

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EMERSON COLONETTI**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTA INORGÂNICA DE CURA  
FOSFÁTICA A PARTIR DE RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DE  
ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C719d Colonetti, Emerson.

Desenvolvimento de tinta inorgânica de cura fosfática a partir de resíduos de anodização de alumínio / Emerson Colonetti ; orientador: Agenor De Noni Junior. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

79 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Emerson Colonetti

Desenvolvimento de tinta inorgânica de cura fosfática a partir de resíduo de anodização de alumínio.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 27 de fevereiro de 2014.

**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dedico este trabalho á minha  
família, motor de minhas  
conquistas.

## AGRACIMENTOS

Ao Dr. Agenor De Noni Junior pelas orientações.

Eduardo Hobold Kammer, pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

A UNESCO pela estrutura disponibilizada.

Ao Dr. Marcio Rocha que gentilmente cedeu o laboratório e equipamento para ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

Ao Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, muito prestativo na obtenção das microscopias (MEV).

A Empresa Manchester Química que disponibilizou reagentes e tempo para produção do trabalho.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

Aos membros da banca, Drs. Michael Peterson, Fabiano Raupp Pereira e Tiago Elias Allievi Frizon, que gentilmente aceitaram o convite para fazerem parte da minha história.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

“As maiores almas são capazes dos maiores vícios, como também das maiores virtudes, e os que só andam muito devagar podem avançar bem mais, se continuarem sempre pelo caminho reto, do que aqueles que correm e dele se afastam”

Descartes, René (1596-1650)

## RESUMO

A anodização é um processo eletroquímico que modifica a superfície do alumínio. O objetivo é acelerar a formação de uma cobertura regular e controlada de alumina, melhorando propriedades como resistência a corrosão, abrasão e isolamento elétrico. Este processo gera grandes quantidades de resíduo que por tratamento adequado pode ser valorizado como matéria prima para utilização em materiais que necessitam de alumínio em sua composição. Neste trabalho foram obtidas tintas inorgânicas a base de fosfato de alumínio utilizando o resíduo do processo de anodização de alumínio (RAA) e matérias primas comerciais como referência. As tintas produzidas foram compostas pelo ligante mono alumínio fosfato (MAF) e pela carga,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O RAA foi lavado e usado como hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) na produção de MAF. O RAA lavado foi calcinado a 1300 e 1500 °C para ser convertido em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e ser utilizado como carga. As tintas produzidas foram aplicadas sobre substratos cerâmicos e avaliado o desempenho por ensaio de resistência ao desgaste, pino-sobre-disco. As tintas produzidas com MAF obtido do RAA tiveram desempenho equivalente às tintas produzidas com MAF obtido do hidróxido de alumínio comercial. As tintas produzidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido pela calcinação do RAA 1300 °C apresentaram desempenho inferior. As tintas produzidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido pela calcinação do RAA a 1500 °C apresentaram resultado equivalente às tintas produzidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial. O RAA calcinado a 1500 °C apresentou área de superfície específica (B.E.T) igual a 1,54 ( $\pm 0,02$ )  $\text{m}^2/\text{g}$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referência 1,1  $\text{m}^2/\text{g}$ . Em ambos apenas fase alfa-alumina foi detectada por DRX. O RAA calcinado a 1300 °C apresentou B.E.T de 8,25 ( $\pm 0,03$ )  $\text{m}^2/\text{g}$  e além de fase alfa-alumina, alumina de transição foi detectada. O desempenho inferior do RAA calcinado a 1300 °C pode ser relacionado com a maior reatividade do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido, que possui fase de transição da alumina e a maior área de superfície. As análises realizadas por MEV revelaram microtrincas na estrutura das tintas produzidas com RAA calcinado a 1300 °C. Pode ser concluído que é possível produzir tintas inorgânicas a partir do RAA, porém deve ser evitada a utilização de aluminas de maior reatividade como carga.

**Palavras-chave:** Resíduo de anodização, Alumínio, Tinta inorgânica, Cerâmica, Fosfato.

## ABSTRACT

Anodising is an electrochemical process that modifies the aluminum surface. The goal is accelerate the formation of a regular and controlled layer of alumina, improving properties such as corrosion resistance, abrasion, and electrical insulation. This process generates large amounts of waste that by appropriate treatment can be valued as a raw material for use in materials that require aluminum in its composition. In this work, inorganic aluminum phosphate coatings were obtained using waste of anodizing aluminum process (RAA) and commercial raw materials as a reference. The coatings produced were composed by monoaluminum phosphate binder (MAF) and the load  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The RAA was washed and used as aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) on MAF production. The RAA was washed and calcined at 1300 and 1500 °C to be converted into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and used as filler. The coatings produced were applied on ceramic substrates and evaluated the performance by wear resistance, pin-on-disc. The coatings produced with MAF obtained from RAA presented equivalent performance to coatings produced with MAF obtained from commercial aluminum hydroxide. The coatings produced with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained by calcining the RAA 1300 °C showed lower performance. The coatings produced with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained by calcination RAA at 1500 °C showed equivalent performance that produced with commercial  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The RAA calcined at 1500 °C showed a specific surface area (B.E.T.) equal to 1.54 ( ± 0.02)  $\text{m}^2/\text{g}$  and the reference  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.1  $\text{m}^2/\text{g}$ . In either, only alpha-alumina phase was detected by XRD. The RAA calcined at 1300 °C showed a B.E.T of 8.25 (±0.03)  $\text{m}^2/\text{g}$  and addition to alpha-phase alumina, transition alumina was detected . The underperformance of the RAA calcined at 1300 °C can be related to the greater reactivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained, which possess transitional alumina phase and larger surface area. The analyzes performed by SEM revealed microcracks in the structure of the coatings produced with RAA calcined at 1300 °C. It can be concluded that it is possible to produce inorganic coating from the RAA, but the use of alumina as filler of higher reactivity must be avoided.

**Keywords:** Anodising waste, Aluminum, Inorganic coating, Cerâmíc, Phosphate.



## LISTA DE ABREVIATURAS

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Óxido de Alumínio  
 $\text{Al}(\text{OH})_3$  – Hidróxido de Alumínio  
ANOVA – Análise de Variância  
B.E.T. – Área de superfície específica segundo Brunauer-Emmet-Teller  
CBC – Chemically Bonded Ceramics  
CBPC – Chemically Bonded Phosphate Ceramics  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
DRX – Difração de Raios X  
DSC – Differential Scanning Calorimetry  
DTP – Distribuição do Tamanho de Partículas  
EDS – Energy Dispersive Spectroscopy  
FRX – Fluorescência de Raios X  
MAF – Mono Alumínio Fosfato  
MAF-C – Mono Alumínio Fosfato obtido com hidróxido de alumínio comercial  
MAF-R – Mono Alumínio Fosfato produzido com resíduo  
OCDE – Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
P. F. – Perda ao Fogo  
RAA – Resíduo de Anodização de Alumínio  
SD – Desvio Padrão.  
TG – Termogravimétrica  
A2C – Tinta produzida com ALUMINA A2 e MAF-C  
A2R – Tinta produzida com ALUMINA A2 e MAF-R  
A13C – Tinta produzida com RAA calcinado a 1300 °C e MAF-C  
A13R – Tinta produzida com RAA calcinado a 1300 °C e MAF-R  
A15C – Tinta produzida com RAA calcinado a 1500 °C e MAF-C  
A15R – Tinta produzida com RAA calcinado a 1500 °C e MAF-R

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
<b>2.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>19</b>
3.1 RESÍDUO DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO (RAA).....	19
3.2 HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	21
<b>3.2.1 Alterações sofridas pelo hidróxido de alumínio devido ao tratamento térmico.....</b>	<b>23</b>
3.3 ÁCIDO FOSFÓRICO (ORTOFOSFÓRICO).....	26
3.4 MONO ALUMÍNIO FOSFATO (MAF).....	26
3.5 CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE (CHEMICALLY BONDED PHOSPHATE CERAMICS, CBPCs).....	27
<b>3.5.1 Cinética de formação das CBPCs.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5.2 Dissolução e hidratação de óxidos em meio ácido.....</b>	<b>32</b>
3.6 TINTAS INORGÂNICAS.....	34
<b>3.6.1 Tintas cerâmicas.....</b>	<b>34</b>
<b>3.6.2 Tintas inorgânicas a base de fosfato de alumínio.....</b>	<b>35</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	38
<b>4.1.1 Seleção das matérias-primas.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1.2 Caracterização das matérias primas.....</b>	<b>39</b>
4.1.2.1 Caracterização do RAA.....	39
4.1.2.2 Caracterização da ALUMINA A2.....	39
4.1.2.3 Caracterização da ALUMINA C-30.....	39
4.1.2.4. Preparação e caracterização do substrato cerâmico.....	40
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES.....	40
<b>4.2.1 Lavagem do RAA e caracterização.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.2 Tratamento térmico do RAA lavado, obtenção e caracterização dos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2.3 Produção e caracterização do MAF-C e MAF-R.....</b>	<b>41</b>
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA COMPOSIÇÃO DAS TINTAS.....	42
4.4 PRODUÇÃO, APLICAÇÃO E CURA DAS TINTAS.....	43
<b>4.4.1 Caracterização das tintas após a cura.....</b>	<b>44</b>
4.4.1.1 Rugosidade e resistência ao desgaste pino-sobre-disco.....	44
4.4.1.2 Microscopia óptica da superfície das tintas após a cura.....	45
4.4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45

4.4.1.4 Mapeamento por EDS da distribuição do fósforo (P).....	45
4.4.1.5 Difração de raios X das tintas curadas.....	46
<b>5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1.1 Caracterização do RAA.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1.2 Caracterização da ALUMINA A2.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1.3 Caracterização da ALUMINA C-30.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.4 Caracterização do substrato cerâmico.....</b>	<b>50</b>
<b>5.1.5 Caracterização do RAA lavado.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1.6 Caracterização dos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1.7 Caracterização do MAF-C e MAF-R.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.8 Caracterização das tintas inorgânicas produzidas.....</b>	<b>55</b>
<b>5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS INORGÂNICAS APÓS A CURA.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.1 Rugosidade e resistência ao desgaste pino-sobre-disco das tintas após a cura e do substrato.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.2 Microscopia óptica da superfície das tintas após a cura.....</b>	<b>58</b>
<b>5.2.3 Caracterização Microestrutural (MEV).....</b>	<b>59</b>
<b>5.2.4 Mapeamento por EDS da distribuição do fósforo (P).....</b>	<b>68</b>
<b>5.2.5 Difração de raios X das tintas curadas.....</b>	<b>69</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>71</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXO A – LAUDO TÉCNICO DO ÁCIDO FOSFÓRICO.....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de processamento de materiais gera grande quantidade de resíduos sólidos. Nas últimas décadas a diversidade e volume de resíduos sólidos tem aumentado consideravelmente. Nos países europeus pertencentes a OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) entre 1990 e 1995, a produção de resíduos sólidos aumentou 11% e estima-se que em 1995 a quantidade total de resíduos sólidos gerada nestes países foi de 1,3 bilhões de toneladas (RAUPP-PEREIRA, 2006).

O crescimento da economia Brasileira nos últimos anos foi acompanhado pelo aumento do consumo, maior demanda pela extração de matéria-prima, aumento da geração de resíduos e impactos ambientais. No Brasil a falta de um inventário nacional de resíduos industriais e a falta de vários inventários estaduais de resíduos industriais dificulta o diagnóstico da situação atual dos resíduos sólidos. Esta situação é um descumprimento de uma parte significativa das exigências da Resolução CONAMA n°313/2002 que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Em 2011 o IPEA (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada), realizou um diagnóstico com dados incompletos, porém, abrangendo 13 estados Brasileiros do total de 26, estimando a geração total de 100 milhões de toneladas por ano de resíduos sólidos industriais (PAIXÃO et al , 2013).

A Lei Brasileira n° 12.305/10 de 02 de agosto de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispõe que na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, as instituições públicas ou privadas, devem observar a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Além de reconhecer o valor econômico do resíduo a lei cita que o poder público deverá instituir medidas indutoras e linhas de financiamento para atender, prioritariamente, às iniciativas de indústrias e entidades dedicadas à reutilização, ao tratamento e à reciclagem de resíduos sólidos produzidos no território nacional (BRASIL, 2012). Pode-se dizer que o destino ideal a dar a um resíduo, deve ser o da reintegração no ciclo material como matéria prima.

Nos países da União Europeia, o constante fechamento de aterros destinados à deposição de resíduos industriais, as pressões regulatórias sobre as operações e instalações de novos aterros, estão dificultando e causando um incremento de custos para a disposição de resíduos

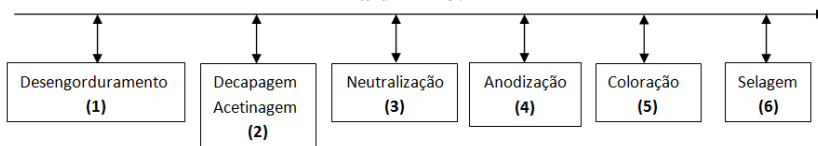
(ALVAREZ-AYUSO, 2009). O aumento dos custos para a disposição dos resíduos, a crescente busca da sociedade por empresas que tenham uma imagem ecologicamente correta, está obrigando as empresas a encontrarem uma destinação mais adequada. Estes motivos aumentam o interesse pela busca de novas destinações para os resíduos que a simples deposição em aterros.

De acordo com a resolução do CONAMA n° 313/2002, resíduo sólido industrial é todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso - quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição (CONAMA, 2012).

A anodização é um processo eletroquímico que modifica a superfície do alumínio acelerando um processo natural de formação da cobertura de óxido de alumínio. A estrutura formada é densa e protege o metal, oferecendo propriedades como alta resistência a corrosão, resistência à abrasão e isolamento elétrico. Itens de alumínio para indústria da construção, para o setor de transportes e construção de máquinas e equipamentos são os principais objetos deste processo. Este processo gera um resíduo (lama), classificado como não perigo, porém com custos (22-30 US\$/t) para transporte e deposição em aterros adequados (CASAGRANDE et al, 2008; MORAIS et al, 2012; RIBEIRO e LABRINCHA, 2008).

O processo consiste em uma sequência de tanques nos quais o material a ser anodizado é mergulhado para ser realizado o tratamento químico das superfícies das peças de alumínio. As etapas do processo de anodização são mostradas esquematicamente na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de anodização de alumínio.



(Fonte: Adaptado de ALVAREZ-AYUSO, 2009; GOMES, 2005; PEREIRA, 2006; SARTOR, 2006).

Antes da anodização propriamente dita o material passa por um pré-tratamento por meio de desengorduramento, decapagem ou acetinagem e neutralização. Nestas etapas normalmente se utiliza soluções de hidróxido de sódio. Na etapa de anodização geralmente se utiliza soluções de ácido sulfúrico como solução eletrolítica. Posteriormente à anodização o material pode receber coloração e selagem. Os efluentes provenientes das etapas 1 e 2 possuem caráter básico, e são compostos principalmente por hidróxido de sódio, hidróxido de alumínio e aluminato de sódio. Os efluentes provenientes das etapas 3 e 4 possuem caráter ácido e são compostos basicamente por sulfato de alumínio e ácido sulfúrico. Às etapas 5 e 6 podem prover aos efluentes outros contaminantes como níquel e outras substâncias utilizadas para colorir, porém em pequenas quantidades e ainda em muitos casos a coloração não é realizada (ALVAREZ-AYUSO, 2009; GOMES, 2005; PEREIRA, 2006; SARTOR, 2006).

A lama final proveniente da mistura, neutralização e filtro prensagem destes efluentes, possui aproximadamente 80% de água. A parte sólida é constituída principalmente de hidróxido de alumínio, sulfatos de alumínio e sódio, podendo conter cálcio proveniente da neutralização. O Alto teor de alumina presente após calcinação das lamas resultantes, e a constância de composição ao longo do tempo, fazem deste resíduo um potencial para reciclagem em produtos baseados nos compostos de alumínio (RIBEIRO e LABRINCHA, 2008; SARTOR, 2006, PEREIRA, 2006). A utilização destes resíduos para o processamento de materiais baseados em alumina ou a sua incorporação em outros produtos, como a inertização em matrizes de concreto, vidro e cerâmica, tem sido investigados e uma boa revisão pode ser encontrada no artigo publicado por Álvarez-Ayuso (2009).

O processo de anodização normalmente é feito por pequenas e médias empresas que possuem uma ou duas linhas de produção (ALVAREZ-AYUSO, 2009). Na região sul do estado de Santa Catarina, próximos a Criciúma podemos citar uma empresa de pequeno-médio porte, ESAF e uma de grande porte, ALCOA, que produzem itens anodizados. Além destas, outra empresa de pequeno-médio porte ALUMASA, contrata outras empresas para realizar a anodização. O processo de anodização do alumínio consome grandes volumes de água e estima-se que os países da União Europeia geram uma quantidade de 100.000 toneladas por ano de lama (RIBEIRO e LABRINCHA, 2008). Não foram encontrados dados sobre a geração deste resíduo no Brasil, mas, segundo Sartor (2006) para cada tonelada de alumínio anodizado é

gerado uma tonelada do resíduo (lodo), gerando custo as empresas com transporte e descarte.

