



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MÉRCIA FRANCA DE CARVALHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE CERÂMICA
ALUMINA EM DUTOS PARA PETRÓLEO E GÁS**

Recife

2018

MÉRCIA FRANCA DE CARVALHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE CERÂMICA
ALUMINA EM DUTOS PARA PETRÓLEO E GÁS**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C331p Carvalho, Mércia Franca de.
Produção e caracterização de revestimento de cerâmica alumina em dutos para petróleo e gás / Mércia Franca de Carvalho - 2018.
86 folhas, il., tabs., abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Revestimento cerâmico. 3. Aspersão térmica. 4. Alumina reciclada. 5. Anodização. 6. Indústria petrolífera I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-434

MÉRCIA FRANCA DE CARVALHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE CERÂMICA
ALUMINA EM DUTOS PARA PETRÓLEO E GÁS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutora em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 19/03/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª Dr^ª Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Carlos da Silva Oliveira (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Força do Universo na permissão de uma mente criativa no aprendizado e conquistas no ciclo do tempo, para entender que a renovação se faz constante.

Aos meus pais pelos ensinamentos da formação de caráter e em especial a minha querida mãe, Rivaldete Monteiro da Franca, que me mostrou através de suas ações o que é ser persistente e ter coragem para enfrentar os desafios.

Ao meu querido filho, Tiago Franca de Carvalho, por entender a minha ausência na construção desta, sempre oferecendo o seu apoio com carinho e dedicação, fazendo-me dividir com ele minhas vitórias profissionais e pessoais.

A minha querida avó companheira, Daura de Oliveira Franca, “mamãe Daura”, *in memoriam*, a minha irmã Roseane Franca como “braço direito” na vida e na conquista desta e ao meu cunhado Domingos Sávio pela torcida. Agradecimentos também estendidos aos meus sobrinhos, Fabiana Carollini, Maria Júlia, Flora e Victor Hugo,

A Marco Antônio Fontes por sua presença e apoio que me fortaleceu ao longo dos anos.

Ao professor e orientador, Dr. Yogendra Prasad Yadava, meus agradecimentos pela ajuda fundamental neste trabalho por sua paciência e seus sábios ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos secretários da Pós-Graduação Luana e Jorge, Eliane (ex-secretária) e aos Laboratoristas Janaína, Ivaldo, Rubens e Sergio (Física), Cidrack (Mecânica). Aos Professores da Pós-Graduação e em especial ao Professor César Gonzalez, Coordenador da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. A amiga Farah Diba da Silva, que com seu apoio e estímulo me fez acreditar na realização deste trabalho. Aos amigos Paternark, Henrique, Rogério, Juliana Carvalho pelo companheirismo e respeito.

A Empresa Cascadura Industrial Recife Ltda, unidade Cabo de Santo Agostinho – Pernambuco, na pessoa do Sr. Diretor André Souza, do Gerente Sr. Davi Nascimento Junior, do Gerente Sr. Lindomar Barros (RJ) e Gabrielli Amorim (secretária).

Ao Laboratório de Cerâmicas Especiais (toda equipe) e Laboratório de Ensaios Não Destrutivos – LABEND – ambos do Departamento de Engenharia Mecânica/CTG.

Aos Laboratórios de Solos e Instrumentação do Departamento de Engenharia Civil: Sr. Severino Costa da Silva, Gutenberg, Antonio Brito; e Laboratório de Tecnologia Mineral – LTM do Departamento de Engenharia de Minas: Marcelo Gomes.

Ao Laboratório de Cerâmicas Especiais do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE-UFPE), Laboratório do Núcleo de Estudos Geoquímicos, do Departamento de Geologia (LAGESE), e do Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas e todos da Universidade Federal de Pernambuco.

A todos da Biblioteca do Centro de Tecnologia e Geociências e Biblioteca Central pela condução e orientação da tese para a publicação, e especialmente a bibliotecária Luiza Ferreira pela orientação, apoio e amizade.

A FACEPE pelo apoio financeiro durante a realização do Doutorado.

RESUMO

Cerâmicas avançadas são materiais nobres obtidos a partir de uma matéria prima mais pura. A alumina industrial vem neste seguimento com a utilização em setores industriais diversos devido as suas propriedades físicas e químicas de resistência a altas temperaturas e condições adversas em meios corrosivos. A caracterização da cerâmica alumina reciclada proveniente do lodo da indústria de anodização apresenta propriedades semelhantes a da alumina industrial, por oferecer um bom desempenho em termos de resistências de uso, à corrosão e a alta dureza a baixo custo de investimento. Logo, a alumina reciclada apresenta a viabilidade para ser aplicada em diversos setores como elétrico e mecânico. Nesta pesquisa objetivou-se, tanto os estudos da deposição de alumina reciclada em pó sob a forma de revestimento pelo processo de aspersão térmica em *flame spray* com o intuito de aumentar o tempo de vida útil das tubulações de petróleo; como a produção e análises de corpos cerâmicos cilíndricos com alumina reciclada imersas em petróleo por períodos de 1, 3, 5 e 24 meses. A metodologia aplicada nesta pesquisa caracterizou a qualidade tecnológica da alumina reciclada como cerâmica resistente ao meio corrosivo quanto ao contato com o petróleo. Na sequência, a alumina reciclada foi submetida ao procedimento de aspersão térmica e avaliada as propriedades de revestimento cerâmico sobre substrato metálico. As análises para obtenção dos resultados de caracterização da cerâmica em estudo foram: difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, resistência mecânica através do ensaio de dureza e medição de rugosidade do revestimento cerâmico aspergido por *flame spray*. Como resultado foi possível comprovar que a matéria MF 03, com 93% de Al_2O_3 , registrou baixa porosidade em corpos de prova compactados e quando imersos em petróleo de terra e petróleo de mar apresentou aumento de resistência mecânica ao longo do período analisado, e em análise de microscopia óptica pode se verificar superfícies inalteradas. Quanto ao revestimento cerâmico obtido por aspersão térmica com as matérias MF 01, MF 01-5 e MF 02 resultou em uma camada uniforme sem grandes disparidades na rugosidade, e em avaliação das superfícies dos revestimentos aspergidos foi constatado uma superfície inalterada e boa distribuição quantitativa do pó cerâmico aspergido sobre o substrato metálico. Portanto, a cerâmica obtida é capaz de interligar o setor metalúrgico de anodização como fornecedor de matéria prima cerâmica de boa qualidade para a indústria petrolífera.

Palavras-chave: Revestimento cerâmico. Aspersão térmica. Alumina reciclada. Anodização. Indústria petrolífera.

ABSTRACT

Advanced ceramics are noble materials obtained from a more purified raw material. Industrial alumina is used in various industrial sectors because of its physical and chemical properties of resistance to high temperatures and adverse conditions in corrosive environments. The characterization of the recycled alumina ceramic from the sludge of the anodization industry presents properties similar to that of industrial alumina, as it offers good performance in terms of wear resistance, corrosion and high hardness at low investment costs. Therefore, recycled alumina presents viability to be applied in several sectors such as electrical and mechanical. This study aimed to study the deposition of recycled alumina powder in the form of coating by the flame spray thermal spraying process in order to increase the service life of petroleum pipelines; such as the production and analysis of cylindrical ceramic bodies with recycled alumina immersed in petroleum for periods of 1, 3, 5 and 24 months. The methodology applied in this research characterized the technological quality of the recycled alumina as corrosion resistant ceramic in relation to the contact with petroleum. Subsequently, the recycled alumina was subjected to the thermal spray procedure and the ceramic coating properties were evaluated on a metallic substrate. The X-ray diffractometry, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, mechanical strength through the hardness test and roughness measurement of the flame spray sprayed ceramic coating. As a result, it was possible to verify that the material MF 03, with 93% of Al_2O_3 , showed low porosity in compacted specimens and when immersed in petroleum presented a gain of mechanical resistance during the analyzed period, and in optical microscopy analysis it was possible to verify unaltered surfaces. As for the ceramic coating obtained by thermal spraying with the materials MF 01, MF 01-5 and MF 02 resulted in a uniform layer without large differences in the peaks and valleys of the surface roughness of the coating, and in the evaluation of the surfaces of the sprayed coatings was an unchanged surface and a good quantitative distribution of the ceramic powder sprinkled on the metal substrate were observed. Therefore, the obtained ceramic is able to interconnect the metallurgical sector of anodization as supplier of raw material of good quality for the petroleum industry.

Keywords: Ceramic coating. Thermal spraying, Recycled alumina. Anodizing. Petroleum industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Fluxograma das etapas do processo de anodização. Fonte: Carvalho (2010).....	26
Figura 2-	Detalhe dos tanques de anodização. Fonte: ANODILUX (2005).....	26
Figura 3-	Estágios de crescimento da camada anódica com representação esquemática da coloração do alumínio mediante deposição de partículas metálicas nos poros.....	27
Figura 4-	Estação de tratamento de efluente (ETE) da indústria metalúrgica ALCOA, unidade Igarassu –PE. Fonte: Carvalho (2010).....	28
Figura 5-	a) Tanque de decantação cheio de lodo; b) Interior do tanque de lodo. Fonte: Carvalho (2010).....	28
Figura 6-	a) Filtro prensa; (b) Detalhe das torneiras de saída de água do lodo; (c) Visão lateral de placas de lodo prensado no filtro; (d) Válvula de saída do lodo para o condicionador de lama; (e) Lodo Prensado em filtro prensa. Fonte: Carvalho (2010).....	29
Figura 7-	Ilustração do receptor de lodo abaixo do sistema de filtro-prensa. Fonte: Carvalho (2010).....	30
Figura 8-	Representação da proteção catódica. Fonte: Ribeiro (2003).....	37
Figura 9-	Fluxograma do beneficiamento do lodo e das análises realizadas. Fonte: A Autora, 2018.....	42
Figura 10-	Corpos de prova de cerâmica alumina reciclada cilíndrico (a) e tubo metálico aspergido com cerâmica alumina reciclada (b). Fonte: A Autora, 2018.....	44
Figura 11-	Homogeneizador em forma de “Y”. Fonte: A Autora, 2018.....	49
Figura 12-	Aplicação da base de níquel sobre o tubo metálico jateado (a); tubo metálico jateado (b). Fonte: A Autora, 2018.....	49
Figura 13-	Aspersão térmica por <i>flame spray</i> (a); tubo com cerâmica alumina (b). Fonte: A Autora, 2018.....	50

Figura 14-	(a) Lodo antes da secagem em estufa; (b) Lodo seco em estufa. Fonte: Autora, 2018.....	54
Figura 15-	Perda de massa dos resíduos secos em estufa a 200°C. Fonte: A Autora, 2018.....	55
Figura 16-	Tonalidade das amostras após os tratamentos térmicos. Fonte: A Autora, 2018.....	56
Figura 17-	Resíduos calcinados entre as temperaturas de 1000°C e 1400°C. Fonte: A Autora, 2018.....	57
Figura 18-	Distribuição do tamanho de partículas da amostra MF03. Fonte: A Autora, 2018.....	58
Figura 19-	Difratograma do resíduo tratado termicamente na temperatura de 200°C. Fonte: A Autora, 2018.....	59
Figura 20-	Difratograma de resíduo calcinado na temperatura de 1000°C. Fonte: A Autora, 2018.....	59
Figura 21-	Difratograma de resíduo calcinado na temperatura de 1400°C. Fonte: A Autora, 2018.....	59
Figura 22-	a) Imagens da fratura do corpo cerâmico MF03; b) detalhe do ligamento das partículas pela sinterização. Fonte: A Autora, 2018.....	62
Figura 23-	a) Imagens da superfície do corpo de prova cerâmico MF03; b) detalhe do ligamento das partículas pela sinterização. Fonte: A Autora, 2018.....	63
Figura 24-	Imagens de corpos de prova imersos petróleo de terra nos tempos de 1 mês (a), 3 meses (b), 5 meses (c) e 24 meses (d). Fonte: A Autora, 2018.	64
Figura 25-	Imagens de corpos de prova imersos petróleo de mar nos tempos de 1 mês (a), 3 meses (b), 5 meses (c) e 24 meses (d). Fonte: A Autora, 2018.	64
Figura 26-	a) Imagens da fratura do corpo cerâmico imerso em petróleo de terra após 1 mês; b, c) Detalhe dos grãos e do contornos de grãos. Fonte: A Autora, 2018.....	65
Figura 27-	a) Imagens da fratura angular do corpo cerâmico imerso em petróleo de mar após 1 mês; b, c) Detalhe dos grãos da cerâmica. Fonte: A Autora, 2018.....	65

Figura 28-	a) Microfotografia da fratura plana do corpo cerâmico imerso em petróleo de mar após 03 meses; b, c) Detalhe mostrando os grãos e o contorno de grãos. Fonte: A Autora, 2018.....	66
Figura 29-	a) Imagens da fratura do corpo cerâmico imerso em petróleo de mar após 3 meses; b, c) Detalhe dos grãos e recristalização de grãos. Fonte: A Autora, 2018.....	66
Figura 30-	a) Corpo de prova cerâmico da amostra MF03; b) Pontos de análise do EDS da fratura da massa cerâmica MF03. Fonte: A Autora, 2018.....	67
Figura 31-	Picos cristalográficos do ponto 1 de análise de EDS do corpo de prova da massa cerâmica MF03. Fonte: A Autora, 2018.....	68
Figura 32-	Picos cristalográficos do ponto 2 de análise de EDS do corpo de prova da massa cerâmica MF03. Fonte: A Autora, 2018.....	69
Figura 33-	Picos cristalográficos do ponto 3 de análise de EDS do corpo de prova da massa cerâmica MF03. Fonte: A Autora, 2018.....	69
Figura 34-	a) Imagens da fratura da cerâmica alumina sem imersão em petróleo; b, c) Detalhe da superfície da cerâmica. Fonte: A Autora, 2018.....	70
Figura 35-	Imagens da microscopia óptica da superfície dos corpos de prova cerâmicos imersos em petróleo de mar (PM) e petróleo de terra (PT) por 1 e 3 meses. Fonte: A Autora, 2018.....	71
Figura 36-	Imagens da microscopia óptica da superfície dos corpos de prova cerâmicos imersos em petróleo de mar (PM) e petróleo de terra (PT) por 5 e 24 meses. Fonte: A Autora, 2018.....	72
Figura 37-	Imagens de microscopia óptica da cerâmica alumina reciclada aspergidas por <i>flame spray</i> . Fonte: A Autora, 2018.....	73
Figura 38-	Dureza Vickers dos corpos de prova cerâmico imersos em petróleo de mar (PM) e em petróleo de terra (PT) por diferentes períodos de tempo. Fonte: A Autora, 2018.....	75
Figura 39-	Camada de cerâmica alumina aspergida sobre os tubos metálicos. Fonte: A Autora, 2018.....	76

Figura 40-	Tubo metálico com revestimento cerâmico (a); Detalhe do revestimento retificado (b1); Detalhe do revestimento não retificado (b2). Fonte: A Autora, 2018.....	77
Figura 41-	Rugosidade do revestimento cerâmico de alumina reciclada e do jateamento. Fonte: A Autora, 2018.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Classificação das aluminas. Fonte: Lippens et al. (1970).....	25
Tabela 2-	Frações típicas do petróleo. Fonte: Thomas (2001).....	35
Tabela 3-	Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). Fonte: Thomas (2001)..	36
Tabela 4-	Análises do petróleo de mar e de terra. Fonte: Refinaria Abreu e Lima- Recife (2014).....	45
Tabela 5-	Análise química semi-quantitativa do lodo. Fonte: A Autora, 2018.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de Água
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CTG	Centro de Tecnologia e Geociências
C _U	Curva de Uniformidade Média
DEC	Duração da Interrupção Equivalente
D _p	Desvio Padrão
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Electronic Data Systems
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FRX	Espectrometria de Fluorescência <i>de</i> Raios-X
HV	Vickers Hardness
ISSO	International Organization for Standardization
LAA	Lodo de Anodização do Alumínio
Lab. Trat. Mineral	Laboratório de Tratamento Mineral
LABEND	Laboratório de Ensaio Não destrutivo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MF 01	Materials Fired 01
MF 01-5	Materials Fired 01-5
MF 02	Materials Fired 02
MF 03	Materials Fired 03
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PA	Porosidade Aparente
pH	Potencial Hidrogeniônico
PM	Petróleo de Mar
Psi	pound force per square inch
PT	Petróleo de Terra
Ra	Rugosidade Média
Rpm	Rotação por Minuto
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Contexto e Justificativa.....	16
1.2	Objetivos.....	19
1.2.1	Objetivo Geral.....	20
1.2.2	Objetivos Específicos.....	20
1.3	Estrutura da Tese.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1	Resíduos Industriais no Setor Metalúrgico.....	22
2.2	Indústria de Anodização.....	24
2.3	Geração de Resíduos da Anodização.....	30
2.4	Cerâmicas Avançadas.....	31
2.5	Produção de Alumina.....	32
2.5.1	Alumina Reciclada.....	33
2.6	Indústria Petrolífera.....	34
2.6.1	Corrosão na Indústria do Petróleo.....	37
2.7	Revestimento Cerâmico.....	38
3	METODOLOGIA.....	42
3.1	Caracterização do Resíduo.....	42
3.2	Tratamento Térmico.....	43
3.2.1	Calcinação do Resíduo.....	43
3.3	Cominuição e Granulometria.....	43
3.4	Confecções dos Corpos de Prova.....	44
3.5	Caracterização de Cerâmica em Petróleo Bruto.....	45
3.6	Densidade.....	46
3.7	Fluorescência de Raios-X.....	46

3.8	Difração de Raios-X.....	47
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.10	Ensaio Cerâmicos.....	48
3.10.1	Parâmetros da Aspersão Térmica.....	48
3.10.2	Ensaio de rugosidade.....	50
3.11	Índices Físicos da Cerâmica.....	51
3.11.1	Absorção de Água (AA).....	51
3.11.2	Porosidade Aparente (PA).....	52
3.12	Dureza Vickers.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1	Tratamentos Térmicos.....	54
4.1.1	Secagem do Resíduo.....	54
4.1.2	Calcinação do Resíduo.....	55
4.2	Distribuição do Tamanho de Partículas	57
4.3	Difração de Raios-X.....	58
4.4	Análise de Fluorescência de Raios-X.....	60
4.5	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura antes da Imersão em Petróleo.....	62
4.6	Análises de EDS da Cerâmica Alumina.....	67
4.7	Análise de Microscopia Óptica da Cerâmica Alumina.....	70
4.8	Índices Físicos da Cerâmica Alumina MF03.....	73
4.8.1	Absorção de Água (AA) e Porosidade Aparente (PA).....	74
4.8.2	Análise de Dureza Vickers dos Corpos de Prova Imersos em Petróleo.....	74
4.9	Análise da Cerâmica Alumina Aspergida por <i>Flame Spray</i>.....	75
4.10	Análise da Rugosidade da Cerâmica Alumina Aspergida por <i>Flame Spray</i>...	76
5	CONCLUSÃO.....	79

6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	81
	REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

Aplicações tecnológicas de materiais como as cerâmicas avançadas ampliam as inovações por técnicas na preparação de novas matérias-primas, a partir de processos que demandem baixo custo promovendo produtos de alta dureza superficial, consequentemente resistentes aos desgastes. Assim, a cerâmica alumina reciclada, enquadra-se neste contexto como matéria-prima de alta pureza apta para aplicações em diversos setores industriais.

1.1 Contexto e Justificativa

Nesta análise, decidiu-se por uma pesquisa de método alternativo na produção do pó de alumina reciclada de elevada pureza (93% de Al_2O_3), a partir de um material de descarte de uma indústria metalúrgica para a aplicação como revestimento interno de dutos de petróleo. Nesta conjectura, objetivando fornecer proteção ao metal frente à acidez do petróleo bruto e seus derivados, e baseando-se em estudos científicos de produção e caracterização de alumina reciclada por Carvalho (2017), nos quais se verificou em corpos de prova compactados e imersos em petróleo bruto, superfícies inalteradas frente ao meio ácido.

A utilização dos resíduos do processo de anodização para reciclagem vem desenvolvendo, a cada dia, novas alternativas de produtos cerâmicos, através de pesquisas e conhecimentos científicos. Com a evolução das pesquisas sobre esse material, tem-se conquistado, em sua composição, alumina de alto teor de pureza, sendo um elemento de larga aplicação na indústria cerâmica por apresentar elevadas propriedades mecânicas, resistência elétrica e de refratariedade (CARVALHO, 2010).

A anodização é uma forma de oxidação manipulada do alumínio objetivando uma grande proteção na superfície dos perfis, como também, em alguns casos, coloração para efeito estético do produto. Esse tratamento requer a utilização de muita água e ácido sulfúrico, assim, é através do processo eletroquímico que se consegue o preenchimento dos poros do perfil, o que resulta em uma película monolítica e uniforme. Em consequência ao processo de anodização tem a geração de grandes volumes de resíduos de consistência pastosa e com pH baixo devido a utilização de produtos ácidos no decorrer do processo (CARVALHO, 2010).

O resíduo gerado no tratamento de efluentes da anodização, seguindo a norma NBR 10004 – Classificação de Resíduos, classifica-se como resíduo classe II, pois não se enquadra na classe de periculosidade da classe I, que são patogenicidade, inflamabilidade,

corrosividade e reatividade (PEREIRA, 2008). As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. O descarte dos resíduos no ar, na água ou no solo, geralmente produz efeitos prejudiciais ao meio ambiente e ao próprio homem. Esta problemática torna-se mais visível quando se trata de resíduos sólidos, pelo fato de seu grau de dispersão ser bem menor que dos líquidos ou gases (MOMBACH, 2007).

A reciclagem de resíduos é uma oportunidade de transformação de uma fonte importante de despesas em fonte de faturamento ou de redução das despesas de deposição. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados (KNISS, 2005).

A atividade de reutilização de resíduos merece destaque, podendo ser considerada a opção mais interessante tanto sob o ponto de vista econômico como ambiental (PIRES e MATTIAZZO, 2005). É interessante destacar a diferença entre descarte e disposição de resíduos, uma vez que ainda existem muitos conflitos de entendimentos referentes a estes conceitos usados, que muitas vezes, são utilizados erroneamente. Descarte é definido como ato ou efeito de se livrar do que não tem mais serventia ou não se deseja mais ou, ainda, o descarte é a condição do que se encontra à parte, por ter sido rejeitado ou posto de lado.

Por outro lado, disposição é definida como colocação metódica, arranjo, posição ocupada por vários elementos, forma de emprego e uso. Portanto, o descarte de resíduos não é desejável, pois este é feito de maneira aleatória, cujo maior interesse é se livrar do resíduo. Já no caso da disposição, a ação é realizada de maneira ordenada e o objetivo é utilizar o resíduo e não apenas eliminá-lo (PIRES e MATTIAZZO, 2005). O fato de um resíduo ser considerado perigoso não exclui a possibilidade de reciclá-lo. Dependendo da propriedade que conferiu ao resíduo esta classificação, pode-se avaliar a possibilidade de realizar pré-tratamento do resíduo, adequando-o para o uso desejado (PIRES e MATTIAZZO, 2005). Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais, conforme preconiza a ISO 14040 (1997).

Os minerais devem ser explorados de forma racional para que gerações vindouras possam ter este bem de acordo com o senso comum e de acordo com Direito ao Ambiente conforme o art. 215 da Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Na avaliação estatística, de acordo com a Associação Brasileira de Alumínio (ABAL), no ano de 2004, a

produção de alumínio primário era de 1.318 toneladas, o que gera um montante de 1.318 toneladas de resíduo de anodização (lodo) que deve ser recuperado gerando produtos de maior valor agregado. A produção total em 2015 de alumínio primário foi de 772.000 toneladas e da alumina foi de 10.452 toneladas, sendo este último destinado apenas 19% para o consumo doméstico e grande parte da produção (81%) exportada aos países do Canadá, Noruega e Emirados Árabes (ABAL, 2017).

Sartor (2006) desenvolveu estudos no uso do resíduo da anodização para aplicações cerâmicas, como esmalte, engobe, frita e tijolo, substituindo a alumina das formulações dos produtos cerâmicos por este resíduo. O referido autor acrescenta que no Brasil, o lodo do processo de anodização é pouco reaproveitado, apenas é utilizado por poucas empresas na fabricação de adubos e também para a fabricação de sulfato de alumínio no tratamento de água industrial, o que é de extrema insignificância perto da quantidade de lodo gerado, bem como, das diversas possibilidades de aplicação deste material.

