

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS CERÂMICOS DE LAMA VERMELHA DEPOSITADOS POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGA DE ALUMÍNIO

L. Sottovia¹, M. L. P. Antunes¹, C. A. Antonio¹, E. C. Rangel¹, N. C. Cruz¹

1 - UNESP/Campus de Sorocaba
Av. três de março, 511 – Sorocaba – S.P., CEP: 18017-180
liviasottovia@gmail.com

RESUMO

Este trabalho visa obter e caracterizar filmes de lama vermelha, com fins protetivos, depositados por plasma eletrolítico em ligas de alumínio. A solução eletrolítica continha lama vermelha e água destilada (5g/L), sendo submetida a tensão de 600V, variando-se a frequência e tempo de deposição. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de serem analisadas quanto ao ângulo de contato e energia de superfície, utilizando-se um goniômetro. A análise por MEV permitiu identificar a formação de superfícies uniformes sobre os substratos. A composição dos filmes mostrou a presença de O, Al, Si e C, onde todas as concentrações aumentaram com o maior tempo de deposição. Para as amostras obtidas com maior frequência e maior tempo de deposição, identificaram-se também Ti, K, Na e Ca. Os filmes apresentam características hidrofílicas (48° e 82°). O tempo de deposição influencia fortemente na espessura dos filmes (8,9 – 27,9 µm).

Palavras-chave: lama vermelha, revestimento cerâmico, plasma eletrolítico, deposição a plasma, alumínio.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o oitavo maior produtor de alumínio primário, atrás da China, Rússia, Canadá, Estados Unidos, Austrália, Emirados Árabes e Índia; quarto maior produtor de bauxita, precedido da Austrália, China e Indonésia; e terceiro produtor de alumina, atrás apenas de China e Austrália⁽¹⁾. O alumínio é obtido através da bauxita e é um material amplamente utilizado na sociedade, sendo empregado nas indústrias aeroespacial, automotiva, doméstica e naval, devido a sua leveza, durabilidade, condutividade, resistência, maleabilidade e soldabilidade^(1,2).

A rota comercial mais importante para o refino da bauxita é o processo Bayer. Durante a etapa de clarificação desse processo, gera-se um resíduo insolúvel e altamente alcalino denominado lama vermelha. No geral, a lama vermelha apresenta, em sua composição, uma série de valiosos elementos como óxidos de ferro, alumínio, titânio, silício, cálcio e sódio dentre outros elementos presentes em menor concentração⁽³⁾. Para a produção de uma tonelada de alumina gera de 1 a 1,5 toneladas de lama vermelha, assim, estima-se que cerca de 90 milhões de toneladas desse resíduo sejam produzidos anualmente no mundo⁽⁴⁾. Tal resíduo é depositado em lagoas a céu aberto que requerem uma grande extensão de terra e não tem posterior tratamento⁽⁵⁾.

A lama vermelha tem o potencial de causar danos ao meio ambiente devido a sua alta alcalinidade (pH entre 10 e 12,5), podendo ocorrer a infiltração do sobrenadante em águas subterrâneas, águas superfícies, vazamentos e rompimento dos diques, causando prejuízos também à fauna e flora^(4,6), além de sua capacidade de troca catiônica⁽⁷⁾. Recentemente, a lama vermelha tem sido estudada como revestimento cerâmico de filmes protetivos^(4,8,9).

O aumento da resistência à corrosão e ao desgaste de superfícies metálicas pode ser alcançado através de revestimentos cerâmicos dessas superfícies⁽¹⁰⁾. Dentre os vários sistemas tecnológicos para tratamento de superfície, o Plasma eletrolítico de oxidação é um processo único, onde o plasma atmosférico e a eletrolise convencional são combinadas para a alteração de superfícies metálicas em óxidos cerâmicos⁽¹¹⁾. Este sistema possibilita a produção de filmes de óxidos como alumina, titânia e sílica⁽¹¹⁾, além de ser uma técnica versátil e menos dispendiosa que os processos de oxidação anódicos tradicionais, e produzir revestimentos cerâmicos de boa adesão e uniformes⁽¹²⁾.