O óxido de alumínio é uma matéria prima de grande importância para a indústria química. Estequiometricamente existe somente um óxido de alumínio, chamado alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esta simplificação, no entanto, é compensada pela ocorrência de vários polimorfos e espécies hidratadas que se formam em função das condições de preparação (COTTON et al, 1999; COELHO et al, 2007; PANDOLFELLI et al, 1987). A gibsita, tri-hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , de ocorrência natural ou sintética é utilizada como percussor de pós de alumina destinados a produção de cerâmica tradicional e avançada, catalisadores, absorventes, alumínio, papel, plástico, borracha e outros processos químicos (COELHO et al, 2007). O tratamento térmico da gibsita produz diferentes fases de transição da alumina, produzindo partículas ou aglomerados de diferentes características morfológicas, área de superfície específica e reatividade química variada (COELHO et al, 2007; PANDOLFELLI et al, 1987).

Tanto para obtenção da gibsita natural como a sintética é necessário a extração de minerais, causando impacto ambiental, gerando resíduos, consumindo combustíveis fósseis, matéria prima provenientes de fontes não renováveis.

Podem ser considerados tintas ou revestimentos inorgânicos aqueles que utilizam outros elementos em vez do carbono como composição do ligante para formação do filme ou camada protetora. Algumas características que diferenciam as tintas inorgânicas das tintas orgânicas são a resistência a elevadas temperaturas, resistência à abrasão, resistência química e proteção contra a corrosão.

Tintas cerâmicas podem ser obtidas utilizando mecanismo de ligação por reação química em vez de sinterização. Cerâmicas ligadas quimicamente são sólidos inorgânicos consolidados por reação química, diferentemente dos convencionais tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. Cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPCs) podem ser obtidas em temperaturas entre 150 a 500 °C (REED, 1995; MOORLAG et al, 2004; WAGH e JEONG, 2003a; WAGH et al, 2003; WAGH, 2004).

Utilizar o resíduo do processo de anodização do alumínio, como matéria prima para obtenção do óxido e hidróxido de alumínio para a produção de tinta inorgânica é uma alternativa que se apresenta para valorização deste resíduo. Isto reduz a necessidade de extração de matéria prima e a necessidade de deposição das lamelas em aterros, reduzindo custos e contribuindo para a preservação do meio ambiente.

Para isto é necessário estudar as características do resíduo e entender quais são os tratamentos físicos e químicos necessários para utilizá-lo na produção da tinta.

O foco deste trabalho que é a transformação do resíduo de anodização do alumínio em matéria prima destinada a produção de uma tinta inorgânica está em conformidade com as duas linhas de pesquisa do mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da UNESC: valoração de resíduos e desenvolvimento e processamento de materiais. A valorização do resíduo como matéria prima para produção de tinta inorgânica, necessita de tratamentos que envolvem o desenvolvimento e processamento dos materiais.





## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir uma tinta inorgânica a base de fosfato de alumínio, utilizando o resíduo do processo de anodização de alumínio como fonte de hidróxido e óxido de alumínio em substituição ao hidróxido e óxido de alumínio comercial.

#### 2.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o resíduo do processo de anodização de alumínio de modo a revelar o potencial de aplicação na produção de tintas inorgânicas;
- Realizar os processamentos e tratamentos físico-químicos necessários para transformar o resíduo em matéria prima necessária para produção das tintas inorgânicas;
- Obter e caracterizar hidróxido de alumínio obtido a partir do resíduo para utilizar na produção do mono alumínio fosfato e do óxido de alumínio;
- Obter e caracterizar o ligante mono alumínio fosfato produzido com matéria prima de referência (hidróxido de alumínio comercial), e matéria prima obtida a partir do resíduo;
- Obter e caracterizar óxido de alumínio a partir do resíduo para utilizar como carga na produção das tintas;
- Obter, aplicar e realizar a cura das tintas inorgânicas de referência e testes;
- Realizar as caracterizações e comparar as propriedades das tintas inorgânicas produzidas com matérias primas de referência (comercial) e sintetizadas a partir do resíduo.
- Identificar os possíveis contaminantes ou características físicas e químicas que possam interferir nas propriedades finais da tinta inorgânica;

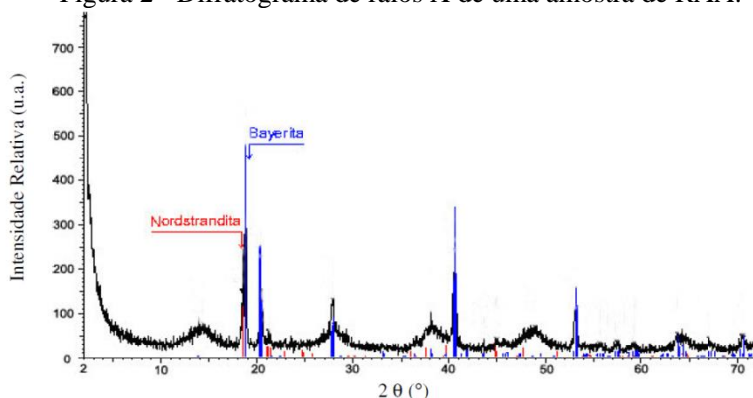


### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 RESÍDUO DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO (RAA)

Diferentes autores que estudaram o RAA para o desenvolvimento de materiais baseados no alumínio verificaram que maior parte do alumínio presente no resíduo esta na forma de hidróxido de alumínio (CASAGRANDE et al, 2008; MORAIS et al, 2011; SARTOR, 2006, PEREIRA, 2006). Parte do hidróxido de alumínio se encontra no estado amorfo, mas parte também pode estar na forma cristalina. A difração de raios X, Figura 2, realizada por Sartor (2006) em uma amostra de resíduo revela que fases do hidróxido de alumínio como Bayerita e Nordstrandita podem estar presentes.

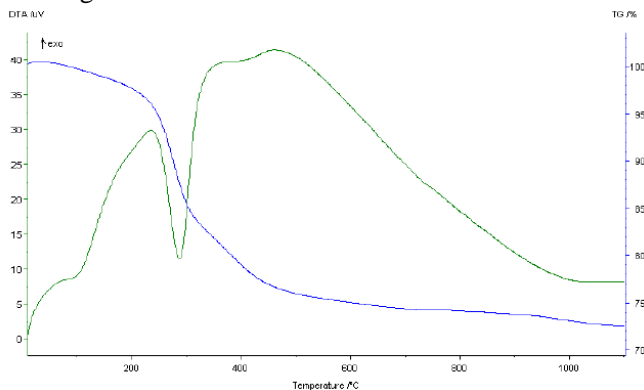
Figura 2 - Difratograma de raios X de uma amostra de RAA.



(Fonte: SARTOR, 2006).

A análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) realizadas em diferentes amostras de RAA apresenta forte pico endotérmico próximo a 300 °C. A literatura indica que a decomposição do hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ocorre próximo a 300 °C (MORAIS et al, 2011; SARTOR, 2006). As análises térmicas revelam que a perda de massa continua após os 300 °C até aproximadamente 1100 °C. Esta decomposição está relacionada à transformação do óxido-hidróxido  $\text{AlO}(\text{OH})$  a óxido de alumínio. A Figura 3 mostra a ATD e TG realizada por Sartor (2006) para uma amostra de RAA.

Figura 3 – ATD e TG de uma amostra de RAA.



(Fonte: SARTOR, 2006).

Sartor (2006) também realizou a análise química de 6 amostras de RAA proveniente de diferentes fontes, Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química determinada por fluorescência de raios X de RAA (lama) calcinados a 1200 °C.

Óxidos	% em massa					
	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3	Lodo 4	Lodo 5	Lodo 6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,87	97,53	95,84	93,27	95,38	94,1
SiO <sub>2</sub>	0,95	0,99	2,71	0,33	0,64	1,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,56	0,48	0,21	0,16	0,34
CaO	0,36	0,04	0,53	0,03	0,04	0,47
Na <sub>2</sub> O	8,02	0,64	0,18	5,97	3,52	2,83
K <sub>2</sub> O	0,43	0,04	0,06	0,01	0,09	0,04
MnO	0,03	0,02	0,04	0,07	0,04	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,07	0,07	0,11	0,12	0,04
MgO	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,1	0,09	0,01	0,01	0,08

(Fonte: Adaptado de SARTOR, 2006).

Amostras foram secadas a 110 °C por 24 horas e apresentaram perda de umidade da ordem de 80%. Após secagem estas amostras foram calcinadas a 1200 °C e apresentam perda ao fogo entre 25 e 35%.

As análises químicas realizadas das amostras de RAA calcinadas (Tabela 1) apresentam elevado percentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre 89 e 96%, o

que justifica o interesse em pesquisar o uso deste resíduo em materiais baseados em alumina. É observada a presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  em todas as amostras de resíduos analisados. O  $\text{Na}_2\text{O}$  é proveniente das primeiras etapas do processo de anodização de alumínio, que utiliza soluções hidróxido de sódio nas etapas de desengorduramento e decapagem. A variação da concentração deste óxido entre os diferentes resíduos pode ser considerada grande, ficando entre 0,18 e 8,02%.

Sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) também está presente no RAA (MORAIS et al, 2012). Sulfato de sódio é proveniente da etapa de anodização propriamente dita. O processo de anodização de alumínio normalmente utiliza ácido sulfúrico como solução eletrolítica. Sulfato de sódio pode interferir na resistência química e mecânica de tintas a base de fosfatos, pois é um sal muito solúvel. Cerâmicas a base de fosfatos ligadas quimicamente, com presença de sódio, são mais susceptíveis a lixiviação e tendem a apresentar micro trincas na estrutura com o tempo (WAGH, 2004).

### 3.2 HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

A gibsita sintética é a alumina de maior importância industrial, seja como hidróxido de alumínio ou como precursor para obtenção de pós de alumínio destinados a diferentes setores industriais, desde os diferentes setores da química, cerâmica tradicional e cerâmica avançada. O valor comercial da gibsita se deve ao fato que é o único tri-hidróxido de alumínio que por processo térmico é capaz de produzir todas as fases de transição da alumina (de chi a gama) e alfa-alumina (COELHO et al, 2007).

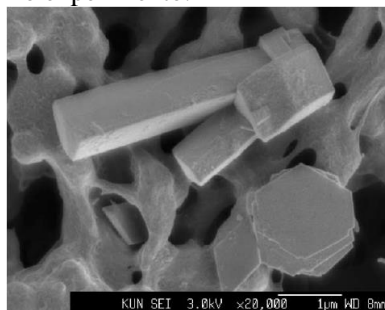
Alumínio tri-hidróxido (como o polimorfo gibsita) e  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  (boemita) são os maiores constituintes da bauxita. A bauxita é tratada no processo Bayer por digestão hidrotermal, seguida de cristalização com adição de sementes de tri-hidróxido de alumina como gibsita, em soluções de aluminato de sódio supersaturadas (FREIJ e PARKINSON, 2005). Em uma primeira etapa é realizada a digestão em altoclave da bauxita, em soluções concentradas de hidróxido de sódio. Em seguida, resíduos insolúveis (lama vermelha) são separados. Depois disso o alumínio dissolvido é precipitado principalmente na forma de gibsita ou boemita (PEREIRA et al, 2012; PANDOLFELLI et al, 1987).

A gibsita é cristalizada industrialmente em sistemas complexos que envolvem altas concentrações de soda cáustica e a presença de muitas impurezas. Em geral a gibsita apresenta uma grande dispersão na morfologia e diferentes tamanhos de cristais quando o crescimento dos

cristais é realizado sinteticamente em soluções cáusticas. Cristais com formato de losangos, hexagonais, prismáticos são alguns exemplos encontrados, Figura 4.

Parâmetros como concentração, temperatura e impurezas, influenciam no processo de cristalização. Em experimentos realizados com presença de impurezas inorgânicas, pequenas concentrações de metais ( $\text{Cu}_2^+$ ;  $\text{Pb}_2^+$ ;  $\text{Ba}_2^+$  e  $\text{Mg}_2^+$ ) e sais de sódio ( $\text{SO}_2^-$ ;  $\text{NO}^-$  e  $\text{PO}^-$ ) aparentemente não tiveram influência e não inibiram o crescimento dos cristais de gibsita (SWEEGERS et al, 2001).

**Figura 4:** MEV de cristais de gibsita com diferentes morfologias, obtidas de um mesmo experimento.

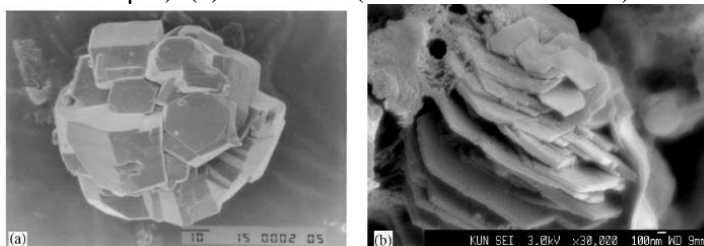


(Fonte: SWEEGERS et al, 2001).

Impurezas orgânicas desempenham um papel mais importante inibindo o crescimento dos cristais (SWEEGERS et al, 2001; FREIJ e PARKINSON, 2005). Além de inibirem o crescimento dos cristais, impurezas orgânicas podem apresentar um efeito de seletividade ou mesmo em alguns casos um efeito de aumentar o tamanho dos cristais de gibsita (FREIJ e PARKINSON, 2005).

Partículas de gibsita também aumentam seu tamanho inicial pela aglomeração (Figura 5) simultaneamente ao crescimento. Partículas individuais formam clusters por processos ainda não entendidos; é sugerido na literatura que a aglomeração é favorecida se a saturação for alta (SWEEGERS et al, 2001).

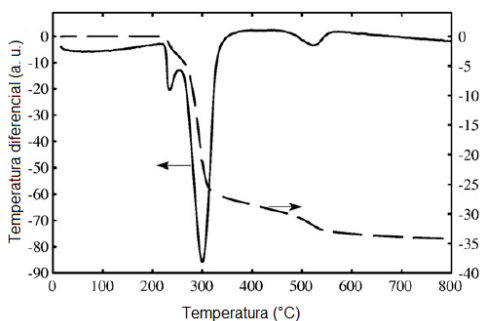
**Figura 5** - MEV para dois tipos de aglomerados, (a) randômico (barra de escala 10  $\mu\text{m}$ ). (b) face a face (barra de escala 100 nm).



(Fonte: SWEEGERS et al, 2001).

Análises térmicas ATD/TG realizadas por Pereira et al (2012) em uma amostra de gibsita apresenta um pico endotérmico característico próximo a 300  $^{\circ}\text{C}$ , relatado como desidroxilação da gibsita, Figura 6. Pode ser observado na Figura 3, TG a ATD realizadas por Sartor (2006) de uma amostra de resíduo de anodização de alumínio um pico endotérmico semelhante próximo a 300  $^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 6** - Análise TG e ADT, perfis para uma amostra de gibsita.



(Fonte: PEREIRA et al, 2012).

### 3.2.1 Alterações sofridas pelo hidróxido de alumínio devido ao tratamento térmico

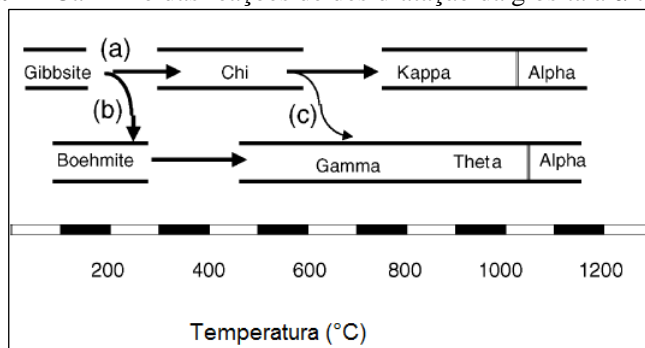
Com a calcinação da gibsita se obtém  $\alpha$ -alumina. É a última etapa do processo Bayer. Diferentes caminhos, fases e propriedades são encontrados no processo de calcinação da gibsita à  $\alpha$ -alumina. O caminho das reações e a cinética da desidratação da gibsita até  $\alpha$ -alumina são afetados pela taxa de aquecimento, tamanho de partículas e



condições atmosféricas como pressão de vapor em volta da partícula (COELHO et al, 2007; PANDOLFELLI et al, 1987; WHITTINGTON e ILIEVSKI, 2003).

O tratamento térmico do hidróxido de alumínio gibbsítico produz diferentes fases anidras de transição da alumina (PANDOLFELLI et al, 1987; WHITTINGTON e ILIEVSKI, 2003). Diferentes caminhos das reações de desidratação da gibsita são apresentados na Figura 7. Para calcinação de pequenos cristais ( $< 10 \mu\text{m}$ ) conduzida em ar seco (pressão 101 kPa), caminho (a). Reportado quando realizado calcinações de cristais grandes ( $> 100 \mu\text{m}$ ) conduzidos com ar úmido e pressões maiores que 1 atm, caminho (b). O caminho (c) é reportado em calcinações de gibsita a rápidas velocidades.

**Figura 7** - Caminho das reações de desidratação da gibsita à  $\alpha$ -alumina.



(Fonte: SWEEGERS et al, 2001).

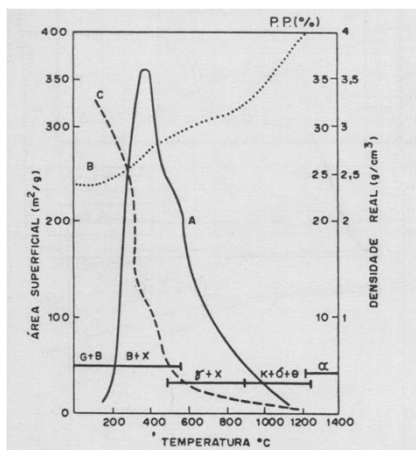
Geralmente é reportado que desidratação da gibsita via boehmite (Figura 7b) é mais comum ocorrer com tamanhos de partículas grandes ( $\geq 50 \mu\text{m}$ ). Boehmite não é esperado em partículas de gibsita pequenas em que a água tem facilidade de escapar sem um aumento significativo da pressão interna. A calcinação de pequenos cristais de gibsita ( $< 10 \mu\text{m}$ ) segue o caminho apresentado na Figura 7a, sendo que a elevadas taxas de aquecimento, o caminho esperado de desidratação da gibsita segue via chi alumina seguindo por gama alumina (Figura 7c) (SWEEGERS et al, 2001).

