

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA
CERÂMICA OBTIDA A PARTIR DE LODO DE ANODIZAÇÃO
DE ALUMÍNIO**

Graziela Guzi de Moraes

Orientador: Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. Ing.
Co-orientador: Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr. Eng.

Florianópolis, setembro de 2010.

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA
CERÂMICA OBTIDA A PARTIR DE LODO DE ANODIZAÇÃO
DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada
ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais,
do Centro de Ciências
Tecnológicas da
Universidade Federal de
Santa Catarina, para a
obtenção do grau de
Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Graziela Guzi de Moraes

Florianópolis, setembro de 2010.

Ficha Catalográfica

MORAES, Graziela Guzi de, 1979-

Produção e caracterização de espuma cerâmica obtida a partir de lodo de anodização de alumínio / Graziela Guzi de Moraes. – 2010.

47 p.: il.; 21 cm

Orientador: Antonio Pedro Novaes de Oliveira. Co-orientador: João Batista Rodrigues Neto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

1. Resíduo. 2. Alumina. 3. Espuma Cerâmica 4. Processo de Anodização de Alumínio. 5. Processamento Cerâmico. I. Novaes de Oliveira, Antonio Pedro, II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA
CERÂMICA OBTIDA A PARTIR DE LODO DE ANODIZAÇÃO
DE ALUMÍNIO**

Graziela Guzi de Moraes

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre,
Área de Concentração Cerâmica
e aprovada em sua forma final pelo Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Antonio Pedro
Novaes de Oliveira
Orientador (EMC/UFSC)

Prof. Dr. João Batista
Rodrigues Neto
Co-orientador (UFSC)

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador - PGMAT

Banca examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza
(EQA/UFSC)

Prof. Dr. Carlos Renato
Rambo
(EEL/UFSC)

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Membro externo (UNESC)

Florianópolis, setembro de 2010.

Àquele que sempre estive ao meu lado, desde os momentos mais difíceis me conduzindo... O Senhor Deus...

Aos meus queridos pais pela dedicação, amor e valores que guiam meus passos...

À minha grande irmã Lis, pelo incentivo e exemplo...

Aos meus irmãos pelo companheirismo e carinho...

Aos amigos intercessores gratidão eterna...

Ao meu noivo uma vitória a compartilhar...

“... porque a Deus nenhuma coisa é impossível.”

Lc 1, 37

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira, por seu incentivo, orientação e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Professor João Batista Rodrigues Neto, co-orientador, pelos conselhos, que contribuíram muito para a realização do trabalho.

Ao Professor Dachamir, pelo incentivo e apoio realizado durante este trabalho.

Aos Professores Adriano Michael Bernardin e Carlos Renato Rambo, pela participação na banca examinadora e contribuição nas discussões.

À empresa Alcoa Alumínio S.A – Tubarão/SC, pela disponibilidade em ceder vários lotes de resíduo para serem estudados.

À empresa Cetarch - Cerâmica Técnica Architectural, Ltda., Francisco Guimarães da Rosa, Hugo Feuser da Rosa e Eduardo Holphausen Campos, pela disponibilidade na realização de queimas de amostras em forno industrial, minha gratidão.

Ao Lamir Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, da Universidade Federal do Paraná - UFPR, Rodrigo Secchi e Prof. José Manuel, pela disponibilidade na realização de ensaios.

Ao Professor da Engenharia Civil, Wellington Repette, e seus alunos Cintya Sakamoto e Lucas Onghero pela gentileza em disponibilizar o laboratório.

À Professora Cristina Silligardi, Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE) – Modena/Itália, pela disponibilidade na realização de ensaios.

Aos amigos do Cermat, especialmente a Priscila Lemes, Karol Mundstoch, Marcela Moura, Verónica Arguello, Gabriel Nunes pela contribuição ao trabalho e pela grande amizade.

Ao Lucas Berti e Leandro Pelegrini por colaborar na utilização dos fornos no Labcet e Daniel Thomaz, Luiz Eloi, Henrique, Irene e Alysson na utilização de equipamentos no Labmat.

Ao aluno de IC, Rafael Farias Margotti, pela pronta colaboração em muitas etapas de realização deste trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina, e seus colaboradores, que direta ou indiretamente contribuíram para o aprendizado e desenvolvimento do acadêmico.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, coordenadores, professores e colaboradores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de mestrado e de IC.

RESUMO

As indústrias de produção e de transformação de materiais geram resíduos que nem sempre têm um fim ecologicamente adequado. Em muitos casos, entretanto, estes produtos secundários podem ser diretamente reutilizados como matérias-primas em outros processos industriais. Neste contexto, este trabalho apresenta a caracterização, do ponto de vista de suas propriedades físicas e químicas, de um lodo gerado em processo industrial de anodização de alumínio e enfatiza o potencial de sua aplicação como uma matéria-prima para a produção de espumas cerâmicas. As espumas cerâmicas foram produzidas a partir de esponja industrial de poliuretano, PU (método da réplica) com tamanho de poros ou células abertas de 10 ± 5 ppi (porosidade=97%), as quais foram impregnadas com suspensões contendo teores mássicos de 50% a 61% de alumina (calcinação e moída), 1% de ácido cítrico, 6% de bentonita e queimados a 1600°C por 2 h. Os resultados deste trabalho mostram que o lodo de anodização de alumínio apresenta elevados teores mássicos de alumina (87,5%) e constância composicional bem como um relativamente pequeno tamanho médio de partículas ($1,6 \mu\text{m}$), após calcinação e moagem. As espumas cerâmicas obtidas apresentaram porosidade de aproximadamente 70%, capacidade de filtração (vazão mássica de água) de $1,7 \text{ kg/s}$ e resistência mecânica à compressão de $2,36 \text{ MPa}$. Assim, pode-se concluir que o lodo de anodização de alumínio pode ser uma matéria-prima alternativa para a produção de espumas cerâmicas, sendo aplicadas como filtros com propriedades adequadas para a filtração e purificação de metais fundidos para a obtenção de componentes com melhores desempenhos.

Palavras-chave: Resíduos, alumina, espuma cerâmica, processo de anodização de alumínio, processamento cerâmico.

ABSTRACT

The manufacturing and materials transformation industries generate residues, which do not always have an adequate ecological destination. In many cases, however, these secondary products can be directly re-used as raw materials in other industrial processes. In this context, this work presents the characterization of the sludge generated in the aluminum anodizing process and emphasizes the application potential of this residue as a raw material for the production of ceramic foams or cellular ceramics. The cellular ceramics were produced from an industrial polyurethane foam (replication method) with pore or open cells sizes of 10 ± 5 ppi (porosity=97%) which were impregnated with suspensions containing 50-61 wt.% alumina, 1 wt.% citric acid, 6 wt.% bentonite and fired at 1600°C for 2 h. The aluminum anodizing sludge shows a high alumina content (87.5 wt %) and composition constancy, as well as a low particle size (1.6 μm) after calcination and milling. The obtained filters show porosity of approximately 70%, filtration capability (mass water flow) of 1.7 kg/s and mechanical strength under compression of 2.36 MPa. Thus, it is possible to conclude that the aluminum anodizing sludge studied may be an alternative raw material to produce ceramic foams, being applied as filters with appropriated properties for casting engineering metal components with better performance.

Keywords: Waste, alumina, ceramic foams, aluminum anodizing process, ceramic processing.

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

Figura 3.1: Fluxograma do método da réplica ou esponja polimérica[12].....	5
Figura 3.2: Fluxograma representativo das etapas do processo de tratamento de efluentes provenientes de instalações de anodização de alumínio[4].....	8
Figura 4.1: Fotografia da espuma de poliuretano utilizada neste trabalho.....	11
Figura 4.2: Ciclo de queima utilizado.....	14
Figura 4.3: Esquema referente ao aparato construído para medida de vazão das espumas sinterizadas: (1) Mangueira plástica suporte e (2) filtro produzido ou comercial.....	21
Figura 5.1: Difratoograma de raios X para o lodo no estado de fornecimento.....	23
Figura 5.2: Difratoograma de raios X para o lodo calcinado a 1200°C.....	24
Figura 5.3: Distribuição de tamanho de partículas lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25min.....	26
Figura 5.4: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo no estado de fornecimento. (1) ATD; (2) ATG.....	27
Figura 5.5: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo calcinado a 1200°C.....	31
Figura 5.6: (a) Análise térmica diferencial (ATD); (b) Análise termogravimétrica (ATG) para a espuma de poliuretano.....	29
Figura 5.7: Curva dilatométrica dos lodos: (1) o lodo calcinado (2) lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144h e (3) lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25min.....	30
Figura 5.8: Curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento em função da adição de ácido cítrico. (1) 0% Ligante (2) 0,5% ácido cítrico 3) 1% ácido cítrico 4) 1,5% ácido cítrico.....	31
Figura 5.9: Curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento em função da adição de bentonita. (1) 0% Ligante (2) 2% Bentonita (3) 4% Bentonita (4) 6% Bentonita (5) 10% Bentonita.....	32
Figura 5.10: Curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento em função da adição do percentual de sólidos.(1) 50% Sólidos (2) 54% sólidos (3)58% sólidos (4) 61% Sólidos.....	33
Figura 5.11: Fotografia digital de espuma sinterizada.....	34
Figura 5.12: Fotografia digital de espuma de poliuretano embutida.....	34
Figura 5.13: Imagem binarizada gerada por software IMAGO®.....	34
Figura 5.14: (a) Micrografia (MEV) de espuma sinterizada a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25min. (b) Detalhe do vazio triangular.....	35
Figura 5.15: (a) Micrografia (MEV) da secção transversal dos filamentos da espuma sinterizada feitas a partir de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25min. (b) Detalhe.....	36
Figura 5.16: Distribuição dos valores calculados para espumas.....	37
Figura 5.17: Relação entre a resistência mecânica e a densidade relativa.....	37

Figura 5.18: Tensão máxima[MPa] por temperatura de sinterização. (1) Lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 25 min - 54% de sólidos. (2) Lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144h - 54% de sólidos.....38

Figura 5.19: Distribuição dos valores calculados para cilindros.....39

Tabela 3.1: Tipos de ligantes e suas funções[16],[20][21].....6

Tabela 3.2: Tipos de dispersantes e suas funções[16],[20],[21].....6

Tabela 4.1. Características da espuma comerciais de poliuretano.....10

Tabela 5.1: Composições químicas do lodo de anodização de alumínio no estado de fornecimento e após calcinação a 1200°C, obtidas por fluorescência de raios X (FRX).....22

Tabela 5.2: Distribuição do tamanho de partículas após moagem em moinho de bolas tipo industrial de cerâmica tradicional (cilíndrico).....24

Tabela 5.3: Distribuição de tamanhos de partículas após moagem em moinho planetário.....25

Tabela 5.4: Área Superficial Específica pelo método B.E.T.....26

Tabela 5.5: Densidade teórica ou real medida no picnômetro.....33

Tabela 5.6: Valores de escoamento de água pelo tempo.....40

ABREVIATURAS E SIGLAS

F_v	Probabilidade falha
K	Índice de consistência do fluido
$K_{(c)}$	Constante de geometria de carregamento
l	Comprimento
L_i	Medida da altura da amostra a verde
L_f	Medida da altura da amostra sinterizada
m_a	Massa da alumina
m_i	Massa imersa
m_s	Massa seca
m_u	Massas úmida
$m_{(w)}$	Módulo de Weibull
n	Afastamento do fluido em relação ao comportamento
R_t	Retração térmica linear
t	Espessura da aresta
$t_{(e)}$	Intervalo de tempo do escoamento
V_a	Volume da alumina
$V_{(e)}$	Volume de água no escoamento
$V_{(s)}$	Volume do strut sobre tensão

Letras Gregas

ε	Deformação Efetiva
γ	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade Aparente
τ	Tensão de cisalhamento
ρ_1	Densidade geométrica do corpo a verde
ρ_2	Densidade geométrica do corpo sinterizado
ρ_3	Densidade aparente ou de Arquimedes
ρ_{real}	Densidade teórica ou real
$\rho_{relativa}$	Densidade relativa
σ	Tensão de compressão
σ_0	Tensão característica
ω	Parâmetro de quantidade de suspensão aplicada
Q_v	Vazão volumétrica

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS	vii
ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	3
2.1. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Materiais Celulares	4
3.1.1. Métodos de processamento.....	4
3.1.1.1. Método da réplica da esponja polimérica.....	4
3.1.2. Aplicações.....	7
3.1.2.1. Materiais utilizados na produção de cerâmicas celulares.....	7
4. MATERIAIS E MÉTODOS	10
4.1. Seleção de Materiais	10
4.2. Metodologia Experimental	11
4.2.1. Preparação do lodo.....	11
4.2.2. Preparação dos compactos de pós.....	12
4.2.3. Preparação da suspensão cerâmica.....	12
4.2.4. Impregnação das espumas de poliuretano.....	13
4.2.5. Processo de queima.....	14
4.3. Caracterização	15
4.3.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	15
4.3.2. Difratomia de raios X (DRX).....	15
4.3.3. Área de superfície específica.....	15
4.3.4. Distribuição de tamanhos de partículas (DTP).....	15
4.3.5. Densidade.....	16
4.3.6. Retração térmica linear.....	17
4.3.7. Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG).....	18

