi utilizado 0,22g de hidróxido de potássio na solução eletrolítica.

Os revestimentos cerâmicos foram obtidos utilizando-se a tecnologia de Plasma Eletrolítico. Para isso as amostras foram tratadas em um reator conforme ilustrado na figura 1. Foi utilizada uma densidade de corrente de $0,03\text{ mA/cm}^2$, durante 300s aplicando-se uma tensão de 650V e 500Hz.



Figura 1 – Reator de Plasma Eletrolítico

Métodos de caracterização dos revestimentos cerâmicos

Para identificar os elementos, compostos e misturas presentes no revestimento cerâmico das ligas de alumínio, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). Essas análises foram conduzidas em um difratômetro PANalytical X-Pert Pro do Laboratório de Plasma Tecnológico do Campus Experimental de Sorocaba (LaPTec/GPM), operado a 40kV e 40mA, usando radiação $K\alpha$ do cobre e velocidade de varredura por passo de $0,020^\circ$.

Foi feita avaliação da estrutura e morfologia dos revestimentos cerâmicos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM6010LA (LaPTec/GPM), operado a 25kV. O qual permitiu obter micrografias eletrônicas e realizar a microanálise por raios X usando um EDS/MEV.

A espessura dos revestimentos foi medida através de ensaios de ultrassom. Foram realizadas medidas utilizando um medidor de espessura por ultrassom Politem CM8825, foram realizadas cerca de dez medidas em 10 pontos diferentes da amostra.

O caráter Hidrofóbico/Hidrofílico de uma superfície pode ser obtido avaliando-se a interação entre um líquido e uma superfície de um material sólido (molhabilidade). Isso é feito medindo-se o ângulo de contato (θ), definido

como o ângulo compreendido na intersecção entre a superfície do sólido e um plano tangente à gota. Neste trabalho, foram obtidas medidas de ângulo contato (θ) utilizando-se um goniômetro (Ramé-Hart 100-00), também pertencente ao LaPTec/GPM. Este aparelho é composto por um computador, uma micro-seringa e uma câmera CCD, que captura a imagem da gota depositada sobre a superfície e determina estatisticamente o valor de θ . O estudo da molhabilidade dos filmes foi realizado durante dois meses, acompanhando-se assim a evolução desta propriedade com o seu envelhecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do Resíduo de caulim

A composição química das amostras de resíduo de caulim é apresentada na tabela 1.

Óxido	(m/m %)
SiO ₂	45,80
Al ₂ O ₃	38,30
Fe ₂ O ₃	0,77
TiO ₂	0,82
MnO	<0,01
MgO	0,32
CaO	0,02
Na ₂ O	0,19
K ₂ O	0,06
P ₂ O ₅	0,02
PF*	13,7
Total	99,8

* Perda ao fogo

Pelos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que 84% da composição do resíduo de caulim corresponde aos constituintes SiO₂ e Al₂O₃. Indicando que esse resíduo é constituído basicamente por caulinita que apresenta em sua estrutura Si e Al. Fato confirmado pelos valores de perda ao fogo (13,7%) e relação SiO₂ / Al₂O₃ das amostras (1,19%) serem compatíveis com os percentuais teóricos (5).

A figura 2 apresenta o difratograma de raios X da amostra de resíduo de caulim. A identificação dos picos confirma a presença do argilomineral caulinita como principal constituinte desse resíduo.