A calcinação da gibsita também produz diferentes características morfológicas nas partículas de alumina nas diferentes temperaturas de calcinação o que pode influenciar em muito na reatividade da alumina.

A gibsita natural é constituída de cristais transparentes com formas pseudo hexagonais que no aquecimento se tornam brancos,

devido ao desenvolvimento de uma estrutura complexa de poros paralelos as fases dos cristais. Dependendo da temperatura do tratamento térmico em que é realizada a decomposição do tri-hidróxido, formam-se fases de baixa densidade e alta área específica, Figura 8 (PANDOLFELLI et al, 1987).

**Figura 8** - Alteração nas propriedades do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (tamanho  $< 10 \mu\text{m}$ ) com aumento da temperatura. A: área superficial ou específica; B: densidade real ou específica; C: perda de peso.

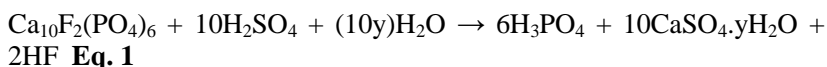


(Fonte: PANDOLFELLI et al, 1987).

A formação dos aglomerados durante a precipitação da gibsite pode indiretamente afetar as condições de calcinação e a pureza da fase resultante. A precipitação rápida da gibsite para obtenção de alumina durante o processo Bayer, associada a uma calcinação insuficiente, pode resultar em aglomerados porosos, os quais afetam as etapas subsequentes do processamento e as propriedades finais dos produtos cerâmicos. Para o processo de sinterização, mesmo as partículas primárias sendo de menor tamanho que o aglomerado, o caminho de difusão é uma função do aglomerado e não dos pequenos cristalitos. A reatividade entre óxidos cerâmicos tem sido frequentemente relacionado com o tamanho de partícula e área de superfície específica, estas informações levam a resultados inesperados, a menos que o estado de aglomeração das partículas primárias seja considerado (PANDOLFELLI et al, 1987).

### 3.3 ÁCIDO FOSFÓRICO (ORTOFOSFÓRICO)

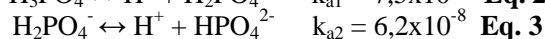
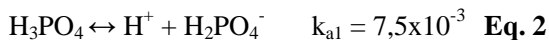
O ácido fosfórico é o primeiro e mais importante produto extraído da rocha fosfática. Quando o minério é reagido com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido fosfórico é formado conforme a reação representada na Eq. 1:



Sendo  $y = 0; 0,5-0,7$  ou  $2$ .

O ácido fosfórico é vendido em diferentes graduações, dependendo da pureza e da concentração. Geralmente o ácido fosfórico é comercializado a 70 ou 85% de concentração. O pH deste ácido é zero e ele é um ácido forte (WAGH, 2004).

O ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , contém três átomos de  $\text{H}^+$  ionizáveis, sendo tribásico. Sua dissociação ocorre em etapas:

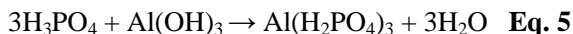


O valor de  $k_a$  de um ácido será mais elevado se o ácido estiver quase que totalmente ionizado o que indica que tem elevada força ácida. O primeiro hidrogênio do ácido fosfórico possui um  $k_a$  elevado tendo um caráter ácido mais forte. A força do ácido diminui para o segundo e ainda mais para o terceiro hidrogênio. Por conta desta característica três séries de sais podem ser formadas: dihidrogenofosfatos, hidrogenofosfato e fosfatos normais. Exemplos: dihidrogenofosfato de sódio  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , hidrogenofosfato de sódio  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , e fosfato trissódio  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (LEE, 1999).

### 3.4 MONO ALUMÍNIO FOSFATO (MAF)

O mono alumínio fosfato ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ) é um agente ligante muito utilizado na indústria de refratários. Geralmente é comercializado em solução aquosa com concentração de 40 a 60% e densidade próximo a  $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Como apenas um hidrogênio do ácido fosfórico é substituído pelo alumínio, tem o pH próximo a 2. Pode ser obtido pela reação entre

o ácido fosfórico e o hidróxido de alumínio, conforme Eq. 5 (GISKOW et al, 2004).



### 3.5 CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE (CHEMICALLY BONDED PHOSPHATE CERAMICS, CBPCS)

As cerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos. A maioria das cerâmicas consiste em compostos que são formados entre elementos metálicos e não-metálicos, para as quais as ligações interatômicas são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa matéria-prima queimada, indicando que as propriedades desejáveis destes materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido por ignição (CALLISTER, 2002).

Cerâmicas normalmente estão associadas com sinterização, queima, tratamento térmico a altas temperaturas, volatilização, fusão, choque térmico e tensão residual. *Chemically Bonded Ceramics* (CBCs) ou Cerâmicas Ligadas Quimicamente são sólidos inorgânicos consolidados por reação química, diferentemente dos convencionais tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. As ligações presentes em CBCs são uma mistura de iônica, covalente e van der Waals, com a iônica e covalente dominante; em cimentos hidráulicos tradicionais as ligações que predominam são secundárias do tipo pontes de hidrogênio e van der Waals (ROY, 1987).

Cerâmicas fosfáticas ligadas quimicamente (CBPCs) são formadas pela reação de uma fonte de um cátion metálico, como um óxido de metal, com uma fonte de um ânion fosfato, como o ácido fosfórico ou um fosfato ácido. As CBPCs são formadas pela reação entre um ácido e uma base, possuem pH próximo do neutro e são estáveis em grande range de pH, sendo formadas a temperatura ambiente ou por aquecimento a temperaturas não muito altas, aproximadamente 150 a 500 °C (WAGH, 2004; WAGH et al 2003; WAGH e JEONG, 2003a e 2003b). A motivação inicial para o desenvolvimento de CBPCs foi à necessidade de se encontrar cimentos para restaurações dentais, porém estes produtos estão encontrando aplicações diversas que incluem cerâmica estrutural, tratamentos de resíduos para imobilização química de produtos perigosos,

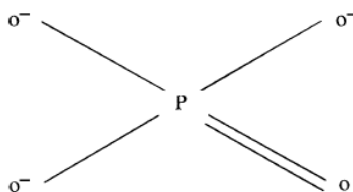
revestimentos para poços de petróleo, tintas, e biocerâmicas (WAGH, 2004; DAVIDOVITS, 2008).

As CBPCs a base de magnésio também são conhecidas como cimento de fosfato de magnésio (RIBEIRO et al, 2007; CHAU et al, 2011). Porém, é importante notar que quando comparadas aos cimentos hidráulicos em geral, onde as reações de pega também ocorrem à temperatura ambiente, esta classe de cimentos possui propriedades superiores, tanto mecânicas quanto químicas. Isso se deve principalmente ao seu tipo de ligação química, uma mistura majoritária de ligações iônica-covalentes, muito mais fortes que as forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio encontradas nos cimentos hidráulicos tradicionais (RIBEIRO et al, 2007).

As CBPCs são consideradas uma classe de Geopolímero. O produto da reação das CBPCs é geralmente um poli(hidrofosfato) ou um poli(fosfato) anidro. As cadeias formadas não são indefinidamente longas, mas sim, oligômeros semelhantes aqueles das reações de condensação do ácido ortofosfórico  $H_3PO_4$  (DAVIDOVITS, 2008).

O principal bloco de construção de cristais a base de ortofosfato é o poliédro  $(PO_4)^{3-}$ , Figura 10. É possível construir estruturas mais complexas de fosfatos usando esta unidade (WAGH, 2004).

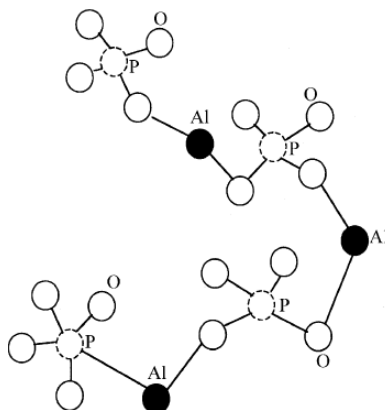
**Figura 10** - Representação estrutural do poliedro  $(PO_4)^{3-}$ .



(Fonte: WAGH, 2004).

As estruturas mais comuns de CBPCs como aquelas a base de Ca e Mg, estão dentro da categoria das apatitas. Apatitas são minerais muito comuns, especialmente apatitas de cálcio como as encontradas nos ossos.  $AlPO_4$  é um clássico exemplo de estrutura covalente do tipo  $SiO_2$  para o fosfato, Figura 11. Nesta estrutura, os átomos de Al e P dividem uma ligação com um átomo de oxigênio e cada uma delas forma um tetraedro (WAGH, 2004).

**Figura 11** - Representação da estrutura do fosfato de alumínio, semelhante à estrutura da sílica.



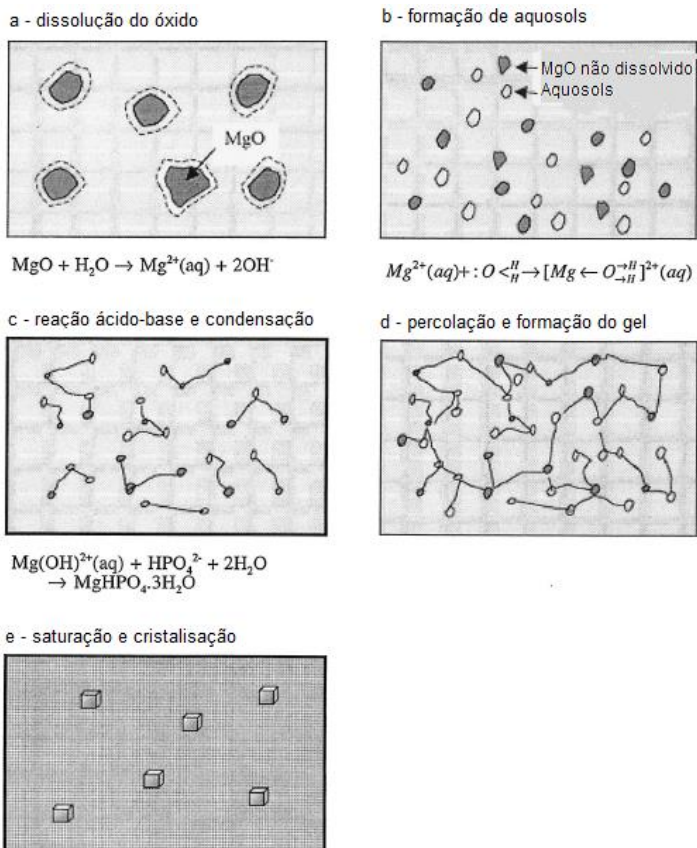
(Fonte: WAGH, 2004).

### 3.5.1 Cinética de formação das CBPCs

CBPCs são formados pela agitação lenta de óxidos de metais dentro de uma solução de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) ou de um fosfato ácido como,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $(NH_4)H_2PO_4$ ,  $AlH_2(PO_4)_3$  ou  $KH_2PO_4$ . A dissolução do ácido libera íons fosfatos e prótons na solução tornando-a ácida. Quando os óxidos dos metais são agitados nesta solução ionicamente rica, eles irão sofrer diversas transformações.

Wagh e Jeong (2003a) propuseram que a cinética de reação para a formação das CBPCs é similar aquela para obtenção de cerâmicas pelo processo sol-gel convencional, com a diferença que nesse caso a cerâmica final contém toda a mistura carregada no início da formação da cerâmica, enquanto no processo sol-gel uma parte deve ser queimada no final para a formação da cerâmica. A cinética de reação proposta por Wagh e Jeong é demonstrada na Figura 12.

**Figura 12** - Representação esquemática da formação de CBPCs.



(Fonte: WAGH e JEONG, 2003a)

Para demonstrar o modelo proposto, eles utilizaram como exemplo uma CBPC à base de magnésio, sendo a cinética de reação dividida em três etapas:

(1) *Dissolução dos óxidos e formação dos sols por hidrólise:*

Na primeira etapa representada na Figura 12 (a), quando óxidos de um metal são agitados em uma solução ácida, eles se dissolvem lentamente na solução liberando cátions do metal e ânions que contém oxigênio. Os cátions reagem com as moléculas de água e por hidrólise formam “aquosols”

positivamente carregados, Figura 12 (b). A dissolução e hidrólise são passos importantes e devem ser controlados na obtenção de CBPCs.

(2) *Reação ácido-base e formação do gel por condensação:*

Na segunda etapa, como ilustrado na Figura 12 (c) os sols contendo o metal reagem com os ânions aquosos dos fosfatos e formam sais hidrofosfatos, enquanto os prótons e oxigênios reagem para formar água. À medida que novos sais hidrofosfatos são formados uma rede de moléculas é formada em solução aquosa que conduz a formação do gel, Figura 12 (d).

(3) *Saturação e cristalização do gel formando uma cerâmica:*

À medida que a reação prossegue, este processo introduz mais produtos da reação dentro do gel, e ele espessa. Quando suficientemente espessado, o gel cristaliza em volta de um núcleo não reagido de cada grão de óxido do metal, em uma rede cristalina bem organizada que cresce formando uma cerâmica monolítica. A Figura 12(e) ilustra esta etapa.

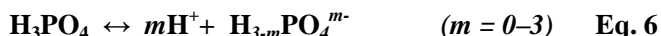
A etapa de dissolução do óxido é muito importante e irá determinar quais óxidos irão formar ou não uma cerâmica, enquanto a etapa de hidratação determina o intervalo de pH no qual a cerâmica será formada. A formação de uma cerâmica bem cristalizada irá depender da velocidade com que os óxidos são dissolvidos em uma solução ácida. À reação ácido-base é exotérmica e aumenta a temperatura da pasta cerâmica onde acontecem as reações. Se o aumento de temperatura da pasta vai além do ponto de ebulição, o líquido presente na pasta aumentará a pressão interna e ocorrerá à ruptura de rede, desta forma não será produzida uma cerâmica bem consolidada. Assim, a taxa de dissolução dos óxidos deve ser lenta o suficiente para não aumentar a temperatura da pasta cerâmica. Sendo assim, dois requerimentos básicos são necessários para a formação de uma cerâmica bem cristalizada: (1) A solubilidade dos óxidos em solução deve ser suficiente alta para a formação de um gel saturado, porém ao mesmo tempo, suficientemente baixa para uma lenta cristalização do gel. (2) A taxa de aquecimento exotérmico, ou seja, a taxa de dissolução dos óxidos deve ser suficientemente lenta para possibilitar que o gel de fosfato cristalice lentamente dentro de uma rede cristalina bem ordenada, sem interrupções e cresce formando de uma cerâmica monolítica. Estes requerimentos impõem limites mínimos e máximos para a solubilidade dos óxidos. Se a solubilidade é muito alta são obtidos precipitados, se a



solubilidade é muito baixa os óxidos não vão reagir (WAGH e JEONG, 2003a).

### 3.5.2 Dissolução e hidratação de óxidos em meio ácido

Quando o ácido fosfórico é solubilizado em água ele libera  $H^+$  e um ânion fosfato, Eq. 6.



Na Eq. 6, "m" sobrescrito representa a carga iônica. Cada valor de  $m$  é diferente para determinadas faixas de pH. Quando  $m = 1$ , a maioria das reações ocorrem entre pH 2 a 7,2. Uma menor quantidade de reações também ocorre com  $m = 2$ . A pH 7,2 ambos  $m = 1$  e  $m = 2$  são igualmente válidos, e para  $pH > 7,2$ ,  $m = 2$  são as reações que ocorrem como dominantes, e uma menor quantidade de reações ocorre com  $m = 1$ . Para formar hidrofosfatos, a região de  $pH > 2$  é relevante, em qual a maior dissolução de produtos são  $H_2PO_4^-$  e  $HPO_4^{2-}$ .

Quando um óxido alcalino como MgO é agitado nesta solução ácida, o pH da solução aumenta, por causa da neutralização do ácido. Uma vez aumentado o pH para a faixa desejada,  $pH > 2$ , as próximas reações serão de formação da cerâmica.

A dissolução de um óxido metálico em meio ácido é dado pela Eq. 7, onde M é um metal de valência  $2n$ , e (aq) significa que o íon está em solução aquosa.



Esta dissolução aumenta o pH da solução, e com o aumento do pH outras dissoluções ocorrem, produzindo íons do tipo  $MOH^{(2n-x)+}(aq)$ . Exemplos deste tipo para MgO e  $Al_2O_3$  são  $Mg(OH)^+$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)^{2+}$  e  $Al(OH)_2^+$ . Para a dissolução dada pela Eq. 7 a constante de dissociação  $K_n$  é definida pela Eq. 8.

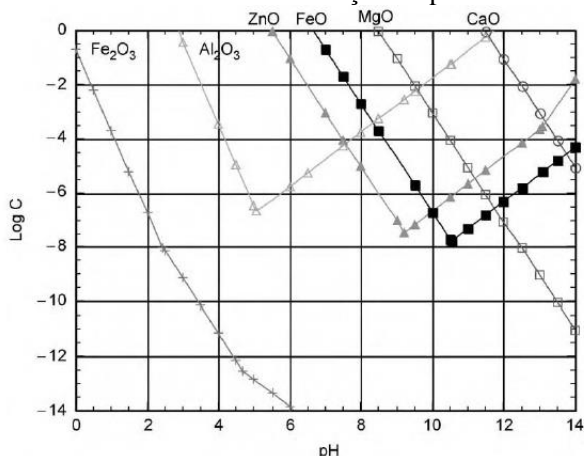
$$K_n = \frac{[M^{2n+}(aq)]}{[MO_n][H^+]^{2n}} \quad \text{Eq. 8}$$

A constante de dissolução dada pela Eq. 8 é uma medida quantitativa de quanto um óxido em particular é solúvel e sua ionização. Esta quantidade determina como um óxido em particular satisfaz as

condições para formação de uma CBPC em uma determinada faixa de pH (WAGH e JEONG, 2003a).

