



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Carlos Augusto da Mata Bittencourt Junior

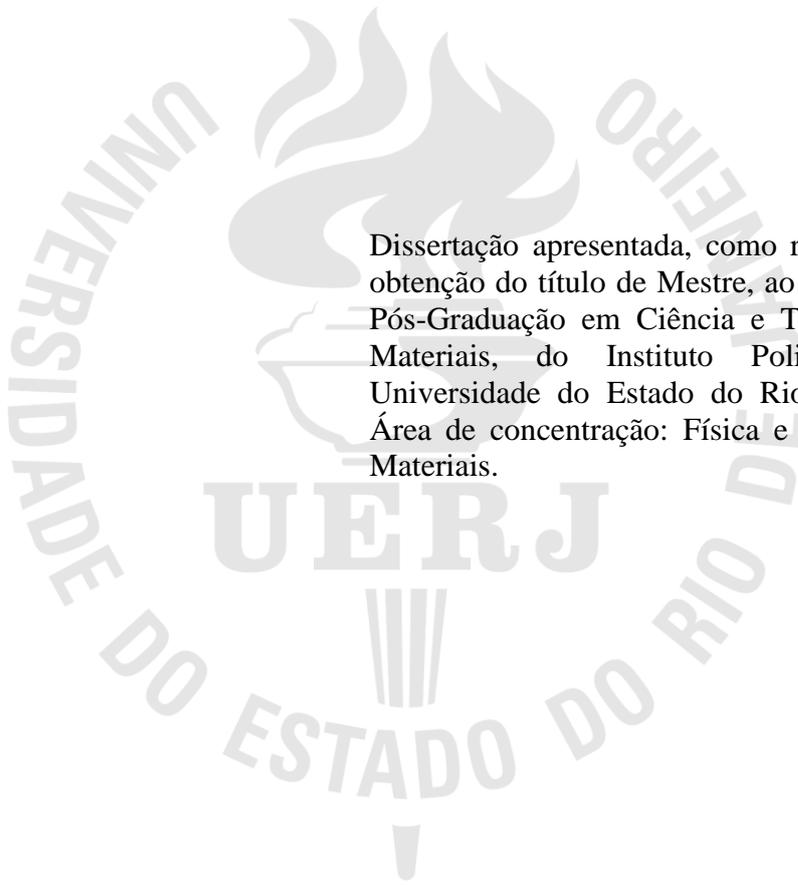
Caracterização de folhas de alumínio de uso doméstico por XRF

Nova Friburgo

2020

Carlos Augusto da Mata Bittencourt Junior

Caracterização de folhas de alumínio de uso doméstico por XRF



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Nova Friburgo

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

B624 Bittencourt Junior, Carlos Augusto da Mata.
Caracterização de folhas de alumínio de uso doméstico por XRF /
Carlos Augusto da Mata Bittencourt Junior. – 2020.
68 f. : il.

Orientador: Joaquim Teixeira de Assis.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

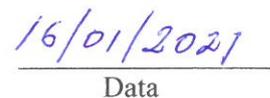
1. Alumínio - Teses. 2. Fluorescência de raios X - Teses. 3.
Tensões residuais – Teses. I. Assis, Joaquim Teixeira de. II.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III.
Título.

CDU 669.71

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

Carlos Augusto da Mata Bittencourt Junior

Caracterização de folhas de alumínio de uso doméstico por XRF

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Caracterização por Técnicas de Raios-X.

Aprovada em 5 de março de 2020.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis (Orientador)
Instituto Politécnico – UERJ



Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Prof. Dr. Davi Ferreira de Oliveira
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Nova Friburgo

2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Heloisa, à Patricia Moser e aos meus filhos Júlia e Gabriel e em homenagem à Julieta da Rocha Erthal (*in memorian*), Ida Erthal Rodrigues (*in memorian*) e Rozani Fátima Falchetti (*in memorian*)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Joaquim, pela paciência e orientação essenciais.

Ao professor Marcelino e ao LIETA (Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas), pela disponibilidade do equipamento utilizado neste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A fé, sem obras é morta

Baruch Espinoza

RESUMO

BITTENCOURT JR., Carlos Augusto da Mata. Caracterização de folhas de alumínio de uso doméstico por XRF. 2020. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

O metal alumínio, devido a sua propriedade de ser infinitamente reciclável pode, a cada ciclo de reciclagem, acumular impurezas indesejáveis influenciando a qualidade do produto final e, principalmente, nas folhas de alumínio para uso doméstico que são utilizadas indiscriminadamente pelos consumidores por falta de conhecimento ou incentivo das associações de alumínio. Com o passar do tempo, ou seja, com um maior ciclo de reciclagem, a quantidade de impurezas a quantidade de impurezas aumenta e pode-se chegar a um limite para o alumínio secundário (a partir da sucata) tornando-se impróprio para as indústrias. Para verificar essas impurezas utilizou-se a análise XRF. Cinco amostras foram utilizadas, quatro produzidas no Brasil e uma produzida na Itália e triplicadas em um total de quinze amostras. A análise por XRF foram feitas com o equipamento Epsilon 1 da Panalytical. A norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) sobre a liga de alumínio 8011, rica em ferro e silício para a produção das folhas de alumínio de uso doméstico, a análise XRF detectou e quantificou impurezas de quatro a cinco vezes maior que o limite tolerável para a liga. A norma da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) sobre materiais metálicos em contato com alimentos, todas as amostras estavam no limite do tolerável, porém esta norma inclui todos os metais indiscriminadamente. O regulamento do Parlamento Europeu de 2004 sobre alumínio em contato com alimentos e bebidas desde utensílios de cozinha a maquinários para processamento de alimentos, apenas a amostra italiana excedeu o limite em ferro. Uma maior fiscalização da ANVISA nas fábricas de folhas de alumínio para uso doméstico é proposta.

Palavras-chave: Alumínio. Liga de Alumínio 8011. Folhas de alumínio. Fluorescência de Raios X.

ABSTRACT

BITTENCOURT JR., Carlos Augusto da Mata. Characterization of household aluminum foils by XRF. 2020. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

The aluminum metal, due to its property of being infinitely recyclable, can, in each recycling cycle, accumulate undesirable impurities influencing the quality of the final product and, mainly, in aluminum sheets for domestic use that are used indiscriminately by consumers due to lack of knowledge. or incentive from aluminum associations. Over time, that is, with a longer recycling cycle, the amount of impurities the amount of impurities increases and a limit can be reached for secondary aluminum (from scrap) becoming unsuitable for industries. To check these impurities, XRF analysis was used. Five samples were used, four produced in Brazil and one produced in Italy and tripled in a total of fifteen samples. The XRF analysis was performed with the Epsilon 1 equipment from Panalytical. The norm of the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT) on aluminum alloy 8011, rich in iron and silicon for the production of aluminum sheets for domestic use, the XRF analysis detected and quantified impurities four to five times greater than the limit tolerable for the alloy. The norm of the National Health Surveillance Agency (Anvisa) on metallic materials in contact with food, all samples were within the tolerable limit, however this norm includes all metals indiscriminately. The European Parliament's 2004 regulation on aluminum in contact with food and beverages from kitchen utensils to machinery for food processing, only the Italian sample exceeded the iron limit. Greater inspection by ANVISA in aluminum foil factories for domestic use is proposed.