4.3.8.	Análise dilatométrica (Dil).....	18
4.3.9.	Ensaio de compressão	18
4.3.9.1.	Módulo de weibull.....	18
4.3.10.	Resistência ao choque Térmico	19
4.3.11.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
4.3.12.	Análise de Imagens.....	20
4.3.13.	Caracterização Fluidodinâmica	20
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1.	Composição Química do Lodo.....	22
5.2.	Análise Cristalográfica dos Materiais Estudados	23
5.3.	Distribuição de Tamanhos de Partículas (Moagem em Moinho de Bolas Tradicional).....	24
5.4.	Distribuição de Tamanhos de Partículas (Moagem em Moinho de Alta Energia)	25
5.5.	Área Superficial Específica	26
5.6.	Análises Térmicas	27
5.7.	Caracterização Reológica	30
5.8.	Caracterização Física dos Compactos de Pós e de Espumas Cerâmicas.....	33
5.9.	Caracterização Microestrutural e Morfológica.....	35
5.10.	Comportamento Mecânico	36
5.11.	Resistência ao Choque Térmico.....	39
5.12.	Comportamento Fluidodinâmico.....	40
6.	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Todas as indústrias de produção e transformação de materiais geram, em maior ou menor grau, resíduos os quais nem sempre têm um disposição ecologicamente adequada ou uma destinação de utilização. Em alguns casos, entretanto, estes produtos secundários podem ser diretamente reutilizados como matérias-primas em outros processos industriais. Como tais, eles perdem seus rótulos de poluentes e encontram novas aplicações com elevado valor agregado e com conseqüente benefício para a sociedade e proteção do ambiente [1],[2]. O desenvolvimento de práticas de reciclagem, têm se tornado expressiva, em todo o mundo, nos últimos anos. Em países como o Brasil, existem muitos resíduos industriais com potencial de utilização e que merecem investigação e estudo.

Um destes resíduos é o lodo gerado no processo de anodização do alumínio. A anodização do alumínio é um processo eletroquímico usado para produzir finas camadas de alumina (Al_2O_3) sobre a superfície de componentes de alumínio. O tratamento confere alta resistência à corrosão e à abrasão e possibilita efeitos estéticos tais como a coloração com a manutenção dos padrões do projeto original [3]. Este processo consome muita água e gera grandes quantidades de lodo (~100.000 tonelada métrica/ano) nos países da União Européia [4]. No Brasil estima-se que para cada tonelada de material anodizado, uma tonelada de lodo é gerada. O lodo é constituído, majoritariamente, de hidróxido de alumínio coloidal, sódio ou cálcio (gerados a partir das soluções de neutralização) e sulfatos de alumínio (usados como agentes floclantes) e água (~85%). O lodo é freqüentemente classificado como um material não tóxico [5], mas a sua disposição, considerando as quantidades produzidas, implica elevada redução de volume (ex. filtro prensagem) e custos de transporte (US\$ 22-30/tonelada métrica) [4].

Por outro lado, o elevado teor de alumina do lodo calcinado, sugere um elevado potencial de reciclagem. Este resíduo poderia, por exemplo, ser usado no processamento de materiais a base de alumina ou incorporado em outros produtos cerâmicos com propriedades tecnológicas de grande interesse tais como isolamento elétrico, resistência mecânica e refratariedade [6],[7]. Outras possíveis aplicações estão relacionadas à produção de fritas cerâmicas, engobes, esmaltes cerâmicos, pigmentos cerâmicos [8][9],[10] e cimentos, bem como

filtros para fundição com propriedades adequadas para a filtração/purificação e controle de fluxo de metais líquidos para a obtenção de peças ou componentes fundidos com melhores desempenhos. Apesar da necessidade de calcinação do lodo para torná-lo uma matéria-prima adequada para ser utilizada na maioria das aplicações, esta iniciativa é válida. De fato, a produção de alumínio, a partir da bauxita, consome muita energia e a reciclagem do alumínio e de seus resíduos tem tornado o alumínio um metal acessível com preço relativamente constante no mercado já que a energia necessária para a sua reciclagem (refusão) corresponde a apenas 5,0% do total da energia necessária para produzi-lo a partir da bauxita. Cada 5,0 toneladas de bauxita resultam, em média, 2,0 toneladas de alumina e 1,0 toneladas de Al.

Neste contexto, este trabalho apresenta resultados referentes à caracterização de um lodo gerado em processo industrial de anodização de alumínio e investiga a possibilidade de sua utilização como uma matéria-prima alternativa para a produção de filtros para fundição.

Assim, o texto deste trabalho foi organizado da seguinte maneira. No primeiro capítulo faz-se uma breve introdução, procurando justificar o desenvolvimento do tema proposto. No segundo capítulo são apresentados o objetivo geral e os específicos. O terceiro capítulo refere-se à revisão bibliográfica a qual reporta os principais conceitos relacionados ao trabalho. No quarto capítulo são apresentados os materiais selecionados e utilizados e a metodologia experimental realizada em cada etapa de desenvolvimento deste trabalho. No quinto capítulo, são apresentados os resultados obtidos, discutindo-os e interrelacionando-os com os resultados de cada etapa experimental e os conceitos fundamentais reportados na literatura especializada quando necessário. O sexto capítulo apresenta as conclusões referentes ao trabalho desenvolvido e, por último são relacionadas a referências bibliográficas utilizadas.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é produzir uma espuma cerâmica a partir de lodo de anodização de alumínio proveniente da indústria de transformação/conformação e tratamento de peças de alumínio.

2.1. *Objetivos Específicos*

- Caracterizar e processar o lodo de anodização de alumínio para obtenção de alumina;
- Preparar suspensões aquosas de alumina com propriedades reológicas adequadas para impregnação de esponjas poliméricas (método da réplica);
- Caracterizar o comportamento térmico das espumas poliméricas selecionadas e impregnadas, bem como da alumina, para obter informações sobre o ciclo de queima das espumas cerâmicas;
- Determinar propriedades físicas, mecânicas e fluidodinâmicas das espumas cerâmicas produzidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *Materiais Celulares*

Os materiais celulares são formados por vários arranjos de vazios sob a forma de polígonos (células ou poros) e podem ser classificados em dois grupos: colméias (*honeycombs*) e espumas [11]. As estruturas *honeycombs* apresentam um arranjo regular de células em duas dimensões. Suas células podem ser hexagonais, quadradas, triangulares ou de qualquer outra forma. As espumas, por sua vez, apresentam células orientadas isotropicamente em três dimensões e são subdivididas em duas categorias, dependendo da configuração individual das células (faces sólidas ou não). Se as células comunicam-se entre as suas faces, formando uma rede de vazios interconectados, a espuma é denominada celular com células fechadas. Porém, podem apresentar células parcialmente abertas e fechadas [12][13].

3.1.1. **Métodos de processamento**

Diversos processos são utilizados para a fabricação de materiais porosos, destacando-se: réplica, geração de bolhas, sinterização controlada, sol-gel e oxidação de aditivos orgânicos [14][15]. Filtros para fundição são tipicamente produzidos através do método da réplica polimérica já que esta técnica de processamento permite a produção de filtros com porosidade e tamanhos de poros controlados. Assim, esta técnica será enfatizada na secção subsequente.

3.1.1.1. *Método da réplica da esponja polimérica*

O processo (Figura 3.1) consiste na impregnação das esponjas poliméricas com suspensão cerâmica seguido pelo tratamento térmico, para queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da esponja original [12]. As cerâmicas celulares produzidas por este método apresentam poros abertos (100-5000 μm) com uma faixa de porosidade que varia de 70 a 95% e propriedades

como elevada área superficial e permeabilidade, bem como, baixa densidade e condutividade térmica, associadas à elevada refratariedade e resistência a ataques químicos. De acordo com o fluxograma da Figura 3.1 o processamento de espumas cerâmicas pode ser descrito a seguir.

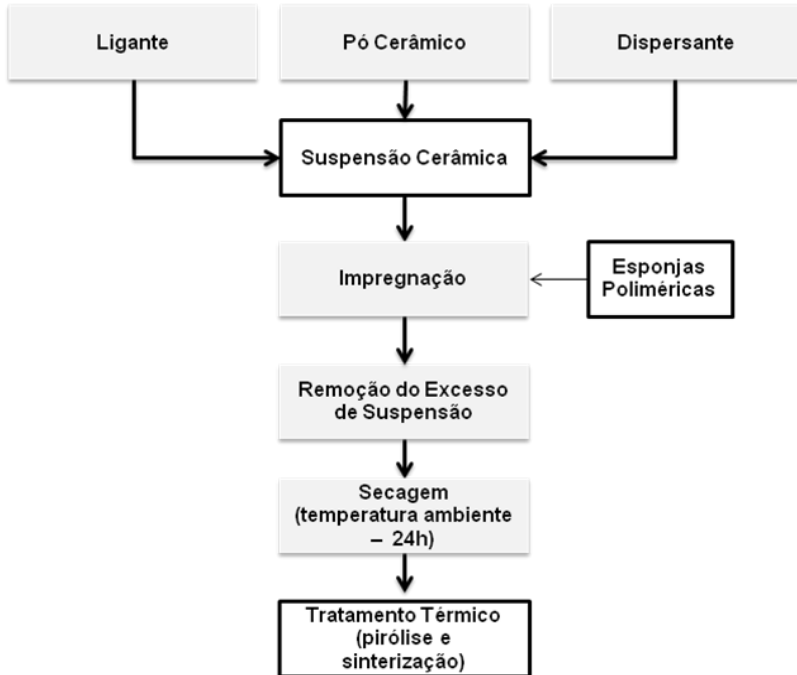


Figura 3.1: Fluxograma do método da réplica ou esponja polimérica [12].

▪ Preparação da Suspensão Cerâmica

A suspensão cerâmica é constituída de partículas do pó cerâmico, solvente e aditivos, com fração ideal de sólidos entre 50 e 70% em massa. Porém, o elevado teor de sólidos torna a suspensão muito viscosa, o que dificulta a impregnação e a baixa viscosidade impede um recobrimento homogêneo, alterando a resistência mecânica do produto final [12]. O solvente, neste caso, é o “veículo” ou “meio” utilizado para promover um meio viscoso entre partículas cerâmicas e dissolver os aditivos. Para o método da réplica, são preparadas tanto em meio aquoso quanto em orgânico (etanol, isopropanol, etc.)[20]. Os ligantes orgânicos (Tabela 3.1) normalmente são decompostos durante o

tratamento térmico e alguns deixam resíduo de carbono. Os inorgânicos, não são eliminados e tornam-se parte da composição cerâmica, o que é uma vantagem, para o método da réplica, pois nesta etapa ocorre uma grande perda de massa [20]. É o caso da bentonita, que é uma argila da família das montmorilonitas, que também confere à suspensão cerâmica um comportamento tixotrópico, pois permite o recobrimento dos filamentos poliméricos sem escorrer excessivamente [16]. A Tabela 3.2, a seguir mostra alguns tipos de dispersantes e suas funções.

Tabela 3.1: Tipos de ligantes e suas funções[16],[20],[21].

Aditivo	Função	
Ligante	Modifica a viscosidade da suspensão; confere resistência à estrutura cerâmica após a secagem e evita o seu colapso durante a volatilização da parte orgânica e adesão das partículas no corpo verde.	
Podem ser:		
Tipo coloidal	Orgânico	Celulose micro cristalina
	Inorgânico	Argilas (caulins, bentonitas, etc.)
Tipo Molecular	Orgânico	Álcool polivinílico, PVA/ Carboximetilcelulose, CMC e Polietileno glicol, PEG
	Inorgânico	Silicatos solúveis (Na) / Fosfatos solúveis (Na, K) e Aluminatos solúveis (Na)

Tabela 3.2: Tipos de dispersantes e suas funções[16],[20],[21].

Aditivo	Função	
Dispersante	Auxilia as partículas cerâmicas a permanecerem o maior tempo possível em suspensão.	
Podem ser:	Orgânicos	Ácido cítrico, ácido poliacrílico e polimetacrílico e polímeros policarboxílicos como os poliacrilatos.
	Inorgânicos	Polifosfato de sódio, pirofosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio e borato de sódio.

▪ Impregnação

Nesta etapa a esponja é comprimida para remoção do ar e então imersa na suspensão cerâmica, a qual é absorvida pela esponja polimérica através da expansão da mesma. Este processo é repetido até que se consiga a densidade desejada. Após a impregnação, 25 a 75% da suspensão cerâmica é removida.

▪ Secagem

Na secagem da esponja polimérica impregnada, ocorre a adesão das partículas cerâmicas nos filamentos poliméricos. A secagem pode ser feita ao ar (8 - 24h), em forno convencional (15 min. – 6 h) ou microondas (5 a 30 min.)[18].