Óxidos como MgO e CaO são muito solúveis, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são pouco solúveis, Figura 13 e Tabela 2.

**Figura 13** - Características de solubilidade de alguns óxidos bivalentes e trivalentes em função do pH.



(Fonte: WAGH, 2004).

**Tabela 2** - Reações com ácido fosfórico, constante de solubilidade k e pH mínimo para formação de cerâmicas para alguns óxidos bi e trivalentes.

Oxido	Reação	K	pH
MgO	$\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16,95	8,48
CaO	$\text{CaO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22,91	11,46
AlO <sub>3/2</sub>	$\text{AlO}_{3/2} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{AlPO}_4 + (3/2)\text{H}_2\text{O}$	8,55	2,85
FeO <sub>3/2</sub>	$\text{FeO}_{3/2} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + (3/2)\text{H}_2\text{O}$	-0,72	-0,24

(Fonte: Adaptado de WAGH e JEONG, 2003a).

Para reduzir a taxa de dissolução do MgO e evitar o aumento brusco de temperatura da pasta cerâmica e possibilitar a produção de uma cerâmica bem formada, o MgO deve ser calcinado a 1300 °C. Já as cerâmicas produzidas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido à baixa solubilidade deste óxido, não há aumento da temperatura das pastas cerâmicas, porém as pastas necessitam de tratamento térmico a temperaturas acima de 150 °C

para a consolidação em uma cerâmica monolítica (WAGH e JEONG, 2003a; WAGH et al, 2003; WAGH, 2004).

### 3.6 TINTAS INORGÂNICAS

Podem ser considerados tintas ou revestimentos inorgânicos aqueles que utilizam outros elementos em vez do carbono como composição do ligante para formação do filme ou camada protetora. Os revestimentos inorgânicos apresentam algumas características que os diferenciam dos orgânicos; resistência a elevadas temperaturas, resistência à abrasão, resistência química e proteção contra a corrosão. Revestimentos inorgânicos podem ser formulados a partir de diferentes ligantes inorgânicos, os mais comuns estão baseados na química do silício, especialmente os silicatos (KOLESKE, 2012).

#### 3.6.1 Tintas cerâmicas

Um estudo realizado nos Estados Unidos pela U.S Federal Highway Administration (FHWA) conduzido de 1999 a 2001 estimou um custo anual ligado diretamente com a corrosão metálica naquele país de \$276 bilhões – aproximadamente 3,1% do produto interno bruto (NACE, 2013). Os altos custos com perdas relacionadas à corrosão motivam muitos estudos no desenvolvimento e aprimoramento de sistemas capazes de proteger os metais.

O uso de tintas a base de cerâmicas é um sistema efetivo utilizado para proteger componentes metálicos ou a base de cimentos na produção de energia ou indústria refratária contra a corrosão química, resistência ao desgaste abrasivo, isolamento térmico e oxidação a altas temperaturas. CHEN et al (2003) estudaram a resistência a abrasão de tintas produzidas com ligante a base de fosfato de alumínio, MgO como agente de cura e  $Al_2O_3$ -SiC como carga abrasiva. Estas tintas foram aplicadas sobre placas de aço A<sub>3</sub> e verificado que a resistência a abrasão das superfícies aumentaram em duas vezes em relação à superfícies sem aplicação da tinta. WILSON et al (2001), desenvolveram tintas com ligantes a base hidróxido de alumínio utilizando o sistema sol-gel. Diferentes tintas foram produzidas dispersando as cargas óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ ), carbetto de silício e óxido de alumínio (SiC- $Al_2O_3$ ) e pó de alumínio ( $Al_2O_3$ -Al), em um sol de alumina hidratada e aplicadas sobre ligas de Al e Mg. As tintas foram curadas a 300 °C e apresentaram significativo aumento de resistência à abrasão em relação ao substrato. Tintas foram obtidas por TROCZYNSKI e YANG (2005) dispersando

partículas de alfa-alumina ( $\sim 0,4 \mu\text{m}$ ) em um sol de hidróxido de alumínio e calcinadas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min. Com o objetivo de reduzir a porosidade da tinta uma camada de ácido fosfórico e mono alumínio fosfato foi aplicada sobre esta tinta e curada novamente a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min. Foram obtidas tintas com porosidade menor que 5% e tamanhos de poros submicrométricos, porém com rachaduras devido à diferença de contração térmica entre os substratos e as tintas.

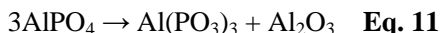
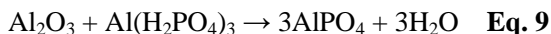
A aplicação de tintas térmicas por pulverização com plasma é uma técnica muito utilizada para depositar tintas cerâmicas sobre diferentes substratos. Tintas a base de alumina, titânio-alumina, pulverizadas com plasma são bem conhecidas por suas qualidades de resistência ao desgaste, à corrosão e a erosão. GUESSASMA et al (2006) compararam tintas a base de óxido de alumínio aplicadas com dois tipos de sistema térmico: pulverização com plasma e pistola por detonação (detonation gun). As tintas depositadas com pistola por detonação apresentaram maior densidade e resistência ao desgaste. VIPPOLA et al (2003) aplicaram tintas a base de óxido de alumínio por pulverização com plasma. Sobre estas tintas foram aplicadas mono alumínio fosfato e curadas 2 h a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e 3 h a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  com objetivo de reduzir a porosidade das tintas. Tintas nano estruturadas a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , aplicadas por pulverização com plasma, possuem força de adesão duas vezes maior e resistência ao desgaste quatro vezes maior que tintas fabricadas com pós convencionais. Por este motivo são extensamente utilizadas em muitas partes de navios e submarinos. SONG et al (2006) testaram diferentes parâmetros de aplicação para pulverização com plasma de tintas nano estruturada a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  para avaliar a microestrutura e a resistência ao desgaste e obter melhor desempenho.

### **3.6.2 Tintas inorgânicas a base de fosfato de alumínio**

Cerâmicas de alta alumina são materiais escolhidos em muitas aplicações por uma série de motivos como, resistência à corrosão em altas temperaturas em ambientes ricos em vapor de  $\text{CO}_2$ , resistência mecânica, baixa condutividades elétrica e térmica. Por causa de sua importância tecnológica, sua baixa temperatura de processamento através de ligação química, cerâmicas ligadas quimicamente tem considerável importância tecnológica (WAGH, 2004).

Tintas a base de fosfato de alumínio podem ser obtidas pela reação de óxido de alumínio com ácido fosfórico ou fosfato de alumínio. O ácido fosfórico reage com o óxido de alumínio formando a fase

ligante. Diferentes produtos e fases podem ser formadas conforme equações 9, 10 e 11 (GONZALEZ e HALLORAN, 1980).



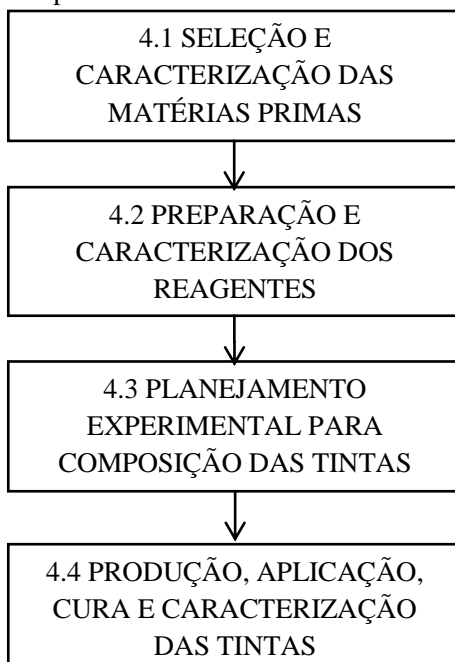
Outras reações intermediárias, não demonstradas aqui podem ocorrer durante o tratamento térmico. Diferentes fases ligantes podem ser formadas dependendo do tipo de alumina, razão Al/P, tempo de reação e temperatura (GONZALEZ e HALLORAN, 1980; WAGH et al, 2003, MOORLAG et al, 2004). A reação entre alumina e o ácido fosfórico, quando tratados nas temperaturas de 100-500 °C formam fases ortofosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ) e fases do metafosfato de alumínio ( $(\text{Al}(\text{PO}_3)_3)$ ) via mono alumínio fosfato ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ), alumínio trifosfato hidratado ( $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e fases amorfas do fosfato de alumínio (MOORLAG et al, 2004).

Exemplos de tintas a base de fosfato de alumínio foram desenvolvidos por Wagh e Drozd (2011). Óxido de alumínio foi misturado a uma solução de fosfato de alumínio. As tintas foram aplicadas por pulverização sobre placas de aço carbono e curadas na temperatura de 170 °C. Outro exemplo deste tipo tinta foi desenvolvido por HE et al (2004). Fosfato de alumínio com diferentes razões alumínio / fosforo (Al/P) foram misturados com cargas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SiC, agente de cura aluminato de cálcio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ) e curadas a temperatura ambiente por 2 h. Os mesmos autores trataram o ligante fosfato de alumínio (razão Al/P = 1,4:3) e verificaram que a temperaturas acima de 300 °C o ligante é constituído de uma mistura com diversas fases.

## 4 METODOLOGIA

As etapas do procedimento experimental são apresentadas resumidas na Figura 14.

**Figura 14-** Fluxograma resumindo as principais atividades desenvolvidas no experimento.



(Fonte: Do autor).

## 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

### 4.1.1 Seleção das matérias-primas

O resíduo de anodização de alumínio (RAA), na forma como ele é descartado, foi coletado em uma empresa que produz perfis de alumínio anodizado, situada na cidade de Urussanga, SC.

Para fins de comparação foi utilizada uma alumina comercial (ALUMINA A2, ALCOA). A ALUMINA A2 é um óxido de alumínio produzido pela calcinação relativamente intensa do hidróxido de alumínio. Possui baixa área superficial, elevada estabilidade química e térmica e apresenta elevado teor da fase  $\alpha$ -alumina (ALCOA, 2013). A ALUMINA A2 foi selecionada para ser utilizada como alumina de referência para compor a carga das tintas inorgânicas.

ALUMINA C-30 (hidróxido de alumínio) para produção do ligante (mono alumínio fosfato) de referência foi adquirido da empresa ALCOA. A ALUMINA C-30 foi escolhida por ser um hidróxido de alumínio gibbsítico de elevada pureza indicado para reações com ácidos. Apresenta baixo teor de insolúveis no ensaio de insolúveis em ácido (ALCOA, 2013).

O substrato para aplicação das tintas foram placas cerâmicas porosas não esmaltadas (tipo BIII, segundo ISO 13418, absorção de água >10%, empresa ELIANE). A escolha deste substrato se deve aos seguintes fatores: boa ancoragem e compatibilidade com a tinta. Substrato metálico também poderia ser utilizado devido o interesse tecnológico da tinta para este tipo de substrato. Como o ácido presente na tinta reage com metal liberando hidrogênio, para substrato metálico seria necessário utilizar aditivos para evitar o ataque do ácido ao metal. Porém, como este trabalho se propõe a comparar CBPCs obtidas a partir do RAA e obtidas de matérias primas comerciais, optou-se pelo substrato mais inerte.

ÁCIDO FOSFÓRICO 85%, pureza grau alimentício (RUDNIK, ANEXO A), foi utilizado para a produção do mono alumínio fosfato.

O mono alumínio fosfato de referência foi preparado pela reação do ÁCIDO FOSFÓRICO 85% com hidróxido de alumínio (ALUMINA C-30), conforme será descrito no procedimento experimental na etapa 4.2.3.

## 4.1.2 Caracterização das matérias primas

### 4.1.2.1 Caracterização do RAA

A umidade do RAA (lama) utilizado neste trabalho foi determinada por secagem em estufa elétrica a 110 °C até massa constante. O RAA foi disperso em água destilada na proporção mássica 1:1 e o pH foi determinado utilizando um pHmetro de bancada marca Bell Engineering, modelo W3B. A composição química do RAA, seco a 110 °C e moído em moinho de bolas por 10 min, foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) utilizando um equipamento da marca Philips, modelo PW 2400.

### 4.1.2.2 Caracterização da ALUMINA A2

A composição química da ALUMINA A2 determinada por FRX e a área de superfície específica determinada pelo método B.E.T. são informados pelo fornecedor (ALCOA, 2013). A determinação das fases presentes foi realizada por difração de raios X utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando a 30 kV e 30 mA. A varredura foi realizada entre 10° (2 $\theta$ ) e 80° (2 $\theta$ ) com velocidade de 2°/min. A distribuição do tamanho de partículas (DTP) realizada por difração a laser, utilizando um equipamento da marca MALVERN, modelo Mastersizer 2000, foi informado pelo fornecedor (ALCOA, 2013).

### 4.1.2.3 Caracterização da ALUMINA C-30

A composição química da ALUMINA C-30 determinada por FRX foi informada pelo fornecedor (ALCOA, 2013). A área de superfície específica foi determinada pelo método B.E.T., nitrogênio como gás de adsorção, utilizando um equipamento marca Micrometrics, modelo ASAP 2020. A DTP foi realizada a úmido, por difração a laser, utilizando um equipamento marca MALVERN, modelo Mastersizer 2000. As análises térmicas, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TG) foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C /min até a temperatura de 1000°C em atmosfera de nitrogênio, utilizando um equipamento marca TA Instruments, modelo SDT Q600. A difração de raios X foi realizada entre 10° (2 $\theta$ ) e 80° (2 $\theta$ ) com velocidade de varredura de 2°/min.



#### 4.1.2.4. Preparação e caracterização do substrato cerâmico

A superfície das placas cerâmicas foram polidas para reduzir a rugosidade e diminuir a interferência no ensaio de desgaste pino-sobre-disco. As placas cerâmicas foram cortadas em tamanho 6,5 x 6,5 cm e polidas. A absorção das placas cerâmicas foi realizada segundo a norma ABNT NBR 15463:2007. A rugosidade da superfície polida foi medida utilizando um Rugosímetro modelo SJ-301, marca Mitutoyo. O ensaio de desgaste pino-sobre-disco foi realizado conforme procedimento que será descrito mais adiante na etapa de caracterização das tintas.

### 4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES

#### 4.2.1 Lavagem do RAA e caracterização

O RAA foi lavado para retirar os sais contaminantes e obter hidróxido de alumínio com maior grau de pureza. O RAA na forma como foi coletado (umidade de 67%), foi disperso em água destilada com agitação mecânica na proporção mássica 1:5 (RAA:água). Em seguida foi filtrado a vácuo em funil de buchner e papel filtro de média velocidade. Foram realizadas três lavagens sucessivas, medindo-se a condutividade elétrica da água filtrada até condutividade ( $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) próxima da água destilada indicando que a quantidade de sais solúveis foi reduzida ao limite do processo de lavagem. Foi utilizado um condutivímetro marca Thermo Scientific, modelo Orion 3.

Após lavagem, o resíduo obtido foi seco em estufa elétrica a  $110^\circ\text{C}$  até massa constante e determinado o rendimento percentual. Em seguida para desagregar, foi moído a seco em moinho de bolas por 10 min. O RAA lavado e seco foi disperso em água deionizada na proporção mássica 1:1 e medido o pH com um pHmetro de bancada. A área de superfície específica foi determinada pelo método B.E.T., utilizando nitrogênio como gás de adsorção. A composição química foi determinada por FRX. A DTP foi realizada a úmido, por difração a laser. Análises DSC e TG foram realizadas com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio. A difração de raios X foi realizada entre  $10^\circ (2\theta)$  e  $80^\circ (2\theta)$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### 4.2.2 Tratamento térmico do RAA lavado, obtenção e caracterização dos $\text{Al}_2\text{O}_3$

Após lavagem o RAA foi tratado termicamente para obter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alfa-alumina) para ser utilizado como carga das tintas inorgânicas e realizar a comparação de desempenho em relação à ALUMINA A2. O RAA lavado foi tratado a temperaturas superior a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  para obtenção da fase alfa-alumina. Para isto, o RAA de alumínio foi calcinado em forno elétrico com uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e patamar de queima de 3 horas nas temperaturas:  $1250$ ,  $1300$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Após calcinação os óxidos obtidos foram desagregados por moagem em moinho de bolas por 10 min e encaminhados para caracterização.

A área de superfície específica foi determinada pelo método B.E.T., utilizando nitrogênio como gás de adsorção. A difração de raios X foi realizada entre  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . A DTP foi realizada a úmido, por difração a laser.

#### 4.2.3 Produção e caracterização do MAF-C e MAF-R

O MAF foi obtido através da reação entre o hidróxido de alumínio e o ácido fosfórico conforme reação demonstrada anteriormente pela Equação 05. A reação entre o ácido fosfórico e o hidróxido de alumínio foi realizada em balão de vidro com condensador de refluxo acoplado (Figura 15).