Keywords: Aluminum. Aluminum Alloy 8011. Aluminum Foil. X-Ray Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Furos Causados pela presença de óxido de alumínio.....	16
Figura 2 – Rasgo causado por silicatos.....	17
Figura 3 – Amostra de alumina.....	19
Figura 4 – Fluxograma esquemático da produção do alumínio primário.....	20
Figura 5 – Esquema de uma cuba eletrolítica.....	23
Figura 6 – Regularidade na distribuição de poros no alumínio por MEV.....	24
Figura 7 – Desenho esquemático da laminação de um metal.....	27
Figura 8 – Microporos em folha de alumínio visualizada em uma mesa de porosidade.	28
Figura 9 – Desenho esquemático da laminação criogênica.....	29
Figura 10 – Marca de pinça na superfície de uma folha de alumínio.....	34
Figura 11 – Diagrama simplificado de um tubo de raios X.....	41
Figura 12 – Espectros contínuos dos raios X para três diferentes tensões.....	42
Figura 13 – Espectro contínuo dos raios X. e os picos característicos do anodo.....	42
Figura 14 – Energia dos raios X característicos em função do número atômico.....	45
Figura 15 – Desenho esquemático do princípio da fluorescência de raios X.....	45
Figura.16 - Amostras utilizadas com seus grupos e subgrupos.....	47
Figura 17 – Detalhe fotográfico do espectrômetro Epsilon 1 da Panalytical.....	48
Figura 18 – Espectros da amostra A. Alta energia: 1,5 a 14 keV.....	49
Figura 19 – Espectros da amostra A. Baixa energia: 1,5 a 8,0 keV.....	49
Figura 20 – Espectros da amostra B. Alta energia: 1,5 a 13,0 keV.....	51
Figura 21 – Espectros da amostra B. Baixa energia: 0,5 a 9,0 keV.....	51
Figura 22 – Espectros da amostra C. Alta energia: 1,4 a 14 keV.....	53
Figura 23 – Espectros da amostra C. Baixa energia: 1,0 a 8,0 keV.....	53
Figura 24 – Espectros da amostra D. Alta energia: 1,0 a 14 keV.....	55
Figura 25 – Espectros da amostra D: Baixa energia: 1,0 a 8,5 keV.....	55
Figura 26 – Espectros da amostra ITA. Alta energia: 1,0 a 14 keV.....	57
Figura 27 – Espectros da amostra ITA. Baixa energia: 1,0 a 8,0 keV.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ligas de alumínio e suas aplicações.....	22
Tabela 2 – Liga de alumínio 8011.....	38
Tabela 3 – Concentração máxima de elementos químicos a entrar em contato com alimentos. Norma Europeia.....	39
Tabela 4 - Concentrações dos elementos químicos da amostra A.....	50
Tabela 5 – Concentrações dos elementos químicos da amostra B.....	52
Tabela 6 – Concentrações dos elementos químicos da amostra C.....	54
Tabela 7- Concentrações dos elementos químicos da amostra.C.....	56
Tabela 8 – Concentrações dos elementos químicos da amostra ITA.....	58
Tabela 9 – Características das amostras A, B, C, D e ITA.....	59
Tabela 10 – Excesso de ferro da amostra italiana segundo norma europeia.....	60

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Energia cinética K dos elétrons ao atingir o alvo.....	43
Equação 2 – Energia de ligação para as camadas K e L em joules.....	44
Equação 3 – Energia de ligação para as camadas K e L em eV.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ALUFOIL	Associação Europeia de Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
EU	União Europeia
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CE	Conselho Europeu
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
DXR	Espectroscopia de difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por dispersão de Energia
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i> (Autoridade Europeia para Segurança Alimentar)
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i> (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
MAO	Oxidação por micro-arcos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEVA	Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental
OMS	Organização Mundial de Saúde
TG	Análise Termogravimétrica
XRF	Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
OBJETIVOS	17
1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	19
1.1 O Alumínio	19
1.1.1 <u>Propriedades do Alumínio</u>	21
1.1.2 <u>Ligas de Alumínio</u>	21
1.1.3 <u>Anodização</u>	22
1.1.4 <u>Reciclagem do Alumínio</u>	25
1.2 Folhas de Alumínio	26
1.2.1 <u>Laminação do Alumínio</u>	26
1.2.2 <u>Laminação Criogênica</u>	28
1.2.3 <u>Características das Folhas de Alumínio</u>	29
2 NORMAS REGULATÓRIAS DAS FOLHAS DE ALUMÍNIO	37
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	40
3.1 Raios X	40
3.2 Produção dos Raios X	40
3.3 Introdução à Fluorescência de Raios X	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Amostras Utilizadas	46
5 EQUIPAMENTO UTILIZADO	48
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
CONCLUSÃO	61
TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS	63

INTRODUÇÃO

Com o uso crescente do alumínio, especificações mais rigorosas são impostas pelas indústrias, principalmente no que se refere às impurezas, pois quaisquer impurezas alteram as propriedades do alumínio e o resultado final será um material com propriedades diferentes das especificadas para uma aplicação específica (DAVIS et al, 2006).

Produtos comerciais, no caso específico fabricados com alumínio, por seu infinito ciclo de reciclagem, como chapas, folhas de alumínio, ligas de alumínio para fins estruturais, são de grande importância tanto para quem produz quanto para quem consome o produto. Uma falha ou um contaminante pode ter consequências imprevisíveis ou até mesmo catastróficas a curto ou a longo prazo. Os inúmeros ciclos de reciclagem do alumínio podem acumular impurezas indesejáveis, excessos e deficiência de elementos de liga, tornando impróprias para fabricação de peças de computadores e outros produtos que exijam o alumínio de alta pureza. O “infinito poder de reciclagem” do metal pode até chegar a um ponto final devido ao acúmulo excessivo de impurezas (CAPUZZI et al, 2018). E métodos para a limpeza da sucata requerem maior sofisticação no decorrer do tempo, como o método Hoopes, onde uma corrente elétrica passa no fundido, porém este método consome muita energia e, portanto, caro (GAUSTAD et al, 2012).

No intuito de atenuar esses problemas, o alumínio secundário está progressivamente dividido por setores. Como exemplo, blocos de motor podem ser fabricados com alumínio com alto nível de impurezas sem perda de desempenho e durabilidade, porém para aplicações mais especializadas como peças para circuitos eletrônicos ou no setor aeroespacial, exigem um grau de pureza maior. E a qualidade do alumínio secundário é diretamente proporcional à qualidade das folhas.

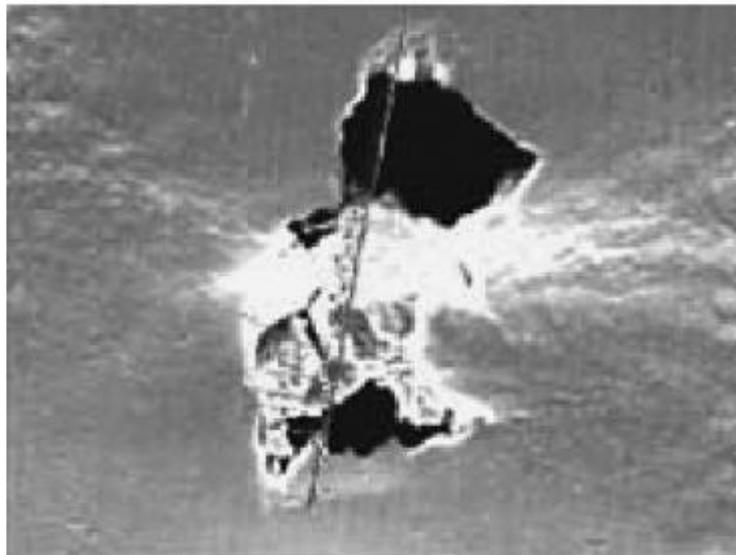
Cuidados também devem ser tomados devido à inclusão de impurezas endógenas, como a alumina e exógenas, como os silicatos, causando defeitos nas folhas e, conseqüentemente alterações nas propriedades das mesmas

Assim, chega-se a uma reflexão de como esses problemas podem afetar utensílios domésticos feitos com alumínio que entram diretamente em contato com os alimentos.

Desta forma, técnicas analíticas adequadas são importantes ferramentas para se estudar e compreender a causa e a influência dessas falhas, assim como as possíveis impurezas existentes.

O alumínio produz continuamente uma camada de óxido protetora ao ser exposto à atmosfera. Esta camada de alumina se renova rapidamente quando destruída ou removida. No caso do alumínio fundido a cinética da oxidação é bem maior devido às altas temperaturas. Este óxido pode permanecer no interior do fundido e, durante a laminação, devido a diferença das propriedades mecânicas da alumina e do alumínio, causam rasgos e furos nas folhas. A alumina é considerada uma impureza endógena; é própria do material e a diferença de ductilidade leva a rasgos durante a laminação (Figura 1).

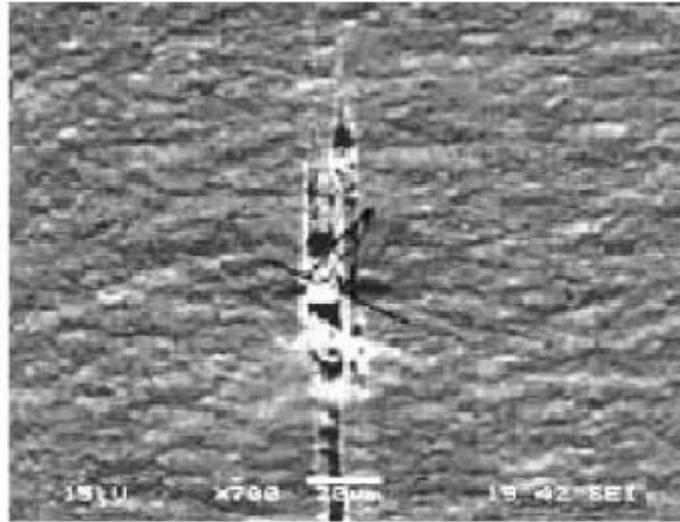
Figura 1 - Furos causados pela presença de alumina durante a laminação



Fonte: KELLES, 2006.