O lodo é resultante do tratamento das águas de lavagem dos tanques do processo de anodização do alumínio. Trata-se de um resíduo sólido prensado (lodo), e que mesmo após ter passado por prensagem, retém grande quantidade de água, em torno de 88% do volume tratado termicamente em estufa a 200°C (CARVALHO, 2010). O lodo é obtido do efluente, que passa por processos de regularização de pH, floculação, decantação e separação por filtragem dos resíduos e da água, mas não pode se ignorar que estes são ricos em metais, e este último é lançado no meio ambiente sem tratamento, causando impactos ambientais.

O tradicional uso de filtro prensa no início da etapa do tratamento desse rejeito em forma de lodo é o beneficiamento físico gerador de maior volume de rejeito sólido, objeto de estudo da pesquisa e um antigo passivo ambiental depositado em aterros. A lama da anodização do alumínio normalmente não recebe nenhum tratamento, mas a maioria das empresas deposita os resíduos em contentores porosos em locais externos para diminuir a umidade que pode alcançar valores da ordem de 85% em peso reduzindo drasticamente o volume do resíduo gerado (SARTOR, 2006).

Por outro lado, a partir do tratamento térmico desenvolvido neste lodo, obtém-se uma cerâmica de um alto valor agregado, devido as suas propriedades físicas de alta dureza, baixa porosidade (CARVALHO, 2010). Relativo à proposta do estudo da autora citada, a cerâmica alumina desenvolvida em laboratório viabiliza o potencial em aplicação tecnológica como cerâmica de revestimento em tubulações de petróleo, tendo como propósito a eliminação de

acidentes em refinarias, possibilitando assim, um maior tempo de vida útil à tubulação metálica, pois o petróleo é um produto de alta corrosão.

Neste contexto, entende-se que o estudo do reaproveitamento do lodo beneficiado como matéria prima para revestimento interno de tubulação de petróleo é justificado em seu valor ambiental, econômico e, principalmente, enquanto produto com viabilidade para a indústria petrolífera. É relatado que a resistência à corrosão dos revestimentos de alumina é maior que a de cermet e revestimentos metálicos (CELIK e OZDEMIR, 2005). Devido às excelentes propriedades da cerâmica de alumina, elas são amplamente utilizadas em muitos materiais refratários, de moagens, de alta temperatura, ferramentas de corte, em uma grande variedade de peças mecânicas e componentes críticos de ambientes de processos químicos, onde os materiais estão sujeitos a agressões químicas com temperatura e pressão cada vez maior (CURKOVIC e FUDURIC, 2007).

O aproveitamento dos resíduos gerados pode trazer benefícios interessantes, tanto do ponto de vista ambiental como também na redução da criação e utilização de aterros; nos gastos com acondicionamento e transporte; na redução da utilização dos recursos naturais e na diminuição dos riscos ambientais proporcionados por esses resíduos (SEBRAE, 2006). Segundo Gomes et al. (2002), a utilização destes resíduos para processamento de materiais baseados em alumina ou a sua incorporação em outros produtos têm sido investigados, como, por exemplo, a inertização em matrizes de concreto, vidro e cerâmica.

Diante deste cenário, justifica-se esta tese por suas múltiplas razões ambientais e econômicas, pois não se pode deixar de destacar que o benefício inquestionável da reciclagem de resíduos é a minimização do problema ambiental que representa o descarte inadequado destes. Além disso, a longevidade de aterros urbanos e/ou industriais é muito limitada, principalmente devido à grande quantidade de resíduos gerados. Com isto, a comunidade acadêmica tem sido colaboradora na busca de alternativas e soluções para a minimização deste impacto ambiental.

1.2 Objetivos

A pesquisa em desenvolvimento objetiva alcançar resultados que comprovem as características e os benefícios da cerâmica alumina reciclada na condição de revestimento cerâmico em tubos metálicos da indústria do petróleo.

1.2.1 Objetivo Geral

Aplicar e caracterizar a cerâmica alumina reciclada como material de revestimento da superfície interna dos dutos de petróleo, cooperando para o aumento efetivo de vida útil das tubulações metálicas da indústria petrolífera.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Aproveitar o lodo das águas de lavagem dos tanques de anodização dos perfis de alumínio como cerâmica de revestimento para a indústria petrolífera;
- Sinterizar amostras de cerâmicas reaproveitada do lodo variando tempo e temperatura;
- Moer a cerâmica em moinho de bolas e classificar a granulometria obtida;
- Analisar a microscopia e a resistência de corpos de prova cerâmicos imersos em petróleo de terra e mar por períodos prolongados;
- Realizar a aspensão térmica da cerâmica em substrato metálico;
- Caracterizar química e mineralogicamente as cerâmicas sob a forma de revestimento cerâmico;
- Caracterizar as propriedades físicas e químicas da cerâmica aspergida em substrato metálico.
- Analisar a microestrutura da cerâmica desenvolvida sob a forma de revestimento cerâmico aspergido sobre peças metálicas por microscopia eletrônica de varredura e identificar os elementos através do MEV/EDS;
- Especificar a Dureza Vickers da cerâmica como revestimento de tubulações metálicas.

1.3 Estrutura da Tese

A estrutura da tese está dividida da seguinte forma:

Na introdução é abordado o impacto ambiental do volume expressivo de rejeito industrial lançado no meio ambiente pela indústria de anodização de alumínio. Enfatiza o rejeito da indústria de anodização (lodo) que muitas vezes fora lançado em aterros no pátio de indústria, hoje estes podem ser viabilizados na forma de matéria prima para a produção de novos materiais. É exposto o objetivo de determinar suas propriedades tecnológicas como cerâmica de alto desempenho para revestimento interno de dutos metálicos da indústria do

petróleo, um setor passível de processos de corrosão nos diversos elementos metálicos quando em contato com o petróleo bruto. Portanto, neste capítulo é apresentada a viabilidade do resíduo da indústria de anodização como matéria prima cerâmica para a indústria petrolífera.

Na fundamentação teórica é apresentado conceitos científicos dos autores sobre resíduos do setor metalúrgico, em especial o alumínio e a alumina, meio ambiente e descarte do rejeito metálico, reciclagem, produção de cerâmica avançada com rejeito de anodização do alumínio por Carvalho (2010). São discutidos conceitos sobre a propriedade da alta resistência a corrosão do alumínio e sua resistência a altas temperaturas. Enfatiza-se o setor petrolífero como um setor passível de corrosão em suas atividades. A produção de cerâmica avançada necessita de alumina oriunda da bauxita, mas a reciclagem ou a transformação de rejeito em matéria-prima oriundo do processo de anodização, como novo produto, minimizará a exploração do minério de bauxita e reduzirá significativamente impactos ambientais.

Em materiais e métodos é apresentado a caracterização do lodo transformado em matéria prima como cerâmica alumina reciclada para revestimento de dutos metálicos da indústria petrolífera, e discutidas as técnicas empregadas. Visto que, através do tratamento térmico de calcinação a 1400°C, obteve-se material cerâmico denominado de alumina (Al_2O_3). O resíduo, após o processo de calcinação e sinterização de corpos de prova conformados, foi submetido às análises de fluorescência de raios-X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, análise granulométrica e determinação de suas propriedades físicas e de resistência mecânica. Para os revestimentos cerâmicos aspergidos por *flame spray* foram aplicadas análises químicas citadas e de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura. Foram verificadas também, suas propriedades no desempenho de revestimento cerâmico no processo de aspersão térmica através das medições de rugosidade e de espessura de camada de cerâmica alumina.

Dentro do resultados e discussão das análises da cerâmica alumina reciclada em ensaios tecnológicos nos corpos de prova prensados na forma cilíndrica e dos revestimentos obtidos por aspersão térmica por *flame spray* sobre substrato metálico para conhecimento das propriedades mecânicas da deposição da cerâmica em pó.

Como conclusão é discutida os resultados desenvolvidos na massa cerâmica para revestimento de dutos metálicos na indústria do petróleo. Em seguida, são expostos o referencial bibliográfico que embasaram a fundamentação teórica desta tese.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O alumínio, apesar de ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, é o metal mais jovem usado em escala industrial, começou a ser produzido comercialmente há cerca de 150 anos. A obtenção do alumínio é feita a partir da bauxita, um minério que pode ser encontrado em três principais grupos climáticos: o mediterrâneo, o tropical e o subtropical.

A produção mundial de bauxita em 2004 foi de 157,4 milhões de toneladas, sendo os principais países produtores Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica. Ocupando a 2ª posição no ranking mundial, em 2004, o Brasil produziu 21 milhões de toneladas de bauxita. Possui também a terceira maior reserva mundial de bauxita, cujo potencial é da ordem de 2,5 bilhões de toneladas, concentrada principalmente na região Norte do País (Estado do Pará), a qual tem como principal concessionária a empresa Mineração Rio do Norte S.A. – MRN, conforme a Associação Brasileira de Alumínio (2009).

2.1 Resíduos Industriais no Setor Metalúrgico

O alumínio é considerado um material de alta resistência à corrosão. Sua superfície é facilmente recoberta por uma fina camada de óxido (alumina amorfa), a qual confere uma proteção natural contra os agentes corrosivos do ar. A camada de óxido de alumínio formada naturalmente tem espessura e dureza variáveis, sendo necessária para maioria das aplicações a formação de camadas mais espessas e protetoras, mediante processos químicos ou eletrolíticos, como por exemplo, a anodização (REIS, 2011).

Sousa (2003) analisou em seus estudos que até meados do século XX a indústria mundial dispunha de matéria-prima em abundância. Nas últimas décadas, porém, o setor industrial deparou-se com leis ambientais e incumbências sociais mais conscientes e isto aliado à crescente escassez de matérias-primas propiciaram a percepção de que grande parte dos resíduos é susceptível a um novo uso, seja como matéria-prima ou como fonte energética. No Brasil, o planejamento e a fiscalização do uso racional dos recursos naturais tornaram-se obrigatório a partir de 31 de agosto de 1981, com a implantação da lei nº 6.938. A ideia era fomentar pesquisas que contribuíssem para gestão do meio-ambiente e assim manter um equilíbrio ecológico propício à vida.

A indústria elimina resíduos por vários processos. Certos resíduos perigosos são descartados no meio ambiente, precisamente por serem tão danosos na expectativa de que o

ambiente absorva as substâncias tóxicas. O resíduo industrial originado nas atividades dos diversos ramos da indústria, tais como: o metalúrgico, o químico, o petroquímico, o de papelaria, da indústria alimentícia, etc., são bastante variados podendo ser representado por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas (VIEIRA, 2009).

Os resíduos sólidos são amontoados e enterrados; os líquidos são despejados em rios e mares; os gases são lançados no ar. Assim, a saúde do ambiente, e conseqüentemente dos seres que nele vivem, torna-se ameaçada, podendo levar a grandes tragédias (CAVALCANTI, 1998). Coelho (2002) afirma que a destinação final de todos os resíduos sólidos, ecologicamente aceitos, é em aterro sanitário. Embora, deve se considerar que aterro sanitário não é a solução primeira para se livrar de um determinado rejeito sólido. Os rejeitos sólidos das indústrias da metalurgia devem ser direcionados para unidades de reutilização, de transformação como matéria prima para a produção de um novo material.

Porém, Pombo e Magrini (2008) analisam que essa não é uma solução segura para o problema, já que muitos metais e produtos químicos não são naturais, nem biodegradáveis. Em consequência, quanto mais se enterram os resíduos, mais os ciclos naturais são ameaçados, e o ambiente se torna poluído. Atualmente, há mais de 7 milhões de produtos químicos conhecidos, e a cada ano outros milhares são descobertos. Isso dificulta, cada vez mais, o tratamento efetivo do resíduo. Portanto, é de fundamental importância que a empresa geradora de rejeito, objetive viabilizar seu rejeito sólido para um fim nobre.

Indústrias de anodização tendem a se instalar às margens de áreas fluviais, facilitando assim o descarte dos efluentes no meio ambiente (mangues, rios), este tipo de poluição acarreta na contaminação das águas e do solo com metais. Fatos de contaminação com metais foram comprovados junto à cidade de Pombal, Portugal, onde se encontram instaladas duas indústrias de anodização às margens do Rio Arunca (PINTO, 2000).

O lançamento indevido de efluentes industriais de diferentes fontes ocasiona modificações nas características do solo e da água, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente (POMBO e MAGRINI, 2008). A poluição ocorre quando esses efluentes modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde de homens, plantas e animais.

O reaproveitamento de materiais, ou de rejeitos industriais, através do beneficiamento, transformando em matéria prima para um novo produto oportuniza a viabilidade econômica para a indústria, que antes necessitava empregar recursos financeiros da indústria para o

descarte ambientalmente correto. Mas, dentre os possíveis tratamentos de um resíduo, a reciclagem é um dos principais fatores considerados, podendo segundo a natureza do mesmo, fazer parte de um ciclo aberto de reciclagem onde o material rejeitado é processado que ao final possuirá características diferentes do produto original (surge um produto novo), e os três principais tipos de reciclagem são: a química, a energética e a mecânica (ANTUNES, 2001).

2.2 Indústria de Anodização

A anodização é um processo de oxidação forçada, com parâmetros eletroquímicos controlados, aplicados ao alumínio e suas ligas, com a finalidade de protegê-lo contra a ação de agentes oxidantes externos e eliminar irregularidades superficiais originadas por operações anteriores (conformação), proporcionando à superfície alta resistência à abrasão, corrosão e intempéries, além de conferir aspecto decorativo, facilitando a manutenção dos padrões idealizados nos projetos (SILVA, 1981; METALS HANDBOOK, 1987).

A indústria de anodização gera resíduos ricos em alumina, de acordo com Carvalho (2010) que afirma ser possível o lodo da anodização na forma de resíduo industrial ter um bom potencial para reciclagem de produção de alumina com cerca de 93% de pureza na análise química semi-quantitativa.

A alumina é o óxido de alumínio, encontrado na natureza na forma de minério de coríndon e de esmeril (coríndon natural impuro), como nas pedras preciosas safira e rubi. Também pode ser encontrada na forma de óxido hidratado, componente da bauxita e da laterita. Esta consiste principalmente de hidróxidos de alumínio, ferro, silício e outros óxidos em menores proporções (FONTAINHA, 2010).

Comumente a alumina é obtida através do beneficiamento de bauxita usando o processo Bayer, sendo um termo genérico, utilizado para denominar o óxido de alumínio, Al_2O_3 , que pode existir na fase estável (alumina- α) ou nas fases metaestáveis (aluminas δ , γ , η , κ , θ , χ) cujas características físicas e químicas estão associadas ao método de obtenção e variáveis do processo (MELLO, 2000). As aluminas de transição α , η , γ , κ e θ podem ser formadas a partir dos oxihidróxidos sob várias condições (AGUILAR, 1999; DIGGLE et al. 1976)

A superfície da alumina é heterogênea constituída por grupos hidroxil ácidos, básicos e neutros, além de espécies Al^{3+} com coordenação insaturada (BALTES et al., 2000). As aluminas são classificadas de acordo com seu arranjo cristalino e a quantidade de água que

contém. A classificação mais utilizada é aquela adotada por LIPPENS et al. (1970), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das aluminas.

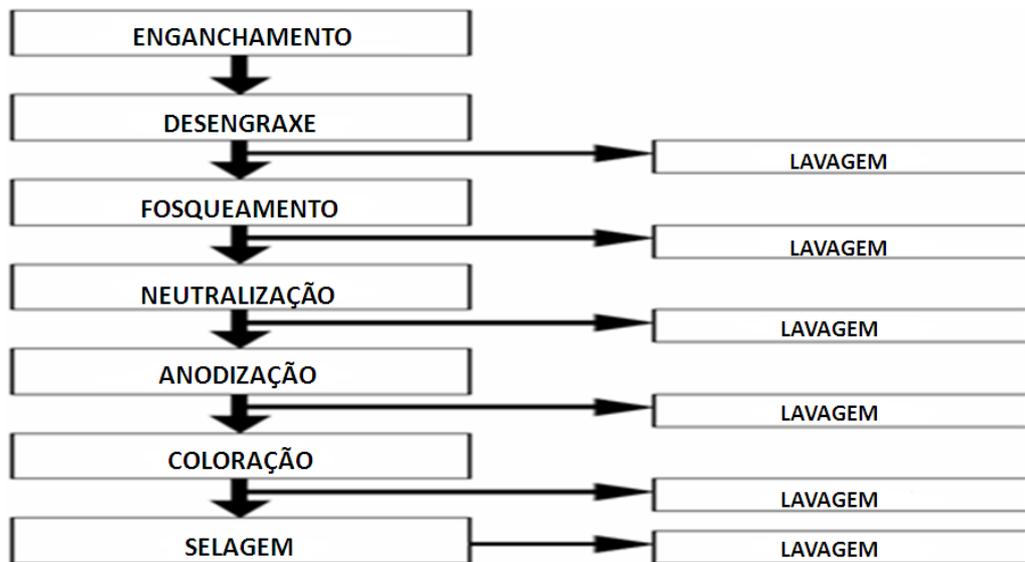
Aluminas Hidratadas		Razão H₂O / Al₂O₃
Amorfas		- - -
Mal-cristalizadas – Pseudoboemita		1,4 – 2,0
Cristalinas	Diáspora	1,0
	Boemita	1,0
	Bayerita	3,0
	Gibsita	3,0
	Nordstrandita	3,0
Aluminas de Transição		Temperatura
Aluminas de baixa temperatura – x, γ, η e ρ		T < 600 °C
Aluminas de alta temperatura – k, θ e δ		900 °C < T < 1000 °C
Alumina Anidra		Temperatura
Corídon ou α-Alumina		T ≥ 1200 °C

Fonte: Lippens et al. (1970).

Pode ser obtida alumina a partir do rejeito industrial do processo de anodização de perfis de alumínio, sendo descrito o processo de anodização conforme a Figura 1 (CARVALHO, 2010). O processo de anodização deve ser mantido sob controle, pois segundo Barbosa (2005), se for feito de modo inadequado ocorrem defeitos no acabamento da superfície, sendo prejudiciais à sua aparência resultando em um mau desempenho da camada anódica final.

Para a obtenção desse efeito decorativo e qualitativo devem-se tomar alguns cuidados quanto ao acabamento de superfície das peças, a qualidade das ligas utilizadas, aos processos de pré-tratamento, ao processo de anodização e a selagem da camada anódica. Essa camada, por ser uma oxidação eletrolítica do próprio material, irá salientar os defeitos existentes ou mesmo revelar irregularidades que não são visíveis no metal bruto.

Figura 1 - Fluxograma das etapas do processo de anodização.



Fonte: Carvalho (2010).

Para obtenção desse efeito decorativo e qualitativo devem-se tomar alguns cuidados quanto ao acabamento de superfície das peças, a qualidade das ligas utilizadas, aos processos de pré-tratamento, ao processo de anodização e a selagem da camada anódica. Essa camada, por ser uma oxidação eletrolítica do próprio material, irá salientar os defeitos existentes ou mesmo revelar irregularidades que não são visíveis no metal bruto.

Figura 2 - Detalhe dos tanques de anodização.

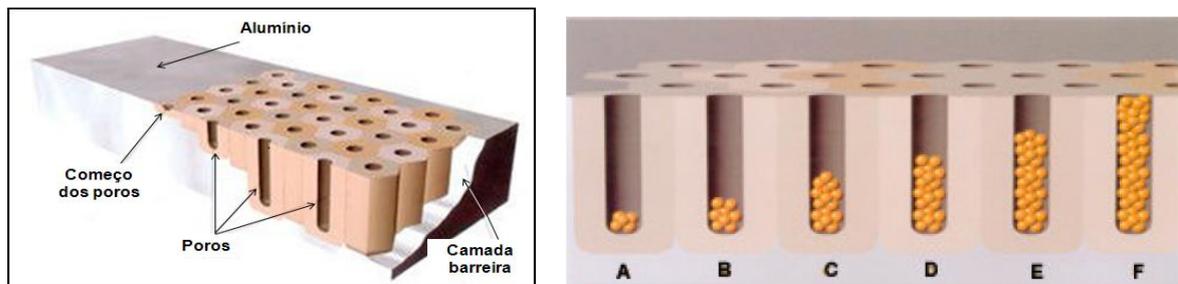


Fonte: ANODILUX (2005).

O fosqueamento tem a finalidade de retirar a camada protetora natural do alumínio e pequenas falhas para conseguir incorporar nova camada anódica. A etapa de neutralização consiste em neutralizar a ação dos resíduos alcalinos, assim como diluir compostos formados em consequência das reações químicas dos elementos de liga do alumínio, durante a fase de fosqueamento, utiliza-se ácido sulfúrico e água desmineralizada, conforme a Associação Brasileira do Alumínio (2005).

Na anodização é formada uma camada porosa, constituída de células hexagonais que terá sua espessura dependendo das necessidades do cliente, interferindo para uma camada anódica mais espessas ou finas, podendo ser de 6, 13, 18 e 23 μ m Figura 3.

Figura 3 - Estágios de crescimento da camada anódica com representação esquemática da coloração do alumínio mediante deposição de partículas metálicas nos poros.



Legenda: A = Champanhe Claro, B = Champanhe, C = Bronze Claro, D = Bronze Médio, E = Bronze Escuro, F = Preto. Fonte: ABAL (2005).

O banho de coloração é composto de estanho dissolvido proveniente do ataque ácido às barras de estanhos que estão dispostas lateralmente e no centro ao longo do tanque. O estanho quando dissolvido preenche os poros da camada anódica, iniciando-se assim a coloração dos perfis. A quantidade de estanho nos poros irá determinar as tonalidades desejadas na operação, de acordo com a Associação Brasileira do Alumínio (2005).

A selagem tem a finalidade de fechar os poros dos perfis após serem anodizados, passando ou não pelo processo de coloração. Após o escoamento da água dos perfis por inclinação do “chassi”, os mesmos são encaminhados para o tanque de secagem de ar quente para a finalização de todo processo de anodização seguindo para a desmontagem e embalagem.

As águas das lavagens do processo de anodização são descartadas e encaminhadas através de calha por gravidade para a estação de tratamento de efluentes (ETE). Essa água é composta por ácido sulfúrico, soda cáustica e alumínio dissolvido. A ETE tem por finalidade

a neutralização das águas de lavagens da anodização, para que a mesma esteja em condições de descarte no meio ambiente. O processo é realizado em tanques seguindo a sequência apresentada na Figura 4.

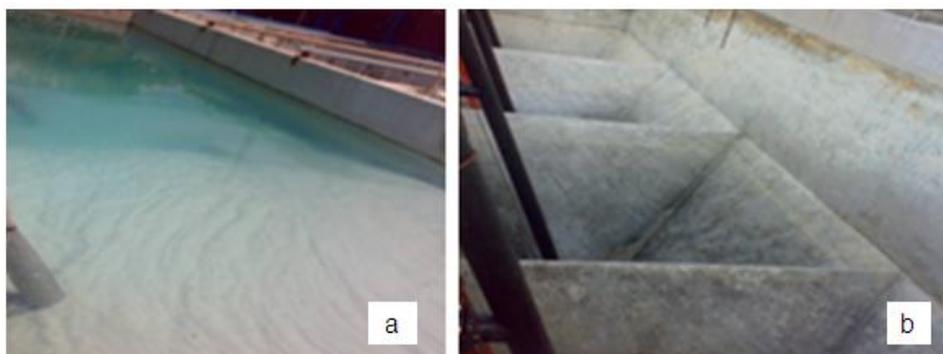
Figura 4 - Estação de tratamento de efluente (ETE) da indústria metalúrgica ALCOA, unidade Igarassu –PE.



Fonte: Carvalho (2010).

As águas da anodização são agitadas mantendo o pH controlado. O efluente passa para a próxima etapa através de bombas de sucção. É realizada a floculação com a adição de polímero no efluente para a formação de flocos, e um sistema de paletas faz a agitação do líquido para que não ocorra a sedimentação dos flocos. A decantação ocorre influenciada pelo tamanho dos flocos, tornando-os mais pesados do que a água, ocorrendo à separação dos mesmos no tanque (Figura 5) e que por gravidade passa para a etapa seguinte. Através da abertura da válvula de cada prisma do tanque de decantação, o lodo, sob pressão, é descartado e segue por uma calha para o tanque de condicionamento.