▪ Queima

A queima é realizada em duas etapas: Inicialmente (1ª etapa) ocorre a decomposição da esponja polimérica e eliminação dos agentes orgânicos utilizados na suspensão cerâmica. A taxa de aquecimento deve ser baixa (entre 1 e 3°C/min.) para evitar o colapso do pó cerâmico depositado sobre o suporte. A temperatura, nesta etapa depende da temperatura de decomposição da esponja polimérica. Subseqüentemente (2ª etapa), ocorre a sinterização do pó cerâmico a temperaturas e taxas de aquecimento mais elevadas.

3.1.2. Aplicações

As cerâmicas celulares podem apresentar propriedades específicas, como elevada área superficial, elevada permeabilidade, baixa densidade, baixa condutividade térmica, associadas às características próprias dos materiais cerâmicos, tais como elevadas refratariedade e resistência a ataques químicos. Estas propriedades fazem das cerâmicas celulares materiais viáveis para diversas aplicações tecnológicas, como filtros, isolantes térmicos, membranas, queimadores de gás, suportes catalíticos, materiais para implantes ósseos e dentários, entre outras [15],[14]. As aplicações mais comuns para as cerâmicas com células abertas são: filtração de metais fundidos, filtração de gases quentes industriais, combustão de diesel em veículos automotivos e suportes catalíticos.

3.1.2.1. *Materiais utilizados na produção de cerâmicas celulares*

Diferentes materiais são utilizados para a produção de cerâmicas celulares pelo método da réplica, como por exemplo a alumina, zircônia,

carbeto de silício e recentemente, também estão sendo utilizadas vitrocerâmicas como materiais inovadores. Outra possibilidade que tem sido bastante explorada para a fabricação de diferentes materiais e produtos é a utilização de resíduos sólidos gerados em processo industriais. Neste contexto e considerando a proposta deste trabalho, o resíduo de anodização de alumínio, que tem sido objeto de inúmeros trabalhos de pesquisa [8],[9],[26] pode ser uma alternativa válida para substituir a alumina industrial produzida pelo processo Bayer. A anodização é um processo eletroquímico de oxidação forçada e controlada aplicada ao alumínio e suas ligas, resultando na formação de uma camada uniforme na superfície do alumínio, transformando-o em óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3). A película é extremamente dura (7 a 8 na escala Mohs), isolante elétrica, anidra, porosa e transparente, que protege o alumínio contra corrosão[23],[24].

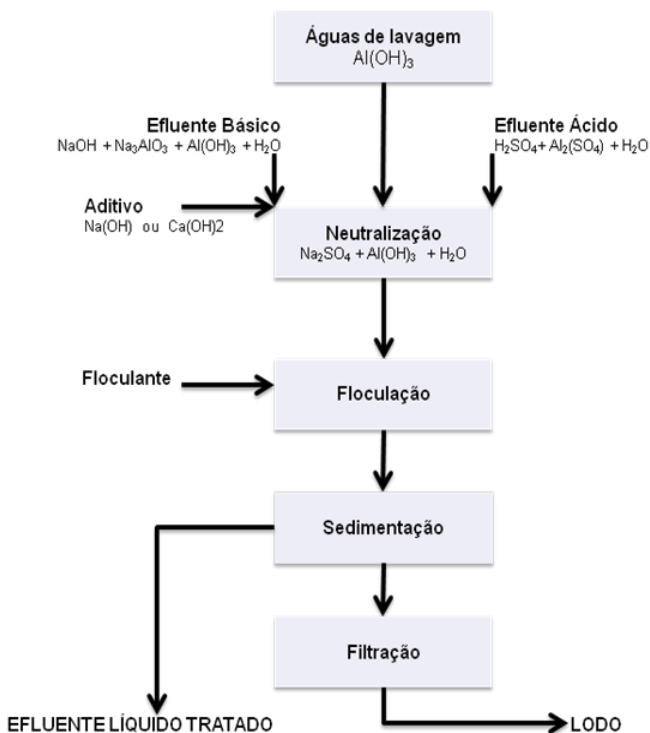


Figura 3.2: Fluxograma representativo das etapas do processo de tratamento de efluentes provenientes de instalações de anodização de alumínio [4].

Após o processo de anodização o efluente (águas de lavagem) segue uma série de etapas (Figura 3.2) para neutralização e ajuste do pH, floculação da suspensão de hidróxido de alumínio coloidal e separação do lodo por decantação e filtro-prensagem. A neutralização deve ser feita com a adição de efluente ácido em alcalino, pois no caso inverso, há a formação de um hidróxido gelatinoso extremamente difícil de separar [4].

O lodo resultante do processo de anodização (matéria-prima utilizada neste trabalho, estado de fornecimento) é depositado em tanques ao ar livre, para que ocorra a eliminação parcial da umidade.

O lodo semi-seco é, em seguida, disposto em aterro sanitário controlado e apresenta as seguintes características[27],[30]:

- Coloração branca acinzentada;
- Inodoro,
- Atóxico;
- Classificado como classe 2 (A- Inerte) / ABNT 10-004;
- Comportamento coloidal e tixotrópico;
- Baixo peso específico;
- Elevado percentual de umidade (aprox. 85% de água);
- Elevado teor de alumina (89-96% em massa).

Esta matéria-prima residual (lodo de anodização de alumínio), além das características intrínsecas relacionadas à alumina, é gerada em quantidades significativas o que, sem dúvida, a torna interessante em diversas aplicações onde se requer relativamente grandes volumes de produção (demanda suficiente). De fato, estima-se que a produção anual de alumínio anodizado seja superior a 450.000 toneladas distribuídas da seguinte forma: Japão 39% USA 22%, UE 22% e outros 17 % [4]. Na Comunidade Européia são geradas anualmente (~100 mil t/ano) de lodo, ao custo de deposição de US\$ 25-35 por t, o que equivale a 5 milhões de euros por ano, excluindo despesas de transporte [6]. As empresas nacionais são responsáveis pela geração de 1 t de lodo, para cada 1 t de alumínio anodizado, o que para as empresas de anodização traz problemas de custo, de transporte e descarte do material. Até pouco tempo estes lodos não possuíam utilização, porém muitos estudos têm avaliado as possibilidades de reaproveitamento do lodo como matéria-prima [10],[25][26].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e a metodologia experimental serão descritos em três etapas. Primeiramente, serão detalhados os materiais selecionados e suas características. Em seguida, a descrição das etapas do processamento cerâmico, incluindo desde o tratamento do lodo, preparação das suspensões cerâmicas e queima. Por fim foram detalhadas as caracterizações realizadas nas matérias-primas e nas espumas cerâmicas sinterizadas.

O desenvolvimento deste estudo contou com a colaboração das empresas Alcoa Alumínio S.A – Tubarão/ SC e Cetarch – Cerâmica Técnica Arquitetural - Ltda, ao Departamento de Engenharia de Materiais e do Ambiente (DIMA), pertencente à Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE) – Modena/Itália, Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), pertencente à Universidade Federal do Paraná (UFPR), Laboratório de materiais, pertencente ao departamento de Engenharia Civil – (UFSC), Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), Laboratório de Combustão e Engenharias de Sistemas Térmicos (LABCET) e Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), pertencentes ao Departamento de Engenharia Mecânica – Centro Tecnológico - (UFSC).

4.1. Seleção de Materiais

Foram utilizadas, como matérias-primas, neste trabalho uma espuma de poliuretano, material cerâmico (lodo) e aditivos. A espuma de poliuretano utilizada (INOAC Corporation – Japão) possui porosidade aberta e é utilizada em filtros comerciais. A Tabela 4.1 mostra as características da espuma polimérica conforme fabricante.

Tabela 4.1. Características da espuma comercial de poliuretano.

CARACTERÍSTICAS	ESPUMA
PPI (poros por polegada)	10
Densidade (g/cm ³)	0,03
Porosidade (%)	97
Resistência à Compressão (kPa)	130
Resistência à tração (kPa)	120
Alongamento (%)	170

A Figura 4.1, apresenta o aspecto estrutural da espuma de poliuretano utilizada neste trabalho.

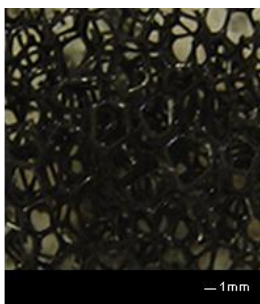


Figura 4.1: Fotografia da espuma de poliuretano utilizada neste trabalho.

As amostras de espumas foram cortadas nos formatos: (20 x 20 x 20 mm) e (48 x 48 x 24 mm), sendo as dimensões nominais, respectivamente a largura, o comprimento e a altura. O tamanho médio dos filtros comerciais para fundição é de (40 x 40 x 20 mm), porém as espumas foram cortadas em dimensões maiores devido à retração de cerca de 20 % que ocorre após processo de queima.

O material cerâmico utilizado foi o lodo de anodização de alumínio, fornecido pela empresa Alcoa Alumínio S.A. localizada em Tubarão/SC. Este resíduo foi utilizado como matéria-prima, para substituir a alumina (Al_2O_3) comercial utilizada na fabricação de filtros cerâmicos para fundição.

O ligante utilizado neste trabalho foi a bentonita, (Minerales Patagônicos S.A.). Os dispersantes utilizados neste trabalho foram o Ácido Cítrico (Vetec Química Fina - LTDA) e o Darvan C-N (Vanderbilt - EUA).

4.2. Metodologia Experimental

4.2.1. Preparação do lodo

O lodo foi inicialmente seco em forno mufla a 120°C com permanência de 12 horas para redução da umidade (cerca de 85%). Após a secagem, o lodo foi desagregado em Moinho de bolas Servitec CT242,

com 300g de bolas de tamanhos variados em etapas de 5 minutos cada. O processo de calcinação foi realizado a 1200°C com 2 horas de patamar em atmosfera oxidante (ar) e taxa de aquecimento de 10°C/min. para decomposição dos sais solúveis presentes em forno de câmara LINN AHK. O resfriamento foi realizado no interior do forno. Foram testados dois sistemas de moagem. Inicialmente foi feita a moagem à úmido em moinho de bolas CT 242 (SERVITECH) por 144 h. As proporções foram de 1 kg de sólidos 1L de água destilada e 1 kg de bolas de alumina de tamanhos variados. Com o intuito de otimizar (diminuir o tempo de moagem) a moagem, foi utilizado um moinho de alta energia do tipo planetário, FRITSCH - Pulverisette 6. A moagem foi realizada a seco nas seguintes proporções: 50g de sólidos e 50g de bolas de água. Os tempos de moagem testados foram de 20, 25 e 30 minutos.

4.2.2. Preparação dos compactos de pós

Com o objetivo de avaliar a influência do ligante e da concentração de sólidos no comportamento mecânico de compactos de pós (representando, neste caso, a resistência mecânica do filamento, parte sólida da espuma cerâmica) 30 corpos-de-prova cilíndricos nas dimensões de 16 mm de diâmetro e 10 mm de altura, foram preparados a partir de suspensão otimizada, a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min, a qual foi vazada em molde de gesso. Após secagem as amostras foram lixadas para regularizar as superfícies. Posteriormente, as amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas (1400°C, 1450°C 1500°C e 1550°C e 1600°C por 2 h) e a resistência mecânica a compressão foi medida.

4.2.3. Preparação da suspensão cerâmica

Para a o estudo reológico, foram variados o tipo de lodo, os percentuais de dispersante, ligante e sólidos. As suspensões foram preparadas em um moinho de bolas CT 242 (SERVITECH). Cada mistura (na proporção de 200g de bolas de alumina de diferentes tamanhos, 200g de sólidos e 200 ml de água destilada) permaneceu por um período de agitação (a 1720 rpm) de 20 minutos, tempo suficiente para a homogeneização da suspensão.

Para o lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25min, foram testados os dispersantes: ácido cítrico e DARVAN C-N, nas concentrações de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% em relação ao percentual em massa de sólidos. O ligante utilizado foi a bentonita nas concentrações de 2%, 4%, 6% e 10% em relação ao percentual em massa da suspensão. Na etapa seguinte, variou-se o percentual de sólidos em 54%, 58% e 61% em relação ao percentual em massa da suspensão. A reologia de cada suspensão foi medida através de um viscosímetro rotacional com geometria de cilindros concêntricos, modelo System/52p Rheomex (HAAKE) a uma taxa de cisalhamento de 1 a 500 s⁻¹. Determinou-se a viscosidade das diferentes suspensões analisadas através da curva tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento.

4.2.4. Impregnação das espumas de poliuretano

As espumas de poliuretano foram impregnadas por imersão na suspensão e posterior retirada do excesso. O processo foi repetido por 3 vezes para cada amostra, com intervalo de 10 minutos, a fim de garantir que todas as paredes/filamentos da espuma polimérica ficassem recobertas pela suspensão. Um suporte foi construído e a espuma impregnada foi colocada entre dois filtros comerciais, um acima e outro abaixo. Em seguida, um o jato de ar comprimido foi passado com o intuito de abrir as janelas da espuma. Posteriormente, as amostras foram pesadas tal que foi possível medir o parâmetro mínimo de cobertura (ω) e em seguida secas a temperatura ambiente por 24 h.