Os silicatos, que constituem a maior parte das rochas, são constituídos por silício e oxigênio, são impurezas exógenas que também causam furos e rasgos durante a laminação nas folhas (Figura 2) onde a inclusão deste contaminante é devido ao tratamento inadequado da sucata, fábricas sujas e áreas de estoque inadequadas.

Figura 2 - Rasgo causado por silicatos durante a laminação



Fonte: KELLES, 2006.

Estes exemplos são falhas causadas por apenas duas impurezas, mas pode-se citar outras, como a presença do diboreto de titânio, óxido de magnésio, hidrogênio, detritos de alumínio, problemas nos rolos de laminação, dentre outros, fazem com que as propriedades de barreira das folhas de alumínio sejam perdidas. (KELES et al, 2006).

As dificuldades da reciclagem do alumínio tornam-se mais difícil e dispendiosa com o decorrer do tempo O problema da reciclagem é de importância neste trabalho pois, como foi dito, o mesmo está intimamente correlacionado aos produtos finais e, no caso de interesse, dos laminados de alumínio para uso doméstico. O processo não é simples e também poluente.

OBJETIVOS

A proposta deste trabalho consiste em verificar a possibilidade da presença de impurezas nas folhas de alumínio para uso doméstico pela análise XRF, devido ao fato de o alumínio possuir a propriedade de reciclagem infinita até a sua degradação total. O objetivo específico deste trabalho é comparar os resultados obtidos por XRF com: a) resolução da

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2008) em que a liga de alumínio 8011, utilizadas para produção de folhas para embalagens de produtos farmacêuticos e alimentos, b) a resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017) sobre materiais metálicos em contato com alimentos e, c) a norma do Parlamento Europeu, de 2004, sobre a quantidade máxima tolerável de elementos químicos no alumínio e suas ligas em contato com alimentos.

1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

1.1 O Alumínio

O alumínio no seu estado puro não é encontrado na natureza. É extraído da bauxita, um minério avermelhado abundante na crosta terrestre, composta de 40 a 60% de óxido de alumínio (alumina), mistura de sílica, óxidos de ferro, dióxido de titânio e rochas sem valor.

A produção em pequena escala do alumínio metálico ocorreu em 1825, quando o físico Hans Cristian Östered conseguiu isolar o alumínio a partir do cloreto de alumínio e não da alumina que hoje é bem conhecida. (ABAL, 2017).

O que interessa para a produção de alumínio primário é o óxido de alumínio (Al_2O_3).

O alumínio se combina facilmente com o oxigênio e separar o alumínio do oxigênio foi um grande desafio no século XIX. Na época considerado um metal nobre por este motivo (ABAL, 2004).

Aproximadamente, 90% da bauxita (Figura3) extraída é refinada em alumina (Figura 4). Quatro toneladas de bauxita produzem duas toneladas de alumina, onde uma tonelada de alumínio metálico é produzida.

Devido a sua grande quantidade na superfície terrestre, o alumínio é encontrado em compostos como oxigênio, enxofre e fósforo e está presente na maioria das rochas solas, água potável, no ar e nos alimentos (OMS, 1977)

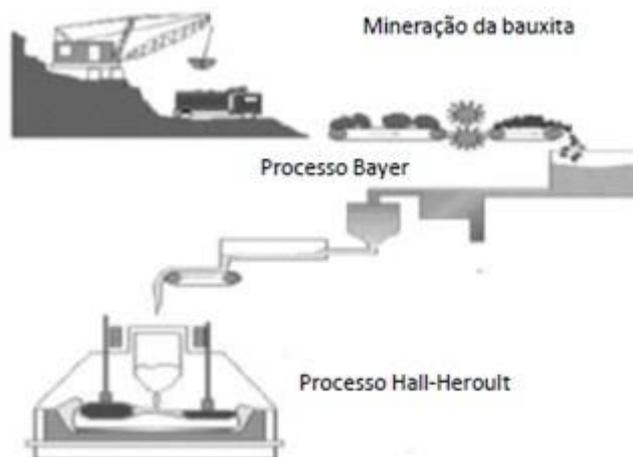
Figura 3 - Amostra de alumina



Fonte: TADASHI, 2017.

A extração da alumina na bauxita, feita pelo processo Bayer (TASASHI et al, 2017) separa o alumínio do oxigênio por um processo eletroquímico, chamado de processo Hall-Héroult (CHOLLER-BRUM et al, 2019). O processo Bayer tem como sub-produto uma lama vermelha e alcalina altamente tóxica com altas concentrações de arsênico, cromo, juntamente com sílica não-reativa (quartzo) e sílica reativa (caulinita). A sílica reativa tem uma grande afinidade com a alumina que também é descartada, representando um desperdício de alumina e uma maior quantidade de rejeitos. Silva et al. (2009) estudaram um processo na moagem da bauxita do Pará/Brasil que reduz a sílica reativa resultando em um ganho econômico e ambientalmente amigável, pois aumenta a quantidade de alumina e reduz os rejeitos. No processo Hall-Héroult há um gasto significativo de energia, pois é preciso fundir a alumina que tem um ponto de fusão de 2060°C além de mais energia para o procedimento eletroquímico (TABEAUX et al, 2014). Na figura 4 um desenho esquemático destes dois processos supramencionados.

Figura 4 - Fluxograma esquemático da produção do alumínio primário



Fonte: BEHESHTI, 2017.

1.1.1 Propriedades do Alumínio

O alumínio, um metal não ferroso, pode ser fundido (ponto de fusão: 660°C), de fácil usinagem, bom condutor de corrente elétrica, ficando somente abaixo do cobre e da prata. Metal leve com peso específico de 2,70 g/cm³ e, desta forma reduz o peso morto assim como aumenta sua capacidade de carga em veículos automotivos, por exemplo.

Sua refletividade é de aproximadamente de 80% da luz incidente. Sua maleabilidade permite que o metal seja passado em rolos e laminado ou forjado em folhas bem finas sem se romper. Quando estas folhas são usadas para embalagens podem servir, a princípio, ao acondicionamento de alimentos e fármacos, pois é impermeável à ação da umidade e do oxigênio. Sua toxicidade depende da exposição dietética, e a dose semanal tolerável é de 1 mg de alumínio/kg de peso corporal (EFSA, 2008).

O alumínio tem grande afinidade para ligar-se ao oxigênio e, portanto, em contato com o ar, é formada uma fina camada de óxido de alumínio (alumina) com espessuras entre três a 6 nanômetros que confere ao metal uma grande proteção e um razoável isolamento térmico, suportando, aproximadamente 1 V/nm sem que a corrente elétrica ocorra (ASOH, et al, 2001). Este óxido impede uma corrosão continuada; porém o óxido formado naturalmente não é eficiente para algumas aplicações, como nos circuitos e componentes eletrônicos.

1.1.2 Ligas de Alumínio

O alumínio puro é de pouca utilidade para fins estruturais, desta forma o metal é ligado com pequenas porcentagens de outros materiais para dar, principalmente, resistência à tração. Para melhorar as características do metal, desenvolveram-se novas ligas com a finalidade de fornecer ao alumínio características especiais para usos especiais. Por exemplo, é usado o Mg, Si, Cu, Mn, Fe, entre outros. Cada elemento de liga serve para um uso específico. A primeira liga de alumínio produzida por volta de 1909, chamada de DURALUMIN, com adição de cobre, magnésio e manganês; o material era leve quanto o alumínio, mas aumentava significativamente em força e dureza

O alumínio e suas ligas, resumidas na tabela 1, apresentam um decréscimo em sua resistência mecânica em temperaturas elevadas, porém certas ligas podem ainda conservar boa resistência mecânica entre 200°C a 260°. Em temperaturas reduzidas, abaixo de zero,

sua resistência aumenta sem perda de ductilidade (American Society for Metals, 1979). A tabela 1 resume os principais elementos de liga no alumínio e suas aplicações.