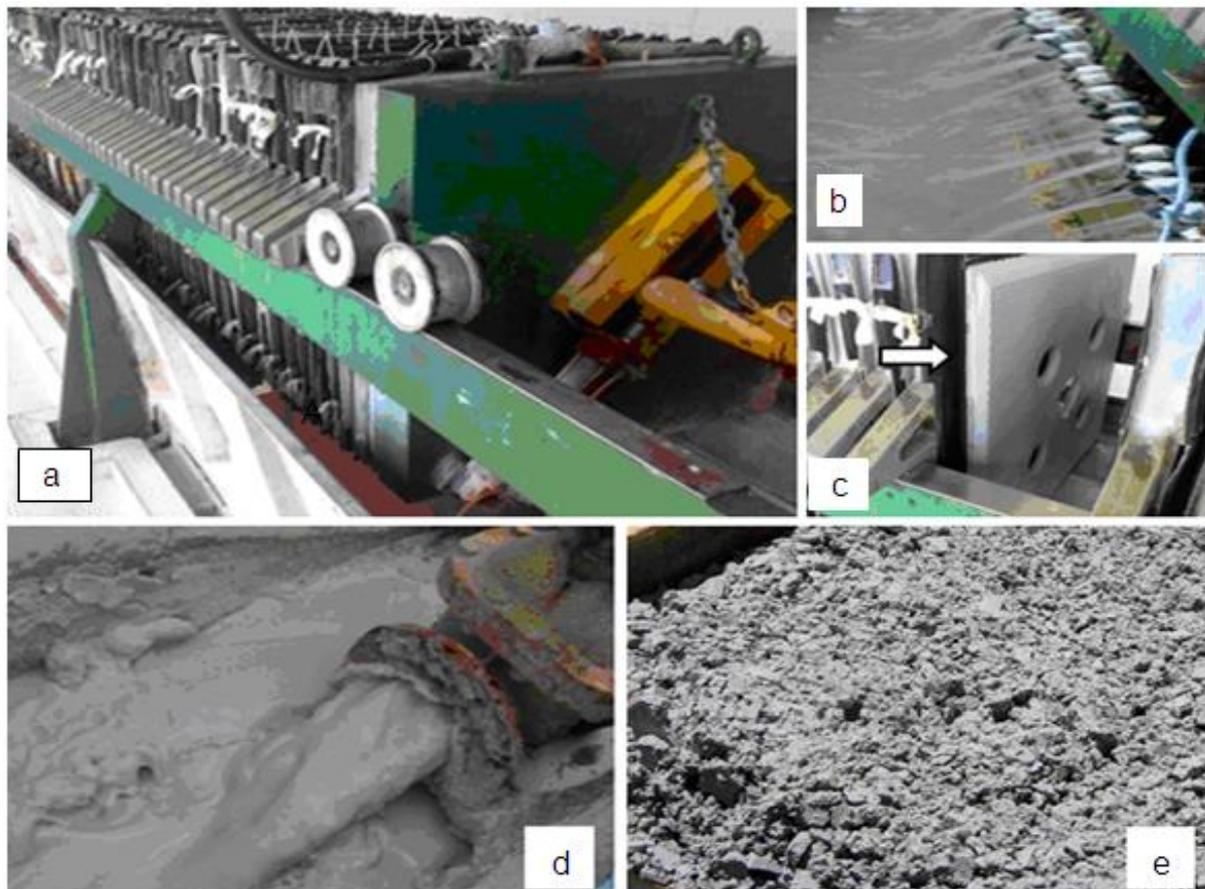
Figura 5 - a) Tanque de decantação cheio de lodo; b) Interior do tanque de lodo



Fonte: Carvalho (2010).

Sobre pressão atmosférica o resíduo decantado no tanque de decantação passa para o tanque condicionador de lama através de válvulas manuais. Através de bomba de sucção o lodo é bombeado para o filtro prensa. Na prensagem do lodo, consegue-se separar o resíduo rico em alumina do excesso de água, ilustrado na Figura 6 (a).

Figura 6 - a) Filtro prensa; (b) Detalhe das torneiras de saída de água do lodo; (c) Visão lateral de placas de lodo prensado no filtro; (d) Válvula de saída do lodo para o condicionador de lama; (e) Lodo Prensado em filtro prensa.



Fonte: Carvalho (2010).

O resíduo final (lodo) após tratamento térmico de secagem na temperatura de 110°C por 24 horas registra uma umidade 85%, de acordo com Sartor (2006). Nos estudos de Carvalho (2010), a umidade registrada do lodo foi de 88% após secagem em estufa na temperatura de 200°C por 24 horas, na análise verificada em onze amostragens do lodo.

2.3 Geração de Resíduos da Anodização

Segundo Sartor (2006), a quantidade de lodo gerado no processo de anodização é de uma tonelada de resíduo para cada tonelada de alumínio anodizado, o que confirma todos os problemas com transporte e descarte do material. Ainda segundo o referido autor o lodo resultante do processo de anodização apresenta algumas características particulares que são coloração branca acinzentada; inodoro; tamanho da partícula dispersa entre 1 e 1000 nm, (coloidal) e tixotrópico (isto é, apresenta-se no estado de gel quando no estado natural, mas submetido a esforços cisalhantes torna-se relativamente fluido); atóxico; e com baixo peso específico e elevado percentual de umidade. Este resíduo da indústria de anodização possui características não perigosas, mas que exige manipulação e tratamento adequados (PEREIRA, 2008).

Estudos de Sartor (2006) apontam que um dos resíduos pouco estudados é o lodo resultante do processo de anodização do alumínio. O processo de reaproveitamento do lodo, após o processo de calcinação, mostra um elevado percentual de alumina, matéria-prima utilizada em vários seguimentos da indústria cerâmica. Este lodo é constituído principalmente por hidróxido de alumínio (chegando a 72%), tendo sódio ou cálcio gerado das soluções de neutralização e como constituinte minoritário sulfato de alumínio usado como agente floculante e água.

Figura 7 - Ilustração do receptor de lodo abaixo do sistema de filtro-prensa.



Fonte: Carvalho (2010).

Pesquisas reveladas por Ribeiro *et al.* (2002) e Gomes *et al.* (2002) são citadas por Sartor (2006) sobre a eficiência do uso desse resíduo como matéria-prima para a industrialização de produtos cerâmicos, e das propriedades tecnológicas de grande interesse, apresentam-se a elevada resistência elétrica, mecânica e refratária, obtidas através do controle da formulação inicial ou da sinterização.

Podem ser citadas diversas aplicações com o rejeito sólido a partir de alguns autores que estudaram o lodo de anodização do alumínio (LAA) como: Floculante ou coagulante no tratamento de águas residuais industriais (DELMAS *et al.*, 1997); Corpos consolidados refratários à base de alumina (LABRINCHA *et al.*, 2001); Corpos cerâmicos refratários à base de mulita, (RIBEIRO *et al.*, 2002); Refratário de alta alumina (FERREIRA e OLHERO, 2002); Pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita (GOMES, 2005); Produtos cerâmicos: esmalte, engobe, frita e tijolo refratário (SARTOR, 2006); Cimentos belíticos (com lodo calcinado) (PEREIRA, 2006).

2.4 Cerâmicas Avançadas

Os produtos cerâmicos avançados são cerâmicas que contêm pouca ou nenhuma argila, baseiam-se nos seguintes materiais: óxidos, carbonetos, nitretos e boretos de Al, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, W, Zr e de outros íons metálicos. Exemplos correntes são o Al_2O_3 (alumina), MgO (magnésia ou óxido de magnésio), SiC (carbeto de silício), TiN (nitreto de titânio) e WB₂ (boreto de tungstênio) de acordo com Ullmann's (2001). Todavia, deve-se atenção para a porosidade do material, uma vez que na tentativa de diminuir pode-se provocar deformação, já é uma função específica da temperatura e do tempo de queima (VAN VLACK, 1973).

No estudo de materiais, independentemente de sua natureza (metais, polímeros ou cerâmicos), é indiscutível a dependência da qualidade do produto final em relação à qualidade das matérias primas e do processamento. Procura-se por isso a adequação de metodologia e controle de processo. No caso de materiais cerâmicos, o processamento e os tratamentos subsequentes terão forte influência na formação da microestrutura, que por sua vez é constituída das fases presentes e dos defeitos cristalinos existentes na mesma e é determinante de muitas características do material (PADILHA, 1998).

O processamento de materiais cerâmicos, de um modo geral, envolve um pré-tratamento das matérias-primas que, no caso de cerâmicas avançadas, torna-se muitas vezes dispensável quando os precursores encontram-se na forma de pós finamente particulados e

com grau de pureza química desejável. A etapa seguinte consiste na mistura e homogeneização das matérias-primas e preparação da suspensão nas condições adequadas ao processo seguinte, o de conformação.

2.5 Produção de Alumina

A alumina tem ampla aplicação na fabricação de refratários, fibras cerâmicas e de inúmeros produtos classificados como cerâmica técnica, tais como: isoladores elétricos de porcelanas, placas para revestimento de moinhos e silos, elementos moedores (esferas e cilindros), guia-fios para a indústria têxtil, camisas e pistões de bombas, bicos de pulverização agrícola, tubos de proteção de termopar, selos mecânicos, parte cerâmica da vela de ignição, substratos para microeletrônica e outras. Reis (2006), afirma que no caso de aplicações que exigem aluminas isenta de impurezas, granulometria extremamente fina, tamanho e forma de grãos rigorosamente controlados, utilizam-se outras aluminas, obtidas por processos químicos não convencionais. Exemplos de aplicações: tubos de alumina translúcida para lâmpada de vapor de sódio e peças para implantes etc.

A alumina pode ser sintetizada através dos seguintes processos: Bayer, síntese sol-gel ou método dos alcóxidos, síntese hidrotérmica, decomposição de sais de alumínio e oxidação de alumínio metálico. As características físicas e químicas do óxido de alumínio, assim como os custos de obtenção, variam com o método utilizado e com as variáveis de processos empregadas (PAGE e CHATTERJEE, 1991).

Estabilidade química e térmica, resistência relativamente boa, térmica e elétrica são características de isolamento combinado com a disponibilidade em abundância de Al_2O_3 óxido de alumínio, ou alumina, atraente para aplicações de engenharia. Em alto grau de sua utilização tradicional está em fins refratário clássico. No entanto, a pureza da alumina é o que irá qualificá-la para seu emprego na engenharia com pelo menos 80% (na maior parte pelo menos 90%), Al_2O_3 e com limite de porosidade. Na prática, a impermeabilidade em condições de temperatura ambiente exige que a total porosidade seja menor do que cerca de 6% (RYSHKEWITCH, 1960; RICHERSON, 1982).

Alumina tem uma estrutura cristalina interna onde os íons de oxigênio são estruturados em forma de um cristal hexagonal de acordo com o alumínio (e outros metais) os íons em dois terços dos sítios octaédricos. Alumina deve ser o mais abundante na análise de estequiometria, mas mesmo pequenos níveis de impurezas podem influenciar na alta temperatura. Alumina

tem uma temperatura de fusão cerca de 2040°C, mas as impurezas e elementos de liga que formam fases secundárias podem fundir em temperaturas consideravelmente mais baixas (AUERKARI, 1996).

Na engenharia, o grau de pureza da alumina policristalino é feito geralmente por sinterização em altas temperaturas (> 1300°C). O processo de fabricação pode gerar defeitos que, através da tenacidade inicial à fratura irá limitar a resistência mecânica do corpo conformado. A resistência mecânica da alumina não é uma propriedade restrita do material, mas dependente do volume ou superfície tensionada, se os defeitos de superfície dominam (AUERKARI, 1996).

As temperaturas do tratamento térmico variam para cada material e para cada fim, assim como todo o procedimento adotado. A estrutura e a morfologia do material sofrem modificações com a exposição ao calor, podendo obter mudança de fases cristalinas, como a da alumina gama para alumina alfa após intencionalmente submetê-la a um processo adequado para tal. Por conseguinte, todas estas modificações do material são diretamente relacionadas com a temperatura e a duração do processo. Na existência da confirmação da alteração da fase é comum submeter o material a uma difração de raios-X, (FONTAINHA, 2010).

2.5.1 Alumina Reciclada

Pesquisas científicas na área de engenharia de materiais têm comprovado que as indústrias de anodização de alumínio são promissoras fontes alternativas na geração de alumina reciclada, após criterioso processo de tratamento do resíduo de anodização (lodo), obtém-se a alumina reciclada em diferentes graus de pureza e de desempenho aceitável para diversos setores das indústrias cerâmicas como resumem os estudos de Carvalho (2010).

De acordo com Carvalho (2010), a queima do lodo a alta temperatura teve por objetivo a liberação das impurezas em forma de gás. Afirma-se ainda que, a queima em temperatura de 1400°C é capaz de modificar a estrutura cristalina de alguns minerais e provocar a volatilização de compostos químicos. De acordo com Carvalho (2010), na temperatura de 1400°C a amostra MF03 registra a intensificação da presença dos metais, principalmente, porque eles não volatilizam e o Al_2O_3 torna-se o composto químico de maior quantidade. Na análise de fluorescência de raios-X, foi registrado o aumento gradativo da porcentagem de Al_2O_3 nas amostras MF01, MF02 e MF03 após o tratamento térmico de calcinação, e o

composto químico SO_3 , presente nas amostras, registra menores quantidades à medida que se eleva a temperatura.

A alumina é classificada em dois grupos principais, a primeira da qualidade de alta alumina Al_2O_3 com pelo menos 99% e o segundo com grau de pureza da alumina entre 80% e 99% Al_2O_3 . Estes grupos principais podem ser subdivididos em subclasses de acordo com o tipo, grau de pureza e de serviço pretendido, (MORRELL, 1987).

Carvalho (2010), afirma que, para a obtenção da alumina reciclada a partir dos resíduos industriais de anodização é necessário o tratamento térmico de secagem como a primeira etapa do beneficiamento do lodo na aquisição de resíduo rico em alumina. As elevadas perdas de umidade são comprovadas após o período de 24 horas de secagem em estufa de saída de ar forçada. Porque o processo de separação da água e do resíduo no filtro prensa não resulta em um resíduo com grande eficiência de secagem. Gradientes de perda da umidade do lodo estão relativamente intrínsecos com o emprego de energia requerido ao longo de todo o tratamento térmico.

A diferença entre as classes de alumina é principalmente na quantidade de impurezas e algumas deliberada dos agentes de liga, tais como a sinterização. Liga com outros óxidos não são necessariamente prejudiciais às propriedades mecânicas, mas em média as melhores resistências mecânicas e outras propriedades são vistas em séries de alta pureza de alumina. As aluminas de grau inferior são mais baratas para produzir e, portanto, atraentes para os fins onde as propriedades são suficientemente aceitáveis, (MORRELL, 1987).

A identificação dos compostos químicos do resíduo industrial é importante, devido à possibilidade de seu reconhecimento na forma de matéria prima para a fabricação de refratários como revestimento em tubulações metálicas da indústria petrolífera.

2.6 Indústria Petrolífera

O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada junto com os sedimentos. A matéria orgânica marinha é basicamente originada de microorganismos e algas que formam o fitoplâncton e não pode sofrer processos de oxidação. A necessidade de condições não oxidantes pressupõe um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade, inibidor da ação da água circulante em seu interior. A interação dos fatores – matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas – é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo. A matéria orgânica

proveniente de vegetais superiores também pode dar origem ao petróleo, todavia sua preservação torna-se mais difícil em função do meio oxidante onde vivem, (THOMAS, 2001).

O tipo de hidrocarboneto gerado, óleo ou gás, é determinado pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante sobre ela. A matéria orgânica proveniente do fitoplâncton, quando submetida a condições térmicas adequadas, pode gerar hidrocarboneto líquido, (THOMAS, 2001). O processo atuante sobre a matéria orgânica vegetal lenhosa poderá ter como consequência a geração de hidrocarboneto gasoso.

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos), (THOMAS, 2001). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando as misturas contêm moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão.

O petróleo contém centenas de componentes químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 2 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo.

Tabela 2 - Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo - GLP	---- Até 40	C ₁ – C ₂ C ₃ – C ₄	gás combustível. gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 - 175	C ₅ – C ₁₀	combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 - 235	C ₁₁ – C ₁₂	iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ – C ₁₇	diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ – C ₂₅	combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ – C ₃₈	óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	asfalto, piche e impermeabilizantes.

Fonte: Thomas (2001).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são de cores escuras, densos e viscosos, liberando pouco ou nenhum gás,

enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 2.

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos Tabela 3.

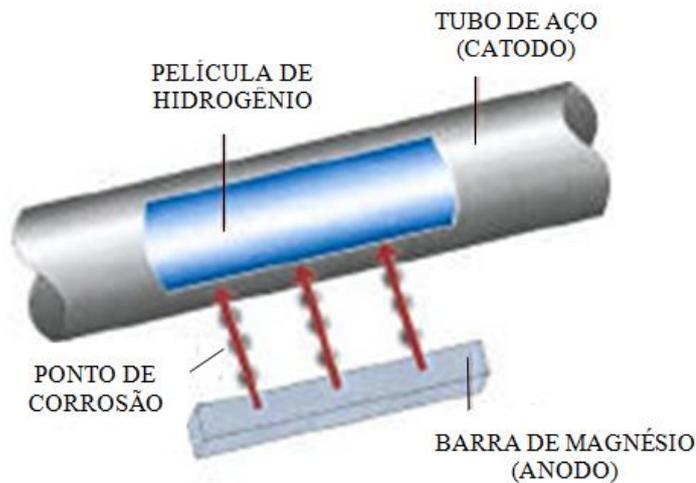
Tabela 3 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).

ELEMENTOS	%
Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	até 0,3%

Fonte: Thomas (2001).

Para se combater a corrosão externa de um oleoduto enterrado, as companhias empregam um processo chamado proteção catódica, que funciona da seguinte maneira: a corrosão abaixo da superfície é causada por correntes elétricas fracas que circulam entre a tubulação e o solo, a eletricidade flui da tubulação para o solo, levando consigo partículas diminutas de ferro e com o passar do tempo, forma-se um ponto de corrosão. Para combater esse tipo de corrosão, uma barra de metal, tal como o magnésio, é enterrada próximo à tubulação, cria-se assim, uma pilha ferro-magnésio, em que a tubulação de ferro torna-se o catodo e a barra de magnésio o anodo. Os elétrons deslocam-se do anodo (barra de magnésio) para o catodo (tubulação de ferro), com isso, uma fina camada (película) de hidrogênio é formada na superfície externa da tubulação, atuando como um revestimento, reduzindo o fluxo de corrente que causa a corrosão, (RIBEIRO, 2003).

Figura 8 - Representação da proteção catódica.



Fonte: Ribeiro (2003).

Na representação da proteção catódica vista na Figura 8, a barra de magnésio atua como fonte de elétrons para a tubulação. À medida que os elétrons são captados pela tubulação, forma-se uma película de hidrogênio na superfície da tubulação, protegendo-a contra a corrosão de acordo com Ribeiro (2003).

2.6.1 Corrosão na Indústria do Petróleo

A corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas e petrolíferas, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas, (GENTIL, 2007). A corrosão de metais pode ocorrer em diversos ambientes e a depender da qualidade e das concentrações de soluções agressivas utilizadas podem provocar danos em materiais metálicos.

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. As indústrias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde sua extração até o refino, (REIS, 2011).

De acordo com Frauches-Santos (2013), os equipamentos em todas as etapas da produção do óleo e gás na indústria de petróleo (extração e operações de refino) e, no seu transporte e estocagem, sofrem ataques constantes da corrosão. A indústria de petróleo contém uma grande variedade de ambientes corrosivos e, alguns destes são exclusivos para essa indústria. A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino do petróleo com teor mais elevado de componentes ácidos o que resultou no aumento das perdas pelos processos corrosivos, (CARVALHO, 2004).

Os principais mecanismos do processo de corrosão são o químico e o eletroquímico. A corrosão que mais prejudica a indústria petrolífera é a eletroquímica, devido à influência dos constituintes do fluido de perfuração e da água de produção entre outros. Os principais causadores de corrosão no processo de produção de petróleo são os gases o H_2S e CO_2 , pois à medida que a concentração desses gases aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta. De acordo com Frauches-Santos (2013) a proteção contra a corrosão provocada pelo H_2S e CO_2 nos equipamentos de aço e condutos tornou-se muito importante, especialmente na indústria do petróleo no Brasil, devido a sua extração na região do pré-sal que utiliza água de alta salinidade e alto teor de CO_2 levando à formação de ácido carbônico, altamente corrosivo.

2.7 Revestimento Cerâmico

A utilização de revestimentos (principalmente metálicos) para a proteção do aço em ambientes corrosivos têm-se tornado prática usual pelo aumento significativo da vida útil das estruturas e equipamentos sendo em muitos casos superior a 20 anos podendo em outros superar 40 anos, (PETROBRÁS, 2003).

O revestimento cerâmico pode ser realizado por aspersão térmica. A espessura de camada e acabamento superficial dos revestimentos na proteção contra a corrosão é importante para qualificar o revestimento. Outras análises são verificadas para avaliar o revestimento cerâmico como a morfologia e as microestruturas dos materiais aspergidos sobre o substrato. No revestimento pode a formação de poros que se formam durante a sobreposição de lamelas, enquanto que os óxidos são provenientes da interação química entre as partículas e os gases utilizados na pulverização, (SANTOS e CELLI, 2010).

A aspersão térmica é o termo que se refere a um grupo de processos de aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos através do jateamento destes com elevada

temperatura na superfície do substrato. Os processos de aspersão térmica podem ser classificados em dois grupos básicos, de acordo com o método de geração de calor: o grupo um ou de combustão: chama (chama convencional e oxicomustível de alta velocidade) e detonação; utiliza gases combustíveis como fonte de calor; e o grupo dois ou elétrico: plasma de arco não-transferido (PSP ou “*Plasma Spray*”), plasma de arco transferido (PTA, “*Plasma Transferred Arc*”) e arco elétrico que utilizam a energia elétrica como fonte de calor.

Os processos de aspersão térmica podem ser identificados pelas siglas, que são: FS – “*Flame Spray*” (aspersão a chama oxi-gás com material de adição na forma de pó ou arame); AS – “*Arc Spraying*” (aspersão a arco elétrico); HVOF – “*High Velocity Oxy-Fuel flame spraying*” (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de pó); HVCW – “*High Velocity Combustion Wire Flame Spraying*” (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de arame); PS – Plasma Spraying (aspersão a plasma); D-Gun – “*Detonation-Gun spraying*” (aspersão por detonação); LS – “*Laser Spraying*” (aspersão a laser); CS – “*Cold Spraying*” (aspersão a frio); FS – “*Flame Spray*” *(aspersão a chama oxi-gás com material de adição na forma de pó ou arame);

A aspersão térmica a chama – FS “*Flame Spray*” é um processo caracterizado por atingir velocidade de impacto de partículas na faixa de 30 a 180 m/s, temperaturas entre 2000 e 2800 °C, tensão de aderência considerada média e porosidade entre 15 e 20% e de 4 a 15% de óxidos. Segundo Schiefler (2004), este processo provoca surgimento de um maior teor de óxidos nos revestimentos. Na interface revestimento/substrato, o mecanismo de aderência ocorre por meio de ancoragem mecânica. Os parâmetros de aspersão vêm mostrando a correlação de velocidades e temperatura de partícula com as propriedades dos revestimentos, (GUO, 2014). Em geral, o princípio se baseia no aquecimento das partículas que, ao se fundirem ou semifundirem, aderem à superfície do substrato formando um revestimento de estrutura lamelar que, de maneira geral, possui defeitos como a presença de óxidos e poros, (DAVIS, 2004).

A aspersão térmica a chama oxiacetilênica, o *Flame Spray* é um processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxiacetileno ou oxipropano) para fundir o material de deposição. É utilizado um jato de ar comprimido que pulveriza o material fundido e o projeta até o substrato. O material é qualquer substância que se funda e não sublima a temperaturas inferiores a cerca de 2760 °C e que possa ser aspergido por este processo. Os materiais podem ser metais e ligas, compósitos, carbonetos, cerâmicos, cermetes ou combinação destes na forma de arame (sólido e tubular) ou pó. A mistura dos gases no

bico da pistola produz a combustão, que fundir o material e em aplicações especiais, um gás inerte pode ser utilizado.

Os revestimentos não metálicos inorgânicos, constituídos de compostos inorgânicos, são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Os mais usados na proteção contra corrosão são: esmaltes, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e siliciletos, (GENTIL, 2007). Completa Davis (2004), ao enfatizar a ampla gama de materiais e suas combinações que o processo de aspersão térmica pode utilizar, obtendo revestimentos através de metais, ligas metálicas, cerâmicas, carbonetos, polímeros, revestimento dúplex, entre outros, permite obter revestimentos robustos e espessos em altas taxas de deposição, (EL RAYES *et al.*, 2013).

Os revestimentos aplicados por aspersão térmica à base de alumínio se corroem mais lentamente em ambientes bastante ácidos em relação àqueles de zinco, enquanto estes se comportam melhor em ambientes alcalinos. Possuem também melhor resistência ao desgaste e abrasão que aqueles de zinco, (PETROBRÁS, 2003).