Um dos métodos para definir a reprodutibilidade das réplicas cerâmicas é chamado parâmetro (ω)[18]. Este parâmetro expressa a quantidade de suspensão por unidade de volume de cada amostra, conforme equação (4.1).

$$\omega = \frac{\text{massa_de_suspensão_depositada_na_esponja}}{\text{Volume_da_esponja}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \quad (4.1)$$

Para um valor elevado de ω , tem-se um reticulado preenchido em excesso ocasionando um aumento dos filamentos internos e da resistência mecânica. Conseqüentemente, uma diminuição da permeabilidade, pelo entupimento dos alvéolos, e da porosidade pela diminuição no volume de vazios, deve ocorrer. Segundo Innocentini e Pandolfelli, (2001), para valor de $\omega < 0,47$ g/mL as espumas impregnadas apresentaram falhas visíveis na estrutura, com regiões

internas apresentando coalescência dos poros. Amostras com $\omega = 0,75$ g/mL apresentaram, regiões de maior densificação reticular e, em alguns casos, entupimento dos poros.

4.2.5. Processo de queima

A etapa de tratamento térmico, queima, foi realizada na empresa Cetarch Cerâmica Técnica Arquitetural Ltda – Criciúma –SC, em forno industrial a gás em duas etapas. Na primeira etapa ocorreu a retirada do ligante com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C} / \text{min}$. até 600°C e patamar de 2 h. Na segunda etapa ocorreu a sinterização, com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até alcançar a temperatura de 1600°C e patamar de 2 h e por último o resfriamento com taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Figura 4.2)

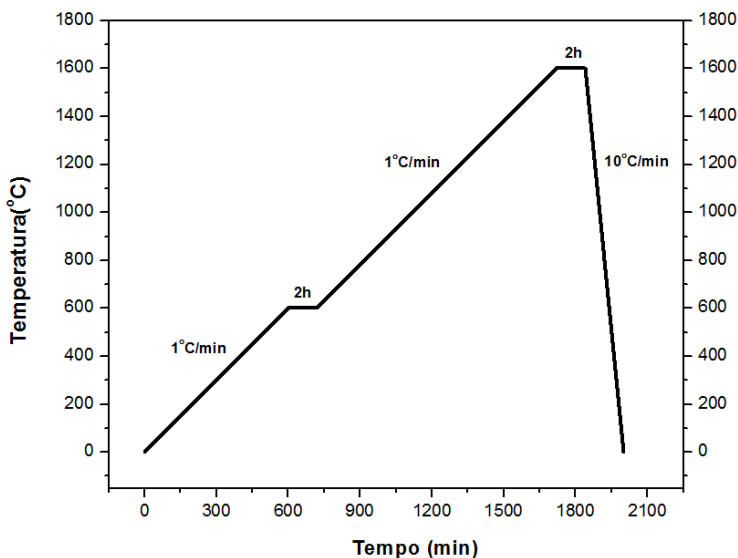


Figura 4.2: Ciclo de queima utilizado.

4.3. Caracterização

4.3.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de espectrometria por fluorescência de raios X foi utilizada para determinação da composição química quantitativa. A análise química foi realizada no lodo, no estado de fornecimento e no estado calcinado, em um equipamento Philips Analitical, modelo PW 2400/00 com Sampler Changer 2510.

4.3.2. Difractometria de raios X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presentes no lodo nos estados de fornecimento e calcinado, utilizou-se a técnica de difração de raios X. A análise foi realizada em um difratômetro PW-1830, marca PHILIPS ANALITICAL, utilizando um tubo de cobre, radiação ($\text{CuK}\alpha$), potência de 40 kV e corrente de 40mA e intervalo de medida (2θ) entre 2 e 70°.

4.3.3. Área de superfície específica

O método de adsorção gasosa ou BET (Brunauer, Emmet e Teller), baseia-se na determinação da quantidade de um gás inerte necessária para que haja a formação de uma camada monomolecular na superfície das partículas, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores. Foi utilizado N_2 como gás adsorvido em equipamento Micromeritics ASAP 2010.

4.3.4. Distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

Para obtenção da distribuição de tamanhos de partículas, foi utilizada a técnica de difração a Laser em equipamento CILAS 1064. Foram analisados por esta técnica, o lodo no estado de fornecimento, o lodo calcinado, o lodo moído em moinho de bolas por 144 h e moído em moinho planetário por 25 min. com a utilização de dispersante.

4.3.5. Densidade

Foram calculadas as densidades aparentes de corpos-de-prova cilíndricos ou retangulares a partir de medidas de massa e de volume de amostras no estado verde (ρ_1) e após sinterização (ρ_2), através da equação (4.2):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.2)$$

A densidade aparente foi medida também por meio do princípio de Arquimedes (ρ_3), após as amostras serem colocadas em água destilada no vácuo por ~1 h. Em seguida as amostras, foram pesadas em balança analítica, medindo-se as massas úmidas (m_u) e imersas (m_i). A massa da amostra após sinterização é a massa seca (m_s). Equação (4.3):

$$\rho_3 = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (4.3)$$

A densidade teórica ou real (ρ_{real}) foi medida por picnometria a gás hélio. As medidas foram realizadas em equipamento Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (LIMAC).

A densidade relativa $\rho_{relativa}$ é uma das características mais importantes nos materiais celulares. As propriedades das estruturas tipo colméia e das estruturas tipo espuma dependem principalmente de sua densidade relativa. À medida que a densidade relativa se incrementa, a espessura das paredes das células aumenta e a fração de vazios diminui [35]. A razão entre a densidade aparente e a densidade teórica define a densidade relativa, equação (4.4):

$$\rho_{relativa} (\%) = (\rho_3 / \rho_{real}) \times 100 \quad (4.4)$$

onde:

ρ_3 : densidade aparente (g/cm^3).

ρ_{real} : densidade teórica ou real (g/cm^3).

Desta forma, a fração de vazios das espumas sinterizadas (% Poros ES), foi determinada pela equação (4.5):

$$\% \text{Poros ES} = \frac{(V_t - V_a)}{V_t} \times 100 \quad (4.5)$$

onde V_t é o volume total da espuma sinterizada e V_a é o volume da alumina. O volume da alumina foi calculado pela equação (4.6):

$$V_a = \frac{M_a}{\rho_a} \quad (4.6)$$

onde M_a é a massa da alumina e ρ_a é a densidade picnométrica da alumina sinterizada.

Para calcular o percentual efetivo de sólidos retido nas espumas após a sinterização e o percentual de sólidos sem os canais que eram ocupados pelos filamentos da espuma de poliuretano, foram utilizadas as equações (4.7) e (4.8):

$$\% \text{ Efetivo Sól.} = (\% \text{ Poros EPU}) - (\% \text{ Poros ES}) \quad (4.7)$$

$$\% \text{ Sól. sem os canais} = (\% \text{ Efetivo Sól.}) - (\% \text{ Sólidos EPU}) \quad (4.8)$$

onde o % Sólidos EPU, representa o percentual de sólidos da espuma de poliuretano.

4.3.6. Retração térmica linear

A porcentagem de retração térmica linear é a medida da altura do corpo-de-prova que se reduz após tratamento térmico. Os corpos-de-prova cilíndricos e as espumas cerâmicas foram medidas antes e depois da sinterização, com paquímetro digital Mitutoyo, 0,01mm de resolução. A retração térmica linear foi determinada através da equação (4.9):

$$R_t (\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} 100 \quad (4.9)$$

onde R_t é a retração térmica linear (%), L_i é a medida da altura da amostra a verde (mm) e L_f é a medida da altura da amostra sinterizada (mm).

4.3.7. Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

A análise foi empregada com o objetivo de avaliar o comportamento térmico, a perda de massa, decomposição, estabilidade, oxidação e reações do lodo no estado de fornecimento e após a calcinação. O ensaio ATD/TG foi realizado em um equipamento de análise térmica simultânea STA 409 EP (NETZSCH), com ar sintético (fluxo de 10 cm³/min), taxa de aquecimento de 10°C/min, e 20mg de amostra, sendo o material de referência alumina (Al₂O₃).

4.3.8. Análise dilatométrica (Dil)

É uma técnica que mede a mudança das dimensões de uma amostra em função da variação controlada da temperatura. Para a determinação da curva dilatométrica do lodo no estado de fornecimento e calcinado, amostras do material foram compactadas a 10 MPa, para o ensaio dilatométrico (Expert System Solutions, Misura ODHT), com limite de operação de 1500°C e taxa de aquecimento de 10°C/min ao ar.

4.3.9. Ensaio de compressão

A resistência mecânica, de corpos-de-prova (30 cp's) sinterizados com dimensões de 20 x 20 x 20 mm, foi medida por compressão. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios mecânicos Emic DL 2000, com velocidade de carregamento de 1 mm/min. As espumas sinterizadas foram cobertas com uma borracha semi-rígida, recomendado para eliminar os efeitos do carregamento localizado, devido a possíveis variações na topografia das superfícies dos corpos-de-prova [35].

4.3.9.1. Módulo de weibull

Através dos dados do ensaio de resistência mecânica, foi feita uma estimativa das falhas tanto para os 15 corpos-de-prova cilíndricos quanto para as 30 espumas sinterizadas, através de módulo de Weibull,

uma distribuição de probabilidade contínua, que também é utilizada para estimar tempo de vida de equipamentos. A tensão característica σ_0 , que indica o nível de tensão para o qual a probabilidade de sobrevivência dos corpos-de-prova é de 63% para qualquer tensão, e o módulo de Weibull $m_{(w)}$, foram estimados utilizando-se a distribuição de Weibull, a seguir, na equação (4.9):

$$\ln[1/(1-F_v)] = (\sigma/\sigma_0)^{m_{(w)}} \quad (4.9)$$

Onde $F_{(v)}$ é a probabilidade de falha, σ é a tensão máxima, σ_0 é a tensão característica e $m_{(w)}$ o módulo de Weibull, que é utilizado para descrever a dispersão relativa dos dados.

A função da tensão característica σ_0 , comumente usado em dois parâmetros da distribuição Weibull e é descrita por (4.10):

$$\sigma_0 = \sigma / (K_{(c)} V_{(s)})^{1/m_{(w)}} \quad (4.10)$$

Onde $V_{(s)}$ é o volume do filamento sob tensão, $K_{(c)}$ é uma constante de geometria de carregamento. A distribuição de Weibull é traçada em uma escala específica (gráfico de Weibull), no qual a função é representada por uma reta.

4.3.10. Resistência ao choque Térmico

Foram realizados ensaios de choque térmico em água, que tem por finalidade avaliar a influência da variação brusca da temperatura nas propriedades mecânicas do material (NBR 13202)[36]. Para estes ensaios foi utilizado um forno mufla (JUNG, TB 3012). As amostras foram aquecidas até a temperatura determinada para o ensaio e em seguida permaneceram durante trinta minutos. Após a uniformização da temperatura, a porta do forno foi aberta e a amostra colocada num recipiente com água na temperatura ambiente. A diferença de temperatura entre a amostra e a água corresponde a temperatura de choque térmico. Para cada temperatura de ensaio (800°C, 900°C e 1000°C) duas amostras foram ensaiadas.

4.3.11. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através de microscopia eletrônica de varredura, MEV (JEOL JSM-6390LV) foram obtidas imagens das amostras sinterizadas às temperaturas de 1550°C e 1600°C. As amostras foram recobertas com ouro e a energia do canhão foi de 10kV.

4.3.12. Análise de Imagens

Mediante a análise de imagens foram determinados os parâmetros morfométricos como porosidade e distribuição de tamanho de poros. Corpos-de-prova sinterizados a 1600°C foram embutidos com resina poliéster, secados durante 24 h, lixados e polidos em lixadeira e politriz metalográfica (AROTEC). Para polimento foi usada uma suspensão de alumina com granulometria de 0,5µm. Após o polimento, as amostras foram analisadas em Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e fotografadas com câmera digital. As imagens obtidas foram transformadas em escala de cinza e binarizadas utilizando-se o software IMAGO®.

4.3.13. Caracterização Fluidodinâmica

A vazão representa a rapidez com a qual um volume de certa substancia, neste caso, água, escoar e pode ser medida em unidades de volume (L, mm³, cm³, m³) ou unidades de massa (g, kg, t) por unidade de tempo (s, min., h)[37]. Deste modo, a caracterização fluidodinâmica, foi feita através da medição da vazão de água através das espumas sinterizadas. Uma mangueira plástica de 20 mm de diâmetro foi utilizada como suporte para fixação das espumas cerâmicas produzidas, por meio de vedação com borracha silicone como mostrado na (Figura 4.3).