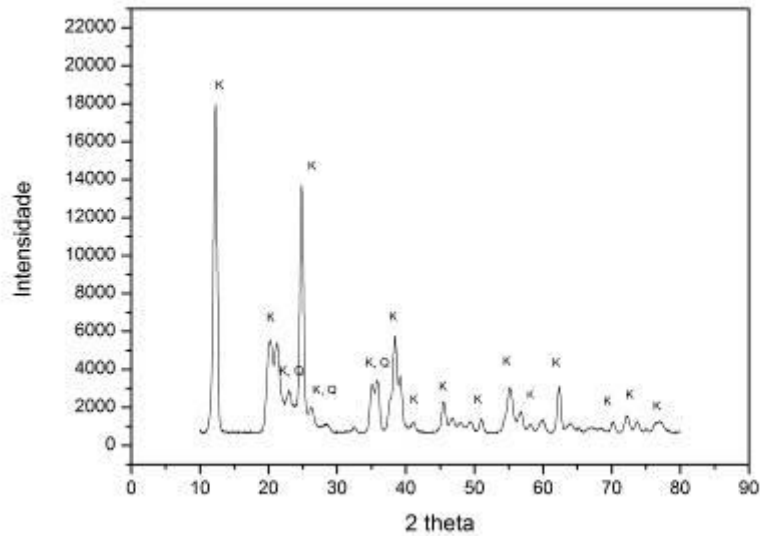


Figura 2 – Difratograma de raios X do resíduo de caulim – K: caulinita, Q: quartzo.

A morfologia das partículas constituintes do resíduo de caulim observada por microscopia eletrônica de transmissão pode ser observada na figura 3. Cristais lamelares pseudo-hexagonais, característicos de caulinita, são observados. O mesmo se pode observar nas micrografias obtidas ao MEV (figura 4). A análise por EDS permite identificar a composição das partículas como sendo Al e Si.

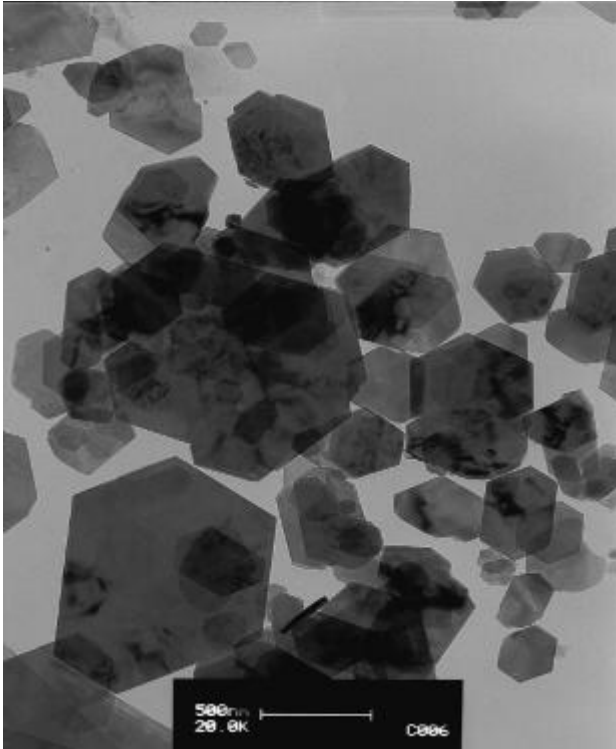


Figura 3 – Micrografia MET do resíduo de caulim

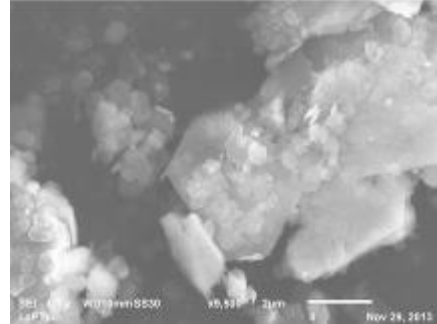


Figura 4 – Micrografia MEV do resíduo de caulim

Caracterização dos revestimentos cerâmicos

A figura 5 apresenta uma amostra obtida pela deposição por plasma eletrolítico, em liga de alumínio do resíduo de caulim. O revestimento cerâmico é obtido em todas as direções da amostra.



Figura 5 – Revestimento cerâmico obtido por plasma eletrolítico.

Essas amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na figura 6a e 6b. Nota-se que a superfície obtida é pouco uniforme e surgem pequenos poros. A técnica de plasma eletrolítico permite obter superfícies correspondentes ao material coalescido, mesmo a baixa temperatura.