**Figura 15** – Equipamentos utilizados para a produção do MAF.

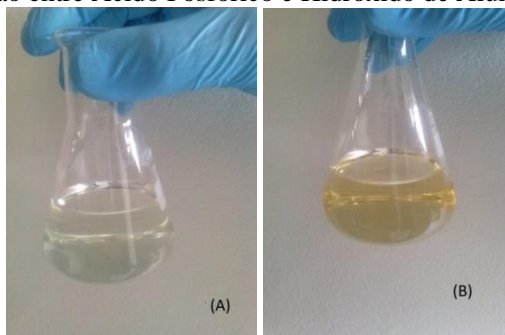


(Fonte: Do autor).

Os reagentes foram carregados no balão e mantidos sobre agitação durante 30 min na temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . As quantidades foram calculadas conforme pureza dos reagentes e estequiometria da reação (Equação 5) para se obter uma solução de concentração próximo a 50% em  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .

Para produção do MAF utilizando hidróxido de alumínio comercial (MAF-C) foi utilizado 345,9 g de Ácido Fosfórico 85%, 77,7 g de ALUMINA C-30 e 212,1 g de Água destilada. Para produção do MAF a partir do resíduo (MAF-R), foi utilizado 77,2 g de RAA lavado e seco a 110 °C, 345,9 g de Ácido Fosfórico 85%, 212,1 g de água destilada. Após a reação os MAF obtidos foram filtrados a vácuo em funil de buchner e papel filtro de média velocidade. Amostras dos MAF-C e MAF-R filtrados podem ser vistos na Figura 16.

**Figura 16** – Solução aquosa dos MAF-R (A) e MAF-C (B), obtidos por reação entre Ácido Fosfórico e Hidróxido de Alumínio.



(Fonte: Do Autor).

Para avaliar a eficiência da reação e verificar a obtenção dos MAF foi medida a quantidade de alumínio solubilizado ( $Al^{3+}$ ) e fosfato ( $PO_4^{4-}$ ). Foi realizada a quantificação para o MAF-C e MAF-R. A quantidade de  $PO_4^{4-}$  foi determinada por espectroscopia UV-Vis utilizando um equipamento marca HACH, modelo DR2800 (SMEWW 45000-P, 2012). A quantidade  $Al^{3+}$  foi determinada por espectroscopia de absorção atômica utilizando um equipamento marca VARIAM, modelo AA 240FS (SMEWW 3110, 2012).

As densidades dos MAF foram medidas por picnometria, utilizando picnômetro de vidro de 5 mL e balança eletrônica marca Bell Engineering, modelo Mark 210A com precisão de 0,001 g.

#### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA COMPOSIÇÃO DAS TINTAS

Para avaliar o ligante obtido a partir do RAA, foram produzidas tintas com MAF-C e MAF-R e realizado a comparação do desempenho

entre os dois conjuntos de tintas. Para avaliar o desempenho dos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos pelo tratamento térmico do RAA foram produzidas tintas com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referência (ALUMINA A2) e tintas com os  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos a partir do RAA e comparado o desempenho entre as tintas obtidas. Foram selecionados os RAA tratados a 1300 e 1500 °C em função da maior formação de fase alfa-alumina e menor área de superfície (ver caracterizações), características mais próximas do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referência, ALUMINA A2. As combinações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MAF das tintas que foram produzidas são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Combinação e codificação das tintas produzidas pela mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MAF selecionados.

	MAF-C	MAF-R
ALUMINA A2	A2C	A2R
RAA 1300 °C	A13C	A13R
RAA 1500 °C	A15C	A15R

(Fonte: Do autor)

As primeiras letras ou números indicam o tipo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado, A2 = ALUMINA A2, A13 = RAA calcinado a 1300 °C, A15 = RAA calcinado a 1500 °C. A letra C significa MAF-C e a letra R, MAF-R.

#### 4.4 PRODUÇÃO, APLICAÇÃO E CURA DAS TINTAS

As composições descritas na Tabela 3 foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: 60 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90 g de MAF e 50 g de água destilada foram adicionados em moinho de bolas e moídos pelo tempo de 10 minutos. Para avaliar a moagem e desagregação das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi realizada a DTP das tintas produzidas. A DTP foi realizada a úmido, por difração a laser.

As tintas obtidas foram aplicadas sobre as placas cerâmicas a temperatura ambiente, por pulverização. A quantidade de tinta depositada foi pesada e controlada em 4,0 ( $\pm 0,2$ ) g (aproximadamente 1,0  $\text{Kg/m}^2$ ). Depois da aplicação das tintas as placas foram mantidas a temperatura ambiente até absorção ou secagem superficial da tinta. Em seguida as placas cerâmicas foram colocadas para secar em estufa elétrica a 80 °C por 60 min. Após secagem foram aquecidas de 80 °C até 350 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min, mantidas a 350 °C por 20 h e resfriadas a temperatura ambiente. A escolha do patamar de queima de 350 °C foi realizada com base na literatura. Diferentes autores que

estudaram produtos das reações entre ácido fosfórico e  $Al_2O_3$  ou fosfatos de alumínio e  $Al_2O_3$  indicam que as reações mais importantes para formação das fases de interesse ligante ocorrem entre 300 e 400 °C (GONZALEZ e HALLORAN, 1980; MOORLAG et al, 2004; REED, 1995). O tempo de reação também é um fator importante, um tempo maior possibilita a formação das fases ligantes. O tempo de 20 h é suficiente para a formação das fases ligantes.

#### 4.4.1 Caracterização das tintas após a cura

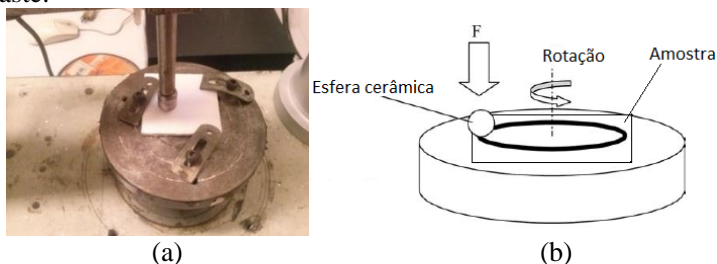
##### 4.4.1.1 Rugosidade e resistência ao desgaste pino-sobre-disco

Diferenças de rugosidade muito grande podem interferir nos resultados dos ensaios de pino-sobre-disco. As rugosidades das tintas curadas foram medidas utilizando um Rugosímetro marca Mitutoyo, modelo SJ-301.

Para avaliar a resistência ao desgaste foi realizado o ensaio de desgaste pino-sobre-disco segundo a norma ASTM G99-05 (Wear Testing with Pin-on-Disk Apparatus). A Figura 17 mostra a fotografia de uma placa cerâmica no equipamento que foi utilizado para a realização dos ensaios e o esquema representando o ensaio.

As placas cerâmicas com as tintas curadas foram mantidas em um recipiente fechado por no mínimo 48 horas com um bequer cheio de água no centro para saturar o ambiente em umidade. As placas cerâmicas só foram retiradas no momento do ensaio. Este procedimento foi adotado para homogeneizar os parâmetros e reduzir a interferência da variação de umidade sobre os resultados de ensaios de desgaste.

**Figura 17** – (a) fotografia de uma placa cerâmica com tinta no equipamento de ensaio de desgaste pino-sobre-disco. (b) esquema representando o ensaio. F = força exercida sobre a esfera que realiza o desgaste.



(Fonte: Do autor)

As placas cerâmicas com as tintas aplicadas por spray e curadas foram desgastadas contra uma esfera cerâmica de 6 mm, composta de óxido de alumínio (99,7%) e dureza Vickers 1750 HV. A força exercida pela esfera sobre a tinta foi mantida em 5 N. O raio da pista de desgaste foi de 15 mm. A rotação aplicada foi de  $150 \text{ min}^{-1}$ , correspondente a uma velocidade linear de  $0,23 \text{ m.s}^{-1}$ . O tempo total de ensaio foi de 13,33 min e o comprimento da pista de 188,43 m. As placas cerâmicas foram pesadas com uma balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g antes de iniciar o ensaio. Logo após o término do ensaio as placas cerâmicas foram limpas com um pincel e pesadas novamente para determinar a massa perdida.

#### 4.4.1.2 Microscopia óptica da superfície das tintas após a cura

Imagens da superfície das tintas foram obtidas por microscopia óptica com ampliação de 100 vezes com um equipamento marca Olympus, modelo BX41M.

#### 4.4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens foram obtidas por MEV utilizando um equipamento marca ZEISS, modelo EVO MA 10. As placas cerâmicas foram cortadas para obtenção da secção transversal e realizado polimento com auxílio de uma politriz com pasta abrasiva em alumina com  $1 \mu\text{m}$ . Foram obtidas imagens da secção transversal da camada de tinta polida para medir a espessura e realizar a análise da microestrutura. Imagens da espessura da camada completa foram obtidas com aumento de 750 vezes. Foram obtidas imagens de uma região próxima da placa cerâmica e outras de uma região próxima à superfície com ampliação de 5000 vezes.

#### 4.4.1.4 Mapeamento por EDS da distribuição do fósforo (P)

Imagens foram obtidas com uma sonda EDS marca Bruker, modelo Quantax acoplada a um microscópio eletrônico marca ZEISS, modelo EVO MA 10. As imagens foram obtidas da secção transversal da camada de tinta polida, desde próximo à placa cerâmica até a superfície da tinta. O mapeamento da distribuição do fósforo foi realizado para avaliar se havia regiões com diferentes concentrações de ligante.

#### 4.4.1.5 Difração de raios X das tintas curadas

Difração de raios X da superfície das tintas foi realizada para determinar as fases formadas após a cura das tintas. A varredura foi realizada entre  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 5.1.1 Caracterização do RAA

A lama apresentou umidade de 67% e pH = 10,7. Como foi visto na revisão bibliográfica, a umidade do RAA normalmente é alta, em torno de 80%, devido à natureza coloidal do resíduo. A composição química é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição Química (FRX) do RAA (lama) seco a 110 °C.

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros*	P.F.	Total
Teor (%)	65,06	4,83	0,16	0,59	0,13	<0,29	27,67	98,73

\*Outros: K<sub>2</sub>O, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO. (Fonte: Do autor).

A lama é rica em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e apresenta uma grande quantidade de Na<sub>2</sub>O proveniente das etapas de decapagem realizadas com hidróxido de sódio, primeiras etapas do processo de anodização de alumínio. Estes resultados são compatíveis com os reportados na literatura (CASAGRANDE et al, 2008; MORAIS et al, 2011; SARTOR, 2006, PEREIRA, 2006). A análise química apresentou um total de 98,73%, esta diferença para 100% se deve a presença enxofre (S) residual. Na forma de sulfatos (SO<sup>3-</sup>), pode se decompor a temperaturas acima dos 1000 °C. O enxofre não pode ser detectado pela técnica empregada na quantificação da composição química.

#### 5.1.2 Caracterização da ALUMINA A2

A composição química da ALUMINA A2 é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 –Composição Química (FRX) da ALUMINA A2

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P.F.	Total
Teor (%)	99,20	0,54	0,02	0,02	0,14	99,92

(Fonte: ALCOA, 2013)

A composição química apresentada pela ALUMINA A2 possui como maior contaminação óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O). Provavelmente sendo proveniente do processo Bayer que utiliza hidróxido de sódio para



dissolução da bauxita. A área de superfície de  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$  apresentada pela ALUMINA A2 é baixa, o que indica que foi tratado termicamente a temperaturas elevadas. Como pode ser visto na Figura 8, aluminas reduzem a área de superfície em função da temperatura de calcinação. A distribuição do tamanho de partículas (DTP) é apresentada na Tabela 6.

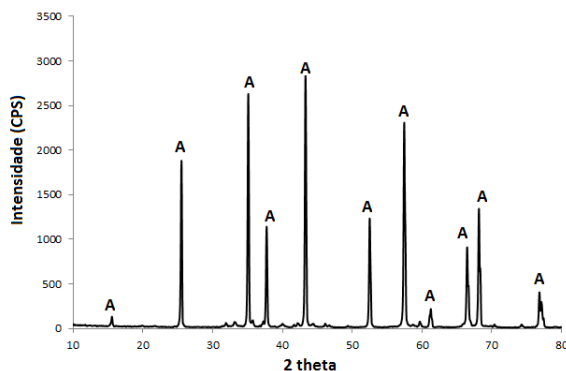
Tabela 6 -Distribuição de tamanho de partículas da ALUMINA A2 determinado por difração a laser.

Fração Volumétrica (%)	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
Tamanho de partícula (µm)	54	95	142

(Fonte: ALCOA 2013).

A ALUMINA A2, não moída, é constituída por aglomerados de partículas primárias (ALCOA, 2013), por este motivo apresenta uma DTP relativamente alta. Em função disto as tintas devem ser moídas para se obter partículas menores e um melhor empacotamento. O difratograma é apresentado na Figura 18. Pode ser visto que a ALUMINA A2 é constituída pela fase  $\alpha$ -alumina. Não foram identificadas outras fases.

Figura 18 - Difração de raios X da ALUMINA A2, onde: A =  $\alpha$ -alumina.



(Fonte: Do autor).

### 5.1.3 Caracterização da ALUMINA C-30

Como pode ser visto na Tabela 7 a ALUMINA C-30 é constituída basicamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . O  $\text{Na}_2\text{O}$  é provavelmente proveniente do processo de produção do hidróxido de alumínio (processo Bayer). A

perda ao fogo de 34,65% é devida perda das hidroxilas presentes no hidróxido de alumínio.

Tabela 7 - Composição Química (FRX) da ALUMINA C-30.

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P.F.
Teor (%)	65,0	0,33	0,013	0,015	34,65

(Fonte: ALCOA, 2013).

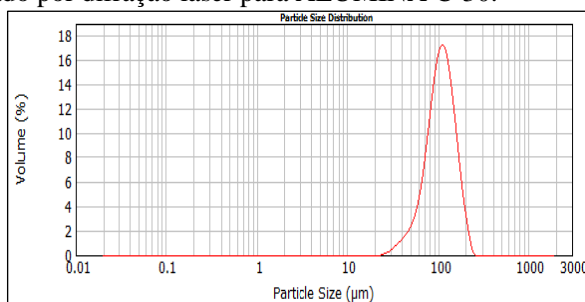
A área de superfície específica determinada por B.E.T. foi de 2,42 m<sup>2</sup>/g. A distribuição do tamanho de partículas (DTP) é apresentada na Tabela 8 e na Figura 19.

Tabela 8: Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser para ALUMINA C-30

Fração Volumétrica (%)	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
Tamanho de partícula (µm)	63,6	107,1	163,3

(Fonte: Do autor).

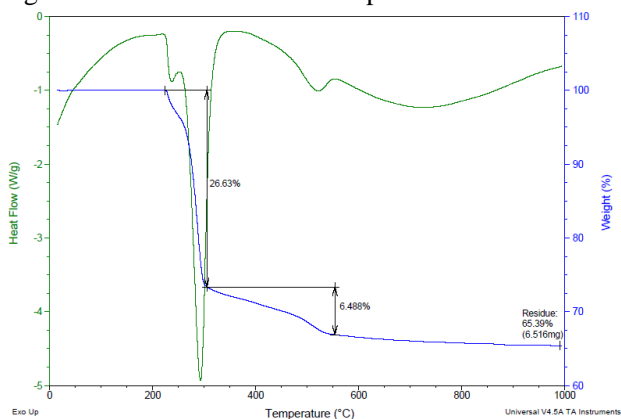
Figura 19 – Gráfico de distribuição de tamanho de partículas determinado por difração laser para ALUMINA C-30.



(Fonte: Do autor).

As análises DSC/TG são apresentadas na Figura 20. É observado um pico endotérmico próximo a 300 °C característico da perda da hidroxila, e outro pico endotérmico próximo a 580 °C característico da conversão da boemita (AlO(OH)) a óxido de alumínio (PEREIRA et al, 2012). Também é observada perda de massa próximo a estas mesmas temperaturas, característicos de um hidróxido de alumínio gbsítico como pode ser comparado com a Figura 6.

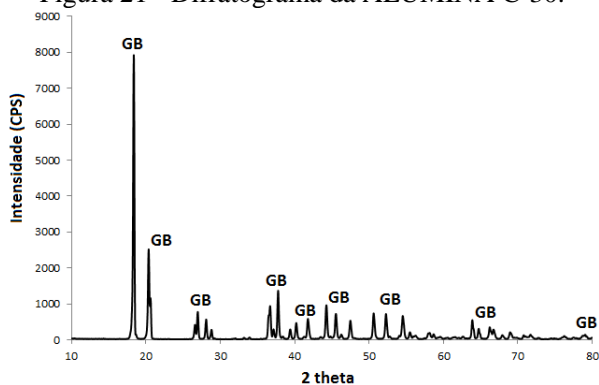
Figura 20 – Análises TG e DSC para ALUMINA C-30.



(Fonte: Do autor)

A difração de raios X é apresentada na Figura 21. Apenas a fase gibbsita foi identificada, confirmando ser um hidróxido de alumínio gibbsítico.

Figura 21 - Difratograma da ALUMINA C-30.



(Fonte: Do autor).

#### 5.1.4 Caracterização do substrato cerâmico

As placas cerâmicas apresentaram absorção de  $16,6 (\pm 0,5) \%$ . Os resultados de rugosidade e desgaste pino-sobre-disco são apresentados e discutidos juntamente com a caracterização das tintas.

### 5.1.5 Caracterização do RAA lavado

Após lavagem, o RAA apresentou um rendimento percentual de 31,3%, correspondente a 86,94% da parte sólida do RAA. O RAA antes de lavado possui 36% sólidos. O pH medido foi de 8,91. A área de superfície específica determinada pelo método BET, foi 105 ( $\pm 1$ )  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esta área de superfície elevada também foi determinada em estudos realizados por outros autores (PEREIRA, 2006). A composição química do RAA lavado é apresentada na Tabela 9. Pode ser visto que o processo de lavagem teve boa eficiência, o  $\text{Na}_2\text{O}$  foi reduzido de 4,83 para 0,29%. Este valor é semelhante ao teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  da Alumina C-30. A análise química teve um total de 99,9% indicando que o enxofre, presente como sulfato, também foi lavado.