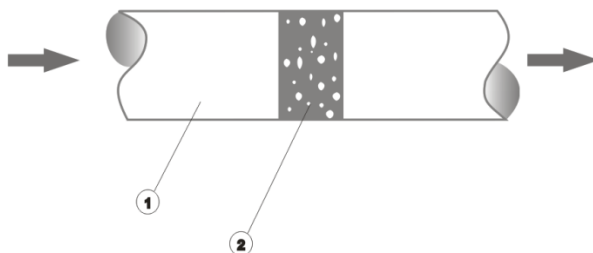


Figura 4.3: Esquema referente ao aparato construído para medida de vazão das espumas sinterizadas: (1) Mangueira plástica suporte e (2) filtro produzido ou comercial.

Neste caso, foi medido o tempo de escoamento (s), por meio de um cronometro, da água através da mangueira sem o filtro, $Q_{v(s)}$, com o filtro comercial, $Q_{v(c)}$ e com o filtro produzido $Q_{v(b)}$. A vazão volumétrica foi calculada por meio da equação (4.11):

$$Q_v = \frac{V(\epsilon)}{t(\epsilon)} \quad (4.11)$$

Q_v representa a vazão volumétrica, $V_{(e)}$ é o volume e $t_{(e)}$ o intervalo de tempo para se preencher o reservatório.

A perda de carga foi calculada pela diferença entre a vazão volumétrica sem filtro $Q_{v(s)}$ e com filtro $Q_{v(c)}$, conforme equação (4.12):

$$\text{Perda de Carga} = Q_{v(s)} - Q_{v(c)} \quad (4.12)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. *Composição Química do Lodo*

A umidade do lodo de anodização no estado de fornecimento foi de aproximadamente 85% em massa a qual foi parcialmente removida durante secagem. A perda de peso após calcinação foi de aproximadamente 28,3%. A composição química média do lodo calcinado (Tabela 5.1) mostra pequenas quantidades de outros óxidos como resultado de contaminação e dos agentes químicos utilizados no tratamento das águas de lavagem. O teor de alumina (Al_2O_3) aumentou significativamente após processo de calcinação passando de 55,5%, no estado de fornecimento, para 87,5% após calcinação a 1200°C . Este aumento se deve principalmente a decomposição de sulfatos.

Tabela 5.1: Composições químicas do lodo de anodização de alumínio no estado de fornecimento e após calcinação a 1200°C , obtidas por fluorescência de raios X (FRX).

Óxidos constituintes (% em massa)	Lodo no estado de fornecimento	Lodo Calcinado	Alumina Comercial*
Al_2O_3	55,5	87,5	99,7
SO_3	12,1	5,3	
Na_2O	2,9	5,2	0,12
SiO_2	0,6	0,7	0,02
Fe_2O_3	0,3	0,3	0,02
CaO	0,1	0,2	
Cl	0,1	-	
MgO	0,1	0,2	
SnO_2	< 0,1	< 0,1	
P_2O_5	< 0,1	< 0,1	
NiO	< 0,1	< 0,1	
MnO	< 0,1	< 0,1	
K_2O	< 0,1	0,2	
ZnO	< 0,1	< 0,1	
SrO	-	< 0,1	
CuO	-	< 0,1	

Ga ₂ O ₃	-	< 0,1	
ZrO ₂	-	-	
TiO ₂	-	-	
Perda ao Fogo	28,3	0,2	0,05

*Alumina Calcificada APC (ALCOA).

5.2. Análise Cristalográfica dos Materiais Estudados

Amostras de lodo foram calcinadas a diferentes temperaturas. No entanto, a cristalização da alumina ocorre a partir de 1200°C razão pela qual esta foi a temperatura utilizada para calcinação. A Figura 5.1, refere-se ao lodo no estado de fornecimento, que é praticamente amorfo já que nenhuma importante fase cristalina foi detectada.

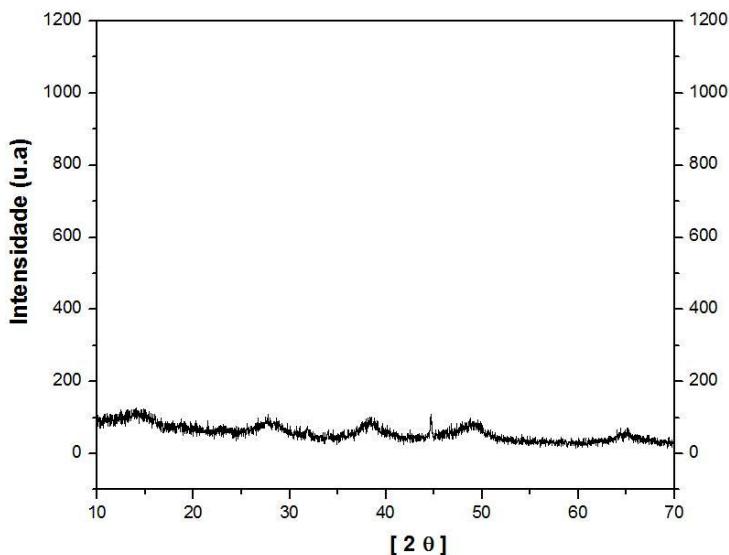


Figura 5.1: Difratograma de raios X para o lodo no estado de fornecimento.

A Figura 5.2, refere-se ao lodo no estado calcinado indicando a presença de Alumina- α (Al₂O₃, ICSD 01-081-1667), Aluminato de Sódio (Na_{1,71}Al₁₁O₁₇, ICSD 01-084-0381) e Sulfato de Sódio (Na₂SO₄, ICSD 01-075-0979).

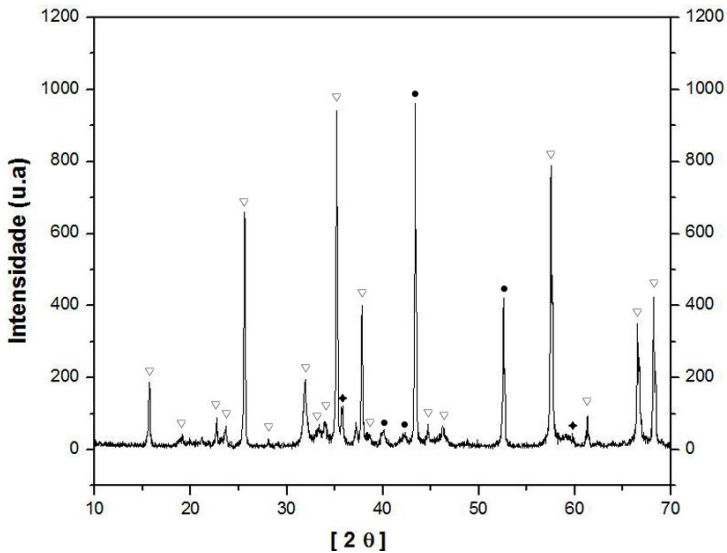


Figura 5.2: Difratograma de raios X para o lodo calcinado a 1200 °C: (▽) Alumina- α (Al_2O_3); (●) Aluminato de Sódio ($Na_{1,7}Al_{11}O_{17}$); (◆) Sulfato de Sódio (Na_2SO_4).

5.3. Distribuição de Tamanhos de Partículas (Moagem em Moinho de Bolas Tradicional)

O tamanho de partículas é um fator que interfere no processo de sinterização já que pode definir a densidade final dos materiais [34]. Neste sentido, buscou-se reduzir o tamanho de partículas com o objetivo de reduzir a temperatura de sinterização.

Inicialmente foi feita uma moagem em moinho de bolas, tipo industrial e comumente utilizado na indústria de cerâmica tradicional. Esta moagem se estendeu pelo período de 144 h, porém a partir de 96 h, o tamanho (d_{50}) se estabilizou em 1,78 μm e permaneceu praticamente o mesmo após 120 h e 144 h (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Distribuição do tamanho de partículas após moagem em moinho de bolas tipo industrial de cerâmica tradicional (cilíndrico).

Tratamento	Diâmetro 10%(μm)	Diâmetro 50%(μm)	Diâmetro 90%(μm)
(a) <i>Lodo no estado de fornecimento</i>	1,3	7,07	20,24
(b) <i>Lodo calcinado</i>	1,51	18,4	53,80
(c) 24h	0,60	2,95	14,35
(d) 48h	0,58	2,43	10,92
(e) 72h	0,52	2,11	7,42
(f) 96h	0,49	1,75	6,46
(g) 120h	0,45	1,76	5,27
(h) 144h	0,48	1,78	5,13

5.4. *Distribuição de Tamanhos de Partículas (Moagem em Moinho de Alta Energia)*

Na moagem de alta energia em moinho tipo planetária FRITSCH-Pulverisette 6, o tamanho (d_{50}) de partículas resultantes foi de 1,68 μm após 25 minutos de moagem como mostrado na Tabela 5.3 e na curva de distribuição da Figura 5.3.

As espumas cerâmicas produzidas neste trabalho foram processados a partir de pós calcinados e moídos em moinho planetário. Os resultados e comentários sobre a moagem em moinho de bolas tradicional é apenas uma informação adicional e que poderá ser utilizada para definir processos industriais. No entanto, apesar da maior eficiência de moagem no moinho planetário, obtêm-se uma redução do tamanho de partículas semelhante e fundamental para a obtenção de materiais mais densos (filamentos mais densos) e resistentes mecanicamente para uma dada temperatura de sinterização, pois melhora a densidade a verde e conseqüentemente melhora a reatividade das partículas durante sinterização possibilitando a obtenção de materiais à base de alumina com propriedades adequadas para uma dada aplicação.

Tabela 5.3: Distribuição de tamanhos de partículas após moagem em moinho planetário.

Diâmetro 10% (μm)	Diâmetro 50% (μm)	Diâmetro 90% (μm)
0,59	1,68	4,88

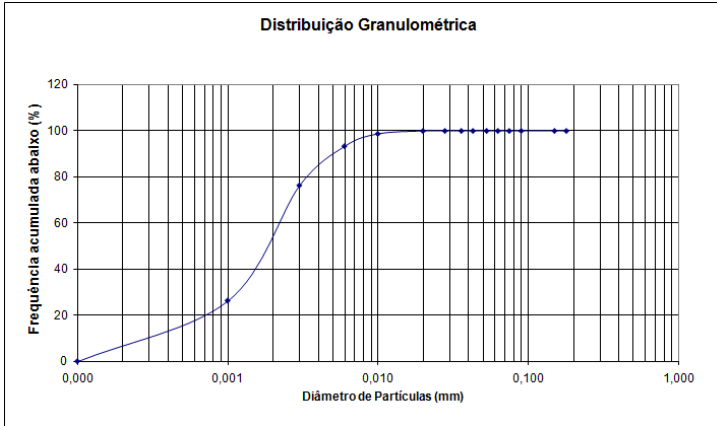


Figura 5.3: Distribuição de tamanho de partículas lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25min.

5.5. Área Superficial Específica

A Tabela 5.4 mostra os resultados de medidas de área superficial específica para o lodo no estado calcinado, moído em moinho de bolas por 144 h e moído em moinho planetário por 25 min.

Tabela 5.4: Área Superficial Específica pelo método B.E.T.

	(BET) Multi-Ponto
<i>Lodo calcinado</i>	4,21 m ² /g
<i>Lodo moído 144h (Moinho de Bolas)</i>	5,08 m ² /g
<i>Lodo moído 25min (Moinho Planetário)</i>	5,23 m ² /g

Como pode ser visto, por meio da Tabela 5.4 ocorre de fato um aumento discreto da área de superfície específica após moagem e em particular no moinho planetário em bom acordo com as medidas de tamanho de partículas realizadas em pós moídos de maneiras diferentes. Este aumento de área de superfície obtido após calcinação e moagem em moinho planetário pode estar relacionado a forma irregular das partículas após moagem a qual é típica de processos de cominuição de alta energia.

5.6. Análises Térmicas

A Figura 5.4 mostra o típico comportamento térmico (ATD/TG) de um lodo de anodização de alumínio no estado de fornecimento, porém seco.

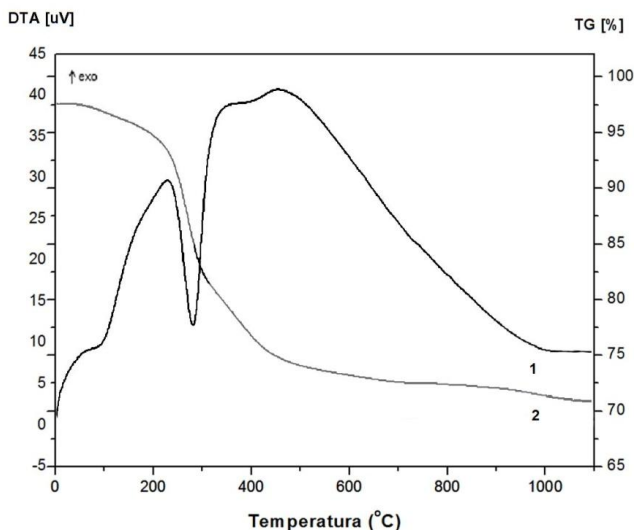


Figura 5.4: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo no estado de fornecimento. (1) ATD; (2) ATG.