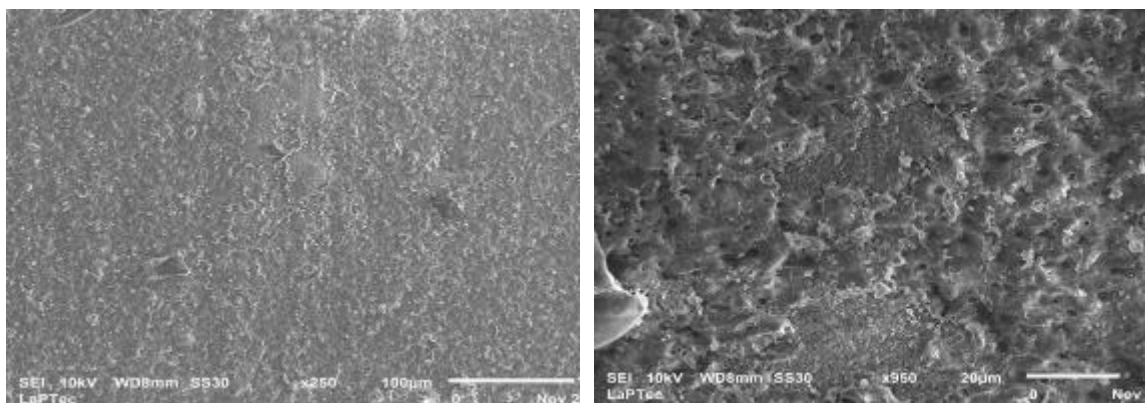


Figura 6a – Micrografia MEV do revestimento cerâmico (aumento 250x) Figura 6b – Micrografia MEV do revestimento cerâmico (aumento 950x)

As medidas de espessura identificam valores entre 9,8µm e 47,5 µm, mostrando a pouca uniformidade do filme. As regiões onde ocorrem os microarcos é onde se observam as maiores espessuras dos revestimentos.

Quanto a composição dos revestimentos por EDS/MEV são identificada as presenças de Al, Si, Mg, C e O. Sendo esses elementos constituintes do substrato (liga AA5052 de alumínio) e também elementos presentes no resíduo de caulim. A mineralogia dos revestimentos foi identificada pela análise dos difratogramas de raios X. A figura 7 apresenta um difratograma característico de um revestimento obtido com resíduo de caulim. Foram identificados picos correspondentes ao alumínio metálico do substrato, caulinita, alumina e mulita. Em estudos de análise térmica da caulinita (7, 8), sabe-se que a 990°C ocorre a formação do espinélio Al:Si ou mulita. A técnica de plasma eletrolítico, apesar de trabalhar com temperaturas em torno de 100°C, consegue ceder energia de forma que ocorra a transformação térmica da caulinita em mulita, além de proporcionar a produção de alumina. Mostrando que o resíduo é fundido a superfície do substrato mesmo com baixas temperaturas do plasma.

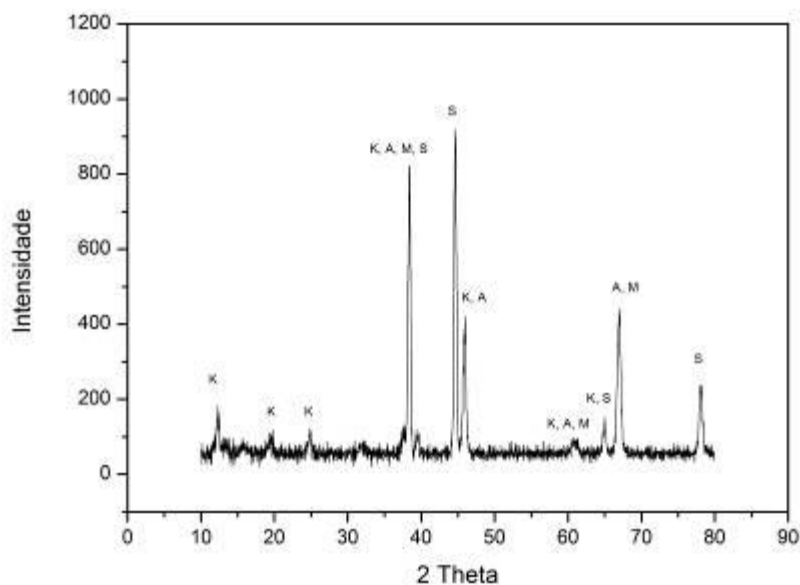


Figura 7 – Difratoograma de raios X do revestimento cerâmico obtido do resíduo de caulim – S – Substrato de alumínio, K: caulinita, A – alumina, M: mulita.