Tabela 9 - Composição Química (FRX) do RAA lavado e seco a 110 °C.

Óxidos	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Outros*	P.F.	total
Teor (%)	69,87	0,29	0,17	0,53	0,14	<0,27	28,63	99,9

\*Outros:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ . (Fonte: Do autor).

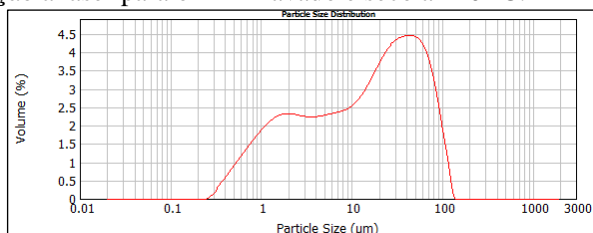
A DTP é apresentada na Tabela 10 e na Figura 22. O tamanho de partícula baixo é consistente com a área de superfície específica. O processo de desagregação que foi utilizado, moagem a seco em moinho de bolas, também contribuiu para distribuição de partículas apresentado.

Tabela 10 - Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser do RAA lavado e seco a 110 °C.

Fração Volumétrica (%)	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	1,16	15,28	67,74

(Fonte: Do autor).

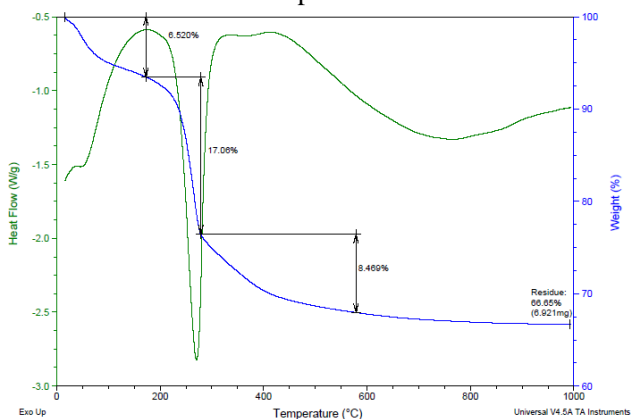
Figura 22 – Gráfico de distribuição de tamanho de partículas realizada por difração a laser para o RAA lavado e seco a 110 °C.



(Fonte: Do autor)

As análises DSC/TG são apresentadas na Figura 23. O pico endotérmico próximo a 300 °C confirma que o RAA é constituído por hidróxido de alumínio. Não apresentou o pico próximo a 580 °C característico da boemita, mas apresenta a perda de massa (8,46%) após os 300 °C característico desta fase. O resíduo reidrata com facilidade, e pode ser visto nas análises térmicas (Figura 23) uma perda de massa de 6,52% antes de 180 °C.

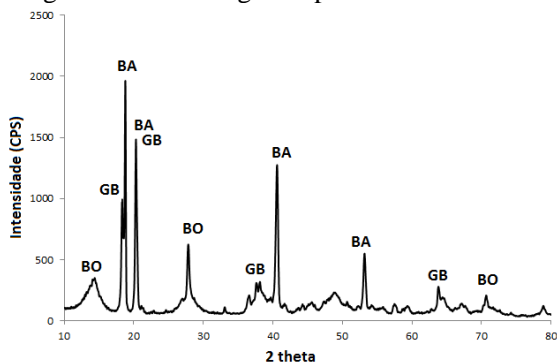
Figura 23 – Análises DSC/TG para RAA lavado e seco a 110 °C.



(Fonte: Do autor)

O difratograma para o RAA lavado e seco é apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Difratograma para o RAA lavado.



(Fonte: Do autor).

Foram identificados as fases boemita, gibsite e baeirita. A fase boemita apresenta um pico largo indicando ter tamanho de cristalito pequeno, característico de baixa cristalinidade.

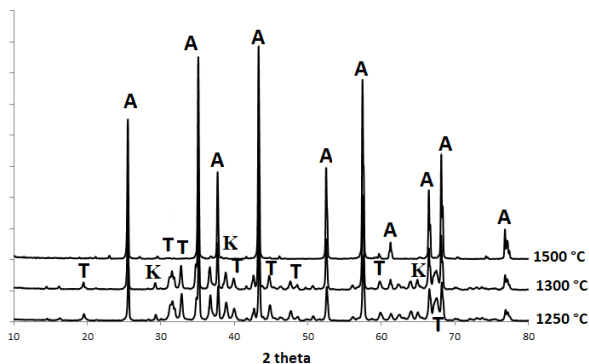
### 5.1.6 Caracterização dos $\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos

A área de superfície específica determinada por B.E.T. foram as seguintes:  $14,4 (\pm 0,1) \text{ m}^2/\text{g}$  para o RAA calcinado a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $8,25 (\pm 0,03) \text{ m}^2/\text{g}$  para o RAA calcinado a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1,54 (\pm 0,02) \text{ m}^2/\text{g}$  para o RAA calcinado a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Percebe-se uma diminuição da área de superfície específica com aumento da temperatura de calcinação. Resultado esperado, como pode ser visto na Figura 8.

O difratograma para as três temperaturas de tratamento térmico  $1250$ ,  $1300$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  é apresentado na Figura 25.

Para os RAA calcinados a  $1250$  e  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  foi detectado as fases theta e kappa, fases de transição da alumina, mais reativas que a fase alfa-alumina. Aluminas de transição são fases formadas pela desidratação do hidróxido de alumínio antes da formação da fase alfa alumina, como pode ser visto na Figura 7. A área de superfície maior também é característica de maior reatividade. A  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  foi detectado apenas a fase alfa-alumina, muito semelhante à ALUMINA A2.

Figura 25 - Difratograma do RAA calcinado nas temperaturas de  $1250$ ,  $1300$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . A = fase alfa-alumina, T = fase theta-alumina, K= Kappa-alumina.

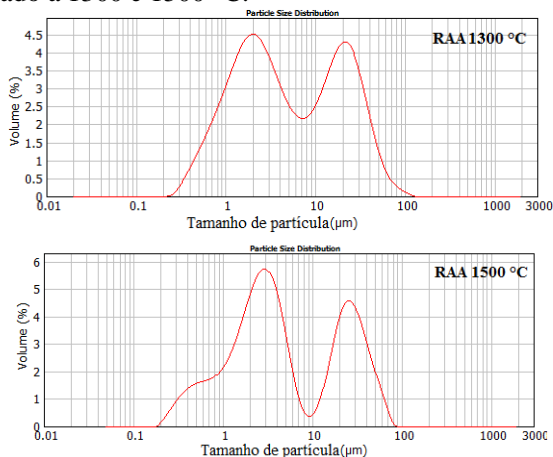


(Fonte: Do Autor).

A distribuição do tamanho de partículas foi realizada apenas para as aluminas calcinadas a  $1300$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  que foram escolhidas para

produção das tintas em função de apresentarem características mais próximas da alumina padrão, Figura 26 e na Tabela 11.

Figura 26 – Gráfico de distribuição de tamanho de partículas para o RAA calcinado a 1300 e 1500 °C.



(Fonte: Do autor)

Tabela 11 – Distribuição de tamanho de partículas para o RAA calcinado a 1300 e 1500 °C.

Fração Volumétrica	Tamanho de partícula (µm)	
	RAA 1300 °C	RAA 1500 °C
D <sub>10</sub>	0,899	0,745
D <sub>50</sub>	4,448	3,653
D <sub>90</sub>	31,223	35,220

(Fonte: Do autor).

Não houve diferença significativa entre as DTP das aluminas calcinadas a 1300 e 1500 °C. Quando comparado com a ALUMINA A2, o tamanho de partícula das aluminas obtidas são menores. Provavelmente em função do processo de desagregação (moagem) que foi utilizado para o RAA calcinado a 1300 e 1500 °C.

### 5.1.7 Caracterização do MAF-C e MAF-R

As densidades medidas foram  $1,47 (\pm 0,02) \text{ g.cm}^{-3}$  para o MAF-C e  $1,48 (\pm 0,03) \text{ g.cm}^{-3}$  para o MAF-R. As análises de fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultado de  $\text{Al}^{3+}$  solubilizado, fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) para os MAF-C e MAF-R.

MAF	$\text{Al}^{3+} (\text{g.L}^{-1})$	$\text{PO}_4^{-3} (\text{g.L}^{-1})$	Razão $\text{PO}_4^{-3}/\text{Al}^{3+}$
MAF-C	45,5 ( $\pm 1,3$ )	573,3 ( $\pm 28$ )	12,6 ( $\pm 0,7$ )
MAF-R	45,1 ( $\pm 1,4$ )	598,7 ( $\pm 29$ )	13,3 ( $\pm 0,8$ )

(Fonte: Do autor).

É verificado pelos resultados de densidade, quantidade de alumínio dissolvido e fosfato, que o MAF-R é semelhante ao MAF-C. O hidróxido de alumínio obtido a partir do RAA apresentou reatividade semelhante ao hidróxido de alumínio de referência. O MAF-R apresentou quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  solubilizado equivalente ao MAF-C.

### 5.1.8 Caracterização das tintas inorgânicas produzidas

A distribuição do tamanho de partículas (DTP) das tintas produzidas é apresentada na Tabela 13 e na Figura 27. Após moagem as tintas apresentaram DTP muito próximos. DTP muito diferentes poderiam influenciar no desempenho das tintas. HE et al (2004) verificaram tamanho de partículas é um fator importante no desgaste abrasivo de tintas cerâmicas.

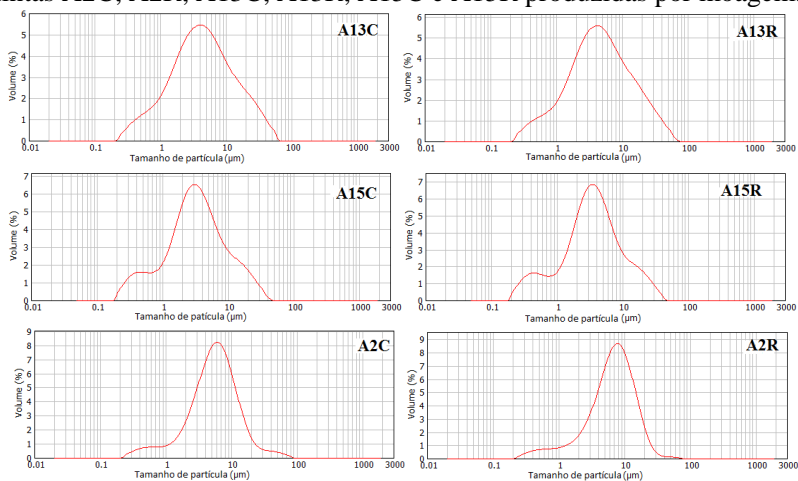
Tabela 13 – Distribuição de tamanho de partícula das tintas preparadas por moagem.

Fração Volumétrica	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )					
	A2C	A2R	A13C	A13R	A15C	A15R
D <sub>10</sub>	1,66	1,86	0,95	1,00	0,66	0,65
D <sub>50</sub>	5,63	6,89	4,32	4,52	3,23	3,50
D <sub>90</sub>	14,40	15,71	19,85	20,15	13,35	13,67

(Fonte: Do autor).



Figura 27 – Gráficos de distribuição de tamanho de partículas para as tintas A2C, A2R, A13C, A13R, A15C e A15R produzidas por moagem.



(Fonte: Do Autor)

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS INORGÂNICAS APÓS A CURA

### 5.2.1 Rugosidade e resistência ao desgaste pino-sobre-disco das tintas após a cura e do substrato

Diferenças de rugosidade muito grande podem interferir nos resultados dos ensaios de desgaste pino-sobre-disco. As rugosidades das tintas curadas são apresentadas na Tabela 13. As tintas não apresentaram diferenças de rugosidades que possam ser consideradas significativas. Desta forma não se espera que este parâmetro afete na resistência ao desgaste.

Tabela 13 – Rugosidade média (Ra) das tintas inorgânicas após a cura.

	Tintas						PST <sup>(1)</sup>
	A2C	A2R	A13C	A13R	A15C	A15R	
Rugosidade média Ra (µm)	2,4	2,3	2,5	1,8	2,3	1,8	2,6
SD <sup>(2)</sup>	0,4	0,3	0,5	0,2	0,4	0,2	0,5

(1) Placa cerâmica polida sem tinta aplicada. (2) SD = Desvio Padrão. (Fonte: Do autor).

Os resultados de desgaste pino-sobre-disco são apresentados na Tabela 14. O conjunto de tintas A2C, A2R, A15C e A15R, apresentou resistência ao desgaste semelhante. O desgaste apresentado pelas tintas A13C e A13R foi muito maior e o ensaio foi interrompido com 500 giros, sendo o desempenho destas duas tintas inferior. Foi aplicado o teste estatístico de análise de variância (ANOVA) de fator duplo com repetição ao grupo de tintas que apresentou desempenho superior e semelhante A2C, A2R, A15C, A15R, Tabela 15.

Tabela14 - Resultado de desgaste para as diferentes tintas avaliadas pelo ensaio de pino-sobre-disco. O resultado está expresso em gramas por metro de pista ( $X10^{-4} \text{ g.m}^{-1}$ ).

	PST <sup>(1)</sup>	A2C	A2R	A15C	A15R	A13C <sup>(2)</sup>	A13R <sup>(2)</sup>
	1,25	0,72	0,57	0,48	0,71	23,55	51,17
	1,52	0,49	0,77	0,82	0,49	29,56	7,64
	1,52	0,82	0,83	0,86	0,49	12,52	19,78
	1,76	0,68	0,49	0,75	0,68	20,67	15,13
média	1,51	0,68	0,67	0,73	0,59	21,57	23,43
SD <sup>(3)</sup>	0,21	0,14	0,16	0,17	0,12	7,08	19,16

Observações: (1) Placa cerâmica sem tinta, (2) O ensaio para as tintas A13R e A13T foi realizado até 500 giros. (3) SD = desvio padrão.

Tabela 15- Análise de variância calculada utilizando o Software Excel, para o grupo de tintas que apresentaram resultado semelhante, A2C, A2R, 15C e 15R. Nível de confiança de 95%.

<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>
MAF	7,3E-06	1	7,3E-06	0,94	0,35	4,75
Alumina	2,5E-07	1	2,5E-07	0,03	0,86	4,75
Interações	5,5E-06	1	5,5E-06	0,71	0,41	4,75
Dentro	9,3E-05	12	7,7E-06			
Total	1,1E-04	15				

(Fonte: Do autor).

O resultado deste grupo de tintas verificado com nível de confiança de 95% indicou que não há diferença significativa entre as tintas produzidas com MAF-C e MAF-R. Como pode ser visto na tabela

15, F calculado, 0,94 é menor que F crítico, 4,75. Também não há diferença significativa entre as tintas produzidas com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referência e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido pela calcinação do RAA a 1500 °C, pois F calculado para fator Alumina, 0,03 é menor que F crítico. E o efeito da interação entre os fatores MAF e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não é significativo para nenhuma situação, sendo F calculado, 0,71 menor que F crítico.

Também pode ser visto que o desgaste das tintas A2C, A2R, A15C e A15R é aproximadamente duas vezes menor que o desgaste apresentado pela placa sem a tinta aplicada.

As tintas A13C e A13R foram produzidas com o RAA calcinado a 1300 °C, qual apresentou área de superfície maior e fases de transição da alumina, sendo uma alumina mais reativa. As tintas A2C, A2R, A15C e A15R foram produzidas com aluminas que foram identificadas apenas com a fase alfa-alumina e com área de superfície menor. GONZALEZ e HALLORAN, 1983; TOY e WHITTEMORE, 1989, testaram diferentes aluminas para produção de refratários utilizando o ácido fosfórico como ligante e concluíram que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de maior área de superfície produz refratários com propriedades mecânicas inferiores, resultado condizente com o os ensaios de desgaste para as tintas produzidas neste trabalho.

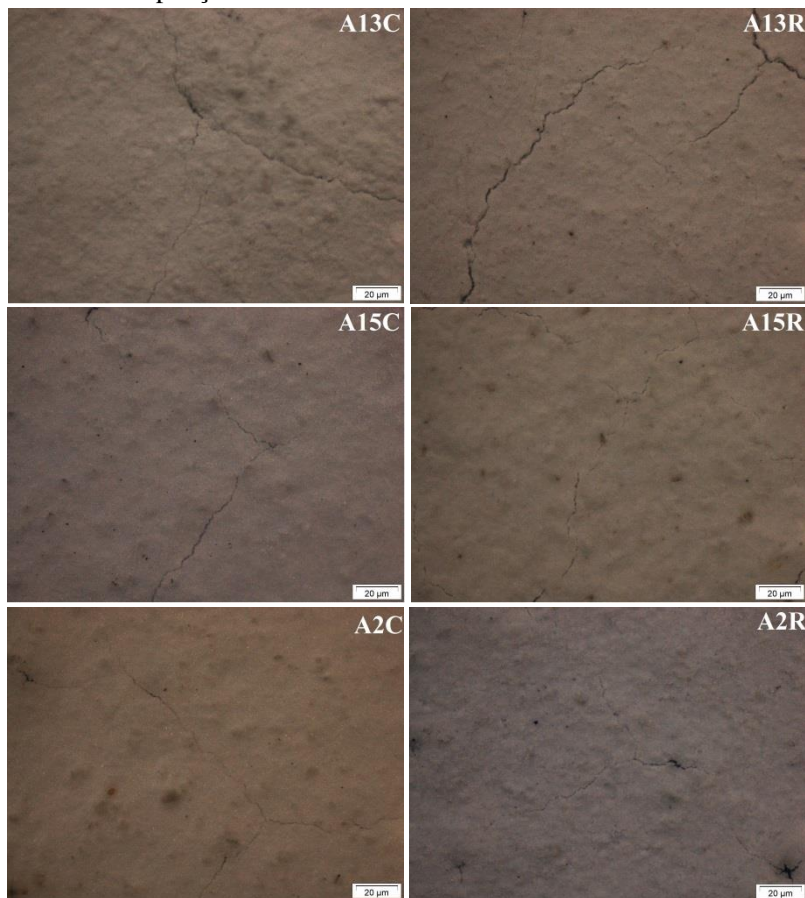
Para produzir tintas ligadas quimicamente por fosfato de alumínio deve ser evitado aluminas muito reativas. Este resultado também é condizente com o modelo apresentado para a cinética de formação das CBPCs para o MgO, que deve ser calcinado para reduzir a reatividade e assim poder obter uma cerâmica melhor consolidada (WAGH e JEONG, 2003a; WAGH et al, 2003; WAGH, 2004).