Em temperaturas superiores a 550°C e até cerca de 900°C deve-se usar o alumínio aplicado pelo processo a arco (espessura mínima de 200 µm). Este procedimento se adequa a ambientes com gases sulfurosos sendo também bastante conveniente para proteção de ligas à base de níquel. Em intervalos de temperaturas de 900°C até cerca de 1150°C e na presença de gases sulfurosos deve-se usar uma camada base de liga Fe-Cr (ferro-cromo) ou Fe-Cr-6% Al (espessura 375 µm) seguida de uma camada final de alumínio puro (espessura 100 µm). Caso não se tenha a presença de gases à base de enxofre pode-se usar uma liga à base de níquel, cromo e ferro Ni-15Cr-25Fe (espessura 375 µm). Um selante à base de alumínio e alcatrão de hulha e solvente adequado é recomendado nestas condições, (PETROBRÁS, 2003).

Quanto aos índices físicos de uma cerâmica é importante enfatizar suas propriedades de absorção de água e porosidade aparente. Estas propriedades são importantes na indicação de produto cerâmico por fornecer informações intrínsecas do arranjo dos grãos que compõem a massa, e indicações da resistência mecânica da cerâmica devido à alta ou baixa capacidade de absorção de água dos corpos-de-prova que irá refletir em porosidade baixa ou elevada, (CARVALHO, 2010).

A massa cerâmica desenvolvida a partir do lodo de anodização por Carvalho (2010) registrou um índice de porosidade aparente de 17,64% e uma capacidade de absorção de água de 5,93%. A partir destas análises pode-se verificar que a absorção de água da cerâmica alumina desenvolvida é de baixa intensidade quando comparada com o percentual de

porosidade aparente. Portanto, os poros registrados no corpo de prova cerâmico não estão interligados entre si, favorecendo a aplicação desta na confecção de refratários cerâmicos.

Os principais requisitos de um revestimento são: baixa permeabilidade, resistência química ao meio agressivo, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas adequadas aos abusos que receberá por abrasão, tráfego, impacto, flexão, etc. Suas características são: monolítico (sem emendas), remota ocorrência de trincas ou fissuras, não permite infiltrações, fácil e rápida aplicação, aceita reparos localizados, equipamentos de suporte simples e baixo custo, (BAYER, 2001).

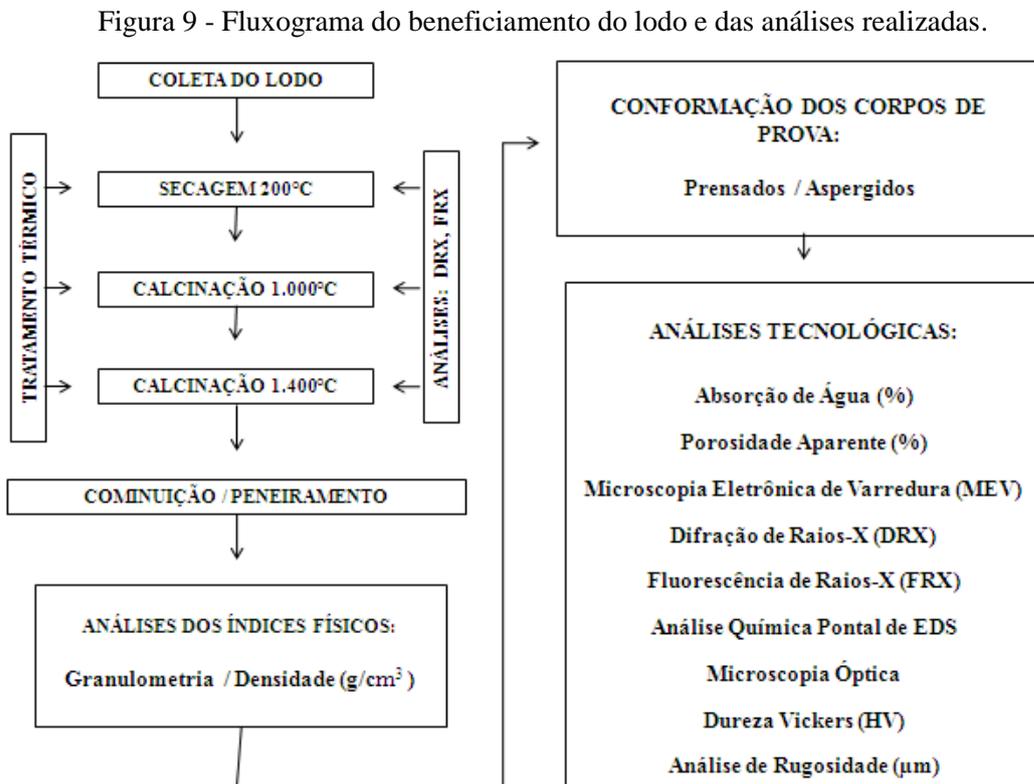
3 METODOLOGIA

O desenvolvimento analítico desta pesquisa baseou-se para a avaliação tecnológica da cerâmica alumina reciclada como revestimento cerâmico através da técnica de *flame spray*.

3.1 Caracterização do Resíduo

Na empresa metalúrgica de anodização Alcoa Alumínio S/A, situada na cidade de Igarassu, Pernambuco, foram coletados 110 quilos de lodo de anodização, gerados pela fabricação da anodização de alumínio, prensados e acondicionados em sacos plásticos. O resíduo (lodo) apresentava uma coloração branca acinzentada, inodora e elevada umidade, apesar de ter sofrido o processo de prensagem. O lodo foi submetido a tratamento térmico de secagem em estufa e de calcinação antes das análises químicas e mineralógicas.

O trabalho de pesquisa foi desenvolvido seguindo as etapas descritas no fluxograma da Figura 9, que apresenta todos os procedimentos adotados na realização dos experimentos e a sequência estabelece o método de produção que foi utilizado para obtenção da amostra selecionada.



Fonte: A Autora, 2018.

3.2 Tratamento Térmico

O lodo em estado verde é submetido aos tratamentos térmicos de secagem em estufa e de calcinação. A calcinação ocorreu com o acondicionamento do lodo seco em cadinhos de alta alumina.

A secagem do lodo foi possível de ser realizada no Laboratório de Materiais de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco com o uso da estufa Navetherm, modelo ERN, nº de Série – D04-B30-300 e acondicionados em bandejas forradas com papel alumínio na temperatura de 200°C durante o período de 24 horas. Para a verificação da perda de umidade do lodo em estufa foram analisadas 11 amostras coletadas dentro dos sacos que totalizavam 110 kg do lodo coletado na empresa metalúrgica.

3.2.1 Calcinação do Resíduo

O processo de calcinação do lodo foi realizado após a secagem em estufa, sendo calcinado em forno tipo mufla na temperatura de 1000°C por 24 horas. O resfriamento foi realizado no interior do forno até temperatura ambiente de 27°C. Em seguida 4 amostras do resíduo seco e cominuído foi submetida ao processo anterior agora em temperatura de 1400°C por um período de 48 horas, dessa vez com objetivo de sintetização do resíduo rico em Al_2O_3 . Os lodos foram classificados conforme as etapas de tratamento térmico, como: MF 01 - secagem a 200°C; MF 02 - calcinação a 1000°C; MF 03 - calcinação a 1400°C.

Após a calcinação e cominuição do material foram determinadas as análises de granulométrica, densidade de partículas, análises químicas semi-quantitativas (fluorescência de raios-X) e qualitativas (difração de raios-X, MEV) e as análises tecnológicas de índices físicos como a porosidade aparente e a absorção de água da massa calcinada em temperatura de 1400°C e a resistência mecânica (Dureza Vickers).

3.3 Cominuição e Granulometria

O material referente à amostra MF 03 foi moído no Moinho de Bolas MA-500, que tem jarro em cerâmica sinterizada, no Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia Mecânica (UFPE). Após moagem os resíduos foram peneirados na malha de

#200 (ABNT) visando padronizar os tamanhos máximos das partículas do resíduo sólido nos estados seco e calcinados.

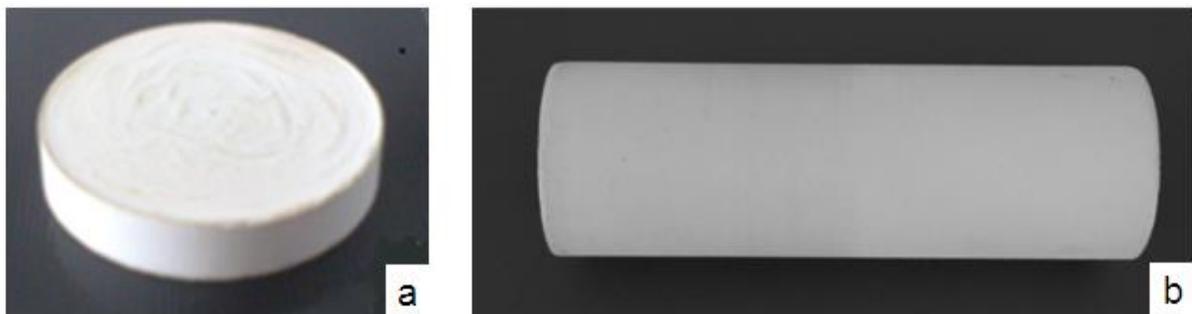
A análise de distribuição granulométrica da alumina reciclada foi realizada com o objetivo de identificar o tamanho médio das partículas a serem submetidas aos processos de confecção de pastilhas e de aspersão térmica.

A distribuição de tamanho granulométrico das partículas e sua morfologia resulta em grande parte na porosidade final do produto. O volume total dos poros intragranulares depende, principalmente, da forma e da distribuição das partículas que compõe o aglomerado. Alberio (2000), afirma que uma distribuição de tamanho de partículas adequada promove o empacotamento de partículas de elevada densidade relativa, minimizando o volume destes poros no corpo de prova compactado.

3.4 Confeções dos Corpos de Prova

A confecção dos corpos de prova para análise foi realizada em dois tipos: uma em pastilhas de forma cilíndrica nas dimensões de 25 mm x 5 mm (Figura 3.2 (a)); outra em forma de revestimento cerâmico de alumina reciclada aspergido termicamente por processo de *flame spray* sobre a superfície externa de tubo metálico SCH-40 aço carbono 120 sem costura Figura 10.

Figura 10 - Corpos de prova de cerâmica alumina reciclada cilíndrico (a) e tubo metálico aspergido com cerâmica alumina reciclada (b).



Fonte: A Autora, 2018.

O resíduo (lodo), depois de submetido a tratamento térmico de secagem e calcinação e cominuído no moinho de bolas de alumina foi compactado uniaxialmente em prensa isostática com carga uniaxial de 12 toneladas e posteriormente sinterizado a 1400°C por 48 h. Levando-

se em consideração a grande incorporação natural de ar entre as partículas, a prensagem foi executada com atenção aos critérios de conformação versus tempo. Utilizou-se etilenoglicol como desmoldante, a fim de evitar a quebra das pastilhas e adesão do pó dentro do molde, ou seja, reduzindo a fricção do mesmo com as paredes do molde. Os corpos de prova confeccionados foram submetidos aos ensaios tecnológicos pretendidos em pesquisa.

3.5 Caracterização de Cerâmica em Petróleo Bruto

Corpos de prova cerâmicos (Figura 10 (a)) em duplicatas foram imersos em petróleo de mar e de terra por períodos de 1, 3, 5 e 24 meses, e posteriormente submetidos à análise de resistência mecânica e análise macro e microscópicas de caracterização da estabilidade do corpo cerâmico.

O petróleo utilizado na pesquisa é oriundo da Bacia Petrolífera de Sergipe, Região Nordeste do Brasil, doado para a pesquisa pela indústria de refinamento de petróleo Refinaria Abreu e Lima - Pernambuco. A análise do petróleo bruto e suas principais propriedades são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Análises do petróleo de mar e de terra.

PETRÓLEO SERGIPANO - MAR			PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA		
ENSAIO	VALOR	UNIDADE	ENSAIO	VALOR	UNIDADE
Visc. Cin. 50 gc	10,97	mm ² /s	Visc. Cin. 50 gc	364,9	mm ² /s
Enxofre total	2251	mg/kg	Número acidez total (KOH)	0,09	mg/g
Número acidez total (KOH)	0,05	mg/g	Enxofre total	4368	mg/kg
Água e sedimentos	0,6	% volume	Água e sedimentos	0,05	% volume
Sal como NaCl	83,5	mg/kg	Sal como NaCl	37,8	mg/kg
Dens. 20/4 gc	0,8557	-	Dens. 20/4 gc	0,9237	-

Fonte: Refinaria Abreu e Lima-Recife (2014).

3.6 Densidade

A densidade das amostras foi determinada pelo método de imersão de Arquimedes com água destilada, empregando-se picnômetro de 50 ml, balança analítica de precisão 0,0001 g e temperatura ambiente controlada (22°C) para amostras com 10 mm de diâmetro.

A densidade real de uma amostra é dada pela razão entre a massa total de suas partículas sólidas e o respectivo volume total, excluindo o volume ocupado pelo ar presente nos poros dos agregados de partículas. Sendo: (a) a massa do picnômetro vazio, (b) a massa do picnômetro com a amostra, (c) a massa do picnômetro com a amostra mais água, (d) a massa do picnômetro cheio de água, D é a densidade ou massa específica das partículas sólidas, D' é a massa específica da água à temperatura ambiente T (0,9978 g/cm³ a 22°C), a densidade das amostras será dada pelas equações (1) e (2) de acordo com Barros (2003):

$$D = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} \quad (1)$$

$$D_{\text{corrigida}} = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} D \quad (2)$$

3.7 Fluorescência de Raios-X

O lodo após todo tratamento térmico de calcinação, foi peneirado apenas para homogeneização e catalogado em amostras nas respectivas temperaturas para serem analisadas por fluorescência de raios-X. A análise foi realizada no Laboratório do Núcleo de Estudos Geoquímicos, do Departamento de Geologia, da UFPE.

A análise consiste em identificar em laboratório o resíduo através da análise de fluorescência de raios-X, esta técnica é não destrutiva. As amostras foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh, sendo os resultados das análises expressos em peso percentual. Para cada amostra foi feita uma pastilha prensada com 30 toneladas de força. As amostras foram analisadas semi quantitativamente para os elementos pesados e para alguns leves. Todos os elementos da

tabela periódica podem ser detectados, com exceção dos elementos leves H, He, Li, Be, B, C, N e O.

3.8 Difração de Raios-X

Outra fração dessa amostra foi encaminhada ao Laboratório de Ensaio Não Destrutivos (LABEND) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE para a execução do ensaio de raios-X, utilizando-se um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, como mostra a Figura 3.17, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1.54060\text{\AA}$, numa varredura $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$. O XRD-6000 soluciona problemas analíticos usuais, desde análises qualitativas de rotina, análises quantitativas de fases, e análises cristalográficas mais exigentes.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da UFPE. A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x). O principal objetivo para aplicação do MEV é gerar a ampliação da imagem para caracterizar a amostra. Nesta análise podem ser verificadas fissuras, variações no material durante a fabricação, tamanho dos poros, entre outros.

A análise de EDS é pontual e foi realizada na superfície da cerâmica, e os resultados foram trabalhados sob um banco de dados de energia do átomo. É necessário estabilizar o equipamento antes da operação, para isso é preciso abastecer o equipamento com nitrogênio líquido 24h antes da operação. Na análise do pó (pigmento) é possível perceber a forma e o contorno do grão em até 400.000 vezes.

3.10 Ensaios Cerâmicos

Nesta etapa de pesquisa são determinados os parâmetros de aspersão térmica utilizados para produzir os revestimentos cerâmicos em substratos metálicos a serem analisados através da espessura de camadas aspergidas e rugosidade superficial.

3.10.1 Parâmetros da Aspersão Térmica

Neste ensaio foram utilizados os processos de aspersão por FS – “*Flame Spray*”. A aspersão por *flame spray* é um processo por combustão, destaca-se o mais antigo que utiliza o gás acetileno, oxigênio e ar comprimido, sendo este último com a função de impulsionar as partículas atomizadas sobre a superfície previamente preparada pelo jateamento com óxido de alumínio e base de níquel. Os procedimentos de aspersão da cerâmica alumina reciclada foram realizados na indústria de metalurgia Cascadura Industrial Recife Ltda, unidade Cabo de Santo Agostinho – Pernambuco.

As massas cerâmicas foram utilizadas sob a forma de pó. Os pós cerâmicos de alumina foram selecionados em faixa granulométrica das peneiras # 140 (106 μm) na sequência da peneira # 230 (63 μm), que apresentou patamar de escoamento satisfatórios para as matérias MF 01, MF 01-5 e MF 02. A granulometria foi escolhida por não obstruir o sistema de alimentação do pó da pistola de aspersão. A granulometria escolhida e a qualidade da massa cerâmica obtida em estudo obtiveram êxito na indústria, mesmo considerando que a alumina reciclada é um material desenvolvido em laboratório sem a projeção de escala industrial.

Foram realizadas combinações percentuais de alumina reciclada com pentóxido de nióbio, objetivando adquirir um revestimento cerâmico resistente devido às características já enfatizadas sobre o nióbio como a exemplo de Paredes (1998) quando cita que há a necessidade de aumentar a vida útil dos materiais, como melhor justificava para aplicação dos processos de aspersão térmica, já que nas maiorias dos casos os custos com a manutenção e substituição das peças ou equipamentos são elevados.

As cerâmicas utilizadas para revestimento por aspersão foram MF 01, MF 01-5 (seco a 200°C com 5% de nióbio), e MF 02. As massas cerâmicas contendo combinações percentuais de cerâmica alumina com nióbio foram devidamente homogeneizadas no misturador em forma de “Y” por 1 hora a 40 rpm Figura 3.3.

Figura 11 - Homogeneizador em forma de “Y”.



Fonte: A Autora, 2018.

Revestimento não orgânico, o óxido de Nióbio (Nb) tem recebido destaque devido à elevada resistência à corrosão, (CARVALHO, 2004). Outros estudos quanto a resistência à corrosão, o nióbio, ao contrário de outros metais reativos, não é suscetível à quebra por corrosão sob tensão, em concentrações mais altas de ácido nítrico, (MARIANO et al., 2003; BALLARD, 1963). Foi observada a Norma Petrobrás 2568 – no item 6.2.2 quando alerta para o ângulo do jateamento de aspersão térmica que deve ser com um ângulo de 90° com a superfície metálica; quando isto não for possível, e somente para aspersão térmica, o ângulo de aproximação mínimo deve ser igual ou superior a 60° . Para permitir o acesso ao jateamento e à aspersão térmica manual, uma distância mínima de 500 mm do bico de quaisquer das pistolas à superfície a ser metalizada tem que ser obedecida de modo a existir espaço suficiente para o aplicador e a pistola de aspersão.

Figura 12 - Aplicação da base de níquel sobre o tubo metálico jateado (a); tubo metálico jateado (b).



Fonte: A Autora, 2018.

O jateamento foi realizado observando as orientações da Norma Petrobrás – 2568 na obtenção da rugosidade adequada, para o jateamento e registros das medições de rugosidade dos corpos de prova cilíndricos (tubos metálicos). A aplicação da base de níquel e o processo de revestimento cerâmico foram realizados no tubo metálico afixado no torno mecânico, com giro de 360°, sendo possível ao operador da pistola manter a mesma trabalhando em uma só direção durante o tempo de aspersão Figura 12. O equipamento de aspersão de *flame spray* utilizado é da marca EUTECTIC, modelo F3557 de fabricação americana Figura 13 (a).

Figura 13 - Aspersão térmica por *flame spray* (a); tubo com cerâmica alumina (b).



Fonte: A Autora, 2018.

3.10.2 Ensaio de rugosidade

O experimento de rugosidade foi realizado no laboratório de análises da Empresa Cascadura, situada no Distrito Industrial do Cabo de Santo Agostinho. Esta análise foi realizada para verificar as superfícies produzidas sob a forma de revestimento por aspersão térmica. Concordando com Maul (2001), quando afirma que é necessário verificar as superfícies e se estas apresentam com um conjunto de irregularidades, com espaçamento regular ou irregular que tendem a formar um padrão ou textura característicos em sua extensão, a rugosidade média (Ra), que é o parâmetro mais utilizado.

As medições de rugosidade foram realizadas sobre a superfície dos tubos metálicos através do rugosímetro portátil com apalpador mecânico, marca Mitutoyo, modelo SJ201 com capacidade de medição entre 0,05 e 15 mm Ra. A rugosidade foi medida com o objetivo de verificar a acomodação das partículas durante a aspersão de acordo com a morfologia das partículas da cerâmica alumina reciclada.

A orientação da Norma Petrobrás N-2568 – foi seguida para realizar a análise visual dos revestimentos cerâmicos aspergidos termicamente, observando que deve ter uma aparência uniforme quando analisado na dimensão de aumento a 7-10x. Defeitos de superfície da rugosidade média de aspersão térmica (RaAT) não podem ser superiores a 1 mm de diâmetro e altura acima da superfície aspergida termicamente. O revestimento não pode apresentar trincas, empolamentos, descascamento do revestimento, contaminação interna (como óleo) ou a presença de pites expondo o revestimento interno ou o substrato metálico. Quando a inspeção visual for realizada em revestimentos internos de tubulações deve ser feito através de câmera de vídeo digital em 100 % da superfície.

A NBR 6405 (ABNT, 1998), serve de padrão para análise dos principais parâmetros de rugosidade, medida em instrumento chamado rugosímetro. As rugosidades são chamadas de média (Ra), rugosidade média parcial (Rz) e a máxima distância pico (Ry).

A rugosidade média Ra é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. A rugosidade superficial ideal para a maioria dos revestimentos é aquela que apresenta Ra entre 2,5 a 13um e depende do tipo de material e do substrato empregado no processo de deposição.

A rugosidade média parcial Rz é a média aritmética de cinco valores da rugosidade parcial Z, definida como a soma dos valores absolutos das ordens dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existente dentro de um comprimento de amostragem. E a máxima distancia do pico Ry é a soma da máxima altura e profundidade de rugosidade dentro do comprimento de avaliação.

3.11 Índices Físicos da Cerâmica

Os análises realizadas neste item caracterizam as propriedades da cerâmica alumina reciclada como material resistente a permeabilidade de fluídos.

3.11.1 Absorção de Água (AA)

O ensaio de absorção de água avalia o nível de absorção de água do material, por meio de sua porosidade. Inicia-se com a pesagem da amostra seca (P1), a seguir o corpo de prova é imerso em um recipiente com água, onde se eleva a temperatura da água até seu ponto de

ebulição, por 2 horas em fervura. Para a pesagem é retirado o excesso de água do corpo de prova com uma toalha ligeiramente úmida e pesa-se novamente (P2), ou seja, o corpo de prova saturado. Aplica-se a equação (3) e encontra-se o valor para AA da amostra.

$$AA = \{(P2 - P1) / P1\} \times 100 \quad (3)$$

3.11.2 Porosidade Aparente (PA)

A determinação da porosidade aparente dos corpos de prova após a calcinação de 1400°C foi determinada a partir de diferentes pesagens: ao ar, do corpo de prova seco (M_s) e saturado (M_u); e M_i , do corpo de prova submerso. O valor da porosidade aparente é obtido por meio da equação (4):

$$PA (\%) = [(M_u - M_s) / (M_u - M_i)] \times 100 \quad (4)$$

3.12 Dureza Vickers

Teste de Dureza Vickers é indicado para avaliar a dureza de todos os tipos de revestimentos. As análises de dureza serão realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica/CTG/UFPE. Com o uso do microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2, com aplicação de uma carga de 2942 N durante 30 segundos, em quatro pontos conforme a orientação dos quadrantes no círculo da superfície da amostra, por meio de um endentado Vickers.

O valor de dureza Vickers (HV) é calculado pela razão da carga pela área projetada da penetração. Os comprimentos das diagonais são mensurados e seus valores multiplicados para calcular a área. O ensaio foi realizado nos corpos de prova compactados de forma cilíndrica e sinterizados a 1400°C e em corpos de prova oriundos da aspensão.

No ensaio de dureza Vickers o endentado é uma pirâmide de base quadrada e com ângulo entre faces de 136°. Através das medidas das diagonais da endentação, determina-se o valor da Dureza Vickers (HV), em N/mm^2 por meio da relação:

$$Hv = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = \frac{185,44P}{d^2} \quad (5)$$

Onde: P é a carga aplicada (N) e d é a média das diagonais da endentação em mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização das técnicas desenvolvidas no processo metodológico proposto pode-se obter resultados analíticos da massa cerâmica alumina recicladas como produto final de revestimento em substrato metálico conferindo resistência em meios corrosivos.

4.1 Tratamentos Térmicos

Para o lodo ser utilizado sob a forma de matéria prima é necessária a etapa de tratamento térmico de secagem como a primeira etapa do beneficiamento do lodo para a obtenção de resíduo rico em alumina.