Tabela 1 - Principais ligas de alumínio e suas aplicações

Elemento adicionado	Características	Aplicações
Alumínio puro	Ductilidade, condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão.	Embalagens, folhas muito finas, recipientes p/ a indústria química, condutores elétricos.
Cobre	Resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e ao desgaste, usinabilidade.	Rodas de caminhões, rodas, estrutura e asas de aviões, cabeçotes de cilindros de motores de aviões e caminhões, pistões e blocos de cilindros de motores.
Manganês	Ductilidade, melhor resistência mecânica à corrosão.	Esquadrias para construção civil, recipientes para a indústria química.
Silício	Baixo ponto de fusão, melhor resistência à corrosão, fundibilidade.	Soldagem forte, peças fundidas.
Silício com cobre ou magnésio	Resistência mecânica ao desgaste e à corrosão, ductilidade; soldabilidade, usinabilidade, baixa expansão térmica.	Chassis de bicicletas, peças de automóveis, estruturas soldadas, blocos e pistões de motores, construção civil.
Magnésio	Resistência à corrosão em atmosferas marinhas, soldabilidade, usinabilidade.	Barcos, carrocerias de ônibus, tanques criogênicos.
Zinco	Alta resistência mecânica e baixo peso.	Partes de aviões.
Zinco e magnésio	Resistência à tração e à corrosão, soldabilidade, usinabilidade.	Brasagem.
Estanho	Resistência à fadiga e à corrosão por óleo lubrificante.	Capa de mancal, mancais fundidos, bielas.

Fonte: ABAL, 2007.

1.1.3 Anodização

A anodização do alumínio é um processo eletroquímico que forma uma camada mais espessa de óxido (alumina) do que a formada naturalmente pelo oxigênio presente no ar. A espessura mais comum do alumínio anodizado é de 20 μm a 25 μm podendo chegar a 50 μm de acordo com sua utilidade. Esta camada que se forma no processo é nanoporosa. Um desenho esquemático de uma cuba eletrolítica está representado na figura 5.

Em termos termoquímicos ocorre no anodo a seguinte reação:



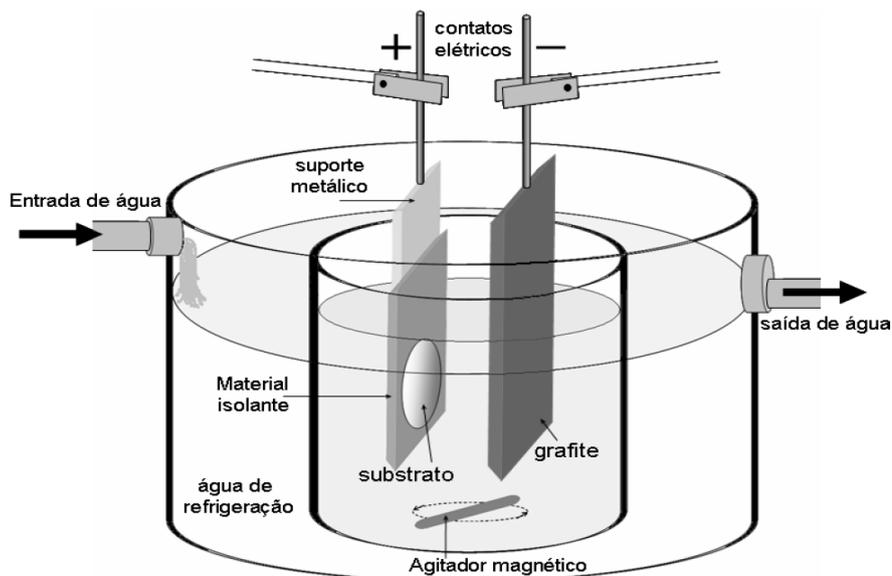
As ligas de alumínio podem afetar a anodização, portanto deve ser feita com alumínio com o máximo de pureza.

A alumina Al_2O_3 é um dos materiais cerâmicos de grande importância na indústria, pois apresenta alta resistência elétrica, é termicamente e quimicamente inerte e uma elevada transparência (SILVA et al, 2016)

Esta camada de óxido, sempre presente no alumínio, forma uma camada protetora, apresentando uma barreira para oxidações futuras, aumentando em muito o tempo de vida útil do metal. Esta proteção faz com que o alumínio se torne resistente até em condições extremas como o ambiente marinho. O alumínio anodizado é utilizado na indústria eletrônica, aeronáutica e automobilística.

O nome anodização vem do fato que o alumínio atua como anodo no processo eletroquímico. O material é submergido em uma solução eletrolítica que é ácida e boa condutora de eletricidade. O catodo pode ser uma barra de carbono, níquel, chumbo, ou qualquer material condutor que não reaja com o banho. A figura 5 mostra o processo de anodização.

Figura 5 - Esquema de uma cuba eletrolítica para anodização do alumínio

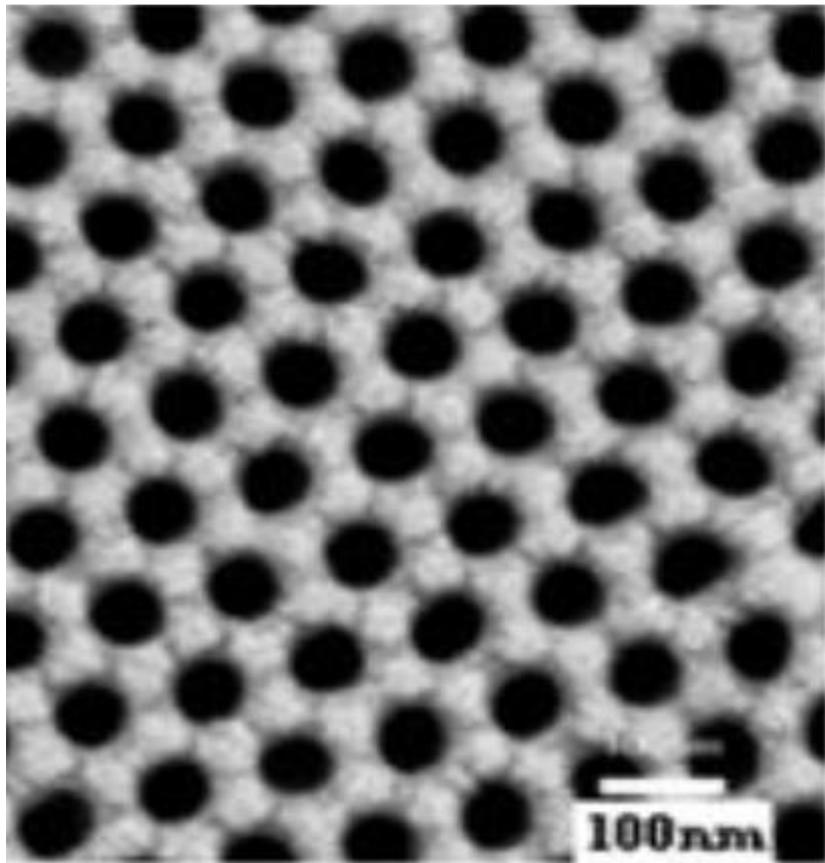


Fonte: DORICO, 2010.

Quando uma corrente elétrica passa pela solução, o hidrogênio do catodo e também o oxigênio da superfície são liberadas. A reação desses elementos forma um filme na superfície do alumínio que está sendo tratado.

Dependendo do processo e tempo, essa camada de óxido pode ser expandida e chegar a uma espessura de até cem vezes maior que a camada que se formaria naturalmente no metal, chegando até 100 μm . A Figura 6 mostra a formação de poros de alumina e sua regularidade no alumínio anodizado.

Figura 6 - Regularidade na distribuição de poros no alumínio por MEV



Fonte: DORICO, 2010.

1.1.4 Reciclagem do Alumínio

A prática de recuperar metais remonta as civilizações antigas e, nos dias de hoje, devido a necessidade de proteger os recursos naturais, há um grande incentivo para a recuperação de metais após o seu uso.

Um dos benefícios ambientais mais evidentes em se produzir metais reciclados, além de reduzir a dispersão de metais no ecossistema, é a questão energética, pois há uma enorme redução de energia necessária para a produção de metais primários ou virgens. Isto se deve pelo fato de a sucata do metal em fusão requer menos energia que para reduzir óxidos e sulfetos, pois os metais em sua maioria existem na natureza principalmente em combinação com oxigênio ou enxofre.

O aço produzido a partir do minério requer três vezes mais energia que o aço da sucata em fusão. O cobre a partir do minério requer aproximadamente sete vezes mais energia que o necessário para produzir o cobre secundário. O alumínio a partir do minério requer aproximadamente vinte vezes mais energia do que para produzir o alumínio secundário (a partir da sucata).