Assim, este estudo propõe a utilização da lama vermelha como filme cerâmico de liga de alumínio e também sua caracterização, pois por ser alcalina, com grande teor de NaOH e por apresentar em sua composição elementos como ferro, silício, titânio e alumínio, demonstra-se um promissor material para ser utilizado como solução eletrolítica para revestimento por plasma eletrolítico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo da lama vermelha e do substrato de alumínio

A lama vermelha foi coletada em uma planta industrial de processamento de bauxita, localizada na cidade de Alumínio – SP. As amostras de lama vermelha foram retiradas da lagoa de disposição, em forma pastosa, sendo então secas em estufa a 50°C durante 24 horas. Após a secagem das amostras foram maceradas. Esse material foi utilizado para a produção dos filmes cerâmicos.

A cristalinidade das amostras 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. A morfologia das amostras foi analisada por micrografias tridimensionais obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a composição elementar foi obtida através da técnica de Espectrometria de dispersão de energia (EDS/MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA.

O substrato de alumínio utilizado é composto de uma liga de alumínio 5052 com a seguinte composição em massa: 0,25% de Si, 0,40% de Fe, 0,10% de Cu, 0,10% de Mn, de 2,2 a 2,8% de Mg, de 0,15 a 0,35 % de Cr, 0,10% de Zn, 0,15% de outros elementos e a porcentagem restante de alumínio. As amostras para a produção do revestimento possuem a dimensão de 25 x 25 x 1,3 mm.

Deposição de lama vermelha por plasma eletrolítico

A concentração da solução eletrolítica, para a deposição dos revestimentos cerâmico de lama vermelha, foi de 5,0 g/L, sendo composta pela lama vermelha, água destilada e hidróxido de potássio (para ajuste de pH e de condutividade elétrica), tendo um pH final de 11,0.

A tensão constante aplicada de 600 V foi provida por Mao Power Supply e o catodo constituído de aço inox. A Tabela 1 apresenta os parâmetros utilizados na deposição por plasma eletrolítico.

Tabela 1 – Parâmetros variados para cada experimento.

Experimento	Frequência (Hz)	Tempo (minutos)
1	200	5
2	500	10

Caracterização dos revestimentos cerâmicos

Os filmes cerâmicos foram analisados quanto a sua molhabilidade para verificar suas características hidrofóbicas e hidrofílicas e quanto sua energia de superfície, que fornece informações quanto as interações polares e apolares do material. Ambas as análises foram obtidas pelo Goniômetro Ramé-Hart, inc. modelo nº100-000. Para a molhabilidade foi utilizada água destilada e para a energia de superfície, foi utilizado diiodometano. Foram utilizadas três gotas por amostra e cada gota teve 10 medições. As amostras foram analisadas em função do tempo.

Para a averiguação da composição química dos filmes foram utilizadas as técnicas de EDS/MEV e DRX. Para a visualização da morfologia dos filmes, foi utilizada a Microscopia eletrônica de varredura.

A espessura do filme foi analisada por um equipamento ultrassônico Politem Microprocessor CM-8825FN Coating Thickness meter, foram feitas 30 medidas de cada filme.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da lama vermelha

A Figura 1a mostra que a lama vermelha é composta de partículas de várias formas e tamanhos diferentes, algumas partículas são menores que 5 μm . E a Figura 1b reforça os diferentes tamanhos, possuindo partículas maiores que 20 μm .