Uma significativa perda de peso ocorreu conforme a curva de ATG entre 200°C e 500°C a qual foi atribuída à decomposição de hidróxidos confirmando assim o resultado de perda ao fogo. A curva de ATD mostra um forte pico endotérmico a aproximadamente 286°C o qual corresponde a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$. De acordo com a literatura, o $\text{Al}(\text{OH})_3$, se dissocia no intervalo de temperatura compreendido entre 200°C e 250°C. Um pequeno desvio de temperatura observado foi associado à presença de impurezas do processo de anodização como evidenciado por meio da análise química. Aparentemente os sulfatos de alumínio não eram abundantes porque suas decomposições não foram detectadas nas análises térmicas (ATD/TG). Entre 340 e 530°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 6,8% e entre 530 e 1100°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 3,1%.

Para o lodo calcinado, através da curva ATG (Figura 5.5) pode-se verificar que até 170°C, aproximadamente, houve uma perda de massa

de 1,3% e, entre 170°C e 810°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,9% e entre 810°C e 900°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,3%. As perdas de massa até 600° e entre 600 e 1100°C podem estar associadas à eliminação de água e a reações de decomposição.

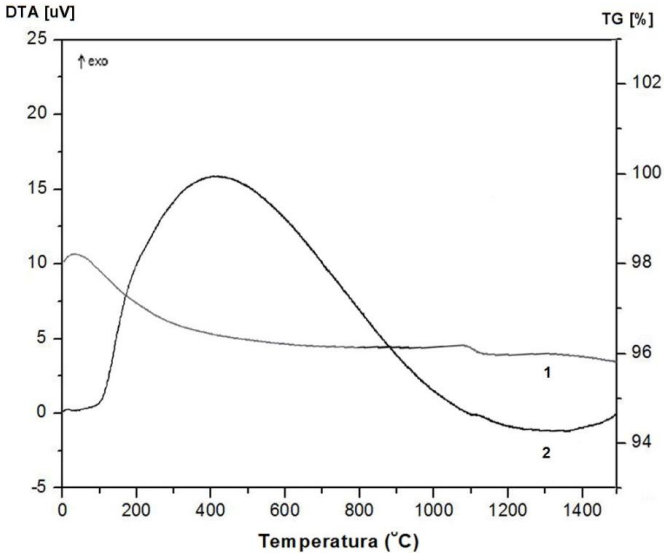
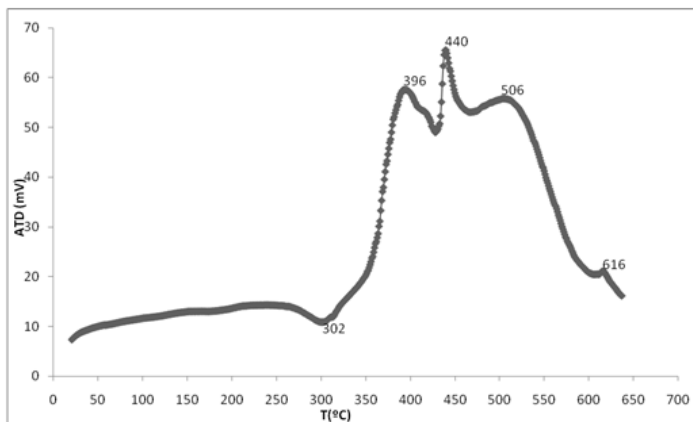
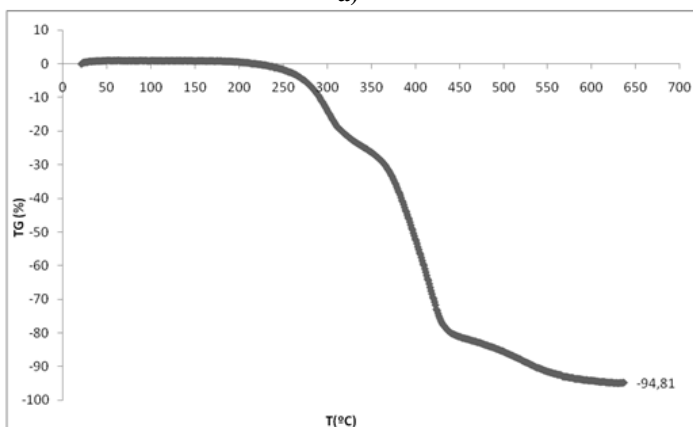


Figura 5.5: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo calcinado a 1200°C. (1) ATD;(2) ATG.

A análise térmica realizada para a mesma espuma de poliuretano em Rodrigues e Moreno (2007), apresenta a temperatura de degradação da mesma entre 350°C e 650°C, superior ao reportado na literatura, entre 300°C e 400°C [34]. A não eliminação da espuma de poliuretano na etapa de retirada do ligante pode comprometer a estrutura cerâmica ou ocasionar o seu colapso. Na Figura 5.6, pode-se observar a análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) para a espuma de poliuretano.



a)



b)

Figura 5.6: (a) Análise térmica diferencial (ATD); (b) Análise termogravimétrica (ATG) para a espuma de poliuretano.

Através de ensaio de dilatométrica, foram obtidas as curvas de retração linear (Figura 5.7), as quais mostram o início do processo de densificação à aproximadamente 1300°C e sua conclusão à aproximadamente 1450°C quando a taxa de densificação tende a zero.

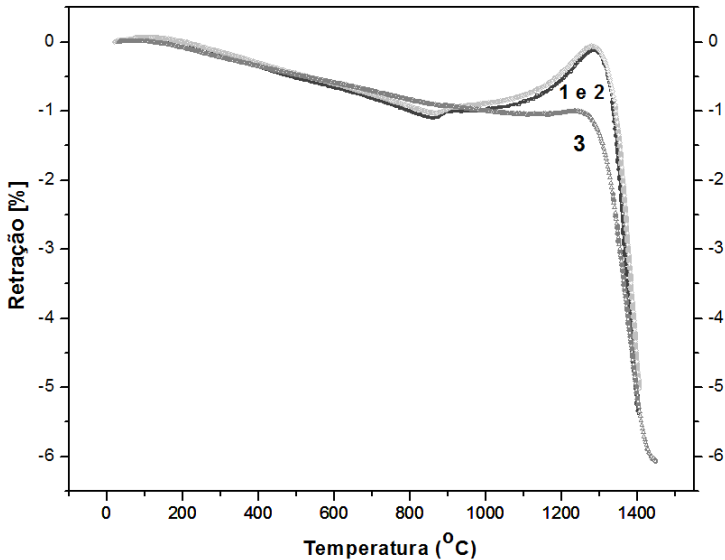


Figura 5.7: Curva dilatométrica dos lodos: (1) o lodo calcinado (2) lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144h e (3) lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min.

5.7. Caracterização Reológica

A Figura 5.8 mostra o comportamento reológico do dispersante utilizado (ácido cítrico) neste trabalho em diferentes concentrações em uma suspensão contendo 50% de sólidos e 50% de água destilada. Os teores de ácido cítrico foram adicionados em relação ao percentual de sólidos.

Como pode ser observado a partir da Figura 5.8, a tensão de cisalhamento diminui à medida que a concentração do dispersante aumenta até 1% quando ocorre um aumento da tensão indicando que este é o limite de concentração adequado (viscosidade adequada para a aplicação).

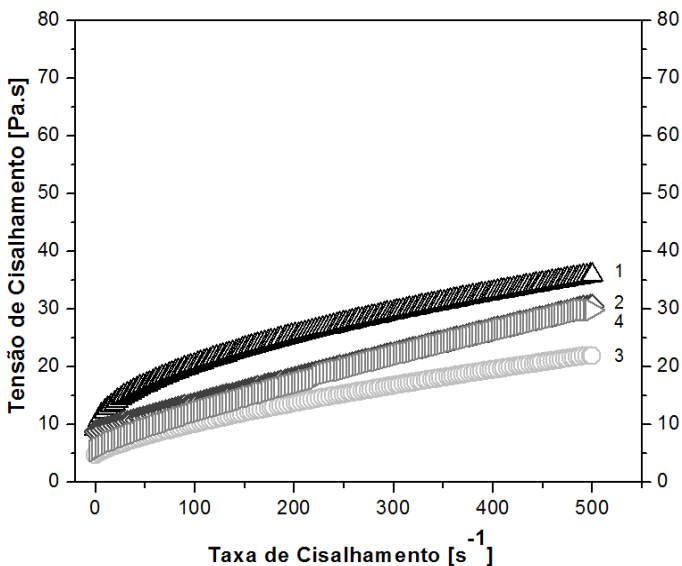


Figura 5.8: Curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento em função da adição de ácido cítrico. (1) 0% Ligante (2) 0,5% ácido cítrico (3) 1% ácido cítrico e (4) 1,5% ácido cítrico.

A Figura 5.9, da mesma maneira, apresenta o comportamento reológico referente à bentonita. Como pode se perceber pela análise da Figura 5.9, a tensão de cisalhamento diminui à medida que a concentração de bentonita aumenta até o limite compreendido entre 4% e 6%, que corresponde a uma tensão de cisalhamento constante. Baseado neste resultado foi escolhida a concentração de 6% em relação ao total, já que foi obtido melhores resultados de resistência a verde das espumas cerâmicas processadas. Neste caso, foi utilizada a mesma suspensão básica utilizada no ensaio anterior, mas com 1% de ácido cítrico.

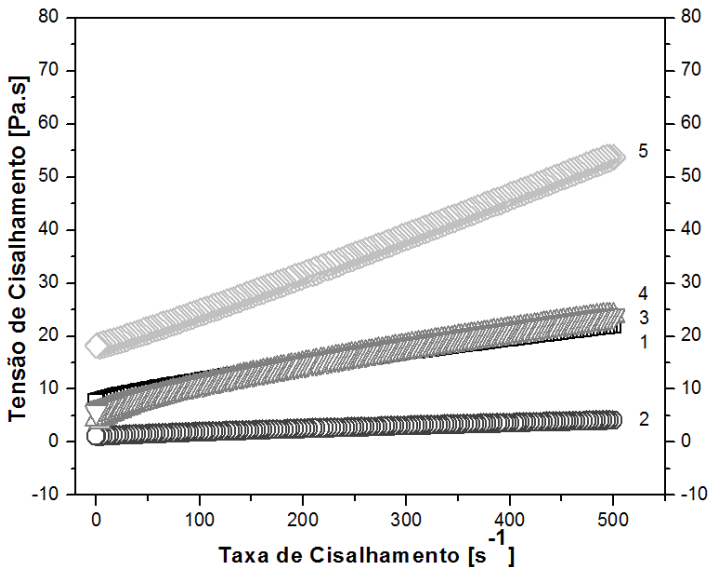


Figura 5.9: Curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento em função da adição de bentonita. (1) 0% Ligante (2) 2% Bentonita (3) 4% Bentonita (4) 6% Bentonita e (5) 10% Bentonita.

A Figura 5.10 apresenta o comportamento reológico de suspensões contendo 54%, 58% e 61% em massa (16,41%, 17,62% e 18,54% em volume) de sólidos com adição de 1% de ácido cítrico e 6% de bentonita.

Medidas reológicas como estas fornecem informações para a seleção de um sistema (solvente, ligante, dispersante) como um critério para selecionar as melhores condições de processamento. Como pôde ser observado, as suspensões apresentam comportamento pseudoplástico, isto é, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Neste caso, o limite de concentração de sólidos adequado corresponde a 54%.

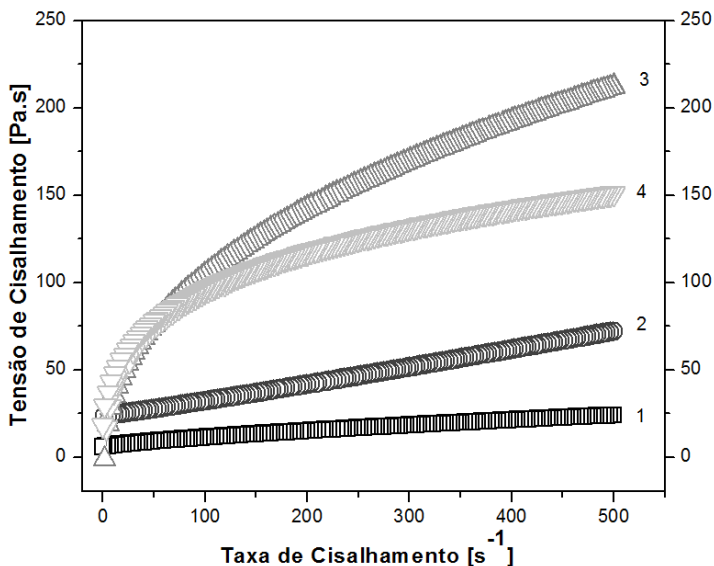


Figura 5.10: Curva tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento em função da adição do percentual de sólidos.(1) 50% Sólidos (2) 54% sólidos (3)58% sólidos e (4) 61% Sólidos.