Na reciclagem a oxidação do metal tem um papel importante. Tanto o ferro quanto o alumínio reagem com o oxigênio presente no ar, mas, ao contrário do ferro que continua oxidando até que toda sua massa se enferruje, os óxidos de alumínio apenas se formam na superfície, protegendo o metal de oxidações progressivas. Um metal menos oxidado significa um ciclo de reciclagem maior.

A produção do alumínio tem uma das maiores diferenças de consumo energético entre a produção entre o alumínio primário e o secundário (alumínio reciclado). Enquanto para a produção primária o gasto é de aproximadamente de 186 mJ/kg, para a secundária é aproximadamente entre 10 mJ/kg e 20 mJ/kg.

O objetivo mais importante desafio das indústrias de reciclagem do alumínio é gerar produtos secundários com iguais propriedades às da produção primária, ou seja, com teores mínimos de impurezas e a produção do alumínio secundário de boa qualidade reflete diretamente nos produtos feitos com o material e particularmente na produção das folhas de alumínio para uso doméstico.

Estas impurezas no alumínio a partir da sucata são difíceis de tratar durante cada ciclo de reciclagem e podem influenciar de forma significativa as propriedades do metal (SCHNLÖGL, 2013). E, segundo Capuzzi (2018), a presença de impurezas indesejáveis está aumentando de forma significativa e está a principal desvantagem em comparação ao

alumínio primário e suas ligas primárias. Existem diferentes tipos de sucata de acordo com seus elementos de liga e impurezas e a seleção dessas sucatas é de extrema importância para a qualidade do alumínio secundário. Uma proposta, mesmo que paliativa, que a reciclagem seja em ciclo fechado.

1.2 Folhas de Alumínio

Antes da folha de alumínio, a folha, para acondicionamento de temperos secos para sopas eram usados a folhas de estanho. A folha de alumínio começou a substituir a folha de estanho em 1910 aproximadamente.

O estanho tem um ponto de fusão relativamente baixo (232°C). Resistente a meios corrosivos por uma fina camada de óxido (óxido estânico – SnO_2) que protege o material. Bom condutor de eletricidade, inerte ao oxigênio em condições ambientes

A folha de estanho foi substituída pela folha de alumínio no do final do século XIX e início do século XX. A folha de estanho é menos maleável que a folha de alumínio e tende a alterar levemente o gosto nos temperos por ele embalados.

Atualmente o estanho é usado para produzir diversas ligas metálicas e utilizado para recobrir outros metais protegendo-os contra a corrosão.

1.2.1 Laminação do Alumínio

Por ser maleável, o alumínio pode ser laminado produzindo placas, que possuem espessura igual ou superior a 6,30 mm; chapas, que possuem espessura entre 6,30 mm a 0,20mm e as folhas com espessura inferior a 0,20 mm.

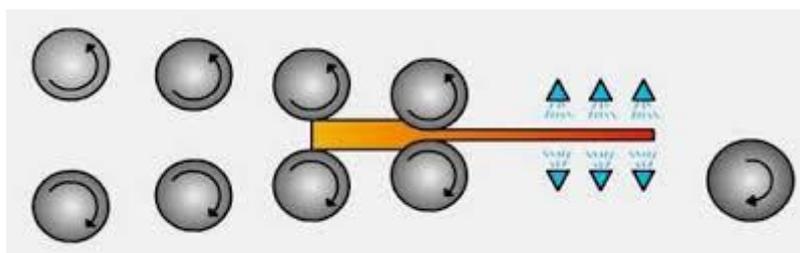
Primeiramente, o lingote de alumínio passa por um processo de usinagem superficial com objetivo de remover a fina camada de alumina e também impurezas que podem estar presentes na superfície do metal. Após este processo o lingote passa pela primeira laminação a quente, na temperatura de recristalização do metal (350°C).

Nesta etapa ocorre uma boa redução na sua espessura até atingir aproximadamente 6,0 mm. Depois é enrolado e cortado em chapas planas.

Posteriormente ocorre o processo de laminação a frio (temperatura inferior a temperatura de recristalização do metal). Neste estágio a laminação é feita várias vezes até atingir a espessura desejada. Na figura 7 um desenho esquemático da laminação.

Na laminação a frio, os laminados encruam aumentando o limite de resistência à tração e escoamento.

Figura 7 - Desenho esquemático da laminação de um metal



Fonte: SILVA, 2015.

No caso específico das folhas de alumínio, as folhas são muito finas e para que evitar que os cilindros de laminação não se toquem, ocorre na etapa final do processo a laminação de duas folhas ao mesmo tempo. Os lados das duas folhas em contato com os cilindros de laminação são brilhantes e os lados de contato entre as folhas são opacas.

Geralmente a bobina superior é fixa e a inferior é regulável de forma que se por algum motivo for detectado diferenças de espessura nas folhas a bobina é rapidamente regulada.

Finalmente as duas folhas são separadas e rebobinadas. Posteriormente essas bobinas são colocadas em fornos para aliviar as tensões internas.

A porosidade é inerente ao processo da laminação das folhas finas. Os poros têm uma dimensão máxima de 200 μm , diferentemente dos furos de dimensões maiores que 200 μm .

Com a finalidade de não afetar as propriedades de barreira das folhas de alumínio, a medição destas porosidades ou microfuros, a folha é colocada em uma mesa de porosidade (caixa de luz), constituindo por um vidro translúcido com iluminação por baixo entre 1000 lux a 1500 lux (lux, unidade no Sistema Internacional de iluminação, que é a densidade luminosa ou luminância), como mostra a figura 8. A tolerância máxima permitida é de 200 poros/m² (ABNT, 2008). Embora a ABNT não esclarece a utilização da mesa de porosidade, ou se por amostras ou para todas as folhas produzidas.

Figura 8 - Microporos em uma folha de alumínio visualizada em uma mesa de porosidade



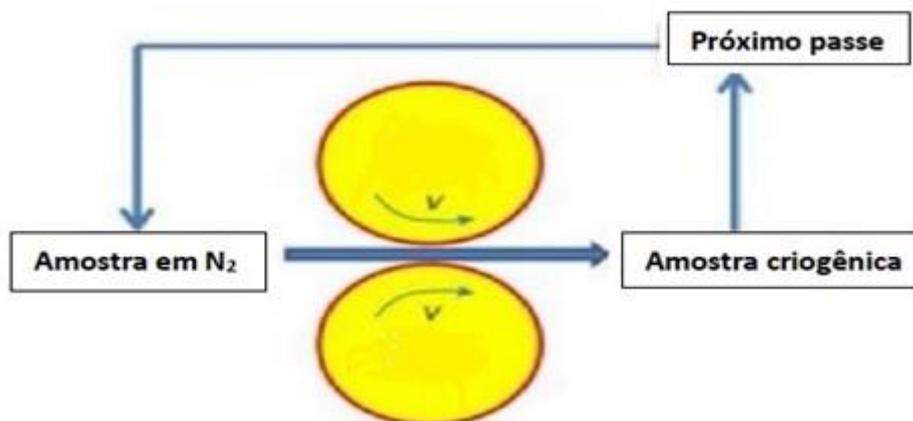
Fonte: SEMEGUINI, 2016.

1.2.2 Laminação Criogênica

Técnica que objetiva melhorar a resistência e a dureza do material. Na laminação criogênica mergulha-se o metal em nitrogênio líquido (-190°C , aproximadamente) e mantém-se por um determinado tempo e em seguida, realiza-se o processo de laminação. No caso de várias laminações para o mesmo material, o metal é resfriado antes e imediatamente após cada passagem, como mostra a figura 9.

A prevenção de recuperação nas condições criogênicas leva ao endurecimento por tensão extrema dos metais como o alumínio, resultando em uma alta resistência e baixa ductilidade; porém um cuidadoso processo de recozimento pode resultar em um material de alta resistência e alta ductilidade.

Figura 9 - Desenho esquemático da laminação criogênica



Fonte: SHUKLA, 2018.

1.2.3 Características principais das folhas de alumínio

O lado brilhante das folhas de alumínio oferece 88% de refletividade a luz, tornando as folhas como uma das melhores e eficientes isolantes térmicos. Pode ser usado em fornos de convecção, muito popular o uso das folhas para cobrir aves, carnes e peixes para um cozimento uniforme. Seu uso é limitado em fornos de micro-ondas. Devido a sua refletividade à luz o isolamento térmico em construções é perfeito fornecendo uma forte barreira ao vapor. No segmento da eletrônica são produzidos capacitores de pequenas dimensões quando a superfície é anodizada), o revestimento de óxido é o componente isolante. Em geologia, a folha de alumínio protege amostras de rochas para o transporte do campo ao laboratório.