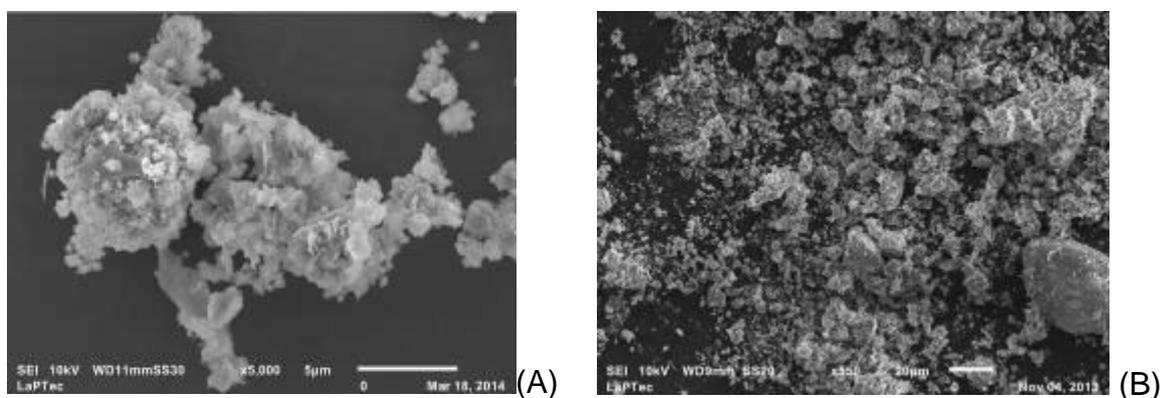


Figura 1 – Micrografias da lama vermelha em (A) e (B).

A análise por EDS/MEV (Figura 2) mostrou a presença de ferro, titânio, carbono, oxigênio, sódio, alumínio, silício e cálcio.

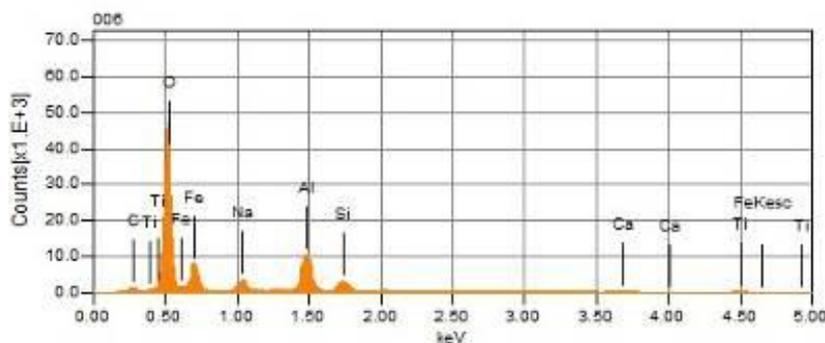


Figura 2 – Análise elementar por EDS/MEV da lama vermelha.

A Figura 3 mostra o difratograma da lama vermelha, onde foram identificados picos de sodalita (A), gibsita (B), goetita (C), perovskita (D), hematita (E), caolinita (F), quartzo (G) e calcita (H). O pico de sodalita, quartzo e caolinita obtiveram a maior intensidade. Os picos conferem com a literatura consultada^(3,14), e também confirmam os elementos encontrados na análise por EDS.

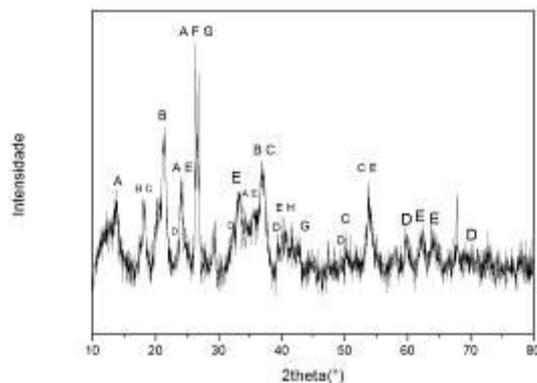


Figura 3 – Difratograma da lama vermelha. Legenda: sodalita (A), gibsita (B), goetita (C), perovskita (D), hematita (E), caolinita (F), quartzo (G) e calcita (H).

Caracterização dos revestimentos de lama vermelha

A Figura 4 ilustra 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 a fixação do substrato na parte anódica.



Figura 4 – Revestimento obtido com o Experimento 1.

O revestimento da Figura 4 pode ser visto em detalhes na Figura 5 (também do Experimento 1), onde pode-se notar a ocorrência de coalescência do material, fenômeno que ocorre apenas a milhares de graus⁽¹⁴⁾, o que coincide com a temperatura do substrato⁽¹⁰⁾, apesar da temperatura da solução eletrolítica em torno de 90°C.