5.8. Caracterização Física dos Compactos de Pó e de Espumas Cerâmicas

A Tabela 5.5, apresenta os valores de densidade teórica ou real ρ_{real} , dos pó do lodo no estado de fornecimento, no estado calcinado e moído, bem como, os valores de densidade teórica ou real ρ_{real} , dos filamentos triturados da espuma sinterizada com suspensão a base do lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e do lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min., obtidos por picnometria.

Tabela 5.5: Densidade teórica ou real medida em picnômetro.

	$\rho_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	
	Pó	Sinterizado
Lodo no estado de fornecimento	2,02	-
Lodo calcinado	3,01	-
Lodo moído 144 h (Moinho de Bolas)	3,09	3,04
Lodo moído 25 min (Moinho Planetário)	3,29	3,25

Para as espumas produzidas com o lodo calcinado e moído por 25 min. em moinho planetário, a densidade relativa (ρ_{relativa}) foi de 29,64 % e a retração térmica linear foi de 20,86 %. O percentual de poros calculado foi de 70,36 %, o percentual efetivo de sólidos retido na espuma foi de 26,64 % e sem os canais foi de 23,64 %.

Obtiveram-se, através de binarização das imagens pelo software IMAGO® das amostras embutidas, as distribuições de tamanhos de poros e porosidade de 74,62% (próximo a porosidade calculada). Os valores são aproximados, pois o software considera apenas um plano da estrutura.

A Figura 5.11, apresenta uma fotografia referente a uma espuma sinterizada. A Figura 5.12, mostra a espuma sinterizada e embutida com resina poliéster. A Figura 5.13, mostra a imagem binarizada gerada por software IMAGO®. A distribuição de tamanhos de células está entre 600 e 800 μm .



Figura 5.11: Fotografia digital de espuma sinterizada.

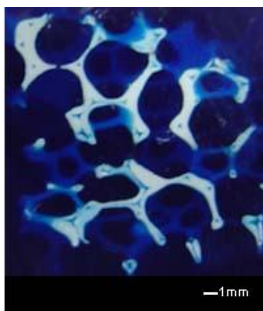


Figura 5.12: Fotografia digital de espuma de poliuretano embutida.

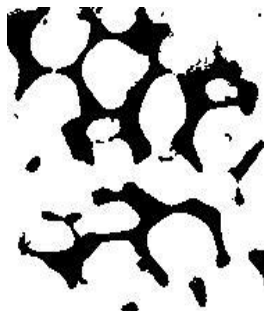


Figura 5.13: Imagem binarizada gerada por software IMAGO®.

Para os corpos-de-prova cilíndricos (referentes aos filamentos) feitos a base de lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e moído em moinho planetário por 25 min. foram medidas: a (ρ_1) densidade geométrica a verde, (ρ_2) densidade geométrica do sinterizado e (ρ_3) densidade aparente ou de Arquimedes e a ρ_{relativa} (%) densidade relativa.

As amostras produzidas com suspensão a base de lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e moído em moinho planetário por 25 min. apresentaram os melhores resultados de densificação na concentração de 54% de sólidos. As amostras feitas com suspensão a

base de lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e 54% de sólidos apresentaram valor de densidade relativa ρ_{rel} de 85% na temperatura de sinterização de 1600°C e retração térmica linear de 14,29%.

As amostras produzidas com suspensão a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. e 54% de sólidos, apresentaram valor de densidade relativa ρ_{rel} de 99% na temperatura de sinterização de 1600°C e retração térmica linear de 26,48%.

5.9. Caracterização Microestrutural e Morfológica

As Figuras 5.14 (a) e (b) são referentes às micrografias das espumas sinterizadas, produzidas a partir do lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. No detalhe da Figura 5.14 (b) é possível observar a presença de fissuras originadas na etapa de queima no processamento do material, quando ocorre a decomposição do polímero.

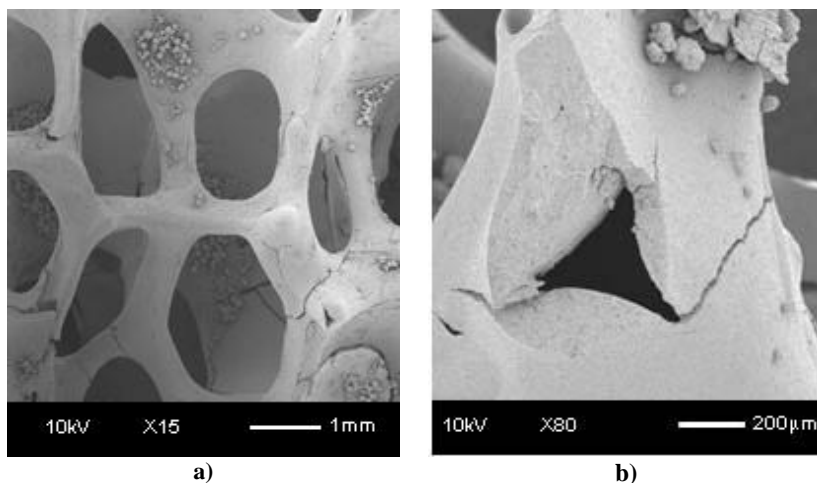


Figura 5.14: a) Micrografia (MEV) de espuma a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. b) Detalhe evidenciando trincas.

Estes defeitos também são ocasionados durante a fase de impregnação da suspensão, em que alguns locais apresentam uma camada mais espessa da suspensão cerâmica que em outros locais. A presença destes defeitos contribuiu para diminuir a resistência destes

materiais. Pode ser observado também, que as trincas seguem longitudinalmente ao comprimento do filamento e um vazio triangular (triangular void) na região central do filamento, onde antes existia a esponja polimérica precursora, sendo este, um defeito comum em esponjas cerâmicas fabricadas pelo método da réplica [31].

As Figuras 5.15 (a) e (b) são referentes às micrografias das secções transversais dos filamentos das espumas sinterizadas, produzidas a partir do lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. Pode-se perceber uma estrutura compacta e sem poros.

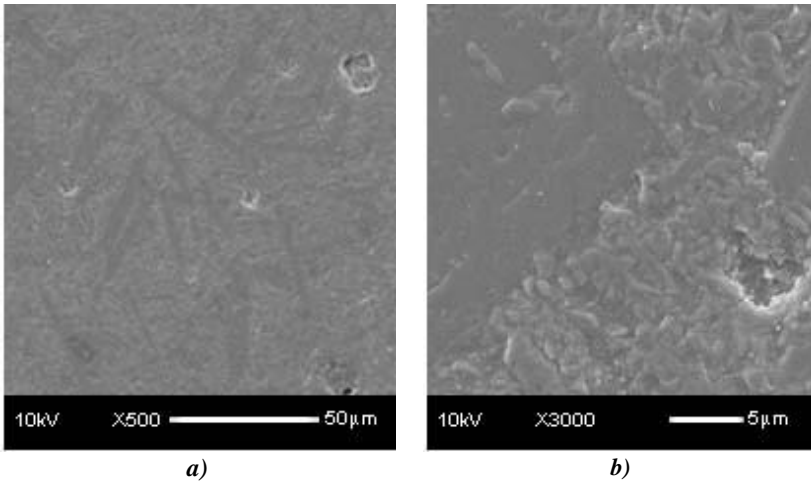


Figura 5.15 *a)* Micrografia (MEV) da secção transversal dos filamentos da espuma sinterizada produzidas a partir de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. *b)* Detalhe.

5.10. Comportamento Mecânico

A tensão característica σ_0 , indica o nível de tensão para o qual a probabilidade de sobrevivência dos corpos-de-prova é de 63,2% para qualquer tensão. Segundo a probabilidade de falha Weibull, aproximadamente 63,2% das 30 amostras de espumas cerâmicas produzidas a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min., rompem com uma tensão de 2,36 MPa e Módulo de Weibull $m_{(w)}$ de 5,15.

A Figura 5.16, apresenta a distribuição normal dos valores calculados para as espumas cerâmicas produzidas neste trabalho.

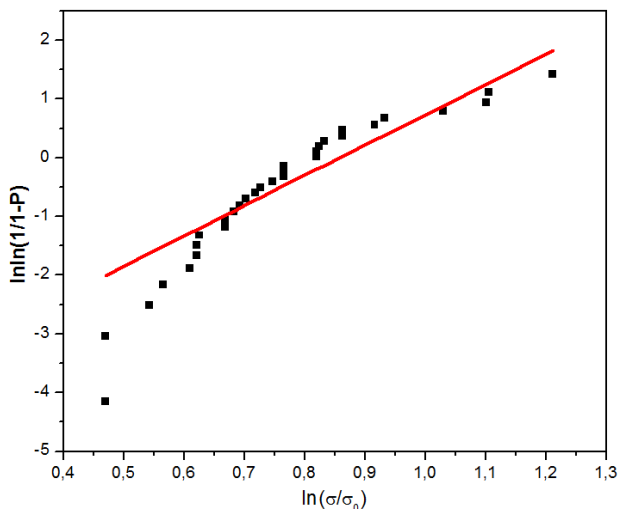


Figura 5.16: Distribuição dos valores calculados para as espumas produzidas.

A Figura 5.17, mostra o aumento da resistência mecânica sob compressão obtida neste trabalho em função do aumento da densidade relativa para as espumas produzidas.

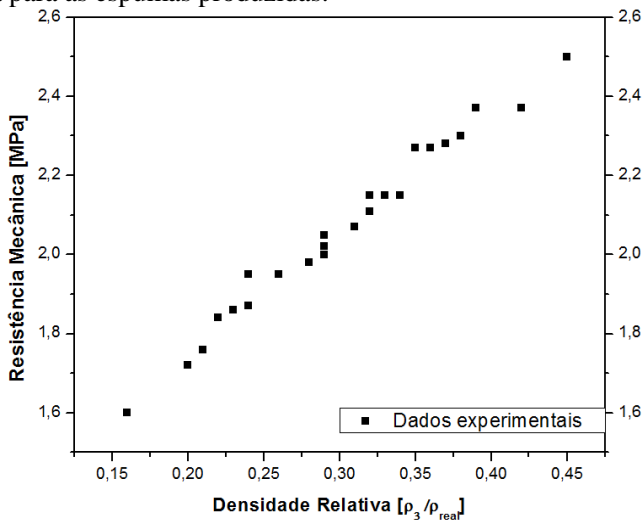


Figura 5.17: Relação entre a resistência mecânica e a densidade relativa das espumas produzidas.

Através de ensaio de compressão foram obtidos os valores de tensão máxima em MPa para os 8 corpos-de-prova cilíndricos a base de lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e 7 corpos-de-prova cilíndricos a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. em diferentes percentuais de sólidos 54% e 58%.

Apesar dos lodos calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. apresentarem praticamente a mesma distribuição de tamanhos de partículas, apresentaram diferenças nos valores de resistência à compressão, onde as amostras a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min., na concentração de 54% de sólidos e sinterizados à 1600°C, apresentaram valores superiores. (Figura 5.18)

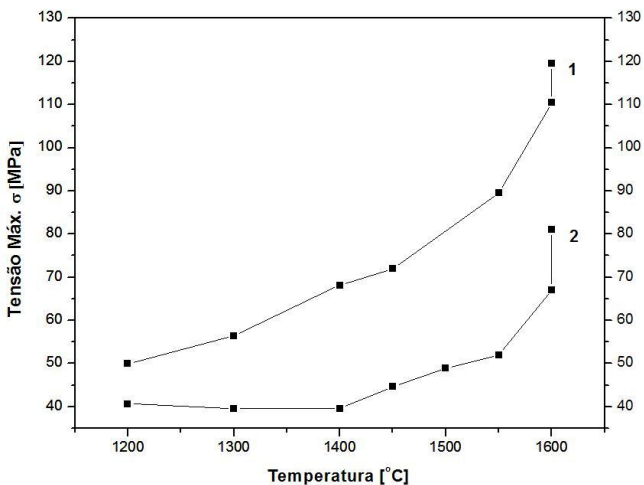


Figura 5.18: Tensão máxima [MPa] por temperatura de sinterização dos corpos-de-prova cilíndricos a base de: (1) Lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min. - 54% de sólidos. (2) Lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h - 54% de sólidos.

Segundo a probabilidade de falha Weibull, aproximadamente 63,2% dos corpos-de-prova cilíndricos a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min., rompem com uma tensão característica σ_0 de 73,73 MPa com módulo de Weibull $m_{(w)}$ de 3,73.

Deste modo, 63,2% dos corpos-de-prova cilíndricos a base de lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h rompem com uma

tensão 55,88 MPa com módulo de Weibull $m_{(w)}$ de 4,43. O resultado poderia ser mais significativo utilizando-se um número maior de amostras. A Figura 5.21, apresenta a distribuição normal dos valores calculados para cilindros.