4.1.1 Secagem do Resíduo

São grandes as perdas de umidade comprovadamente após o período de 24 horas de secagem em estufa de saída de ar forçada, porque o processo de separação da água e do resíduo no filtro prensa não resulta em um resíduo com grande eficiência de secagem.

O lodo acondicionado em 11 amostras nas bandejas metálicas apresenta cor banco acizentado e após tratamento térmico de secagem em estufa na temperatura de 200°C pelo tempo de 24 horas, adquiriu coloração marrom claro com aspecto de tamanho de grãos finos, formando grânulos resistentes a esforços manuais Figura 14.

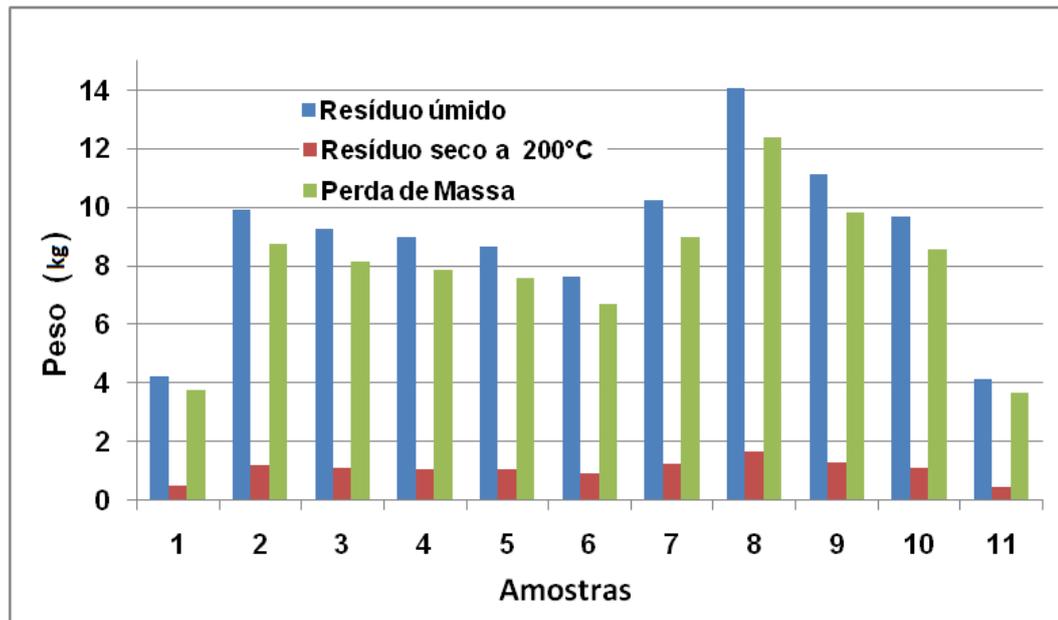
Figura 14 - (a) Lodo antes da secagem em estufa; (b) Lodo seco em estufa.



Fonte: A Autora, 2018.

Foi registrada uma redução significativa de massa com a perda de umidade de 88%, tal significância de perda volumétrica e de massa entre o estado verde do lodo e após secagem pôde ser verificado na Figura 15. A elevada umidade contida no lodo não vem a impedir o beneficiamento do lodo a ser transformado em matéria prima rica em Al_2O_3 para a produção de cerâmica avançada.

Figura 15 - Perda de massa dos resíduos secos em estufa a 200°C.



Fonte: A Autora, 2018.

4.1.2 Calcinação do Resíduo

Os tratamentos de calcinação foram realizados em 7 amostras no forno em temperaturas de 1000°C e 4 amostras para calcinação em temperatura de 1400°C em forno tipo mufla por períodos de 24h e 48h, respectivamente. A queima da matéria nesta temperatura teve por objetivo a liberação das impurezas em forma de gás. Queima em temperatura de 1400°C é capaz de desfazer a estrutura cristalina de alguns minerais e provocar a volatilização de compostos químicos, como mostra as análises de fluorescência de raios-X de Carvalho (2010). O ensaio de difração de raios-X possibilita a verificação da ausência de picos cristalinos devido à volatilização ocorrida em temperaturas elevadas (1400°C). A sinterização favorece a exaustão de gases tóxicos contendo, entre outras substâncias o gás sulfídrico (H_2S) (CARVALHO, 2010).

Após resfriamento do forno e retirada da amostra, verificou-se uma tonalidade azul clara na amostra MF03 de calcinação a 1400°C. Considerando a redução do volume em perdas por calcinações de acordo com as Figuras 4.3 são gradativamente menores conforme o aumento de temperatura. Porque a perda significativa no lodo é exatamente referente à umidade e as perdas de calcinações são de impurezas e de moléculas de água e de elementos voláteis que constituem os minerais. A queima em temperatura de 1000°C conferiu ao resíduo a cor branca. Está apresentada na Figura 16, a variação de cores conforme os tratamentos térmicos adotados de secagem em estufa com temperatura de 200°C por 24 horas na amostra MF01, calcinações em temperaturas de 1000°C por tempo de 24 horas para a amostra MF02 e temperatura máxima de 1400°C durante o tempo de 48 horas para a amostra MF03.

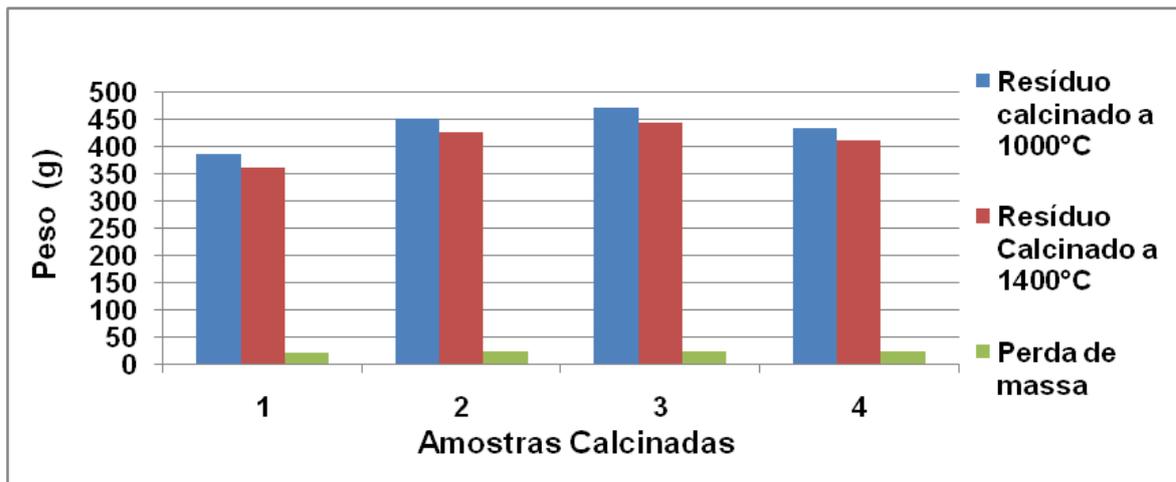
Figura 16 - Tonalidade das amostras após os tratamentos térmicos.



Fonte: A Autora, 2018.

A primeira calcinação em temperatura de 1000°C registrou um diferencial de valores entre 7,76g a 22,32 g em peso de massa perdida, correspondendo à perda de compostos químicos voláteis das espécies cristalográficas (minerais) voláteis e da água estrutural de minerais da massa cerâmica MF03. A calcinação em temperatura de 1400°C registrou uma variação diferencial de 23,19 g a 25,79 g como perda de massa. Em temperatura de 1400°C a perda de massa é relativamente pequena quando comparada com a perda de massa a 1000°C Figura 17.

Figura 17 - Resíduos calcinados entre as temperaturas de 1000°C e 1400°C.



Fonte: A Autora, 2018.

Com o tratamento térmico em altas temperaturas aplicado à alumina, a atmosfera e a velocidade de aquecimento são fatores que influenciam no início e no término de cada mudança de fase cristalina. Vale ressaltar que posterior desidratação e rearranjo estrutural dos oxihidróxidos resultam na formação dos óxidos de alumínio, Al_2O_3 , que contém de 2 a 3% de água. Temperaturas superiores a 1200°C levam a desidratação dos oxihidróxidos e, conseqüentemente, a formação da alumina anidra, também denominada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acordo com Diggle et al. (1976).

4.2 Distribuição do Tamanho de Partículas

O ensaio granulométrico foi executado com o pó cominuído em moinho e anteriormente calcinado em temperatura de 1400°C (MF 03). A distribuição do tamanho de partículas é importante para análise das propriedades da matéria-prima para a geração de novos produtos. Através dessa análise podem ser obtidos resultados aceitáveis no desempenho do produto cerâmico final, como resistência mecânica, porosidade e tamanho dos poros em uma determinada massa cerâmica.

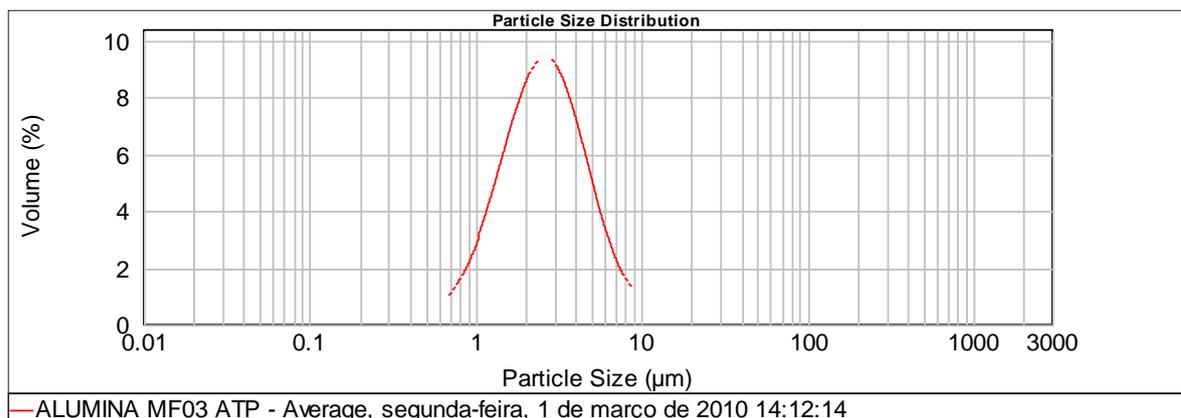
A amostra foi preparada na forma de suspensão com 9,76 % em massa do teor de sólidos e o restante de água bidestilada, sendo submetida à agitação para completa desaglomeração das partículas. Posteriormente, esta suspensão foi submetida ao equipamento de DTP para realização do ensaio. O material referente à amostra MF03 calcinado registrou uma curva granulométrica de uniformidade média com C_U 5,78 %, posicionando-se entre os

valores de $5 < C_U < 15$, conforme a classificação de Caputo (1973). A curva do tipo gaussiana tem uma concentração maior de partículas com diâmetro entre 2 e $3\mu\text{m}$ Figura 18.

Após a moagem dos resíduos calcinados foi realizado o peneiramento peneira de # 200 da ABNT, correspondendo a $0,074\text{mm}$, visando padronizar os tamanhos máximos das partículas presentes. No ensaio a úmido, com o uso de água bidestilada, foi executado em triplicata para fim de obtenção da média. Neste ensaio obteve-se como resultado partículas com dimensão de $2,26\mu\text{m}$ como o menor diâmetro das partículas.

A densidade média real dos grãos de uma matéria prima (alumina) de uso industrial registra densidade de $3,49\text{ g/cm}^3$. Enquanto que a densidade média real dos grãos do resíduo proveniente do lodo registrou $3,64\text{ g/cm}^3$. Quando a densidade de sinterização é mais próxima da densidade padrão da alumina o material tem menos porosidade e defeitos estruturais, obtendo um produto de maior resistência mecânica.

Figura 18 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra MF03.



Fonte: A Autora, 2018.

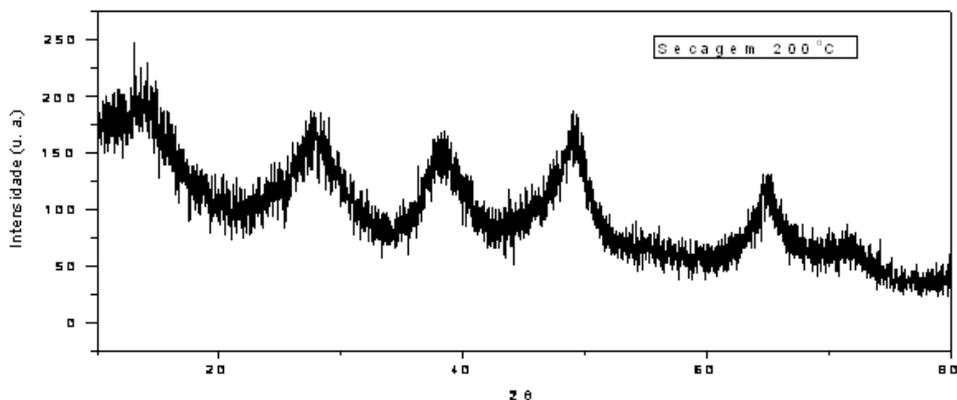
4.3 Difração de Raios-X

Os espectros de difração de raios-X de resíduos de secagem à temperatura de 200°C e calcinados à temperatura de 1000°C e 1400°C são apresentados nas respectivas Figuras 19, 20 e 21.

O espectro de resíduo seco mostra uma estrutura semicristalina com picos não definidos. Portanto, resíduos tratados termicamente a 1000°C começaram a apresentar picos de referência a planos cristalinos de alumina (Al_2O_3) os quais estão identificados na Figura 20

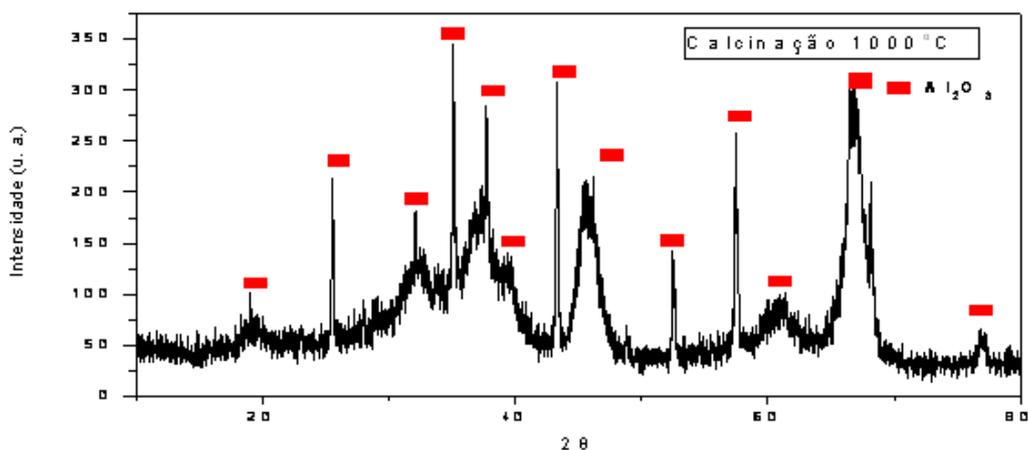
nos espectros de resíduos tratados a 1400°C e apresenta estrutura cristalina de Al_2O_3 , com porcentagem de impurezas relativamente baixa.

Figura 19 - Difratoograma do resíduo tratado termicamente na temperatura de 200°C.



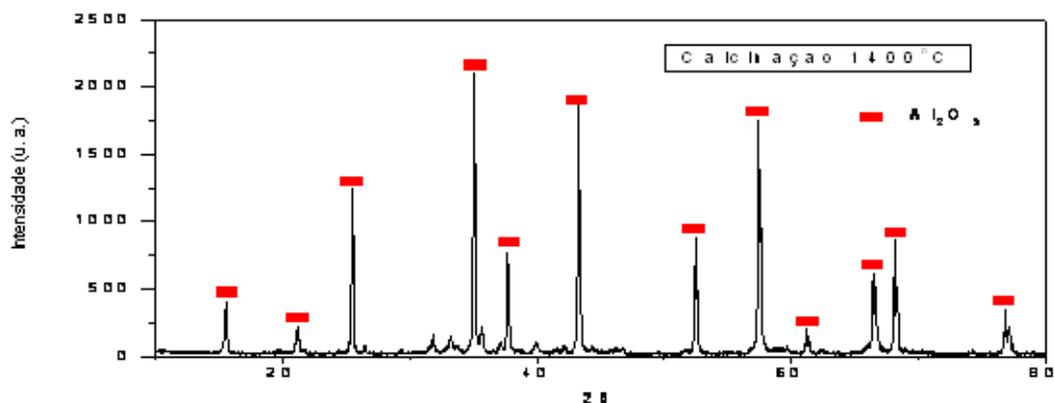
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 20 - Difratoograma de resíduo calcinado na temperatura de 1000°C.



Fonte: A Autora, 2018.

Figura 21 - Difratoograma de resíduo calcinado na temperatura de 1400°C.



Fonte: A Autora, 2018.

Os resultados mostram, claramente, com o tratamento térmico de diferentes temperaturas, o resíduo torna-se Al_2O_3 policristalina monofásica com algumas impurezas. Os resultados em espectros de DRX das amostras apresentam a evolução de picos nas temperaturas a 200°C , 1000°C e 1400°C , que se intensificam nesta última temperatura evidenciando a presença do mineral coríndon. Registram-se a volatilização de compostos químicos em calcinação de 1400°C (Figura 21), principalmente de impurezas.

4.4. Análise de Fluorescência de Raios-X

A importância da análise de fluorescência de raios-X, por se tratar de avaliação semi quantitativa é a leitura em óxidos que possibilita a averiguação de compostos químicos voláteis conforme o aumento de temperatura. Observou-se que em temperatura de 1000°C o SO_3 volatiliza significativamente ao considerar o percentual registrado na temperatura de 200°C , concordando, que a decomposição dos sulfatos ocorre na faixa de temperatura de 800°C – 1200°C conforme Ribeiro *et al.* (2002). Logo, para se obter uma matéria prima com aplicação em cerâmica alumina, ou cerâmica avançada, o lodo seco foi submetido a diferentes temperaturas de calcinação Tabela 5.

A composição química das amostras secas a 200°C (MF01), e calcinadas em temperatura de 1000°C (MF02) e 1400°C (MF03) registram o Al_2O_3 como composto químico mais abundante nas três amostras analisadas, mas com o aumento de temperatura de calcinação registrou-se uma concentração maior de Al_2O_3 . Na amostra MF01 não consegue ser registrado em análise de fluorescência de raios-X a presença dos compostos químicos TiO_2 e Cr_2O_3 por o lodo conter uma quantidade muito pequena em ppb e só quando ocorre a volatilização dos outros compostos químicos é que consegue tais aparecem na análise.

A temperatura de 1400°C na amostra MF03 registra a intensificação da presença dos metais, principalmente porque eles não volatilizam e o Al_2O_3 torna-se o composto químico mais abundante. Entre as amostras MF01, MF02 e MF03 é visível o aumento de Al_2O_3 devido ao tratamento térmico de calcinação. O Co_2O_3 permanece inalterado após a calcinação de 1400°C na amostra MF03 podendo está sendo registrado na forma de cobalto.

Alcalinos terrosos como o Mg, Ca, na forma de óxidos permanecem sendo registrados nas amostras MF01, MF02 e na MF03, enquanto que o SrO que registrou-se em pequena quantidade na amostra MF01 e com a calcinação não foi mais registrado nas amostras MF01 e MF02. Os alcalinos na forma de óxido como compostos químicos principalmente o Na_2O

quando submetido à calcinação aumenta significativamente sua concentração e o K_2O registra uma elevação na concentração com a calcinação a temperatura de 1400°C na amostra MF03.

Tabela 5 - Análise química semi-quantitativa do lodo.

Compostos Químicos	Produtos dos Tratamentos Térmicos		
	MF 01	MF 02	MF 03
	200°C^*	1000°C^{**}	1400°C^{**}
Al_2O_3	80,40	91,60	93,00
SO_3	13,50	2,12	0,05
SiO_2	2,73	2,52	2,30
Na_2O	1,58	1,98	2,72
MgO	0,32	0,33	0,36
P_2O_5	0,22	0,23	0,22
K_2O	0,03	0,03	0,04
CaO	0,15	0,13	0,13
TiO_2	nd	0,06	0,05
V_2O_5	nd	nd	0,01
Cr_2O_3	nd	nd	0,01
MnO	0,02	0,02	0,02
Fe_2O_3	0,21	0,20	0,23
Co_2O_3	0,01	0,01	0,01
NiO	0,18	0,17	0,18
CuO	0,01	0,01	0,01
ZnO	0,00	0,00	0,00
Ga_2O_3	0,01	0,01	0,01
SrO	0,01	0,00	0,00
ZrO_2	0,09	0,08	0,09
SnO_2	0,47	0,52	0,59
PERDA AO FOGO	0,13	nd	0,10
Total	100,06	100,02	100,02

* Temperatura de secagem em estufa; **Calcinação; nd= não determinado. Fonte: A Autora, 2018.

O registro de SiO_2 no lodo deve-se ao processo de beneficiamento da alumina a partir do minério de bauxita. O SiO_2 apresenta uma constante redução no lodo quando submetido as temperaturas de 1000°C (MF02) e de 1400°C (MF03). O silício pode atuar como aglutinante das partículas de alumina fazendo parte do material, este fato também foi observado por (BIENIEK e MARX 1994). A composição do resíduo seco e calcinado mostra-se rico em metais resistentes a altas temperaturas, principalmente pela abundância composicional de Al_2O_3 .

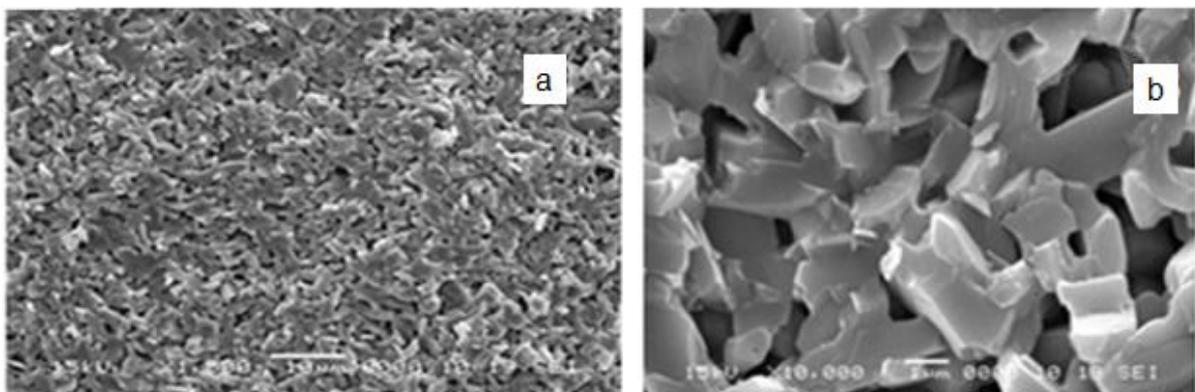
4.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura antes da Imersão em Petróleo

A análise da imagem microfotográfica mostra-se eficiente para uma análise micro na massa cerâmica confeccionada e calcinada em temperatura de 1400°C. Como se pode observar, as microfotografias mostram a morfologia de superfície com a presença de fraturas, poros, predominância de tamanho de partículas e o contorno dos grãos bem definidos. A análise da imagem microfotográfica da fratura é importante por fornecer imagem do ligamento e crescimento de contorno de grão como resultado do efeito do tratamento térmico e da ocorrência de poros, conforme as Figuras 22 e 23.

Na Figura 22 (a) de imagem aumentada a 15KV x 1.000 (10µm) a massa cerâmica após queima de 48 horas em temperatura de 1.400°C se apresenta com poros bem distribuídos e em tamanhos diversos. Ocorre uma predominância de tamanho de partículas em forma de placas, que se apresentam com boa aderência entre elas, o que pode influenciar na propriedade de resistência mecânica quando submetida a esforços físicos.

Na Figura 22 (b) em detalhe, pode ser observado a formação de contornos de grãos nas partículas em fusão parcial, é de fácil visualização os poros de diversos tamanhos e pode ser observado o ligamento entre as partículas ocorrido durante o processo de sinterização na temperatura de 1400°C e a diversidade em tamanho de poros micrométricos do corpo de prova da massa cerâmica alumina MF 03.