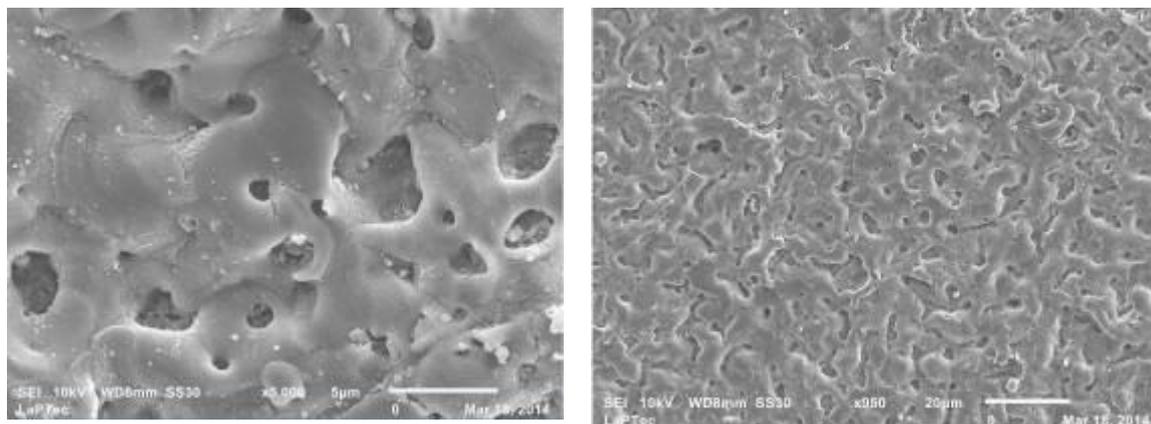


Figura 5 – (A) e (B) Micrografias do Experimento 1.

Pela Figura 5a pode-se observar a ocorrência de poros menores que 5 µm no revestimento. A Figura 5b mostra as várias estruturas de coalescência que aparecem em todo o filme.

A Figura 6 mostra os elementos encontrados por EDS/MEV, como ferro, sódio, magnésio, alumínio e silício. Com exceção do sódio, os demais elementos também podem ser encontrados na liga de alumínio.

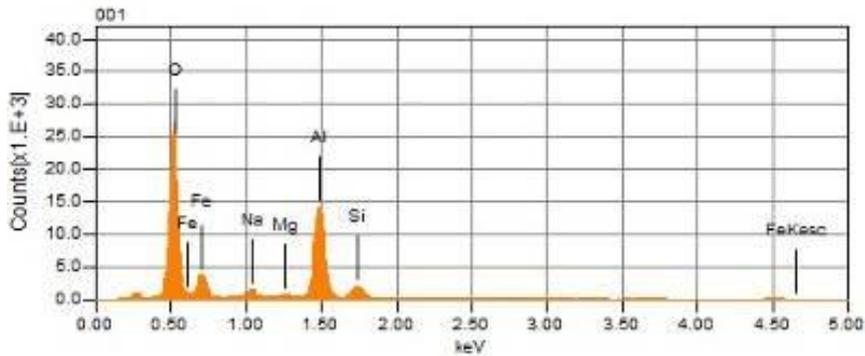


Figura 6 – Análise por EDS/MEV do filme cerâmico obtido pelo Experimento 1.

A Figura 7 mostra o revestimento obtido com o Experimento 2. Pode-se notar o aumento dos poros (Figura 7a) que quase chegam a 5 μm , assim como o aumento do tamanho das estruturas de coalescência, sendo proporcional ao aumento do tempo e da frequência.

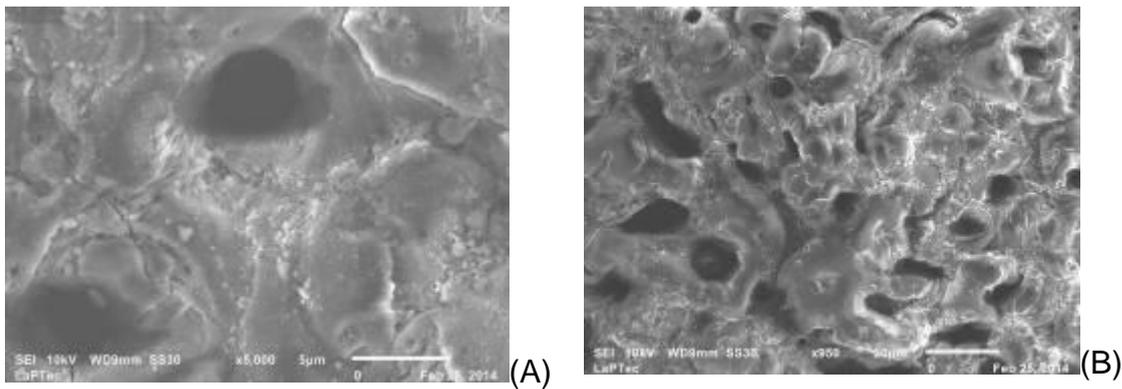


Figura 7 – (A) e (B) Micrografias do Experimento 2.