### **5.2.2 Microscopia óptica da superfície das tintas após a cura**

As microscopias ópticas das superfícies das tintas revelaram micro fissuras na superfície de todas as tintas produzidas, Figura 28. As fissuras foram mais intensas nas tintas A13C e A13R, sendo de menor intensidade nas demais tintas. A presença destas fissuras pode ocasionar redução da resistência ao desgaste e aumentar da permeabilidade da tinta. As fissuras podem ter se desenvolvido devido à diferença de retração entre o substrato e a tinta durante a cura. Com as imagens obtidas por microscopia óptica não foi possível medir a porosidade. Não foram observados poros com esta técnica. Deve se buscar outra técnica

para realizar análise da porosidade. Porosimetria ao mercúrio é uma técnica que poderá ser avaliada.

Figura 28 - Imagens obtidas por microscopia ótica das superfícies das tintas com ampliação 100 vezes.

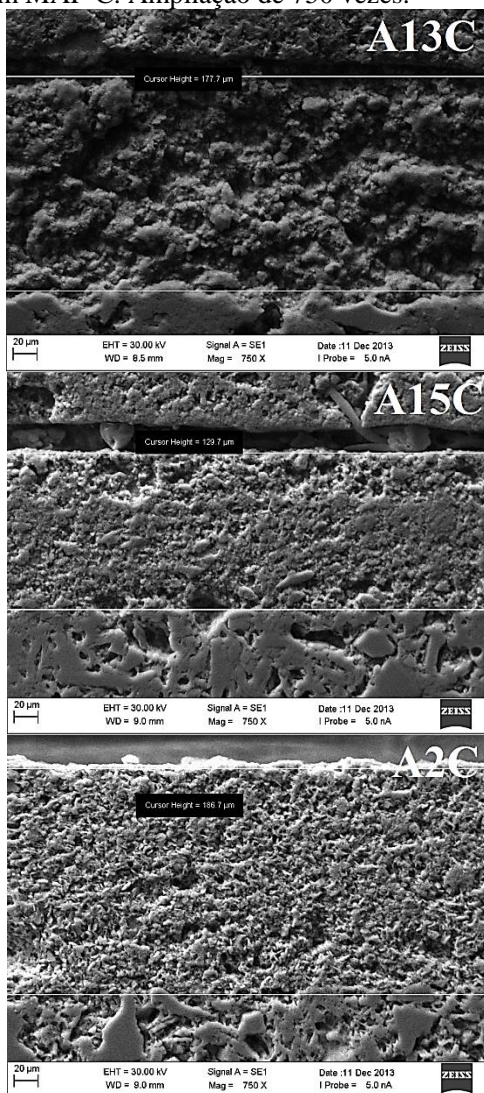


(Fonte: Do autor).

### 5.2.3 Caracterização Microestrutural (MEV)

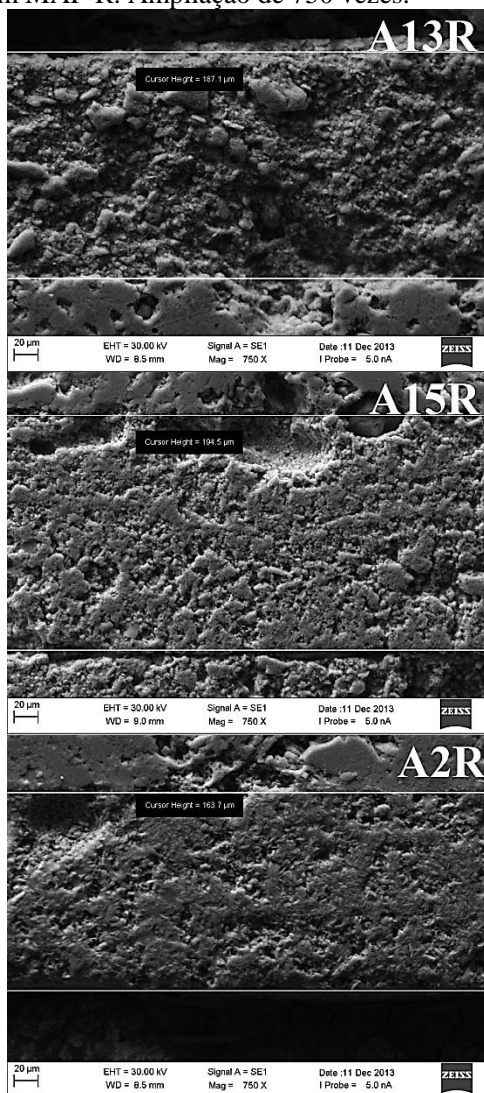
As Figuras 29 e 30 apresentam as imagens obtidas por MEV com ampliação de 750 vezes, utilizadas para medir a espessura das camadas das tintas após a cura.

Figura 29 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal polida das tintas curadas, utilizadas para medir a espessura da camada das tintas produzidas com MAF-C. Ampliação de 750 vezes.



(Fonte: Do autor).

Figura 30 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal polida das tintas curadas, utilizadas para medir a espessura da camada das tintas produzidas com MAF-R. Ampliação de 750 vezes.



(Fonte: Do autor).

A tabela 16 apresenta as medidas de espessura das camadas das tintas.

Tabela 16 – Medida das camadas de tintas obtidas por MEV das secções transversais polidas das tintas.

	Tintas					
	A2C	A2C	A13C	A13R	A15C	A15R
espessura ( $\mu\text{m}$ )	186	163	177	187	129	194

(Fonte: Do autor)

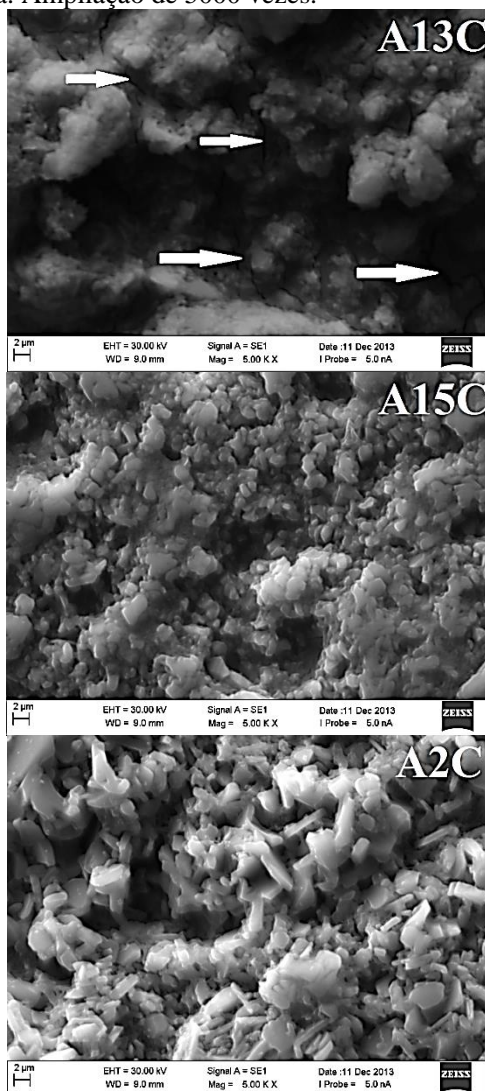
As variações de espessura das camadas teve uma amplitude de 65  $\mu\text{m}$ , com o menor valor medido de 129  $\mu\text{m}$  para tinta A15C, e o maior valor para a tinta A15R, 194  $\mu\text{m}$ . Não foi observada nenhuma relação dos resultados de desgaste com a espessura das camadas de tinta. As diferenças nos valores de espessura das camadas provavelmente se devem ao método de aplicação por spray.

As tintas produzidas são compostas por partículas de alumina que foram utilizadas com a finalidade de carga. Estas partículas foram imersas na solução de ligante MAF. Com o processo de cura o MAF reagiu com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície das partículas das aluminas formando a fase ligante entre elas. Observando as imagens das tintas A13C e A13R nas Figuras 29 e 30, pode ser visto que as partículas de alumina foram arrancadas devido ao processo de polimento, apresentando uma superfície mais irregular e profunda, quando comparado com as outras tintas.

Imagens obtidas por MEV com ampliação de 5000 vezes da secção transversal polida das tintas curadas, produzidas com MAF-C, são apresentadas nas Figuras 31 e 32. As Figuras 33 e 34 apresentam as imagens obtidas por MEV com ampliação de 5000 vezes para as tintas produzidas com MAF-R. Observando as imagens ampliadas pode ser visto que as partículas de alumina estão cobertas pela fase ligante. Também pode ser visto a fase ligante preenchendo boa parte dos espaços entre as partículas de alumina. Observa-se também a diferença de morfologia entre as partículas de alumina. As partículas das tintas A13C e A13R tem uma morfologia mais irregular, as tintas A15C e A15R são mais arredondadas e as tintas A2C e A2R são partículas agulhadas ou em forma de placas.



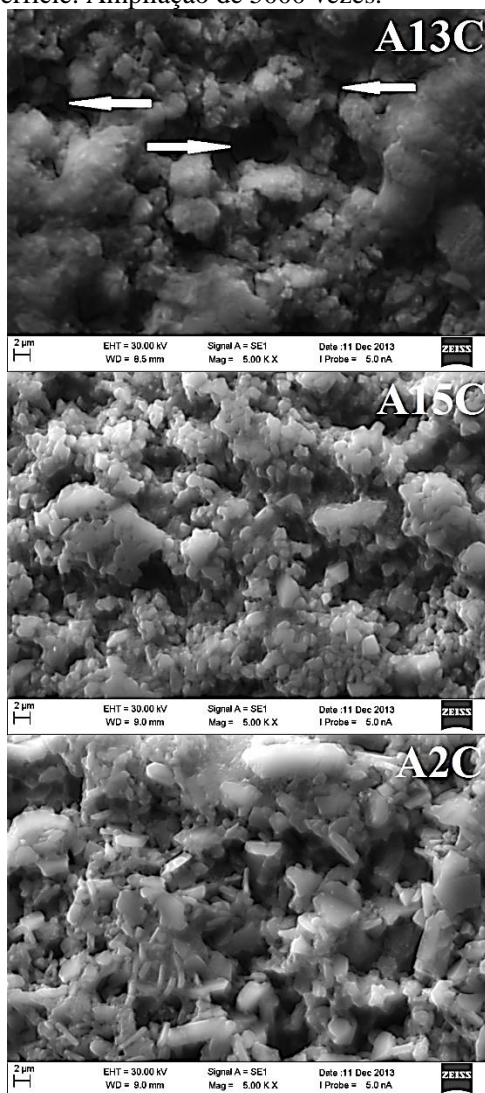
Figura 31 – Imagens obtidas por MEV da secção transversal polida das tintas curadas produzidas com MAF-C. Imagens obtidas próximo à placa cerâmica. Ampliação de 5000 vezes.



(Fonte: Do autor).

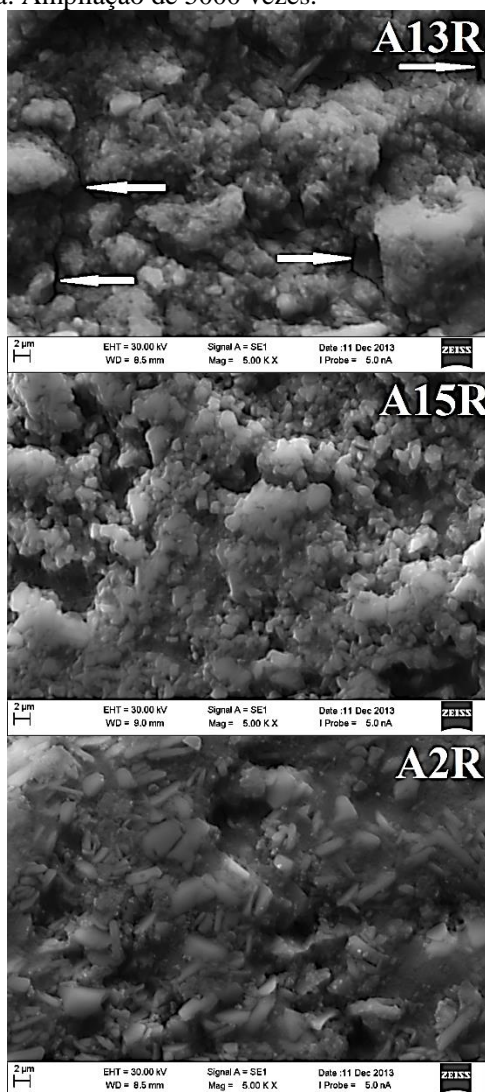


Figura 32 – Imagens obtidas por MEV da secção transversal polida das tintas curadas produzidas com MAF-C. Imagens obtidas próximo à superfície. Ampliação de 5000 vezes.



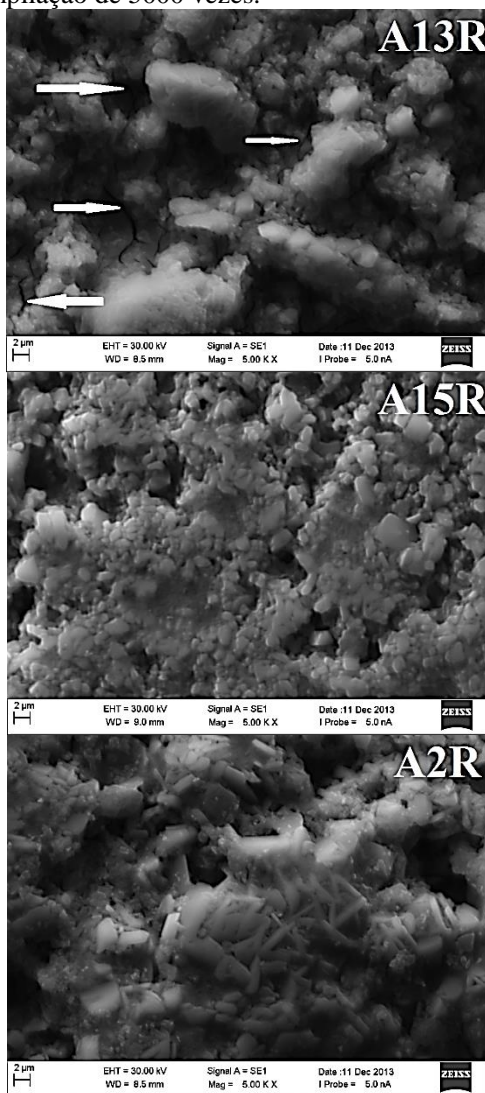
(Fonte: Do autor).

Figura 33 – Imagens obtidas por MEV da secção transversal polida das tintas curadas produzidas com MAF-R. Imagens obtidas próximo à placa cerâmica. Ampliação de 5000 vezes.



(Fonte: Do autor).

Figura 34 – Imagens obtidas por MEV da secção transversal polida das tintas curadas produzidas com MAF-R. Imagens obtidas próximo à superfície. Ampliação de 5000 vezes.



(Fonte: Do autor).

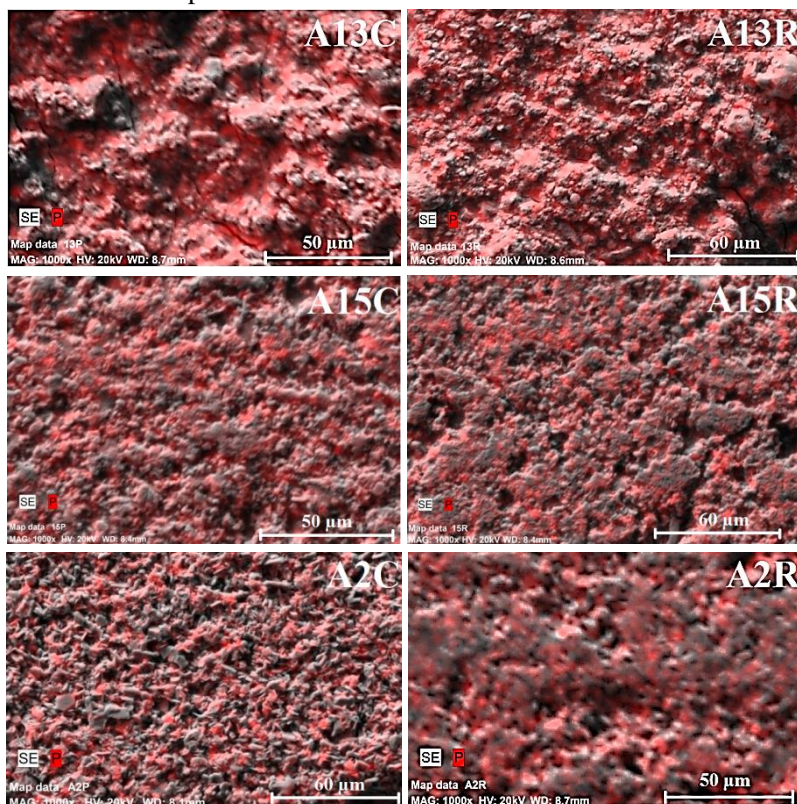
As imagens das tintas A13C e A13R revelaram micro trincas na estrutura da fase ligante, indicadas por setas nas Figuras. 31, 32, 33 e 34. Estas trincas contribuem para a fragilização das tintas, causa da menor resistência ao desgaste das tintas A13C e A13R. Não foi observada diferença significativa entre as imagens obtidas próximas a placa cerâmica e as imagens obtidas próximas à superfície.