Figura 22 - a) Imagens da fratura do corpo cerâmico MF03; b) detalhe do ligamento das partículas pela sinterização

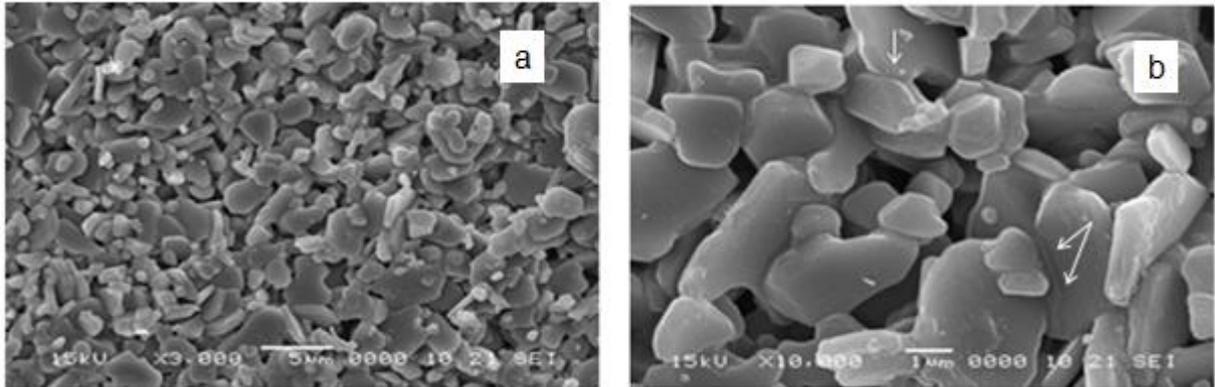


Fonte: A Autora, 2018.

Na superfície do corpo de prova da massa cerâmica MF03 (Figura 23 (a)), podem ser observados poros e contorno das partículas com arestas arredondadas devido à exposição

de alta temperatura de queima. As partículas que compõem a massa cerâmica MF03 mostram uma predominância em forma de placas em diversos tamanhos, indicando uniformidade média do diâmetro de partículas. Anteriormente, classificada como sendo de uniformidade média para os grãos, ou seja, existem grãos de vários diâmetros distribuídos nas diferentes frações granulométricas compondo a massa cerâmica MF03.

Figura 23 - a) Imagens da superfície do corpo de prova cerâmico MF03; b) detalhe do ligamento das partículas pela sinterização



Fonte: A Autora, 2018.

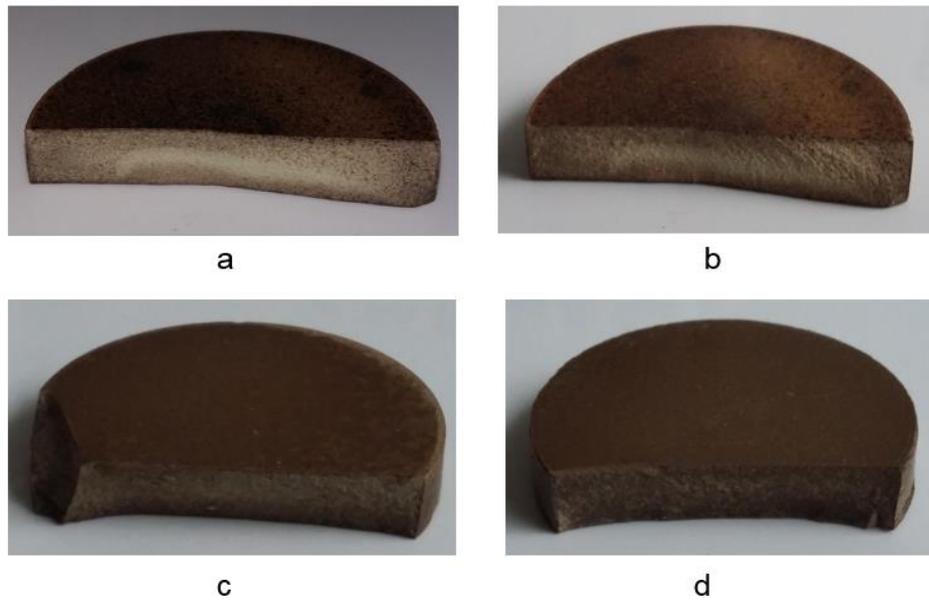
Na Figura 23 (b) as setas apontam o ligamento de partículas e a formação de contornos de grãos entre elas, ocorrido pelo processo de sinterização em temperatura de 1400°C. Verifica-se com mais nitidez, que as partículas da superfície do corpo de prova da massa cerâmica MF03 registram, portanto, o hábito placoso e contornos angulosos e arredondados nas partículas de diversos tamanhos dos cristais sinterizados. Como analisado anteriormente na porosidade aparente (%) do corpo de prova, constata-se o registro de poros tanto na superfície (b) como na fratura (b), porém não interligados.

Para análise das imagens dos corpos de prova cilíndricos imersos em petróleo foram verificadas com o objetivo de avaliar a formação de uma possível crosta de alteração na superfície das cerâmicas imersas em petróleo por tempos de 1 mês, 3 meses, 5 meses e 24 meses em dois tipos de amostras de petróleo: uma obtida de reserva petrolífera do continente (petróleo de terra - PT), e a outra oriunda de reserva da plataforma marítima (petróleo de mar - PM) Figuras 24 e 25.

A análise de microscopia eletrônica de varredura após a imersão em petróleo de terra por 1 mês não apresentou alteração quanto à estabilidade física da cerâmica. Apresenta uma interligação entre os grãos devido a sinterização Figura 26 (b, c), e esta ligação de grãos não

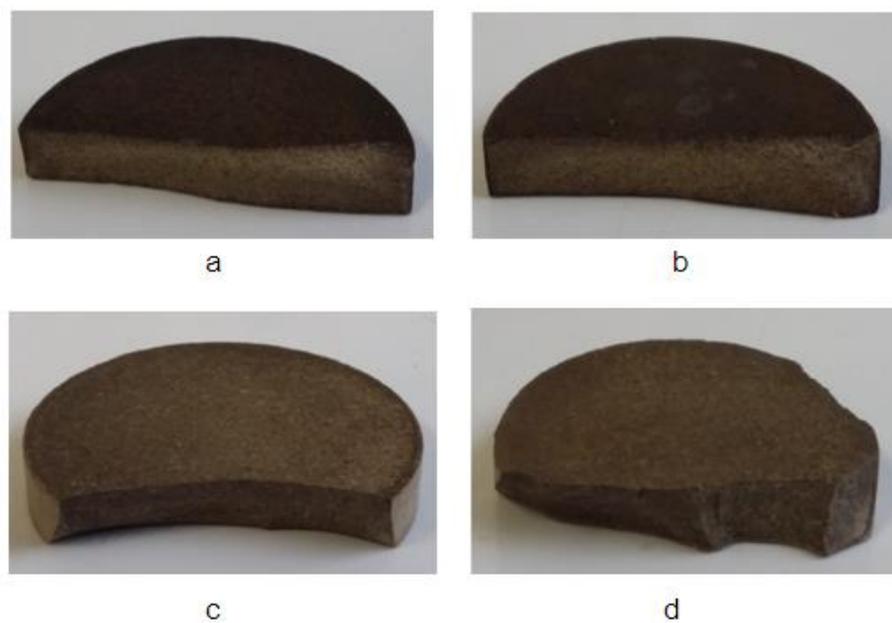
foi alterada pelo contato com o petróleo, um produto considerado agressivo e corrosivo, devido a sua alta acidez. Vale enfatizar o fato de que ao romper o corpo de prova ao meio, o seu interior mostrou-se sem impregnação de petróleo nos menores tempos de imersão determinados em pesquisa.

Figura 24 - Imagens de corpos de prova imersos petróleo de terra nos tempos de 1 mês (a), 3 meses (b), 5 meses (c) e 24 meses (d).



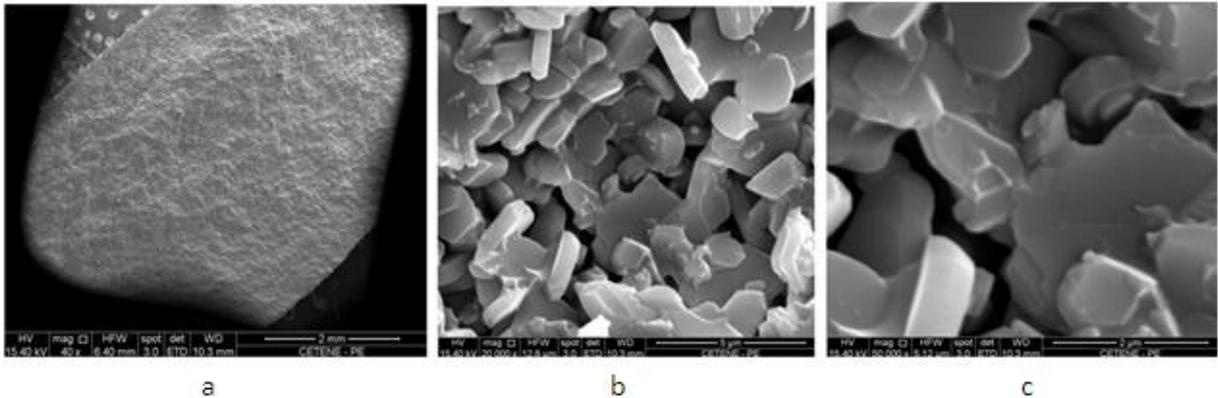
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 25 - Imagens de corpos de prova imersos petróleo de mar nos tempos de 1 mês (a), 3 meses (b), 5 meses (c) e 24 meses (d).



Fonte: A Autora, 2018.

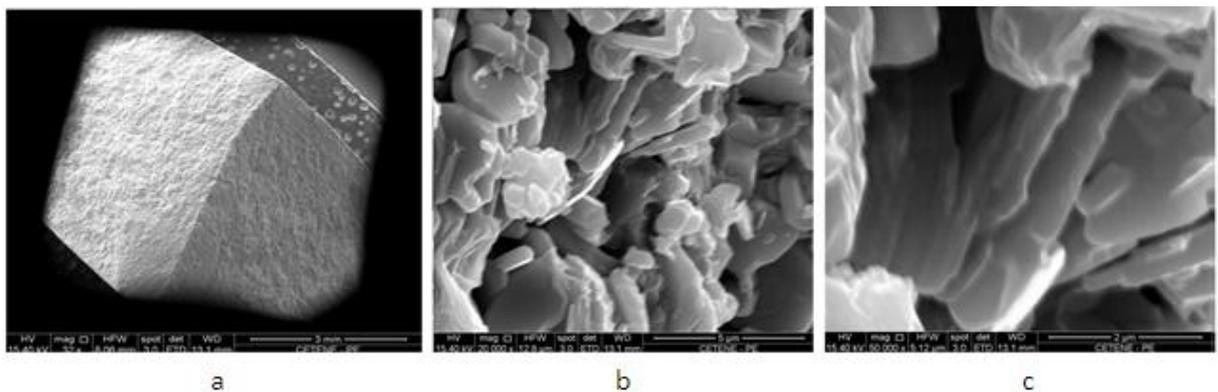
Figura 26 - a) Imagens da fratura do corpo cerâmico imerso em petróleo de terra após 1 mês; b, c) Detalhe dos grãos e do contornos de grãos.



Fonte: A Autora, 2018.

As cerâmicas imersas em petróleo de mar por um período de 1 mês não registrou alterações quanto a desagregação de partículas. Na Figura 27 em detalhe (b, c), pode-se ver com clareza, que não houve a impregnação de petróleo no corpo de prova, apresentando uniformidade da massa cerâmica. Os grãos têm morfologia placosa garantindo o arranjo alinhado de placas sobrepostas e a consolidação destes grãos Figura 27 (c). O alinhamento de grãos dentro do corpo cerâmico pode contribuir para a redução de porosidade de um produto cerâmico.

Figura 27 - a) Imagens da fratura angular do corpo cerâmico imerso em petróleo de mar após 1 mês; b, c) Detalhe dos grãos da cerâmica.

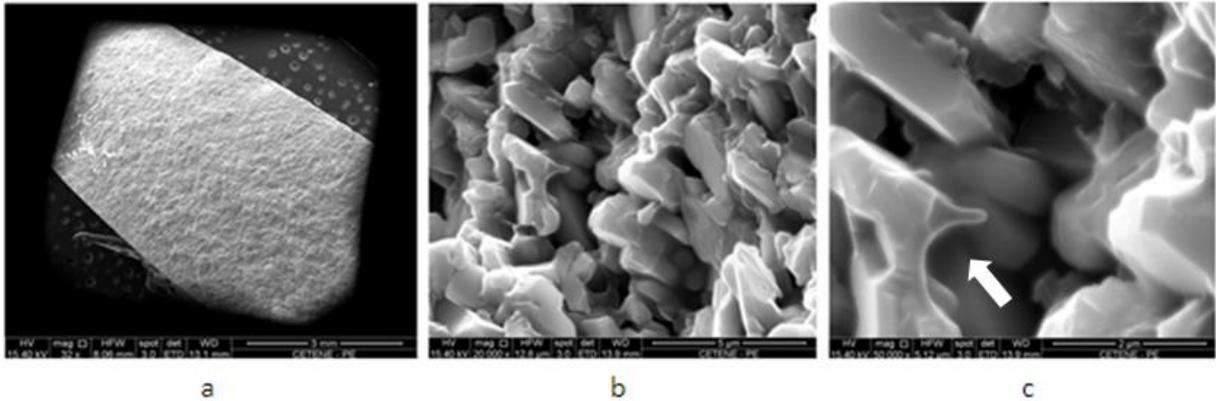


Fonte: A Autora, 2018.

Verifica-se recristalização de grãos nas imagens em detalhe maior (c) das Figuras 28 e 29. As figuras citadas mostram as microfotografias das cerâmicas que estiveram por 3 meses imersas em petróleos de mar e de terra, respectivamente. As imagens em detalhe maior nas

Figuras 28 (b, c), registram com clareza a recristalização dos grãos que tiveram sua superfície em parcial estado de fusão e recristalização na forma vítrea.

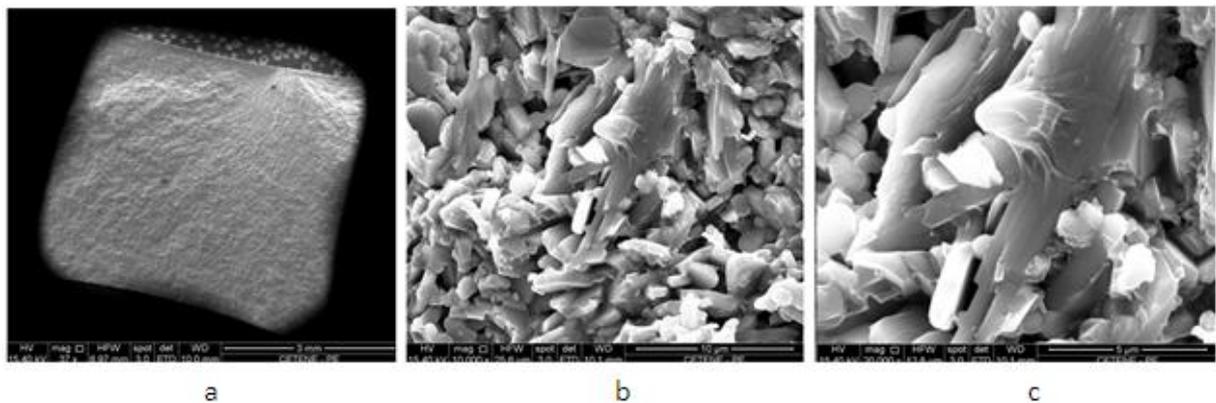
Figura 28 - a) Microfotografia da fratura plana do corpo cerâmico imerso em petróleo de mar após 03 meses; b, c) Detalhe mostrando os grãos e o contorno de grãos.



Fonte: A Autora, 2018.

A parcial fusão da superfície dos grãos (Figura 28 (c)) garante uma maior interligação entre os mesmos e a menor porosidade do corpo cerâmico. Concordando com Smith (1998), quando afirma que a sinterização, de uma forma simplista, é o processo pelo qual as pequenas partículas de um material se ligam entre si por meio de difusão no estado sólido.

Figura 29 - a) Imagens da fratura do corpo cerâmico imerso em petróleo de mar após 3 meses; b, c) Detalhe dos grãos e recristalização de grãos.

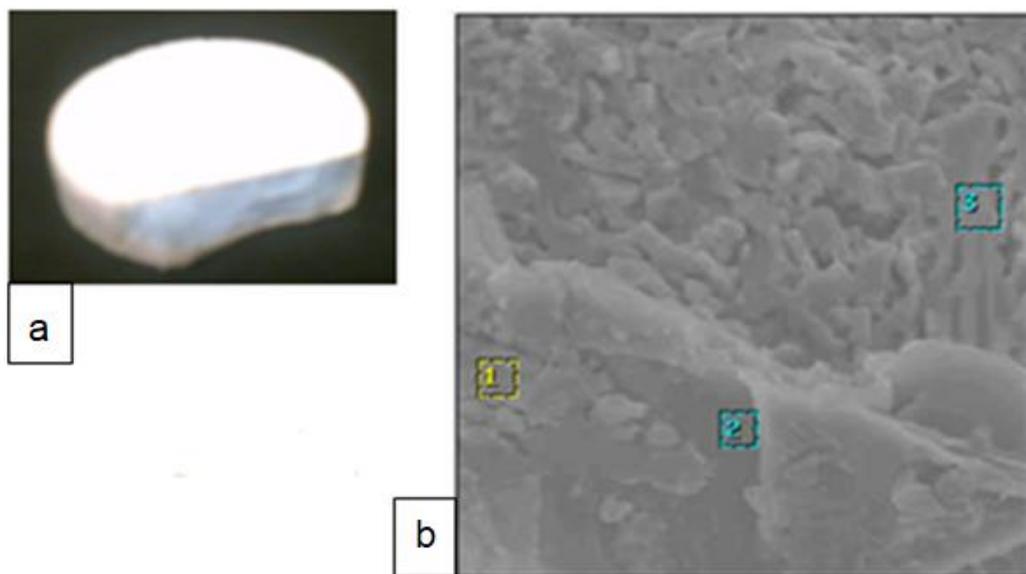


Fonte: A Autora, 2018.

4.6 Análises de EDS da Cerâmica Alumina

A justificativa da importância para a análise de EDS é a verificação da homogeneização dos elementos químicos que compõem a massa cerâmica. Verificou-se a distribuição dos elementos químicos no interior do corpo de prova sinterizado em temperatura de 1400°C. Visto que, a resistência de um corpo cerâmico está totalmente intrínseca a questão de elementos químicos que venham a favorecer o crescimento do contorno do grão e a consequente diminuição da porosidade durante a queima. O corpo de prova cerâmico da massa MF03 teve a fratura submetida à análise de EDS Figura 30 (b).

Figura 30 - a) Corpo de prova cerâmico da amostra MF03; b) Pontos de análise do EDS da fratura da massa cerâmica MF03.



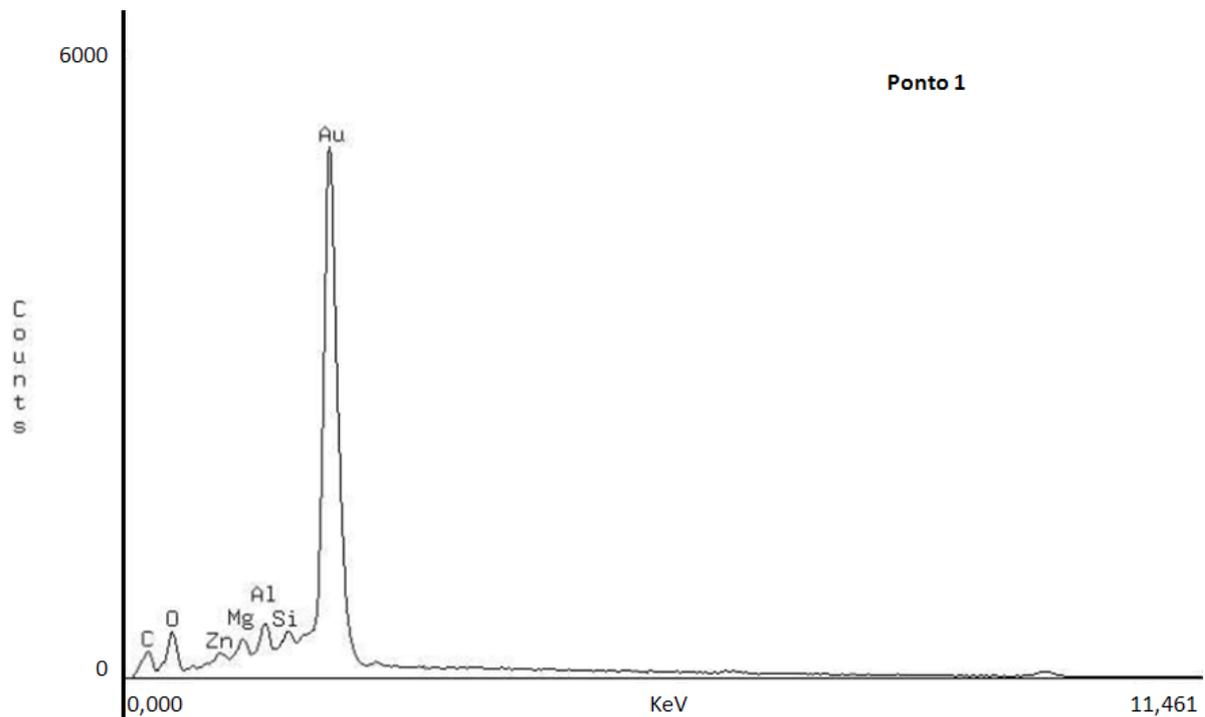
Fonte: A Autora, 2018.

Nos gráficos de EDS analisados com leituras altas de 0 a 6000 (ponto 1 (Figura 31)) e leitura de 0 a 8000 (ponto 3 (Figura 33)) registram picos intensos de Au (ouro) e Al (alumínio). O ouro é oriundo do processo de metalização da amostra para análise e o Al (alumínio) é o elemento mais abundante na composição química do lodo como matéria prima.

No ponto 2 (Figura 32) foi realizada uma leitura menor, favorecendo o melhor espalhamento dos picos de O (oxigênio), do elemento metálico alcalino terroso como o Mg (magnésio), do elemento alcalino Na (sódio). O C (carbono) registrado nos três pontos de análise de EDS apresenta-se como impureza, pois na análise de fluorescência de raios-X o

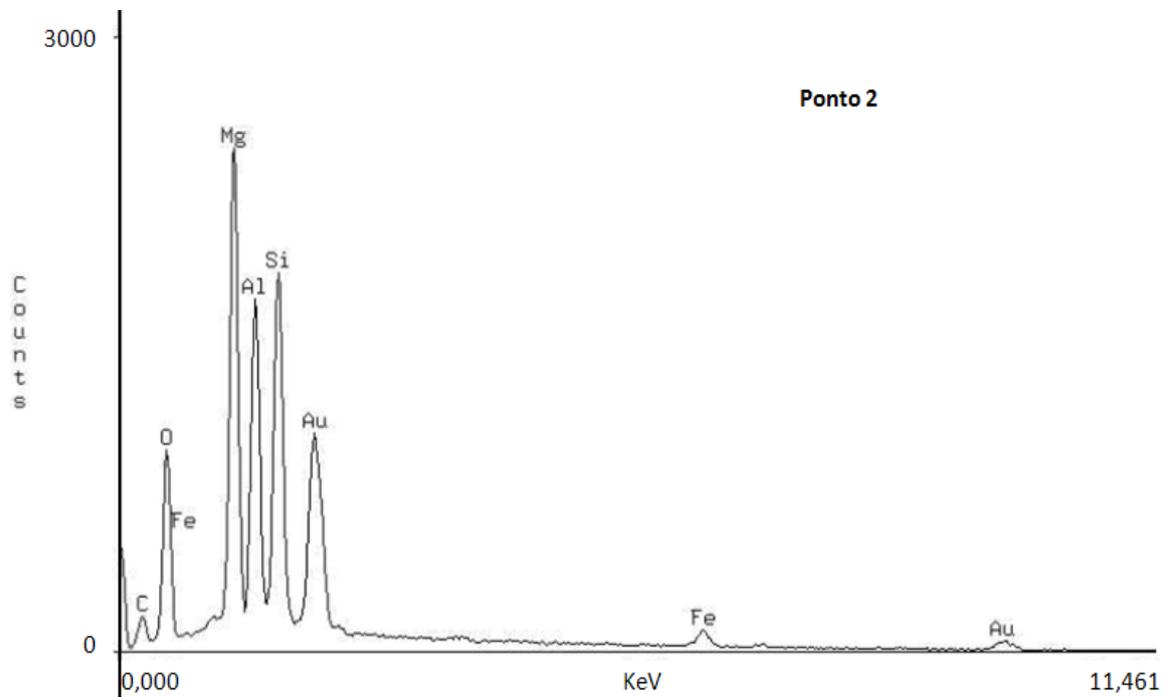
mesmo não se apresenta como constituinte, considera-se, portanto, que a situação anteriormente citada ocorra devido ao fato de que o MEV opera com amostras não apenas metalizadas, mas também carbonificadas. O elemento Si (silício) consta dentro da composição química da massa cerâmica porque tem relações intrínsecas com o minério de bauxita.