A análise por EDS/MEV (Figura 10) mostrou que houve incorporação da lama vermelha pela presença de titânio, sódio e cálcio. O substrato, como a lama vermelha, também contém alumínio, ferro e silício, mas apenas o substrato contém magnésio. Portanto além dos elementos da lama vermelha os elementos da liga de alumínio também fazem parte do revestimento. Assim, o aumento do tempo e da frequência favorece a incorporação dos elementos contidos na solução.

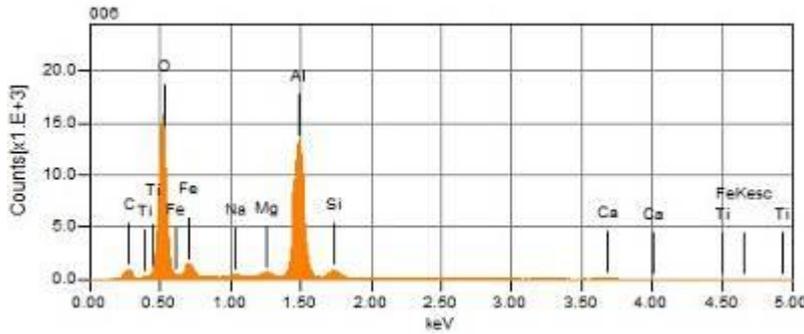


Figura 8 – Análise elemental (EDS/MEV) do filme cerâmico do Experimento 2.

Os padrões obtidos por DRX (Figura 9) mostraram a identificação do alumínio (M) no substrato sem tratamento, que também foi identificado nos filmes. Tanto no filme do primeiro experimento como do segundo, foram identificados sodalita (A), gibsita (B), goetita (C), perovskita (D), hematita (H), quartzo (G), caolinita (H), óxido de sódio e manganês (I), óxido de alumínio (J), titânio (K) e ferro (L). Os picos correspondentes a Mg:Al - espinélio (N) no segundo experimento, foram atribuídos ao alumínio no primeiro experimento, portanto tal estrutura só aparece no aumento da frequência e tempo. Assim, todos os elementos encontrados por EDS/MEV aparecem no difratograma de DRX.