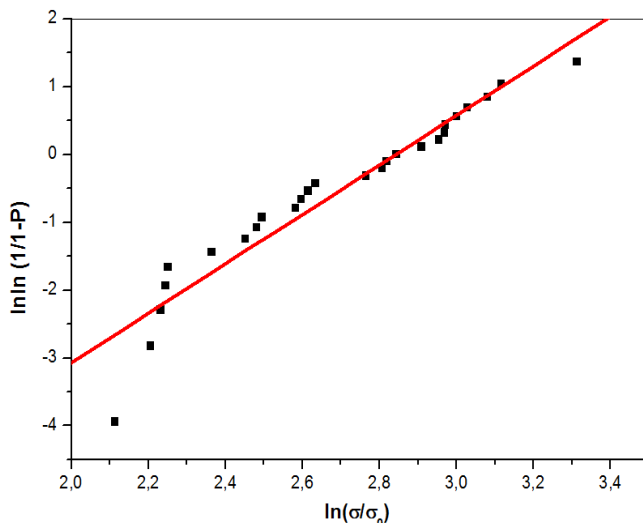


Figura 5.19: Distribuição dos valores calculados para cilindros.

5.11. Resistência ao Choque Térmico

Através do choque térmico, pode ocorrer uma diminuição progressiva ou mesmo abrupta da resistência mecânica devido à formação de trincas ou a propagação das pré-existentes, que ocorre pelas tensões geradas pelas altas taxas de resfriamento. Desse modo, pode-se supor que, embora o gradiente de temperatura seja através do filtro como um todo, o dano estrutural causado no filtro está relacionado à tensão térmica que atua nos filamentos individualmente [31]. No caso das espumas sinterizadas, o ensaio de choque térmico foi utilizado para determinar a capacidade das peças de suportarem a diferença de temperatura do alumínio fundido, no momento do vazamento, sendo somente necessário um ciclo. A temperatura de trabalho para filtros de alumina fica em torno de 800°C a 1000°C. As espumas sinterizadas foram submetidas ao procedimento de choque térmico nas temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C e não apresentaram trincas ou “defeito

crítico” visível. Também após ensaio de compressão, apresentaram valores de resistência mecânica praticamente inalterados, em média 2,07 MPa.

5.12. *Comportamento Fluidodinâmico*

A vazão mássica é utilizada na indústria, como parâmetro para determinar a capacidade de filtragem de filtros. O tempo de escoamento de ligas fundidas é semelhante à água, portanto é possível verificar o mesmo, submetendo o filtro a um fluxo de água. A Tabela 5.6, apresenta os valores de escoamento e perda de carga obtidos com as espumas cerâmicas produzidas:

Tabela 5.6: Parâmetros fluidodinâmicos medidos nos filtros produzidos.

Tipo	Volume $V_{(e)}$ (ml)	Tempo $t_{(e)}$ (s)	Vazão Mássica (kg/s)	Perda de Carga (kg/s)
(1) $Q_{V(s)}$	500	0,23	2,17	-
(2) $Q_{V(c)}$	500	0,24	2,08	0,09
(3) $Q_{V(b)}$	500	0,30	1,66	0,50

As espumas sinterizadas, produzidas a partir da espuma de poliuretano apresentaram vazão mássica $Q_{V(b)}$ de 1,66 kg/s, isto é, um valor um pouco abaixo do valor apresentado pelo filtro comercial $Q_{V(c)}$, utilizado no ensaio, com capacidade de filtragem de 2,08 kg/s. Porém, sua vazão mássica foi bem próxima do valor reportado na literatura para filtros comerciais (1,8 kg/s).

6. CONCLUSÃO

A composição química média do lodo calcinado mostra pequenas quantidades de outros óxidos como resultado de contaminação e dos agentes químicos utilizados no tratamento das águas de lavagem. O teor de alumina (Al_2O_3) aumentou significativamente após processo de calcinação passando de 55,5%, no estado de fornecimento, para 87,5% após calcinação a 1200°C .

A difratometria de raios X indicou que o lodo no estado de fornecimento é praticamente amorfo, pois nenhuma fase cristalina foi detectada. No entanto, no estado calcinado foi detectada a presença de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, Aluminato e Sulfato de Sódio.

A moagem feita em moinho de bolas, tipo industrial e comumente utilizado na indústria de cerâmica tradicional, se estendeu pelo período de 144 h o que resultou em partículas com tamanho (d_{50}) de $1,78\ \mu\text{m}$. Na moagem de alta energia em moinho tipo planetário, o tamanho (d_{50}) de partículas resultantes foi de $1,68\ \mu\text{m}$ após 25 minutos de moagem. Apesar da maior eficiência de moagem no moinho planetário, obtêm-se uma redução do tamanho de partículas semelhante e fundamental para a obtenção de materiais mais densos (filamentos mais densos) e resistentes mecanicamente.

Através das curvas de retração linear, para os lodos no estado calcinado e moídos, pode-se observar que o processo de densificação teve início à aproximadamente 1300°C e se concluiu a aproximadamente 1450°C .

No estudo reológico, observou-se que as suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico, isto é, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A composição otimizada apresentou limite de concentração de sólidos adequado correspondente a 54% em massa ou 16,41% em volume, 1% de ácido cítrico e 6% de bentonita.

As espumas sinterizadas produzidas a base do lodo calcinado e moído por 25 minutos em moinho planetário, apresentaram valores de densidade relativa $\rho_{\text{relativa}}(\%)$ de 29,64 e porosidade (%) de 70,36. Os corpos-de-prova cilíndricos, referentes aos filamentos, apresentaram valores de densidade relativa $\rho_{\text{relativa}}(\%)$ de 99,0.

As micrografias (MEV) referentes aos filamentos, das espumas sinterizadas, evidenciaram uma estrutura compacta e sem poros.

Através de ensaio de compressão foram obtidos os valores de tensão característica, σ_0 em MPa, onde segundo probabilidade weibull, 63,2%

das espumas sinterizadas devem romper com uma tensão de 2,36 (MPa). O mesmo ensaio feito com corpos-de-prova cilíndricos (filamentos da espuma sinterizadas) sinterizados a diversas temperaturas de sinterização. Segundo a probabilidade weibull, 63,2% dos corpos-de-prova cilíndricos, a base de lodo calcinado e moído em moinho planetário por 25 min., rompem com uma tensão de 73,73 MPa e 63,2% dos corpos-de-prova cilíndricos a base de lodo calcinado e moído em moinho de bolas por 144 h e sinterizados a 1600°C, rompem com uma tensão 55,88 MPa.

As espumas sinterizadas foram submetidas ao procedimento de choque térmico nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, não apresentaram formação de trincas ou “defeito crítico” visível e após ensaio de compressão, apresentaram valores de resistência mecânica compatíveis com aqueles de amosras não submetidas ao ensaio de choque térmico.

As espumas cerâmicas produzidas apresentaram vazão mássica de 1,66 kg/s um. o qual é um valor bem próximo do reportado na literatura para filtros comerciais isto é, 1,8 kg/s.

Deste modo, conclui-se que foi possível obter espumas cerâmicas a partir do lodo de anodização de alumínio e ainda sugere-se para pesquisas futuras a moagem do lodo no estado de fornecimento e seco.

REFERÊNCIAS

- [1] INTERNATIONAL STANDARD No. ISO 14040. Environmental Management: Life-Cycle Assessment Principles and Framework, 1997.
- [2] OLIVEIRA, A. P. N.; GOMES, V.; HOTZA, D.; MONTEDO, O.R.K.; PICCOLI, R.; PEREIRA, F.R. Aluminum Rich Sludge as Raw Material for the Ceramic Industry. *Interceram*, v. 52, p. 44-46, 2003.
- [3] LAWRENCE, D. Graham's Electroplating Engineering Handbook. 4th ed. New York: Chapman & Hall, 1996.
- [4] PEREIRA, D.A.; COUTO, D.M.; LABRINCHA, J.A. Incorporation of Aluminum-Rich Residues in Refractory Bricks. *CFI-Ceramic Forum International*, v. 77, n° 7, p. 21-25, 2000.
- [5] 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*, v. 13, n° 1/2, p. 34-42, 2008.
- [6] RIBEIRO, M.J.; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J.M.; LABRINCHA, J.A. Recycling of Al-Rich Industrial Sludge in Refractory Ceramic Pressed Bodies. *Ceramic International*, v. 28, p. 319-326, 2002.
- [7] FERREIRA, J.M.; OLHERO, S.M. Al-Rich Sludge Treatments Towards Recycling. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 2243-2249, 2002.

[8] SARTOR, M.N.; CORREIA, S.L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A.M.; LABRINCHA, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Aluminum Anodizing Sludge Used to Fabricate Engobes, Glazes and Frits. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 87, n° 5, p. 9201-9208, 2008.

[9] 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. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

[10] RAUPP-PEREIRA, F. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral : composições cerâmicas e cimentícias. 2006. 256 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Portugal, 2006.

[11] GIBSON, L. J., ASHBY, M.F. Cellular solids: structure and properties. 2nd ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[12] MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1339-1350, 1998.

[13] JAIN, V.; JOHNSON, R.; GANESH, I.; SAHA, B.P.; MAHAJAN, Y.R. Effect of rubber encapsulation on the comparative mechanical behaviour of ceramics honeycomb and foam. *Materials Science and Engineering*, v. 347, p. 109-122, 2003.

[14] SEPULVEDA, P.; BINNER, J. Processing of celular ceramics by foaming and in situ polimerization of organic monomers. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2059-2066, 1999.

- [15] SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C.E.; MINNEAR, W.P. Processing of porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 71, n° 11, p. 1674-1682, 1992.
- [16] RICHERSON, D.W. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design, Taylor and Francis, 3rd ed., p. 211-242, 2006.
- [17] ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics. *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 541-553, 2002.
- [18] INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Permeability of porous ceramics considering the Klinkenberg and inertial effects. *Journal American Ceramic Society*, v. 84, n. 5, p. 941-944, 2001.
- [19] MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1339-1350, 1998.
- [20] REED, J.S. Principles of ceramic processing. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [21] OLIVEIRA, I.R.D.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. Dispersão e Empacotamento de partículas. Princípios e aplicações em processamento Cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 224 p, 2000.
- [22] INNOCENTINNI, M. D. M. Filtração de Gases a Altas Temperaturas. 1997. Tese (Doutorado Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

[23] MARTINS, L. Anodização e coloração de peças de alumínio. Universidade do Porto, FEUP/DEEC, 2002. Disponível em: <<http://repositorio.up.pt>>. Acesso em: 15 ago. 2008.

[24] REGONE, N.N. Anodização de ligas de alumínio por corrente pulsada. Universidade Estadual de Campinas, 2004. Disponível em: <<http://libdigi.unicamp.br>>. Acesso em: 10 set. 2008.

[25] OLIVEIRA, H.A.; RABELO, E.C.; BRESSIANI, J.C. Influência de adições de resíduo de lama de cal no desenvolvimento microestrutural de revestimento cerâmico. *Tiles & Brick International*, v. 17, p. 29-31, 2001.

[26] TULYAGANOV, D.U.; OLHERO, S.M.H.; RIBEIRO, M.J.; FERREIRA, J.M.F.; LABRINCHA, J. A. Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled Al-rich anodizing sludge. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 10, p. 311-318, 2002.

[27] PAJUNE, P. Chemical Recovery for Aluminium Finishers. Workshop on Cleaner Production in the Metal Finishig Industry, Taiwan n° 129, 1999.

[28] PEREIRA, M.D. Optimização das condições de processamento para inertização de resíduos industriais de alumínio em matrizes cerâmicas estruturais. 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de Minho, Portugal, 2003.

[29] NUNES,P.; RIBEIRO, M.J.; FERREIRA, J.M.F.; BÓIA, C.S.; LABRINCHA, J. A. Mullite-based materials obtained from industrial wastes and natural sub-products. In: TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, v. 2, 2002, Sweden: Ed. Lulea University of Technology, p. 359-368, 2002.

- [30] FERREIRA, J.M.F; OLHERO, S. M. Al-rich sludge treatments towards recycling. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 22, p. 2243-2249, 2002.
- [31] SALVINI, V.R.; PUPIM, A.M.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Otimização do processamento para a fabricação de filtros no sistema Al_2O_3 -SiC, 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acessado em 12 set. 2008.
- [32] RODRIGUES, J.B.; MORENO, R. Rheological behaviour of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams. *Applied Clay Science*, v. 37 (1-2), p. 157-166, 2007.
- [33] YADARA, Y.P; MESQUITA,G.M.; FERREIRA, R.A.S.; VANDERELEY, E.M.C.; LAPA, C.M.; SOUZA, D.P.F. Síntese de Al_2O_3 a partir do reaproveitamento de resíduos industriais de uma indústria de anodização para produção de isoladores elétricos de alta Tensão. In: 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bahia, 2008.
- [34] SARMIENTO, A.F. Fabrication and characterization of glass-ceramic cellular structures by the replication method. 2006. Trabalho de conclusão de graduação em Engenharia Mecânica) - Universidad de Los Andes, Colômbia, 2006.
- [35] SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [36] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13202: Materiais Refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro, 1997.
- [37] FOX, R.W.; MC DONALD, A.T. Introdução à Mecânica dos Fluidos, 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos Científicos S.A, 2001.