Figura 31 - Picos cristalográficos do ponto 1 de análise de EDS do corpo de prova da massa cerâmica MF03.



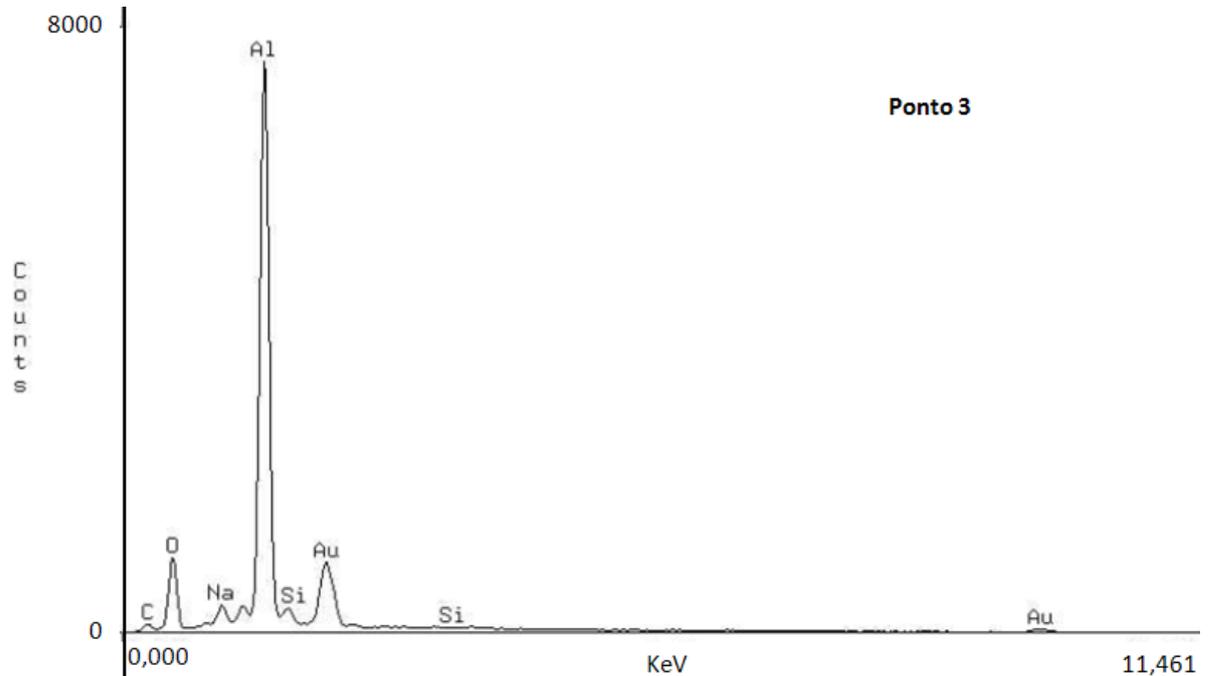
Fonte: A Autora, 2018.

Figura 32 - Picos cristalográficos do ponto 2 de análise de EDS do corpo de prova da massa cerâmica MF03.



Fonte: A Autora, 2018.

Figura 33 - Picos cristalográficos do ponto 3 de análise de EDS do corpo de prova da massa cerâmica MF03.



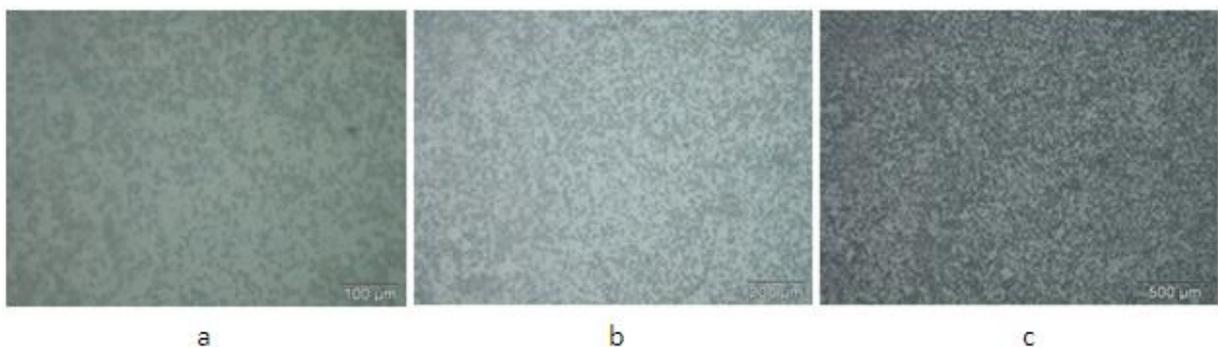
Fonte: A Autora, 2018.

4.7 Análise de Microscopia Óptica da Cerâmica Alumina

Em análise de microscopia óptica sobre as superfícies da cerâmicas (pastilha) imersas em petróleo foi possível verificar a ausencia de fratura ocasionada pela ação do petróleo. As imagens estão organizadas para expor detalhes para a visão aproximada e em distanciamento para ver uma superfície maior em detalhes. As Figuras 34 (a, b, c) de microfotografias do corpo cerâmico (pastilha) antes da imersão em petróleo registrou uma superfície com morfologia homogênea, sem trincas ou fraturas. Nestas imagens podem ser observado a presença de porosidade na superfície da cerâmica alumina. A porosidade superficial é evidenciada pela cor mais escura formando pontos isolados na supefície da cerâmica.

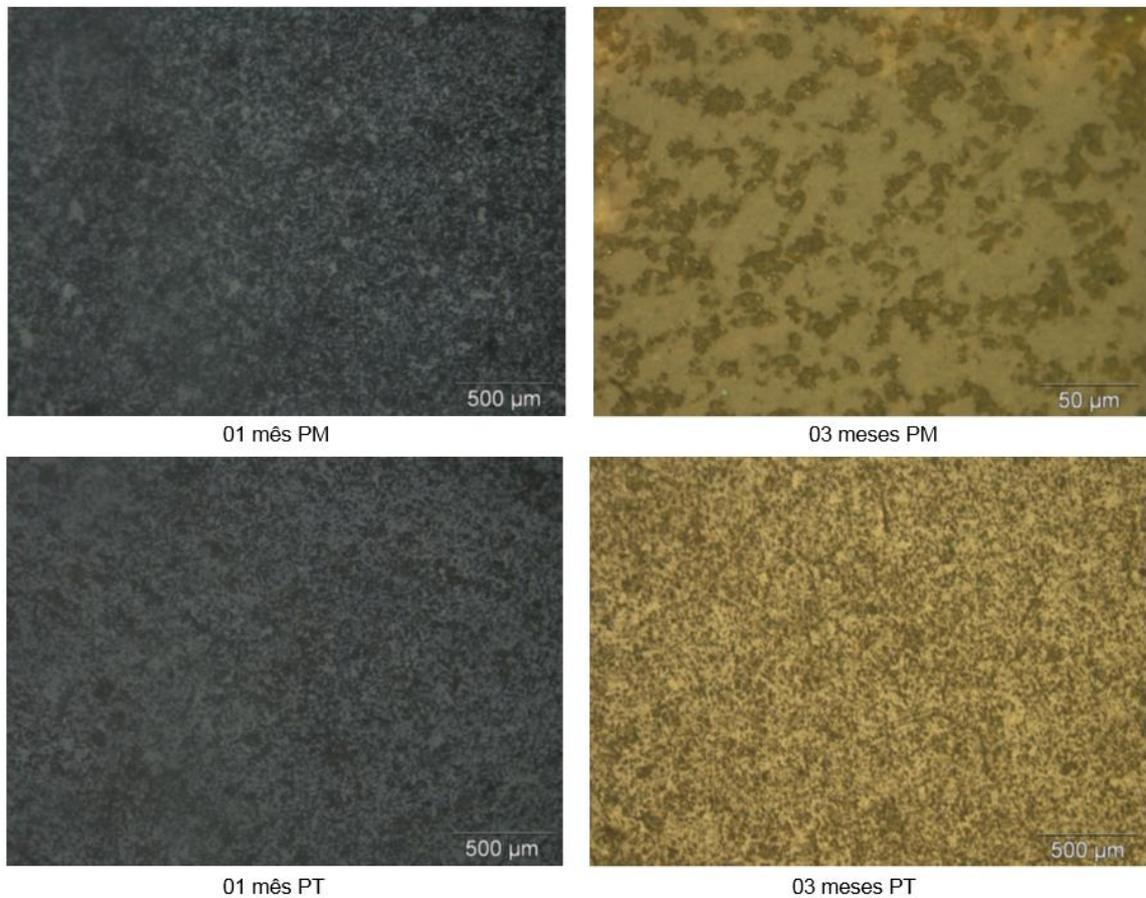
As Figuras 35 e 36 apresentam os corpos cerâmicos imersos em petróleos de terra e de mar pelo período de 1 mês e de 3 meses em geral, as imagens de microfotografias das amostras imersas em petróleo resalta que na superfície da mesma não há fraturas, desgastes superficiais ou outros tipos de falhas que pudessem ter sido ocasionados pelo petróleo. As áreas pontuais escuras nas amostras imersas em petróleo, podem tambem evidenciar o singular encrustamento na área da superfície da pastilha com impurezas como o enxofre, proveniente dos constituintes do petróleo.

Figura 34 - a) Imagens da fratura da cerâmica alumina sem imersão em petróleo; b, c) Detalhe da superfície da cerâmica.



Fonte: A Autora, 2018.

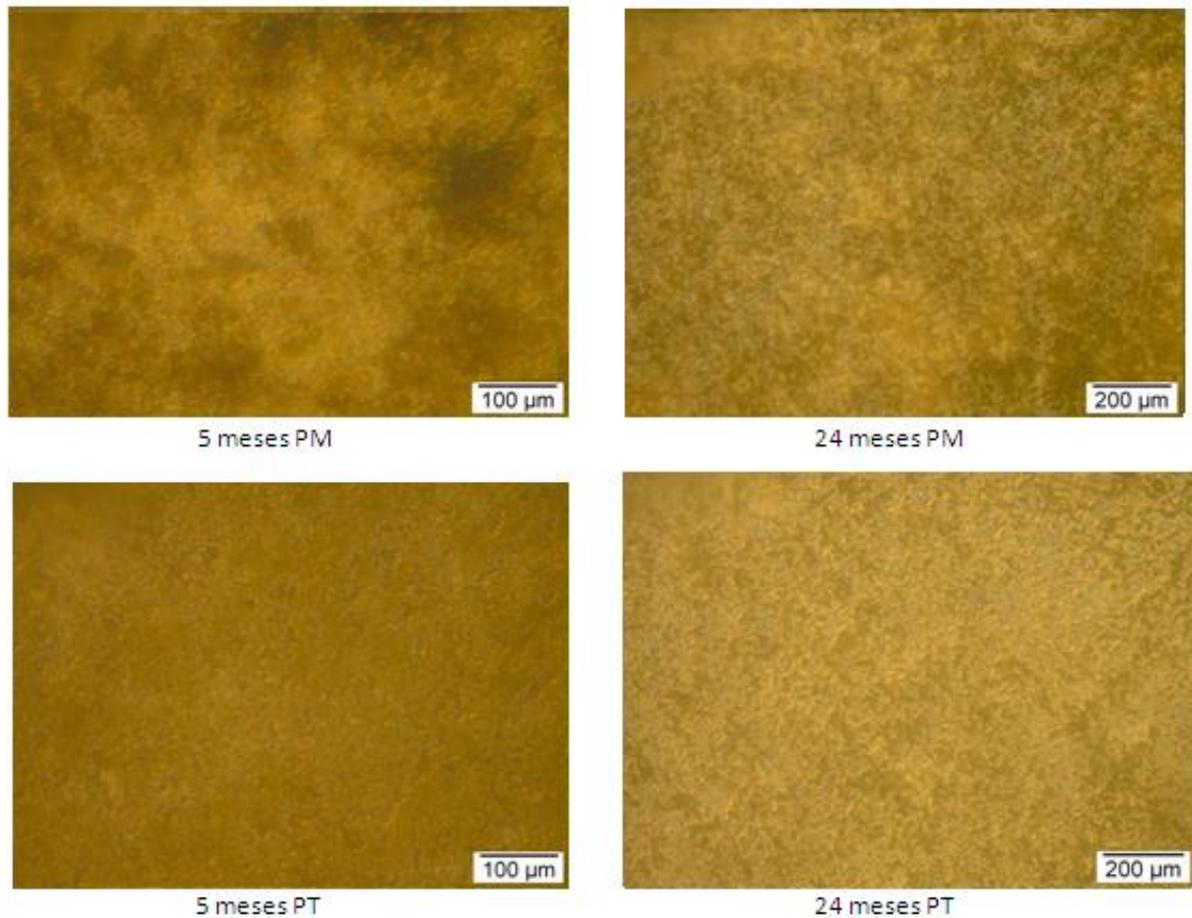
Figura 35 - Imagens da microscopia óptica da superfície dos corpos de prova cerâmicos imersos em petróleo de mar (PM) e petróleo de terra (PT) por 1 e 3 meses.



Fonte: A Autora, 2018.

Nas idades mais tardias de 5 meses e de 24 meses pode verificar que as cerâmicas alumina imersas em petróleo de mar (PM) e em petróleo de terra (PT) não registram superfície com corrosão ou desgastes da cerâmicas. Não foram registrados outros problemas como deslocamentos, fissuras ou outros defeitos devido ao contato das cerâmicas com os petróleos utilizados. Portanto, a cerâmica alumina reciclada a partir do rejeito da indústria de anodização, mostra-se resistente a química do petróleo ao verificar as imagens da Figura 36.

Figura 36 - Imagens da microscopia óptica da superfície dos corpos de prova cerâmicos imersos em petróleo de mar (PM) e petróleo de terra (PT) por 5 e 24 meses.



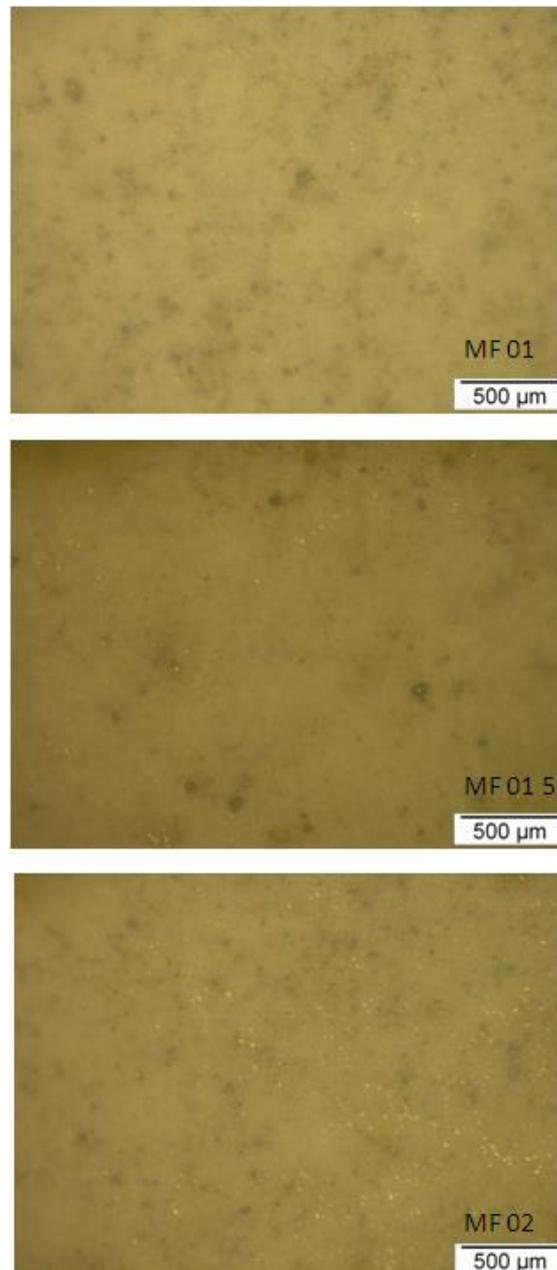
Fonte: A Autora, 2018.

Quanto à análise de microscopia óptica do revestimento aspergido pode se verificar, que na cerâmica alumina aspergidas por *flame spray* mostram nas imagens das massas cerâmicas MF 01, MF 01 5 e MF 02 pontos escuros indicativos da presença de óxido Figura 37. Considerando que as imagens expostas têm a mesma dimensão de visão de análise microscópica, assim, a cerâmica alumina MF 01 apresenta mais quantidade de pontos de óxido e o corpo de prova cerâmico alumina MF 02 apresenta mais pontos embranquecidos como indicativo da fusão parcial das partículas cristalizadas de alumina desta massa cerâmica durante a aspersão térmica por *flame spray*.

Poder apresentar mais pontos embranquecidos de partículas alumina semifundidas pelo processo de aspersão de *flame spray* é uma das características próprias da massa cerâmica alumina MF 02, devido ao pré-tratamento térmico desta massa cerâmica. A massa cerâmica MF 01 5 registrou menos quantidade de óxidos e apresenta poucos pontos claros de

partículas indicativas da alumina cristalizadas pela temperatura do processo de aspersão térmica realizada.

Figura 37 - Imagens de microscopia óptica da cerâmica alumina reciclada aspergidas por *flame spray*.



Fonte: A Autora, 2018.

4.8 Índices Físicos da Cerâmica Alumina MF03

Os corpos de prova produzidos com a massa cerâmica alumina reciclada MF03, imersos em petróleo de terra e de mar, apresentaram após discussão das análises

desenvolvidas baixa porosidade e aumento de resistência mecânica (dureza Vickers) conforme o aumento dos tempos propostos em análise.

4.8.1 Absorção de Água (AA) e Porosidade Aparente (PA)

Propriedades físicas como a absorção de água e porosidade aparente são importantes na indicação de produto cerâmico por fornecer informações intrínsecas do arranjo dos grãos que compõem a massa, e indicações da resistência mecânica da cerâmica devido à alta ou baixa capacidade de absorção de água dos corpos-de-prova que refletirá em porosidade baixa ou elevada. A absorção de água depende da constituição, compactação, temperatura e do tempo de sinterização do corpo prova verde.

A cerâmica alumina MF03 desenvolvida registra um índice de porosidade aparente de 17,64% e uma capacidade de absorção de água de 5,93%. A partir desta análise pode-se verificar que a absorção de água do corpo de prova cerâmico MF03 é de baixa intensidade quando comparada com o percentual de porosidade aparente. Portanto, os poros registrados na cerâmica alumina MF03 não estão interligados entre si, favorecendo a aplicação desta na confecção de isoladores elétricos. Existem restrições de uso de um determinado produto cerâmico quanto à maior ou menor capacidade de absorção de umidade principalmente para aqueles materiais cerâmicos que estarão expostos à umidade.

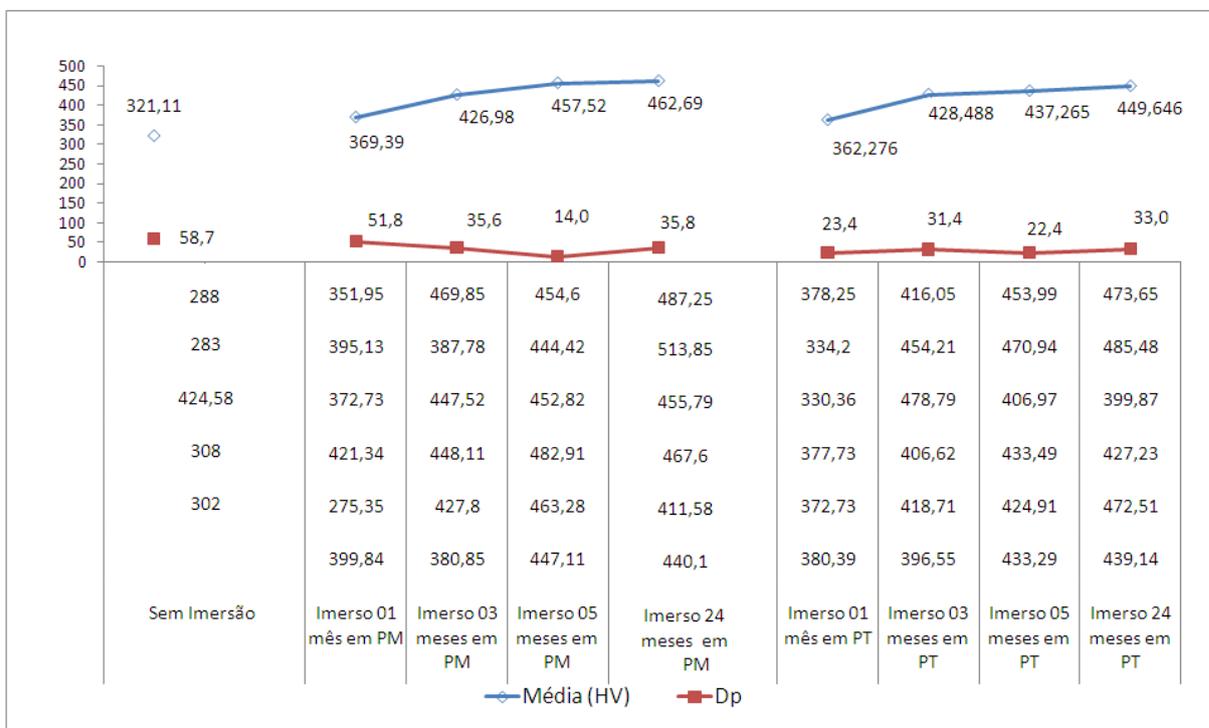
4.8.2 Análise de Dureza Vickers dos Corpos de Prova Imersos em Petróleo.

Com o objetivo de relacionar as características físicas com as propriedades mecânicas dos corpos de prova na massa calcinada, foi realizada a análise de Dureza Vickers. Foram realizadas quatro medições pontuais na pastilha cerâmica seguindo o critério dos quadrantes do círculo. Nesta análise após a aplicação da carga de 5000g durante 30 segundos em cada ponto foi possível registrar resistências de dureza (HV).

A média (\bar{X}) obtida para o corpo de prova sem imersão no petróleo, considerado corpo de prova padrão, foi menor do que quando estas pastilhas cerâmicas são submetidas nos petróleos. A importância deste ensaio considerado tecnológico relaciona-se com os eventos de impactos, e desgastes físicos aos quais as paredes internas das tubulações de refino de petróleo estarão expostas durante toda sua vida útil.

Foram registradas cinco medições de Dureza Vickers nos corpos de prova cerâmicos imersos em petróleos de terra (PT) e mar (PM) por tempos de 1, 3, 5 e 24 meses. Ao analisar os resultados em cálculo de média, é evidenciado um considerável aumento na dureza dos corpos de prova cerâmicos imerso em petróleos de terra e de mar, Figura 38. Na avaliação do período de tempo proposto para imersão dos corpos de prova em petróleo, pode-se constatar o aumento de resistência na dureza superficial das massas cerâmicas.

Figura 38 - Dureza Vickers dos corpos de prova cerâmico imersos em petróleo de mar (PM) e em petróleo de terra (PT) por diferentes períodos de tempo.



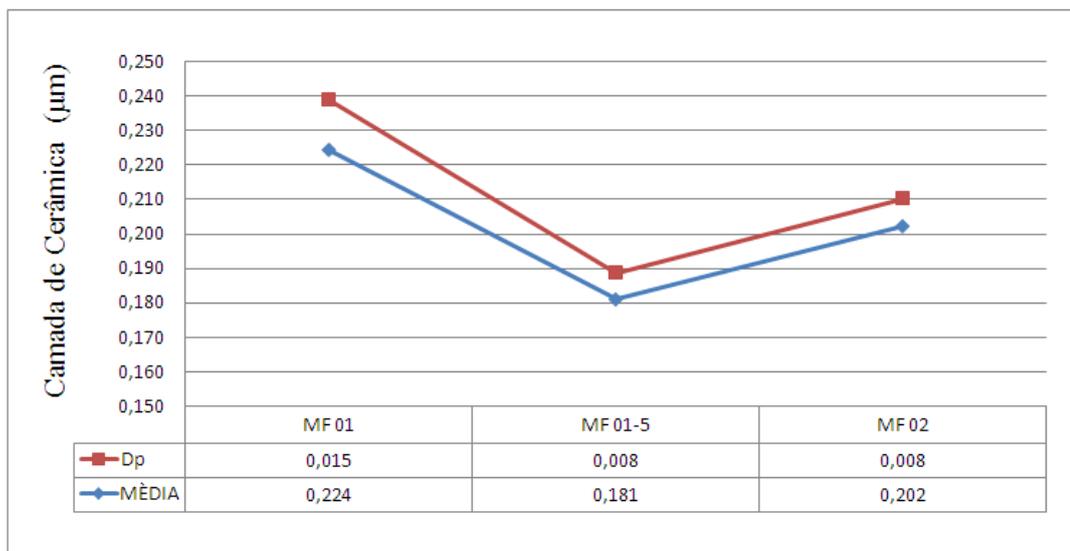
Fonte: A Autora, 2018.