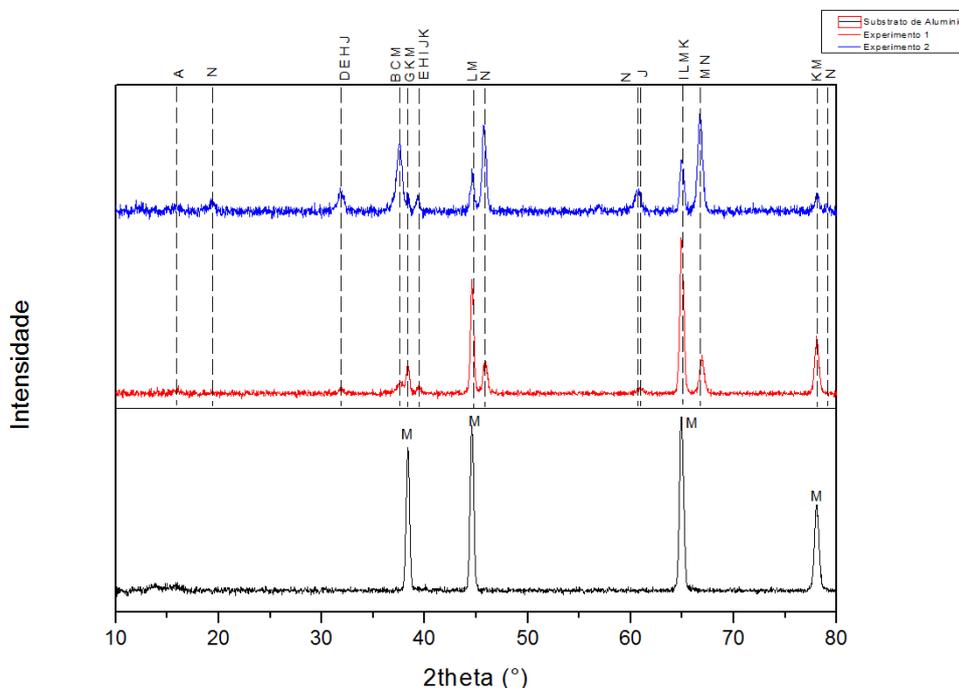


Figura 9 - Padrões de DRX encontrados no substrato e nos Experimentos 1 e 2. Legenda: sodalita (A), gibsita (B), goetita (C), perovskita (D), hematita (E), caolinita (F), quartzo (G), calcita (H), óxido de sódio e manganês (I), óxido de alumínio (J), titânio (K) e ferro (L), alumínio metálico (M), Mg:Al-espinélio (N).

A molhabilidade (Figura 10) foi acompanhada durante 8 semanas, após a produção do revestimento cerâmico, para os dois experimentos. Logo após a produção dos revestimentos, observou-se o espalhamento total da água, classificando-se as superfícies cerâmicas obtidas como superhidrofílica. Para as amostras do Experimento 2, esse mesmo comportamento, foi observado durante uma semana após a deposição. Ambas as amostras mudaram a afinidade com a água no decorrer do tempo, ficando menos hidrofílicas, no caso do Experimento 1, o ângulo de contato após as oito semanas foi em torno de 82° , e o ângulo de contato do Experimento 2 foi em torno de 48° , mostrando ainda grande afinidade com a água. O substrato de alumínio sem tratamento mostrou um ângulo de contato de $64,89^\circ$, tendo sua hidrofobia melhorada com o tratamento do Experimento 1 e sua hidrofília melhorada com o Experimento 2.

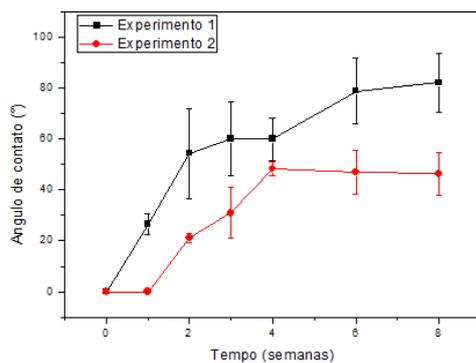


Figura 10 – Ângulo de contato dos experimentos medidos durante o tempo.

De acordo com FOWKES (1964)⁽¹⁵⁾, a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições dispersivas e polares. A energia total, dispersiva e polar, obtidas de forma geométrica, são mostradas na Figura 11 e também foram acompanhadas durante oito semanas. Ambos os Experimentos possuem características dispersivas, sendo a molhabilidade maior para líquidos apolares. O substrato de alumínio sem tratamento mostrou uma energia de superfície total de $50,33 \text{ Dyn/cm}$, aumentando a energia de superfície com o tratamento do Experimento 2.

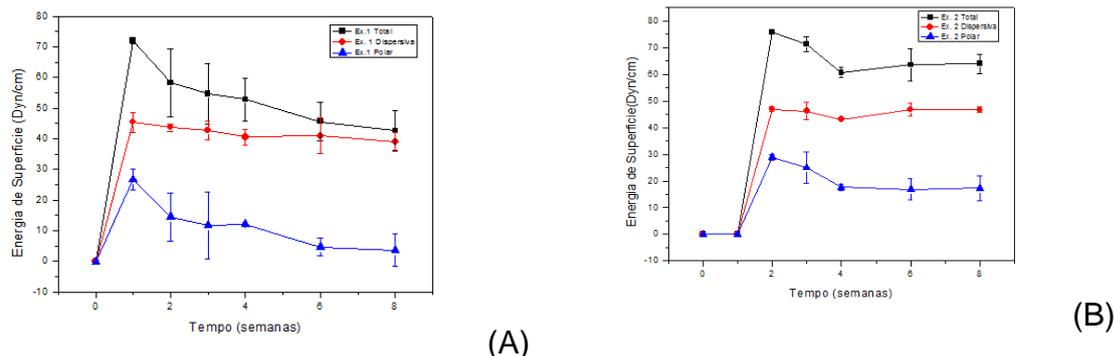


Figura 11 – Energia de superfície total, dispersiva e polar para o Experimento 1 (A) e Experimento 2 (B).