Todas as aplicações das folhas de alumínio acima citadas são devidas à sua propriedade de barreira das folhas que impedem a passagem de luz, vapor d'água e oxigênio, boa formabilidade, excelente dissipador de calor reduzindo os “pontos quentes” que podem danificar o produto principalmente aos componentes elétricos, eficaz amortecedor para emissões magnéticas, de radiofrequência e de ondas sonoras.

Sobre a não-toxicidade do alumínio, o assunto é controverso. A OMS definiu como exposição diária do alumínio via oral de aproximadamente 7mg/kg de massa corporal por semana (OMS, 2007).

O INMETRO (2011) publicou um relatório sobre a análise em embalagens descartáveis de alumínio. Constatou que 90% das marcas de “quentinhas” analisadas apresentavam um volume menor que o recomendado o que lesa o consumidor por falta de informações adequadas nas embalagens do produto. Somado a isto algumas embalagens apresentaram espessura menor aumentando a possibilidade de acidente, pois as embalagens podem se romper podendo provocar queimaduras e cortes no usuário. Verificaram que muitas folhas de alumínio são comercializadas com espessuras ignorando por parte dos fabricantes as normas.

Elementos indesejáveis, quando excedem algum conteúdo crítico a partir do critério que o alumínio secundário deve ter as mesmas propriedades do alumínio primário, podem causar defeitos graves no metal e, conseqüentemente defeitos nos produtos fabricados para um determinado fim. Assim, Zhang et al (2011) publicaram uma revisão sobre a remoção de impurezas nos últimos 30 anos (de 1970 a 2000). Revisaram modelos matemáticos para a remoção de elementos de impurezas no alumínio fundido, fatores termodinâmicos como a energia livre de Gibbs das reações químicas no fundido, ponto de fusão e ebulição dos elementos de impurezas e fatores cinéticos de transferência de massa de elementos de impurezas. Fornecem informações para estudos futuros de técnicas de remoção de elementos indesejáveis mais eficientes.

Capuzzi et al. (2018) fornecem uma visão geral de todo o processo da reciclagem do alumínio a partir da sucata. Relatam que as impurezas indesejáveis, torna difícil a produção do alumínio secundário com as mesmas propriedades do alumínio primário, pois a quantidade de impurezas está aumentando; isto se deve os tratamentos das sucatas pré-fundição que devem ser melhoradas desde a triagem até a trituração. As sucatas antes da fundição devem ser cuidadosamente classificadas, e um método proposto seria a fluorescência de raios X in situ e uma reciclagem em ciclo fechado, o que reduziria o grande problema do refino do fundido.

Erodle et al. (2018), após diversos estudos no cozimento de vários tipos carnes usando as folhas de alumínio, propuseram medidas governamentais a fim de incentivar o consumo das folhas onde o lado em contato com os alimentos seja de papel manteiga e o outro lado de alumínio.

Stahl et al. (2017) informam que, em um churrasco, utilizando panelas e folhas de alumínio, excede em 298% na ingestão de alumínio para uma criança de 15 kg e para um adulto pesando em média 70 kg é equivalente a 63,8% de ingestão semanal tolerável.

Dai et al. (2014) analisaram os furos nas folhas no processo de segunda fase da laminação (laminação a frio). Investigaram as folhas de alumínio do fundido, passando por um tratamento térmico homogêneo, laminação a quente (de 0,7 mm), laminação a frio com espessura de até 0,3 mm, recozimento com espessura de 0,58mm. Orifícios foram observados utilizando a Microscopia Óptica e a Microscopia Eletrônica de varredura com EDS, observaram compostos de Al-Fe-O. Concluíram que Fe e O devem ser controlados a fim de eliminar defeitos e furos nas folhas de alumínio.

Beheshti (2017) informa que as impurezas nas sucatas de alumínio devem ser separadas segundo suas características físicas como sua densidade, forma, susceptibilidade elétrica e magnética e uma separação manual das impurezas superficiais com base na sua cor, forma e textura.

Zazi et al. (2016) analisaram várias folhas de alumínio para uso doméstico, para queijos e chocolates. Encontraram em todas as folhas a presença de elementos pesados como o Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Zn e como essas folhas acondicionam alimentos podem se acumular no organismo como no fígado, rins e baço. Além disso um fator preocupante é a embalagem de alumínio armazenada em geladeira onde um motor elétrico induz um campo magnéticos de alguns microteslas. Um campo magnético acelera a cinética da corrosão localizada nas embalagens de alumínio provocando uma maior transferência de massa das embalagens para os alimentos, inclusive os elementos pesados acima citados. Investigaram corrosão localizada por cloretos que quebram a camada passivadora das folhas introduzindo alumínio nos alimentos. Após análises de microscopia, difração de raios X, eletroquímica das embalagens de alumínio, e resultados do EDS, concluíram que: através da difração de raios X detectaram uma textura preferencial na superfícies da embalagem de alumínio; a passivação das folhas e embalagens para queijo ocorre após 122 h de corrosão na ausência ou na presença de uma campo magnético; alimentos embalados em folhas de alumínio são contaminados por este metal; os resultados do EDS mostram apenas a presença do óxido de alumínio após três meses de corrosão.

Bassioni *et al.* (2012) investigaram a lixiviação de alumínio a partir das folhas de alumínio. Utilizou três técnicas de análise: microscopia eletrônica de varredura ambiental (MEVA), plasma acoplado indutivamente e análise térmica de perda de massa (TG e DTG). Os resultados indicaram que as folhas de alumínio para cozimento de alimentos contribuem de maneira significativa para ingestão diária de alumínio, contrariando o consumo diário de alumínio segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS). Concluíram que “as folhas de alumínio podem ser usadas para embalagem, mas não para cozinhar”.

Gaustad et al. (2012) concordam que a reciclagem do alumínio, assim para outros metais, possui inúmeros benefícios ambientais e que muitos produtores têm em meta aumentar o uso do alumínio secundário.

Estudos sugerem que o aumento dos ciclos de reciclagem há uma acumulação crescente de elementos indesejáveis; para o caso do alumínio uma grande lista de impurezas incluindo, mas não excluindo a Si, Mg, Ni, Pb, Cr, Fe, Cu, V e Mn. Portanto uma separação física pré-fundido é insuficiente.

Depois do fundido, existem barreiras termodinâmicas para remoção de elementos indesejáveis

A caulinita é muito reativa com a alumina, que por sua vez é rejeitada com NaOH como uma lama avermelhada altamente tóxica. (SILVA et al – 2009) analisaram em escala de laboratório, com auxílio da difração de raios X e espectrometria de raios X, da bauxita à alumina e propuseram um método para reduzir a quantidade da sílica reativa; aumentando, assim, a quantidade de alumina e, por sua vez a quantidade de alumínio metálico. O que seria atrativo economicamente e ambientalmente amigável.

Cada processo foi analisado da bauxita até a alumina, por DXR e XRF que mostrou serem métodos precisos e confiáveis.

Tomokazu et al. (2009) propuseram um método para remoção do magnésio consistindo em uma das principais impurezas na sucata de alumínio, o método consiste em adicionar SiO₂ e Al₂O₃.

Segundo Dimayuga et al. (1986), o problema da reciclagem do alumínio é a contaminação por Mg, Zn, Fe, Si e outros. O Mg é a única impureza removida durante a refusão do alumínio e a indústria secundária de alumínio utiliza a cloração. Investigaram a remoção a vácuo como método alternativo para remover todas as impurezas voláteis.

Dewan et al. (2011) comentam que as concentrações de Ni e V aumenta em cada ciclo da reciclagem do alumínio e o ferro também presente pode afetar as propriedades do alumínio secundário. Analisam métodos disponíveis para a remoção dessas impurezas.

Nakajima et al. (2010) estudaram anteriormente o processo físico-químico no processamento da sucata de alumínio com parâmetros termodinâmicos limitados, como as reações de impurezas da energia livre de Gibbs e a variação da atividade de uma impureza no alumínio fundido. No presente estudo, avaliaram termodinamicamente a remoção quantitativa limite de impurezas no processo de refusão da sucata de alumínio. Os parâmetros relevantes considerados como pressão total, coeficiente da atividade de cada impureza encontrada, temperatura, pressão parcial do oxigênio e o coeficiente de atividade

da produção de oxidação. A maioria das impurezas foram difíceis de remover. Concluíram, após experimentos que a qualidade da sucata desempenha um importante papel para a boa qualidade do alumínio secundário, não perdendo suas propriedades originais.