4.9 Análise da Cerâmica Alumina Aspergida por *Flame Spray*

O processo de aspersão térmica da cerâmica alumina reciclada teve como primeira etapa o jateamento na superfície externa dos tubos metálicos, com posterior aplicação da base de níquel e finalizando com a aplicação do revestimento cerâmico. Com a aplicação da base de níquel sobre o jateamento tem como função maior melhorar a aderência entre o substrato e o revestimento a ser aspergido, contribuindo também como isolante de impurezas que o substrato possa ter para não aflorar à superfície do revestimento, aumentando o tempo de vida útil da peça e da qualidade do revestimento aspergido.

Quanto à camada de cerâmica alumina depositada pode se verificar que ocorreu razoável distribuição sobre a superfície metálica do tubo. O desvio padrão ressalta que ocorreu boa administração na deposição do revestimento aspergido indicando o bom potencial do pó cerâmico para o fim que é proposto. A aspersão por *flame spray* apresentou resultados satisfatórios quanto à deposição de camadas da cerâmica em estudo, Figura 39.

Figura 39 - Camada de cerâmica alumina aspergida sobre os tubos metálicos.



Fonte: A Autora, 2018.

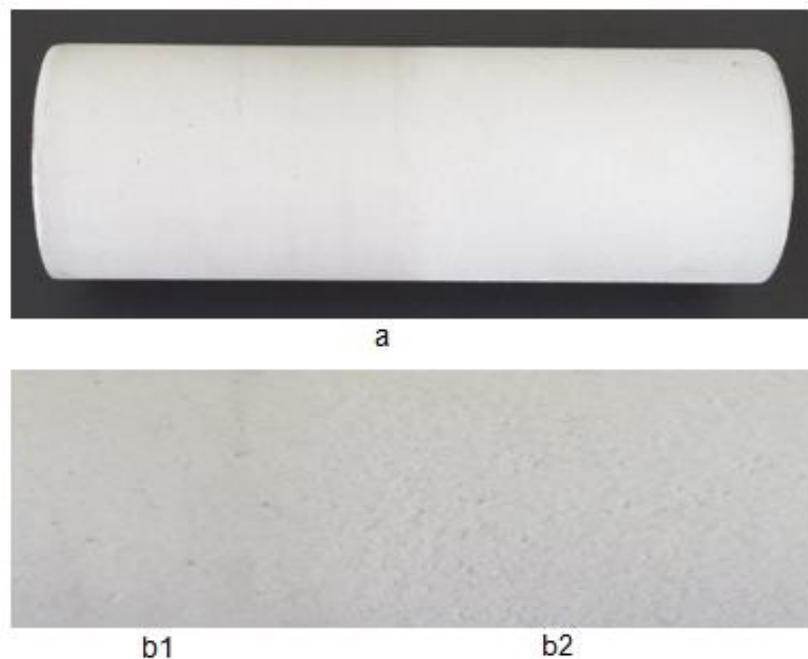
A escolha por revestir peças cilíndricas, tubos, está no fato desta forma permitir a condição de realizar o processo de aspersão com camadas mais precisa e de melhor condição para acabamento no processo de retífica e polimento da cerâmica aspergida. Os resultados de variação e de média das espessuras medidas nos tubos metálicos aspergido não variaram muito Figura 39. Vale enfatizar que autores como Lima e Trevisan (2007) alertam que em alguns casos, o perfil de rugosidade do substrato influencia na rugosidade do revestimento.

4.10 Análise da Rugosidade da Cerâmica Alumina Aspergida por *Flame Spray*

A medição de rugosidade foi realizada nas superfícies jateadas e nas superfícies com camadas de cerâmica aspergida. Esta avaliação foi verificada com o propósito de comparar as medições e analisar a possível influência do perfil da superfície do substrato jateado no revestimento cerâmico de camadas micrométricas. A considerar que Lima e Trevisan, (2007), constataram que em alguns casos, o perfil de rugosidade do substrato influencia também a do

revestimento metálico. Em análise de aspecto visual pode ser verificado macroscopicamente a rugosidade apresentada pelo revestimento de alumina no processo de aspersão por *flame spray* Figura 40 (b2). Como resultado de análise visual pode ser verificado na Figura 40 (b1) e (b2) que há a ausência de defeitos macroscópicos como trincas, deslocamentos e falta de aderência do revestimento ao substrato metálico. A medição de rugosidade de uma superfície necessita do processo de retifica e polimento como forma de equalizar as diferenças entre picos e vales existentes na metalização, uma vez que a rugosidade média Ra apresenta como resultado a média de uma extensão avaliada do revestimento aspergido.

Figura 40 - Tubo metálico com revestimento cerâmico (a); Detalhe do revestimento retificado (b1); Detalhe do revestimento não retificado (b2).

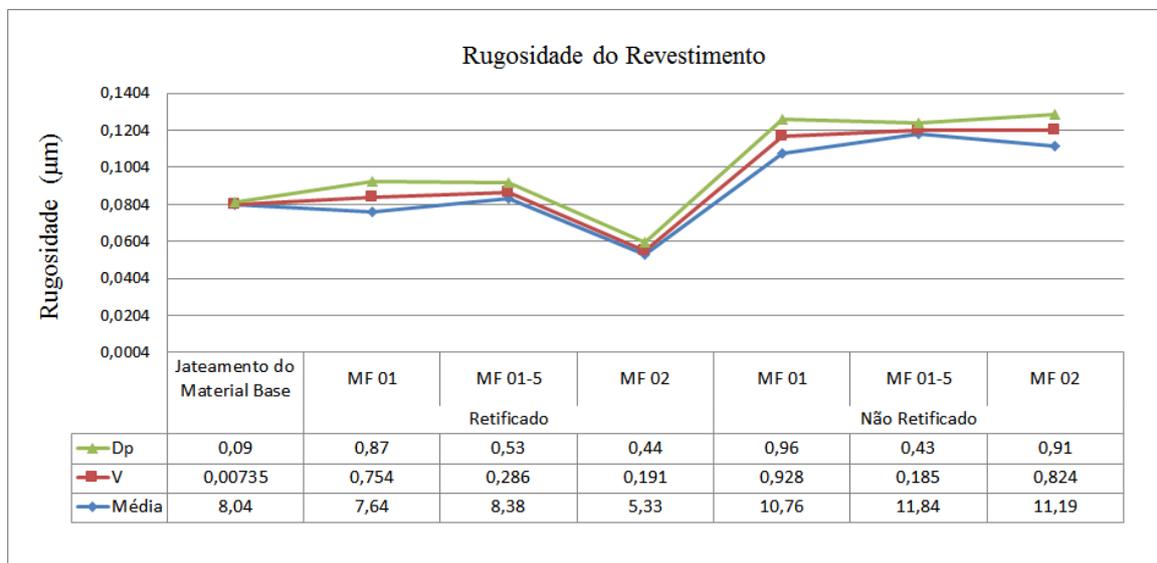


Fonte: A Autora, 2018.

A superfície da cerâmica aspergida vai sempre resultar em uma rugosidade, ou uma malha (trama) de partículas que apresentarão poros mais abertos ou fechados a depender da deposição e acomodação das partículas quando lançadas sobre o substrato. Portanto, a rugosidade do revestimento aspergido esta interligada a porosidade, porém, ao realizar a retifica e o polimento, a porosidade é minimizada na superfície do revestimento cerâmico final. A Figura 40 mostra em detalhe as superfícies da cerâmica alumina retificada (b1) e a rugosidade adquirida durante a aspersão da cerâmica alumina pelo processo de *flame spray* (b2). Na Figura 41 são registrados os valores de rugosidade da superfície aspergida com

cerâmica alumina nas áreas retificadas e não retificadas através da medida de rugosidade nas três amostras analisadas, avaliou-se a oscilação do erro através do desvio padrão e da variância. A média das rugosidades (Ra) verificadas nas áreas de revestimento de cerâmica alumina aspergida não retificadas variou entre 10,75 a 11,84 μm . Os valores mostram o controle de operação e qualidade de aspersão realizada, traduzindo numa satisfatória acomodação das partículas quando lançadas pelo processo de *flame spray*. É possível que o arranjo atômico da cerâmica utilizada como matéria prima para revestimento por aspersão, seja uma das causas importantes a influenciar na rugosidade do revestimento cerâmico.

Figura 41 - Rugosidade do revestimento cerâmico de alumina reciclada e do jateamento.



Fonte: A Autora, 2018.

No processo de aspersão são verificados fatores como velocidade de lançamento das partículas e a temperatura do material a ser aspergido. Vreijiling (1998) afirma que o aumento de temperatura sobre as partículas auxilia na diminuição da porosidade, devido ocorrer a fusão ou semifusão mais eficiente do material aspergido; e que o aumento da velocidade de partícula tende a diminuir a porosidade. Mas, é importante que se tenha cuidado ao elevar a velocidade da partícula, pois devido ao maior atrito com o ar há mais perda de calor e, por consequência, diminuição da temperatura, o que pode gerar o resultado oposto ao desejado, (PICAS et al., 2011).

5 CONCLUSÃO

Os resultados assinalam que é possível obter produto final nobre, pó de cerâmica alumina reciclada, de elevada pureza química através da metodologia aplicada:

✓ A calcinação em temperatura de 1400°C é benéfica para a concentração de metais, a desestruturação e reorganização cristalina de alguns minerais contribuindo para a melhor organização do corpo cerâmico e ganho de resistência mecânica, conforme análise química;

✓ A granulometria da massa cerâmica proveniente do resíduo seco e calcinado apresentou finura das partículas de uniformidade média, configurada em uma curva do tipo gaussiana. A distribuição do tamanho de grãos favorece que os poros do corpo cerâmico sejam ocupados pelas partículas de diâmetro menor, resultando assim, na maior resistência mecânica do produto final cerâmico;

✓ Corpos de prova desenvolvidos a partir da massa cerâmica alumina reciclada registraram baixa porosidade, devido à uniformidade média das partículas desta massa cerâmica utilizada como matéria prima corroborou com uma capacidade de absorção de água muito baixa. Portanto, não podem ser consideradas restrições quanto ao uso da cerâmica alumina na tecnologia de revestimento interno em dutos de aço para o uso em refinaria da indústria petrolífera;

✓ Corpos de prova imersos em petróleo de terra e petróleo de mar por 1 e 3 meses, após ruptura, mostraram que não houve a impregnação de petróleo no interior da amostra, com isso, evidenciando a baixa porosidade da cerâmica alumina reciclada;

✓ Nas imagens microfotográficas da microscopia óptica os corpos de prova produzidos por compactação e imersos em petróleos de terra e petróleo de mar em períodos prolongados apresentaram superfícies sem corrosão;

✓ Corpos de prova cerâmicos imersos em petróleo de terra e petróleo de mar registraram um acréscimo de resistência no ensaio de Dureza Vickers (HV), conforme com o aumento de períodos de imersão;

✓ A aspersão térmica desta cerâmica alumina resultou em um revestimento com uma camada uniforme do pó cerâmico sobre toda a superfície do substrato metálico (tubo), conforme as medições de rugosidade e de espessura de camada depositada pelo processo de *flame spray*;

✓ Em análise visual os revestimentos cerâmicos obtidos por aspersão térmica com as massas cerâmicos MF 01, MF 01-5 e MF 02 apresentaram boa aderência a superfície do substrato metálico, quando aspergida por *flame spray*;

Pelas propriedades apresentadas em conclusão do estudo da cerâmica alumina reciclada, é possível afirmar que a cerâmica obtida tem aplicabilidade na fabricação de produtos diversos que requeiram resistência as condições de desgastes físicos, ataques químicos e de temperaturas elevadas.

A cerâmica alumina reciclada, produto de transformação do rejeito da indústria de anodização, apresenta potencial para ocupar espaço no ramo de pós industriais com viabilidade de aplicação para a indústria petrolífera.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar novos estudos avaliativos que constatem a causa do aumento de resistência mecânica dos corpos de prova imersos em petróleo de terra e de mar verificados em análise de Dureza Vickers da referida pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABAL. Associação Brasileira de Alumínio. Anodização de Alumínio (Documento eletrônico). Visto em março. 2005. www.abal.org.br ALUMICOLOR.
- ABAL. Associação Brasileira de Alumínio. Bauxita no Brasil. Mineração Responsável e Competitividade. Comitê Técnico de Sustentabilidade, Relatório Bauxita 2017. 1, 66p.
- ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. Guia Técnico de Alumínio. Tratamento de Superfície. vol. 3. 2. ed. São Paulo, 2005.
- ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. O alumínio: alumínio primário. Disponível em: http://www.abal.org.br/aluminio/producao_alupri.asp> Acesso em 30 out. 2009.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 14001:2004. Sistemas de gestão ambiental. Rio de Janeiro, 2004.
- AGUILAR, M. S. “Influência do uso de aditivos sobre as propriedades texturais das aluminas sintetizadas pelo método sol-gel”, Tese de Doutorado, IME, 1999.
- ANODILUX. Anodização de Alumínio (Documento eletrônico). Visto em maio. 2005. <http://anodilux.com.br>
- ANTUNES, D. L. Estudo de Viabilidade Econômica de uma Empresa de Reciclagem de Plásticos de Origem Industrial. [Dissertação] Mestrado em Engenharia Ambiental, UFSC, Florianópolis – Santa Catarina, 2001, p. 89.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Informação E Documentação – Referências – Elaboração. NBR 6405:1985 Rio De Janeiro: ABNT, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio e Janeiro. NBR – 6405: rugosidade das superfícies, RJ, 1988.
- AUERKARI, P. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics VTT Manufacturing Technology, Technical. Research Center of Finland, Espoo, 1996.
- BALLARD, W. E. Metal Spraying and Flame Deposition of Ceramic and Plastics, 4th edition. Charles Griffin and Company Limited. London, UK, 1963.
- BARROS, J. V. Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica Ba₂HoZrO₅, à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura. (Dissertação de Mestrado), Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003. 71p.
- BAYER, R. F.; Critérios para especificação de revestimentos anticorrosivos. ALCOOLbrás – 2001, 41. Disponível em: <<http://www.narus.com.br/artigos,narus.htm>>. Acesso em: 24 março 2013.
- CARVALHO, L. J. Estudo do Comportamento de Revestimentos à Base de Nióbio Aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na Corrosão de Aços ao Carbono em Presença de Ácidos

Naftênicos e Sulfetos em Altas Temperaturas. (Tese), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

CARVALHO, M. F. Estudo de Reaproveitamento dos Resíduos da Indústria de Anodização do Alumínio para Fabricação de Isoladores Elétricos de Alta Tensão. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

CARVALHO, M. F.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Internal Coating of Oil Refining Pipes with Alumina from the Recycling Process of Aluminum Anodizing. MATERIALS SCIENCE FORUM ^{JCR}, v. 881, p. 367-372, 2017.

CAVALCANTI, J. E. A Década de 90 é dos Resíduos Sólidos. Revista Saneamento Ambiental – nº 54, p. 16-24, nov./dez. 1998.

CELIK E., O. I. et al., Corrosion behavior of plasma sprayed coatings, Surface and Coating Technology 193, 2005, pp. 297-302.

COELHO, H. Resíduos sólidos: um grave problema para saúde pública. Jornal da ANBio, Ano 2, nº 7, julho de 2002, Rio de Janeiro, p. 12.

CURKOVIC L., FUDURIC M. et al., Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCL and H2SO4 solution, Corrosion Science, 2007.

DAVIS J. R Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, 2004.

DELMAS, F.; GONÇALVES, L.; NATÁRIO, A. Produção de Alumina a Partir de Lamas de Anodização de Alumínio. 8º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais. Marinha Grande, Portugal, Jun., 1997.

DIGGLE, J. W. e VIJH, A. K. Oxides and oxides films. Marcel Dekker Inc., New York, p.98, 1996.

EL RAYES M. M., ABDO H. S., KHALIL K. A. Erosion - Corrosion of Cermet Coating. Int J Electrochem Sci. 2013;8(1):1117-1137.

FERREIRA, J. M. F.; OLHERO, S. M. Al-rich Sludge Treatments Towards Recycling. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, 2002, p. 2243-49.

FONTAINHA, C. C. P., Síntese e Caracterização de Aluminas Micro e Nanoparticuladas Dopadas com Carbono (Al₂O₃:C) para Aplicação em Dosimetria das Radiações, (Dissertação) Engenharia Nuclear do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, BELO HORIZONTE, MARÇO 2010.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos, Artigo, Rev. Virtual Quim, 2014, 6 (2), 293-309. Data de publicação na Web: 20 de dezembro de 2013

GENTIL, V.; Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2007.

GOMES, V. Desenvolvimento e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Baseados em Alumina e Mulita Obtidos a partir de Lama de Anodização de Alumínio. Florianópolis, SC,

2005. Tese [Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005. 116p.

GOMES, V., PICCOLI, R., OLIVEIRA, A.P., et al., Resíduo de Anodização do Alumínio como Matéria Prima para a Indústria Cerâmica. *Cerâmica Informação*, n° 23, julho/agosto, 2002, p. 48-50.

GUO X, PLANCHE M, CHEN J, LIAO H. Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC-CoCr coatings. *J Mater Process Technol.* 2014;214(2):456-461. doi:10.1016/j.jmatprotec.2013.09.029.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 14040. Environmental management: Life cycle assessment – Principles and framework. Jun. 1997.

KNISS, C. T. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos com Adição de Cinza Pesadas de Carvão Mineral. [Tese] Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005, 279 p.

LABRINCHA, J. A.; PEREIRA, D. A.; BOÍÁ, C. Materiais à Base de Alumina Obtidos por Sinterização de Lamas de Anodização e lavagem de Alumínio. Patente. PN n° 102 573, Aveiro. Mar., 2001b

LABRINCHA, J.A. et al. Pastas Cerâmicas Contendo Resíduos de Tratamento de Casco de Vidro Reciclado. Patente. PN n° 102574, Aveiro. Mar, 2001.

LIMA, C. C., TREVISAN, R. *Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações*. 2ª edição. Artliber Editora. São Paulo. 2007.

LIMA, C. R. C.; TREVISAN, R. E. *Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações*. São Paulo: Artliber, 2007.

LIN N, GUO J, XIE F, et al. Comparison of Surface Fractal Dimensions of Chromizing Coating and P110 steel for Corrosion Resistance Estimation. *Appl Surf Sci.* 2014;311:330-338. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.062.

LIPPENS, B.C. e STERGGEDA, J.J. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts, ed. BB. G. Linsen, Academica, New York, p. 171, 1970

MARIANO, C. Obtenção de Revestimentos de Nióbio Depositados por Aspersão Térmica para Proteção à Corrosão Marinha. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

MARIANO, N. A., SOUZA, C.A. C., MAY, J.E.; KURI, S. E. Influence of Nb Content in the Corrosion Resistance and Saturation Magnetic Density of FeCuNbSiB Alloys. *Materials Science and Engineering*, p. 354.1-5. UFSCar, São Carlos. Brazil, 2003.

MELLO, S. A. C. Obtenção de Alumina de Alta Pureza, A Partir do Alúmen de Amônio, (Dissertação), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

METALS HANDBOOK. Corrosion. 9 ed. ASM International, v. 13, 1987.

MOMBACH, V. L. Incorporação do vidro de lâmpadas fluorescentes na produção de fritas cerâmicas. [Dissertação] Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007, p.105.

- MORRELL, R. 1987. Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics. London: Her Majesty's Stationery Office. p. 255.
- PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades, Hemus, São Paulo, 1998.
- PAGE, C.H.; CHATTERJEE, A.K. Comparative Evaluation of Alumina Powders Obtained from Different Routs for Engineering Applications. Key Engineering Materials, 1991, v 56-57, p. 151-164.
- PAREDES, R. S. C. Estudo de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço Contra Corrosão Marinha. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.
- PEREIRA, S. V., Avaliação de Método de Reutilização do Resíduo do Processo de Anodização. Trabalho de conclusão do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2006.
- PETROBRÁS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., Seleção e Aplicação (por aspersão térmica) do alumínio, zinco e suas ligas como revestimento anticorrosivo. Norma N-2568, 2003.
- PICAS J A., PUNSET M, BAILE MT, MARTÍN E, FORN A. Effect of Oxygen/Fuel Ratio on the In-Flight Particle Parameters and Properties of HVOF WC-CoCr Coatings. Surf Coatings Technol. 2011;205:S364-S368, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.129.
- PINTO, J. M. Contaminação em Metais da Zona a Norte de Pombal. [Dissertação] Mestrado em Geociências, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000.
- PIRES, A.; MATTIAZZO, M. E. Efluentes da Indústria Processadora de Batata x Preservação do Meio Ambiente. 20/07/2005. Disponível em: <http://www.abbabatatabrasileira.com.br/minas2005/07/20_Efluentes_meio_ambiente.pdf>
- POMBO, F.; MAGRINI, A. Panorama de Aplicação da Norma ISO 14001 no Brasil. Rev. Gest. Prod., São Carlos, v. 15, n. 1, p. 1-10, jan/abr, 2008.
- REIS, M. I. P.; da Silva, F. C.; Romeiro, G. A.; Rocha, A. A.; Ferreira, V. F. Deposição Mineral em Superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. Revista Virtual de Química 2011.
- RIBEIRO, M. A. Medição de Petróleo e Gás Natural, 2a edição, Salvador, Outono 2003.
- RIBEIRO, M.J.; TULYAGANOV, D. U. et al., Recycling of Al-rich Industrial Sludge in Refractory Ceramic Pressed Bodies. Ceramics International, v.28, p. 319–326, 2002.
- RICHERSON, D. W. Modern Ceramic Engineering. New York: Marcel Dekker. p.399, 1982.
- ROSSO M., SCRIVANI A. et al., "Corrosion resistance and properties of pump pistons coated with hard materials", Refractory Metals and Hard Materials19 (2001), p. 45-52.
- RYSHKEWITCH, E. Oxide Ceramics. Physical Chemistry and Technology. New York: Academic Press. 1960, 472 p.
- SANTOS, S. C. H.; CELLI, C. E. Destinação Final de Resíduos Industriais pela Técnica de Co-processamento. Disponível em: <www.institutovotorantim.org.br>. Acesso em: 28 mar. 2010.

- SARTOR, M. N. Utilização do Resíduo de Anodização do Alumínio como Matéria-prima para o Desenvolvimento de Produtos Cerâmicos. [Dissertação] Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2006, 77 p.
- SCHIEFLER M. F. O. Estudo Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos depositados por Aspersão Térmica. Tese de Doutorado –Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, 2004.
- SEBRAE. Manual de Gerenciamento de Resíduos: Guia de procedimento passo a passo. Sistema FIRJAN. Rio de Janeiro: GMA, 2ª Edição, 2006, p.11.
- SILVA, C.C.; FARIAS, J.P.; SANT'ANA. Avaliação Da Resistência À Corrosão Causada Por Petróleo Pesado Em Chapas Soldadas Utilizadas Em “Linings” De Torres De Destilação. Boletim técnico Petrobrás, v.51, n.1/3, p.09-35. Rio de Janeiro, 2008
- SILVA, P. F. Introdução à Corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas, Belo Horizonte: Imprensa Universitária UFMG, 1981.
- SILVA, P. F.; FRANÇA, S. C. A; ANDRADE, M. C. Processo de Flotação por Ar Dissolvido no Tratamento de Efluente da Indústria Mineral. In: Anais IV JIC – Jornada de Iniciação Científica UFRJ. Rio de Janeiro, CETEM, 2004.
- SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, 3ª ed., McGraw-Hill, Inc., Alfragide, 1998, 892 p.
- SOUSA, F. J. P. Estudo e Desenvolvimento de Alternativas para o Aproveitamento de Resíduo das Indústrias de Revestimentos Cerâmicos. [Dissertação] Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003, 93p.
- THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Interferência: PETROBRAS, ISBN 85-7193-046-5, Rio de Janeiro, 2001.
- VAN VLACK, L. H. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
- VREIJILING M. P. W.; HOFMAN R.; WESTING E. P. M. V.; FERRARI G. M.; WIT J.H.W., The Use of Electrochemical Measurement Techniques Towards Quality Control and Optimisation of Corrosion Properties of Thermal Spray Coatings. Materials Science Forum, 1998, p. 289 – 292.