A espessura das amostras foi medida em três pontos diferentes, mostrando que o filme do Experimento 2 possui espessuras mais uniformes em sua superfície, enquanto que o filme do Experimento 1 possui várias espessuras diferentes em sua superfície, sendo maiores na região onde ocorrem os microarcs. A espessura do Experimento 1 foi de $8,9 (\pm 3,3) \mu\text{m}$ e o Experimento 2 teve uma espessura de $27,9 (\pm 5,7) \mu\text{m}$.

CONCLUSÕES

O aumento da frequência e do tempo de deposição influenciam no filme obtido, ocorre a deposição de elementos como o titânio e a espessura do filme também aumenta, ocorrendo também o aumento do tamanho dos poros da superfície. O filme de menor frequência e tempo apresentou-se menos hidrofílico e o filme com maior frequência e tempo mostrou maior energia de superfície. A espessura também foi influenciada pelos parâmetros, sendo maior para o experimento de maior tempo e frequência. O plasma eletrolítico proporcionou a ocorrência de estruturas de coalescência que só ocorrem a altas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Alumínio. 2013. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso em: 19 fev. 2013
- (2) ABREU, F. et al. Avaliação Da Resistência À Corrosão Da Liga De Alumínio 6101 Após Diferentes Tratamentos Térmicos De Precipitação.

- Corros. Prot. Mater., São João del Rei - Mg, Brasil, v. 31, n. 3/4, p.65-70, 2012
- (3) ANTUNES, M. L. P. et al. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p.775-779, 2012
 - (4) RATH, S. S. et al. Statistical Modeling Studies of Iron Recovery from Red Mud Using Thermal Plasma. *Plasma Science And Technology*, v. 15, n. 5, p.459-464, 2013
 - (5) 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 medium. *Journal Of Environmental Management*, n. 95, p.29-38, 2011
 - (6) SILVA FILHO, E. B. da et al. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Quim. Nova, Recife*, v. 31, n. 5, p.985-989, 09 abr. 2008
 - (7) COLLAZO, A. et al. Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel prior painting. *Progress In Organic Coatings*, n. 52, p.351-358, 2004
 - (8) JAYASANKAR, K. et al. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology. *International Journal of Minerals, Metallurgy And Materials*, v. 19, n. 8, p.679-684, 2012
 - (9) SATAPATHY, Alok et al. Characterization of Plasma Sprayed Pure Red Mud Coatings: An Analysis. *American Chemical Science Journal*, v. 2, n. 3, p.151-163, 2013
 - (10) GU, W. C. et al. Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy. *Materials Science and Engineering A* 447, p.158-162, 2007
 - (11) YEROKHIN, A. L. et al. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology* 177-178, p.779-783, 2004
 - (12) ALABBASI, A. et al. Performance of pulsed constant current silicate-based PEO coating. *Materials Letters*, n. 106, p.18-21, 2013
 - (13) MERCURY, J. M. R. et al. Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Budapest, Hungary, n. 104, p.635-643, 2011.

- (14) SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. Materials Research, v. 3, n. 4, p.104-114, maio 2000
- (15) FOWKES , F. M. Ind. Eng. Chem., v. 56, p. 40, 1964

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC THIN FILMS OF RED MUD DEPOSITED BY PLASMA IN ALUMINUM ALLOY

ABSTRACT

This paper aims to obtain and characterize thin films of red mud with protective purposed, deposited by plasma electrolytic aluminum alloys. The electrolyte solution was prepared with red mud and distilled water (5g/L) and was submitted to voltage 600V, and frequency and time of deposition was varied. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), and were analyzed for contact angle and surface energy, using a goniometer . SEM analysis allowed us to identify the formation of uniform surfaces on the substrates. The composition of the films showed the presence of O, Al, Si and C, where all concentrations increased with higher deposition time. For samples with greater frequency and greater deposition time, were identified also Ti, K, Na and Ca films exhibit hydrophilic characteristics (48° to 82°). The deposition time strongly influences the film thickness (from 8.9 to 27.9 μm).

Key-words: red mud, ceramic coating, electrolytic plasma, plasma deposition, aluminum.