Nas imagens obtidas por MEV, apresentadas nas Figuras 29 a 34 não foi observada diferença significativa entre as tintas produzidas com MAF-C e as tintas produzidas com MAF-R. As diferenças observadas podem ser relacionadas à carga utilizada na produção da tinta, alumina comercial, RAA calcinado a 1500 °C ou RAA calcinado 1300 °C.

### 5.2.4 Mapeamento por EDS da distribuição do fósforo (P)

O mapeamento da distribuição do fósforo para avaliar se havia regiões com diferentes concentrações de ligante revelou que o fósforo encontra-se distribuído por igual por toda a camada de tinta. As imagens obtidas pela sonda EDS são apresentadas na Figura 35. Quanto mais intensa a cor vermelha maior a concentração de fósforo. Não se observa regiões com intensidades de cor maiores ou menores. Percebe-se que as partículas de aluminas estão todas cobertas pela fase ligante que apresenta em sua composição o elemento fósforo.

Figura 35: Mapeamento por EDS da distribuição de fósforo. Imagens da secção transversal das camadas de tintas polidas, desde próxima a placa cerâmica até a superfície.

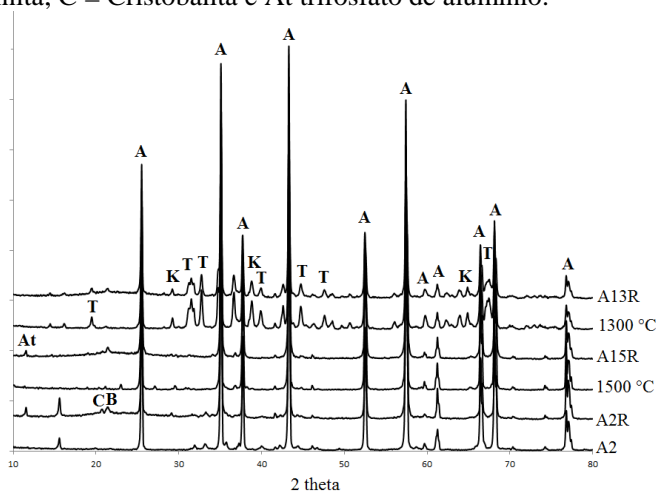


(Fonte: Do autor).

### 5.2.5 Difração de raios X das tintas curadas

O difratograma da superfície das tintas curadas é apresentado na Figura 36. Os picos relacionados as fases dos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são muito intensos e praticamente o que se observa são os mesmos picos das fases dos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizados na produção de cada tinta. Além das fases das aluminas foram identificados picos de pequena intensidade, correspondentes às fases cristobalita (C), berlinita (B) e trifosfato de alumínio (At). A fase At aparece apenas nas duas tintas que apresentaram melhor desempenho no ensaio de desgaste (A15R e A2R). A fase C aparece na tinta A2R. A fase B aparece nas três tintas, porém com um pouco mais de intensidade nas tintas tiveram melhor desempenho. Estas três fases (C, B e At) são relatadas na literatura como fases ligantes. Os resultados indicam maior formação de fases ligantes nas tintas que tiveram melhor desempenho. Porém, é muito difícil identificar todas as fases resultantes da reação entre o MAF e os  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois os picos das fases da alumina são muito intensos, como observado por VIPPOLA et al (2003).

Figura 36 – Difratograma das superfícies das tintas A13R, A15R e A2R após a cura e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizados na produção das tintas. A =  $\alpha$ -Alumina; B = Berlinita; C = Cristobalita e At trifosfato de alumínio.



(Fonte: Do autor)



## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se obter tinta inorgânica a base de fosfato de alumínio utilizando o resíduo de anodização de alumínio como matéria prima. O resíduo de anodização de alumínio é uma fonte rica em hidróxido de alumínio e foi valorizado como carga ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e como ligante (mono alumínio fosfato).

O resíduo de anodização de alumínio apresenta como contaminantes que podem prejudicar o desempenho das tintas sódio e sulfatos, podendo ser purificado por um processo de lavagem com água destilada e filtração.

Com procedimento de lavagem obteve-se hidróxido de alumínio com pureza próxima a 98,5%. O rendimento obtido, partindo do resíduo com 67% de umidade foi de 31,3%.

O hidróxido de alumínio obtido a partir do resíduo de anodização de alumínio apresentou boa reatividade, sendo possível produzir o ligante mono alumínio fosfato, com propriedades equivalentes ao obtido a partir do hidróxido de alumínio de referência.

Submetendo o resíduo lavado ao processo de calcinação na temperatura de 1500 °C foi possível obter tintas com propriedades equivalentes às produzidas com óxido de alumínio de referência. As tintas produzidas com o resíduo lavado e calcinado a 1300 °C apresentaram propriedades inferiores.

O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido pela calcinação a 1300 °C do resíduo lavado, possui área de superfície maior que as apresentadas pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido pela calcinação a 1500 °C e do que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referência. Aluminas de maior área de superfície são mais reativas. A alumina obtida pela calcinação a 1300 °C apresentou fases de alumina de transição, não detectadas na alumina de referência e no resíduo calcinado a 1500 °C.

A presença de fases de alumina de transição, maior área de superfície específica e maior reatividade, revelaram-se deletérias ao desempenho quanto ao desgaste das tintas produzidas. Os resultados do ensaio de desgaste pino-sobre-disco revelaram que tintas produzidas com esta alumina apresentam desgaste 33x maior do que a alumina de referência. Para obtenção de tintas mais resistentes deve se evitar aluminas muito reativas.

As avaliações microestruturais realizadas com auxílio do MEV revelaram microtrincas na estrutura das tintas produzidas com a alumina calcinada a 1300 °C, fato que contribui para a menor resistência ao desgaste.



As imagens obtidas por microscopia ótica revelaram fissuras nas superfícies das tintas, que devem estar relacionadas à diferença de retração entre o substrato e as tintas.

Foi aplicado o teste estatístico análise de variância (ANOVA) de fator duplo com repetição e verificado que: os resultados de desempenho no ensaio de desgaste pino-sobre-disco das tintas produzidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido do resíduo de anodização lavado e calcinado a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  são equivalentes aos das tintas produzidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referência, com nível de confiança de 95%.

O estudo revelou que pode ser obtido tinta inorgânica a base de fosfato de alumínio utilizando o resíduo do processo de anodização.

## 7 REFERÊNCIAS

ALCOA, Informativos técnicos ALUMINA A-2 e ALUMINA C-30. Disponível em: <<http://www.alcoa.com/brazil/pt/home.asp>>. Acesso em: 07 fev. 2013.

ÁLVAREZ-AYUSO E. Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodising industry (Review). *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164. p. 409-414, ago 2009

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15463/2007: Placas cerâmicas para revestimento – Porcelanato.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G99-05: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken, 2010. 5p.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Presidência da República. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)> Acesso em: 27 de dezembro 2012.

CALLISTER, W. D. J. Ciência e engenharia dos materiais. Quinta edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. *Cerâmica Industrial*, vol. 13 (1/2), p. 34 – 42, jan./abr. 2008.

CHAU, C. K.; QIAO, F.; L, ZONGJIN. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, vol. 25, p. 2911 – 2917, fev. 2011.

CHEN, D.; HE, L.; SHANG, S. Study on aluminum phosphate binder and related Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC ceramic coating. *Materials Science and Engineering*, vol. A348, p. 29-35, 2003.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K.; MARCOS, K. N. P.; SOUZA SANTOS, P.; Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. *Material Research*, vol. 10, nº 2, p. 183 – 189, jun 2007.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Resolução nº 313 de 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>> Acesso em: 27 de dezembro de 2012.

COTTON, F.; WILKINSON, G.; MURILLO C. A.; BOCHMANN, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. Sixth Edition. New York: JOHN WILEY & SONS, 1999. 546p.

DAVIDOVITS, J. *Geopolymer, Chemistry and Applications*. Second edition. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008. 584p.

FREIJ, S. J.; PARKINSON, G. M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. *Hidrometallurgy*, vol. 78, p. 246 – 255, abr. 2005.

GISKOW, R.; LIND, J.; SCHMIDT, E, The variety of phosphates for refractory and technical applications by the example of aluminium phosphates. *Ceramic forum international*, vol. 81 (5), p. E27-E32, 2004.

GUESSASMA, S.; BOUNAZEF, M.; NARDIN, P.; SAHRAOUI, T. Wear behavior of alumina–titania coatings: analysis of process and parameters. *Ceramics International*, vol. 32, p. 13-19, 2006.

GOMES, V. Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio. 2005. 116 p. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2005.

GONZALEZ, F. J.; HALLORAN, J. W. Fracture of phosphate-bonded high-alumina refractories. *Ceramic Bulletin*, vol. 62, nº 7, p. 798 – 803, 1983.

GONZALEZ, F. J.; HALLORAN, J. W. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide. *Ceramic Bulletin*, vol. 59, n° 7, p. 727 – 731, 1980.

HE, L.; CHEN, D.; SHANG, S. Fabrication and wear properties of  $Al_2O_3$ -SiC ceramic coatings using aluminum phosphate as binder. *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 4887 – 4892, 2004.

KOLESKE, J. V.; *Paint and coating testing manual*. Fifteenth Edition. Bridgeport: ASTM International, 2012. 1007p.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*, Quinta edição, São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527p.

MOORLAG, C; YANG, Q; TROCZYNSKI, T; BRETHERTON, J; FYFE, C. Aluminum phosphates derived from alumina and alumina-sol-gel systems. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87 (11), p. 2064 – 2071, 2004.

MORAIS, G. G.; RODRIGUES NETO, J. B.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. *Química Nova*, vol. 35, n° 1, p. 143 – 148, ago. 2012.

NACE, The Corrosion Society. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Disponível em: <<http://nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>>. Acesso em: 09 jan. 2013.

PAIXÃO, J. F.; ROMA, J. C.; MOURA, M. M. A. Diagnóstico dos Resíduos sólidos industriais. 2012. 82 p. IPEA (Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada). Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_industriais.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927_relatorio_residuos_solidos_industriais.pdf)> Acesso em: 18 de nov 2013.

PANDOLFELLI, V. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Alterações das características físicas, morfológicas e reológicas ocorridas pela calcinação do hidróxido de alumínio. *Cerâmica*, vol. 33 (206), p. 89 – 98, mar. 1987.

PEREIRA, J. A. M.; SCHAAB, M.; DELL'ORO, ENRICO.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L. F.; HENRIQUES, C. A. The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH. Hydrometallurgy, vol. 96, p. 6 – 13, jul. 2012.

RAUPP-PEREIRA, F. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas. 2006. 256 p. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de Aveiro. Aveiro. 2006.

RIBEIRO, D. V.; AGNELLI, A. M.; MORELLI, M. R. Estudo da durabilidade do cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica. Cerâmica industrial, vol.12 (4), p. 34 – 43, jul./ago. 2007.

RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge. Ceramics International, vol. 34, p. 593 – 597, jan 2008.

REED, J. S; Principles of Ceramics Processing. Second Edition. New York: Wiley- Interscience, 1995. 658p.

ROY, D. M. New strong cement materials: Chemically bonded ceramics. Science, vol. 35, p. 651 – 658, fev. 1987.

SARTOR, M. N. Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos. 2006. 59 p. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2006.

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. SMEWW 45000-P: Phosphorus. Washington: American Public Health Association, p. 4-148, 2012.

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. SMEWW 3110: Metals by atomic absorption spectrometry. Washington: American Public Health Association, p. 3-14, 2012.

SWEEGERS, C.; de CONINCK, H. C.; MEEKES, H.; van ENCKEVORT, W. J. P.; HIRALAL, I. D. K.; RIJKEBOER, A. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, p. 567 – 582, jul. 2001.

SONG, E. P.; AHN, J.; LEE, S.; KIM, N. J. Microstructure and wear resistance of nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8wt.% $\text{TiO}_2$  coatings plasma-sprayed with nano powders. *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, p. 1309 – 1315, 2006.

TOY, C.; WHITTEMORE, O. J. Phosphate Bonding with several calcined aluminas. *Ceramics International*, vol. 15, p. 167-171, 1989.

TROCZYNSKI, T.; YANG, Q. Chemically bonded composite sol-gel alumina coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, vol.88 (9), p. 2420 – 2423, set. 2005.

WAGH, A. S. Chemically bond phosphate ceramics, Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Argonne: Elsevier, 2004. 283p.

WAGH, A. S.; DROZD, V. Inorganic phosphate corrosion resistant coatings.US 2011/0143154 A1, 20 ago.2010, 16 jun. 2011.

WAGH, A. S.; GROVER, S.; JEONG, S. Y. Chemically bond phosphate ceramics: II, Warm-temperature process for alumina ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86 (11), p. 1845 – 1849, nov. 2003.

WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically bond phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86 (11), p. 1838 – 1844, nov. 2003a.


WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically bond phosphate ceramics: III, Reduction Mechanism and its application to iron phosphate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86 (11), p. 1850 – 1855, nov. 2003b.

WILSON, S.; HAWTHORNE, H. M. YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Scale effects in abrasive wear of composite sol-gel lumina coated light alloys. *Wear*, vol. 251, p. 1042-1050, 2001.

WHITTINGTON, B.; ILIEVSKI, D. Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries. *Chemical Engineering Journal*, vol. 98, p. 89 – 97, jul. 2003

VIPPOLA, M.; AHMANIEMI, S.; KERANEN, J.; VUORISTO P.; LEPISTO T.; MANTYLA, T.; OLSSON, E. Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure. *Materials Science and Engineering*, vol. A323, p. 1-8, 2002.

## ANEXO A – LAUDO TÉCNICO DO ÁCIDO FOSFÓRICO

		<b>RUDNIK COM. DE PRODS. QUIMICOS LTDA.</b>		
<b>LAUDO TÉCNICO</b>				
<b>Cliete:</b>	MANCHESTER QUIMICA DO BRASIL S/A.			
<b>Lote Rudnik:</b>	2013002167	<b>Nota Fiscal:</b>	0058999	<b>Data Emissão NF:</b> 14/10/2013
<b>Nosso Pedido:</b>	103920	<b>Pedido Cliente:</b>	131520	
<b>Código:</b>	A0171	<b>Produto:</b>	ACIDO FOSFORICO 85%-GRAU ALIMENT.(FOSBRASIL)	
<b>Ref. Cliente:</b>		<b>Cód.Específic. Cliente:</b>		<b>Dt. Especificação:</b>
<b>Fabricante:</b>	FOSBRASIL			
<b>No Lote Fabricação:</b>	29081302			
<b>Data Fabricação:</b>	29/08/2013	<b>Data Validade:</b>	29/08/2015	
<b>Observações:</b>				
Características	Metodo	Especificação	Resultado	Unidade
Arsenio (AS)		MIN: 0,0 MAX: 1,0	1,0	ppm
Gravidade Especifica 25C,g/cm		1,685 mínimo	1,687	
Cloretos (Cl)		MIN: 0,0 MAX: 20,0	20,0	ppm
Fluoretos (F)		MIN: 0,0 MAX: 10,0	10,0	ppm
Metais Pesados Como Pb		MIN: 0,0 MAX: 10,0	10,0	ppm
Ferro (Fe)		MIN: 0,0 MAX: 25,0	25,0	ppm
Cor		MIN: 0,0 MAX: 30,0	10,0	APHA
Sulfatos (SO4) P205		MIN: 0,0 MAX: 400,0	210,0	ppm
Pureza, H3PO4 (%)		61,6 mínimo 85,00 mínimo	61,8 85,2	
Aparência		Liquido claro e viscoso, isento de particulas sedimentadas e em suspensão.	OK	
Chumbo (Pb)		MIN: 0,0 MAX: 1,0	1,0	ppm
Cádmio (Cd)		MIN: 0,0 MAX: 3,0	0,5	ppm
Nitratos		MIN: 0,0 MAX: 5,0	5,0	ppm
Ácidos Voláteis (Ac. Acetico)		MIN: 0,0 MAX: 10,0	5,0	ppm
Observação.: Laudo técnico Transcrito do Original / Esse documento foi gerado automaticamente e é válido sem assinatura				
Razão Social: RUDNIK COM PRODS. QUÍMICOS LTDA		Resp. Técnico: Andréa Benedita Ferreira - N.Registro: 04142889		
TEL.: (11) 4617 - 8400 FAX: 4617 - 8420		CNP.J:53.688.479/0001-67 I.E.: 278.024.860.117		
FATURAMENTO E ENTREGA: Rua Gonzaga, 592 - Parque Rincão - Cotia - SP - CEP: 06705-485				
COBRANÇA: Rua Gonzaga, 592 - Parque Rincão - Cotia - SP - CEP: 06705-485				