Quanto ao estudo da molhabilidade, observa-se que no primeiro mês após a deposição, o revestimento é bastante hidrofílico, fazendo com que a microgota de água se espalhe sobre a superfície e não permita que seja medido o ângulo de contato. Essa característica de grande hidrofília pode ser associada à formação de óxidos e hidróxidos presentes no revestimento. Já na quinta semana após a deposição a hidrofília do revestimento diminuiu e foi possível medir um ângulo de contato de $35,8^\circ$. Porém, o revestimento continua apresentando valor característico de superfícies hidrofílicas.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho confirma a viabilidade de se produzir revestimentos cerâmicos em substratos de liga de alumínio, utilizando plasma eletrolítico e solução de resíduo de caulim como solução eletrolítica.

Os revestimentos obtidos por essa técnica apresentam espessura que variam de $9,8\mu\text{m}$ e $47,5\mu\text{m}$, mostrando a pouca uniformidade dos mesmos.

A composição química dos revestimentos é constituída por óxidos de alumínio e silício com mineralogia correspondente a caulinita, alumina e mulita.

O que demonstra que o resíduo é fundido na superfície do substrato mesmo com baixas temperaturas do plasma. Essa composição faz também com que os revestimentos tenham características de superfície bastante hidrofílicas. Para completar esses estudos, no futuro pretende-se avaliar as propriedades mecânicas desses revestimentos.

AGRADECIMENTOS

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- 1- SANTOS, S.C.A., ROCHA JUNIOR, C.A.F., SILVA, L.N., ANGELICA, R.S., NEVES, R.F. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. *Cerâmica*, v.59, p. 431-441, 2013.
- 2 – SANTANA, D.L., SARAIVA, A.C.F., NEVES, R.F., SILVA, D.L. Zeólitas A sintetizadas a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim. *Cerâmica*, v.58, p.238-243, 2012.
- 3 – MENDONÇA, A.M.G.D., CARTAXO, J.M., MENEZES, R.R., SANTANA, L.N.L., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. Expansão por umidade de revestimentos cerâmicos incorporados com resíduos de granito e caulim. *Cerâmica*, v. 58, p. 216-224, 2012.
- 4 – TAVARES, L.C., LEMOS, V.P., PINHEIRO, M.H.T., FILHO, H.A.D., FERNANDES, K.G. Adsorção de nitrato em caulinita a partir de rejeito de caulim modificado. *Cerâmica*, v. 59, p. 640-648, 2013.
- 5 – BARATA, M.S., ANGELICA, R.S. Caracterização de resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para a produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, v. 58, p.36-42, 2012.
- 6 - GUPTA, P., TENHUNDFELD, G., DAIGLE, E.O., RYABKOV, D. Electrolytic plasma technology: Science and Engineering – An Overview. *Surface and coatings Technology*, v.201, p. 8746-8760, 2007.
- 7 – SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ªEd., v.1, Ed. Edgar Blucher, São Paulo, SP, 1989.
- 8 – BRINDLEY, G.W., GIBBON, D.L., *Science* v.162, p. 1390-1391, 1968.

FEASIBILITY STUDY FOR PRODUCTION OF CERAMIC FILMS FROM KAOLIN WASTE, USING PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION, ON ALUMINUM ALLOY

ABSTRACT

Kaolin is essentially constituted by kaolinite. It is extensively explored in Brazil, generating large amounts of waste and the fate of these residues are deposition dams. Aiming to use these wastes, this work proposes to study the feasibility of producing ceramic coatings on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation from kaolin waste. The following parameters were used: Current density of 0.03 mA/cm², voltage of 650V electrolytic solution concentration 5g / L, 300s. Ceramic coatings were evaluated for their composition by X-ray diffraction and X-ray microanalysis, and morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The mineralogical analysis of ceramic coating identified peaks of kaolinite, alumina and mullite. These results together with the SEM micrographs show that the kaolin residue is fused at substrate surface despite the low temperature of plasma.

Key-words: Kaolin waste, ceramic coating, plasma electrolytic oxidation, Electron Microscopy