Yu et al. (2015) estudaram um novo processo para substituir a fabricação tradicional das folhas de alumínio através do alumínio eletrolítico fundido e posteriormente processado por laminação a frio e recozimento. Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão e testes de propriedades mecânicas.

O estudo mostra que neste processo a quantidade de impurezas diminuiu significativamente e o alongamento é bastante melhorado em aproximadamente 25%.

Treverton et al. (1989) usaram a técnica da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para investigar lubrificantes nas folhas de alumínio. Usando a espectroscopia de massa de átomos rápidos de superfície (FABMS) verificou altas concentrações de carbono com a presença de hidrocarbonetos. Concluiu que os resíduos orgânicos na superfície das folhas de alumínio seriam provenientes das bobinas de laminação.

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão e testes de propriedades mecânicas.

O estudo mostra que neste processo a quantidade de impurezas diminuiu significativamente e o alongamento é bastante melhorado em aproximadamente 25%.

Lin et al. (2015) concluíram que os dissipadores de calor em circuitos elétricos miniaturizados produzido por alumina/alumínio possui um melhor desempenho no ciclo térmico (aquecimento/resfriamento) em relação aos dissipadores de alumina/cobre. Utilizou a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para a análise morfológica na interface alumina/alumínio.

Lederer *et al.* (2015) verificaram o tempo de vida dos dispositivos eletrônicos de pequenas dimensões feitas com folhas de alumínio. Estudou o efeito do tamanho de grãos das folhas de diferentes espessuras, na temperatura ambiente até 100°C.

Com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicou que a camada de óxido aumentava de espessura e, portanto, aumentava a resistência das folhas finas com o aumento da temperatura e com os grãos grosseiros perdem sua resistência.

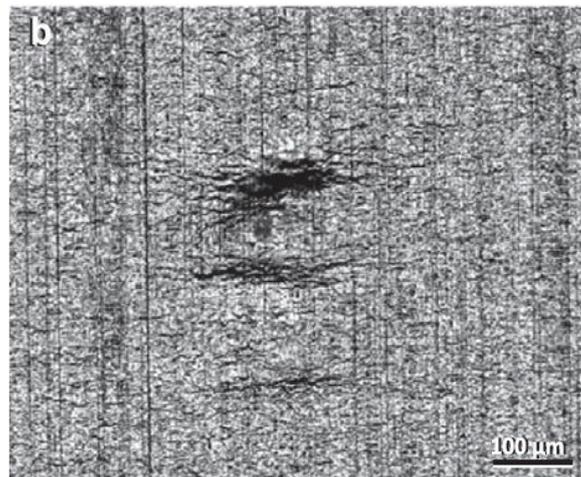
Na faixa de 5 a 20 μ m houve, uma diminuição acentuada do tamanho de grão com a melhora da sua resistência no ciclo térmico, no sentido que o “menor é mais forte” (smaller is stronger).

Comparado com outros materiais, o efeito desta camada de óxido é mais pronunciado no alumínio e mais forte que o alumínio puro. Enfatiza que o tamanho de grão deve ser refinado quando as dimensões forem diminutas, mas a resistência das folhas finas pode ser bastante aumentada com a camada protetora de óxido.

O alumínio é um dos materiais mais versáteis em fundição, porém diversas impurezas por diversas causas, estão presentes no fundido. Assim (BIROL et al – 2013), verificaram marcas de aperto ou marcas de pinça aleatórias nas folhas de alumínio e constatou que a causa era a presença de colônias eutéticas, onde uma fase líquida se transforma simultaneamente em duas ou mais fases sólidas (MONIRI et al – 2019), como mostra a figura 10.

Quando o alumínio sofre um “fluxo plástico” durante a laminação, estas colônias eutéticas são duras, que possuem muitos intermetálicos que resistem à deformação plástica causando, assim, as marcas, prejudicando as propriedades das folhas de alumínio aumentando a possibilidade de furos.

Figura 10 - Marca de pinça na superfície de uma folha de alumínio



Fonte: MONIRI, 2019.

Maeda et al. (2017) observou que em temperaturas criogênicas (CT), principalmente nos metais, eliminam parcialmente a recuperação dinâmica durante a deformação permitindo que uma densidade maior de defeitos seja produzida em

comparação a uma deformação à temperatura ambiente (RT). O recozimento utiliza parte da energia armazenada no material para a formação de novos grãos com densidade baixa de defeitos. Se feito após uma deformação criogênica os grãos podem alcançar escalas sub-micrométricas ou nanométricas. Segundo Gapontsea et al. (2014), deformação à baixa temperaturas resultam os metais apresentam maior resistência, boa ductilidade e tendem a ter menor tamanho de grão. E Yu et al. (2016) estudaram a evolução micro-estrutural das folhas de alumínio processadas por laminação criogênica. Verificou que a deformação criogênica do alumínio elimina de forma significativa a recuperação dinâmica e após o terceiro repasse os grãos podem ser refinados. Após o quinto repasse nos cilindros de laminação, tanto a resistência quanto a ductilidade são melhoradas.

Zhang et al. (2013) citam que a energia do hidrogênio tem alta eficiência energética segundo seu alto poder calorífico, sem resíduos e ambientalmente amigável; nos dias de hoje o hidrogênio é fornecido por fontes não renováveis.

Entre todos os produtos químicos para a produção de hidrogênio o alumínio é um material promissor na produção de hidrogênio de alta pureza, seguro, barato e um metal abundante na Terra. O pó de alumínio possui excelentes propriedades de hidrólise; porém uma fina camada de óxido (alumina) se forma na superfície do metal impedindo que a reação prossiga.

Existem métodos para resolver este problema: preparar ligas de alumínio como o Ga, Sn, In, Bi, ligas que reagem com muita facilidade com a água. Outra forma é a moagem do alumínio com sais para que ocorra a reação de hidrólise.

Estes métodos tradicionais de moagem requerem dispersantes orgânicos levando uma segregação do pó de alumínio, diminuindo sua capacidade de hidrólise.

No intuito de resolver estes problemas, Kumar et al. (2014) propôs a fabricação de pós de alumínio ativados usando a moagem do alumínio com cloreto de sódio que dividem quimicamente a água a baixa temperatura (menor que 100°C). Os pós foram caracterizados por Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de Raios X.

Afirmam que grandes frações de sucata e desperdícios das folhas de alumínio são usadas para embalagens. A produção industrial das folhas de alumínio gera grandes quantidades de sucata de alumínio. Portanto, enormes quantidades de sucata e resíduos de alumínio estão disponíveis para a conversão de produtos úteis como a geração de hidrogênio/energia.

Após a moagem o cloreto de sódio pode ser dissolvido em água e o restante do pó mantém alta reatividade com a água.

Da-Col et al. (2014) utilizaram a técnica de fluorescência de raios X em bijuterias e joias, como colares, pulseiras, brincos, anéis e piercings.

As amostras foram compradas no Brasil e Espanha. A maioria das amostras indicavam suas origens como a Índia, México, Filipinas e China. As amostras não identificadas foram consideradas como brasileiras.

Como o níquel é o principal elemento alergênico, ou seja, que causam alergias severas na pele. No intuito de minimizar o problema a Comunidade Europeia estabeleceu valores máximos em produtos em contato direto e prolongado com a pele e 0,005% de níquel seria o limite máximo para estes produtos.

Os autores concluíram que 80% das amostras apresentavam um teor de níquel acima da recomendação da Comunidade Europeia e sugerem maior atenção das agências governamentais de saúde.

A bauxita no Pará/Brasil que contém cerca de 40 a 60% de óxido de alumínio; o restante é formado por uma mistura de sílica, óxido de ferro e dióxido de titânio. O óxido de alumínio (alumina) é extraído da bauxita pelo processo Bayer. A sílica está presente na alumina sob duas formas: a sílica não reativa, o quartzo e sílica reativa (aproximadamente 2% do total de alumina), denominado caulinita.

A caulinita é muito reativa com a alumina, que por sua vez é rejeitada com NaOH como uma lama avermelhada altamente tóxica. (SILVA et al, 2009) analisaram em escala de laboratório, com auxílio da difração de raios X e espectrometria de raios X, da bauxita à alumina e propuseram um método para reduzir a quantidade da sílica reativa; aumentando, assim, a quantidade de alumina e, por sua vez a quantidade de alumínio metálico. O que seria atrativo economicamente e ambientalmente amigável.

Cada processo foi analisado da bauxita até a alumina, por DXR e XRF que mostrou serem métodos precisos e confiáveis.

2 NORMAS REGULATÓRIAS DO USO DO ALUMÍNIO

A ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), instituição privada, sem fins lucrativos é responsável pela normalização técnica no Brasil (ABNT, 2017).

Geralmente associada a trabalhos acadêmicos, as normas técnicas da ABNT objetiva proporcionar segurança e economia, gerando, assim, benefícios à sociedade em geral.

A instituição foi uma das fundadoras da Organização Internacional de Normalização (ISO), cujo objetivo é promover o desenvolvimento internacional de normas técnicas.

Referindo-se às folhas de alumínio, a ABNT estabelece definição e requisitos para a fabricação, comercialização e uniformização dos valores das grandezas lineares comprimento, largura e espessura.

Define como norma que a folha de alumínio é um material laminado, de seção reta retangular, fornecido em rolo com superfície perfeitamente uniforme igual ou menor a 15 μm .

Sobre as folhas de alumínio a (ABNT, 2017) especifica que a superfície das folhas não pode conter material tóxico, não alterar o cheiro e o sabor dos alimentos nelas embalados. Isentos de furos, rugas, emendas que prejudique sua utilização.

A espessura da folha deve ser de 10,5 μm e suas dimensões devem estar disponíveis no pacote bem visível ao consumidor. A largura, expressa em centímetros (cm), comprimento expresso em metros (m) e espessura em micrometros (μm).

Sobre a declaração de conteúdo reciclado, os produtos reciclados devem estar com rótulos e declaração de conteúdo. Estes rótulos devem ser precisos com informações não-enganosas e fundamentadas para que permita sua rastreabilidade. Devem ser específicos quanto ao alumínio reciclado sem resultar em interpretações equivocadas.

A série, 8011, rica em Fe-Si, é uma liga adequada para produção das folhas de alumínio para aplicação de embalagens de produtos farmacêuticos, alimentícios e flexíveis em geral (ABNT - ISO, 2010).

Os elementos de liga 8011, estão contidas na Tabela 2, com limite de 0,05% para cada impureza individual e 0,15% para a concentração total de impurezas (The Aluminum Association, 2018).

Tabela 2 - Elementos químicos presentes na liga de alumínio 8011

ELEMENTOS	%
Si	0,50-0,90
Fe	0,60-1,0
Cu	0,100
Mn	0,200
Mg	0,050
Cr	0,050
Ti	0,080
Zn	0,100
residual	0,150

Fonte: THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2018.

A ANVISA, autarquia federal, tem por objetivo fim a proteção da saúde da população por intermédio do controle sanitário; produção e consumo de produtos e serviços e tecnologias a eles relacionados. (ANVISA INSTITUCIONAL,2019).

A Agência publicou uma resolução com base nas recomendações internacionais sobre os riscos do uso de aditivos de alumínio segundo o comitê de especialistas da FAO/OMS. Segundo o comitê, o alumínio pode causar danos no sistema reprodutivo e sistema nervoso.

Como o alumínio ocorre de forma natural devido sua abundância na crosta terrestre, a exposição e ingestão diária é uma constante e sua presença nos alimentos, água e vegetais por fontes naturais é óbvia.

A agência publicou uma resolução sobre os materiais metálicos que a entrar em contato com alimentos e bebidas: “Não devem conter mais que 1% de impurezas constituídas por chumbo, arsênio, cádmio, mercúrio, antimônio e cobre, considerados em conjunto. O limite individual de arsênio, mercúrio e chumbo não devem ser maiores que 0,01%” (ANVISA – RDC N° 20/2017, subseção 3.1.11 e 3.1.12).

O INMETRO, autarquia federal, que tem por objetivo fortalecer as empresas nacionais aumentando sua produtividade adotando mecanismos destinados à melhoria da qualidade produtos e serviços. Avalia se os produtos foram produzidos segundo os

requisitos mínimos necessários para a segurança do consumidor e do meio ambiente. (INMETRO, 2011).

Segundo Rocha (2014), com o crescimento da demanda, inúmeros produtos de baixa qualidade são lançados anualmente no mercado. Assim muitas indústrias buscam certificação dos seus produtos a fim de se destacar em relação às indústrias de reputação duvidosa.

Para que as indústrias e empresas possam ser certificadas pela ABNT e ANVISA, seus produtos devem passar por inúmeros testes, inclusive do INMETRO e essas análises demandam tempo e dinheiro.

Os certificados da ANVISA, do INMETRO e da ABNT devem estar presentes nas embalagens de todos os produtos confiáveis e seguros.

Em 2004, o Parlamento Europeu publicou um regulamento relativo ao alumínio e objetos de alumínio destinados a entrar em contato com alimentos; desde artigos de cozinha a maquinários para processamento de alimentos. As quantidades máximas de elementos químicos permitidos estão contidos na tabela 3.

Tabela 3 - Norma europeia para concentrações máximas de elementos químicos nas folhas de alumínio a entrar em contato com alimentos

ELEMENTOS	% MÁXIMO
Si	13,500
Fe	2,000
Cu	0,600
Mn	4,000
Mg	11,000
Cr	0,350
Ni	3,000
Zn	0,250
Zr	0,300
Ti	0,300
outros elementos	0,15 no total

Fonte: EUR-LEX, 2005.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Raios X

Röntgen, professor de física, em 1895 investigando os raios catódicos percebeu que a dois metros de distância além do um tubo de Crookes um papel fotográfico brilhava no escuro e sabendo que os raios catódicos só viajavam a poucos centímetros no ar, percebeu que esses raios eram de natureza diferente dos raios catódicos. Pôs a mão em frente desses raios e observou no papel fotográfico a sombra de seus ossos. A esses raios de natureza desconhecida chamou de raios X (FOULGER, 1995)

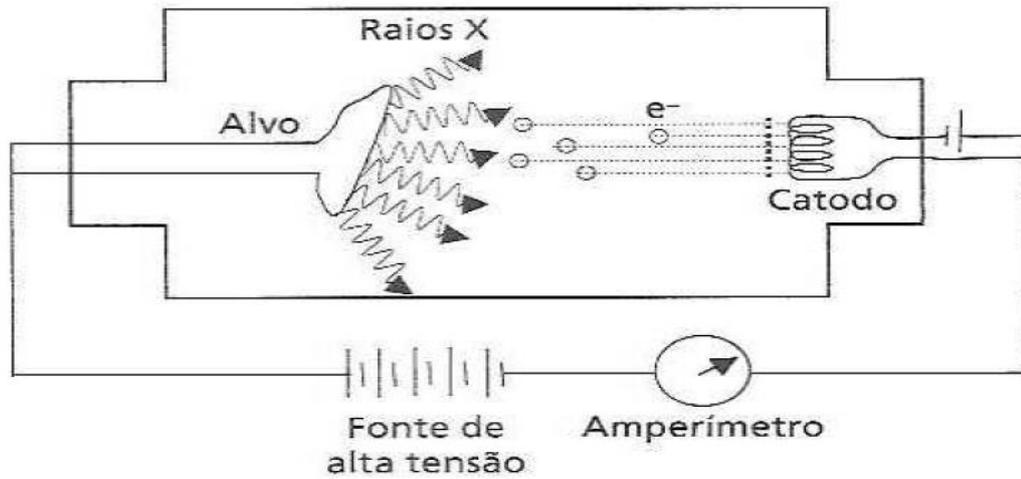
Segundo Cesareo (2010), a história da física moderna começou com a descoberta dos raios X.

3.2 Produção dos Raios X

De acordo com a Teoria da Eletrodinâmica Clássica (EISBERG, 1979), quando uma partícula carregada sofre aceleração ou desaceleração bruscas a energia é emitida na forma de radiação eletromagnética. No caso de tubos de raios X, uma corrente passa por um filamento (usando fios de tungstênio como catodo), a medida que o filamento é aquecido, elétrons são liberados por emissão termiônica. Assim, os elétrons são atraídos para o anodo com energia cinética determinada pelo potencial do tubo e, quando atingem o anodo, ocorre uma desaceleração brusca (Figura11) resultando na conversão da energia cinética em, aproximadamente, 99% de energia térmica e 1% de raios X com vários comprimentos de onda, daí seus espectros contínuos (bremesstrahlung).

Como as colisões dos elétrons no anodo geram grande quantidade de calor, o material do anodo deverá ter um ponto de fusão elevado, como o molibdênio ou o tungstênio, por exemplo Figura 11.

Figura 11 - Diagrama simplificado de um tubo de raios X



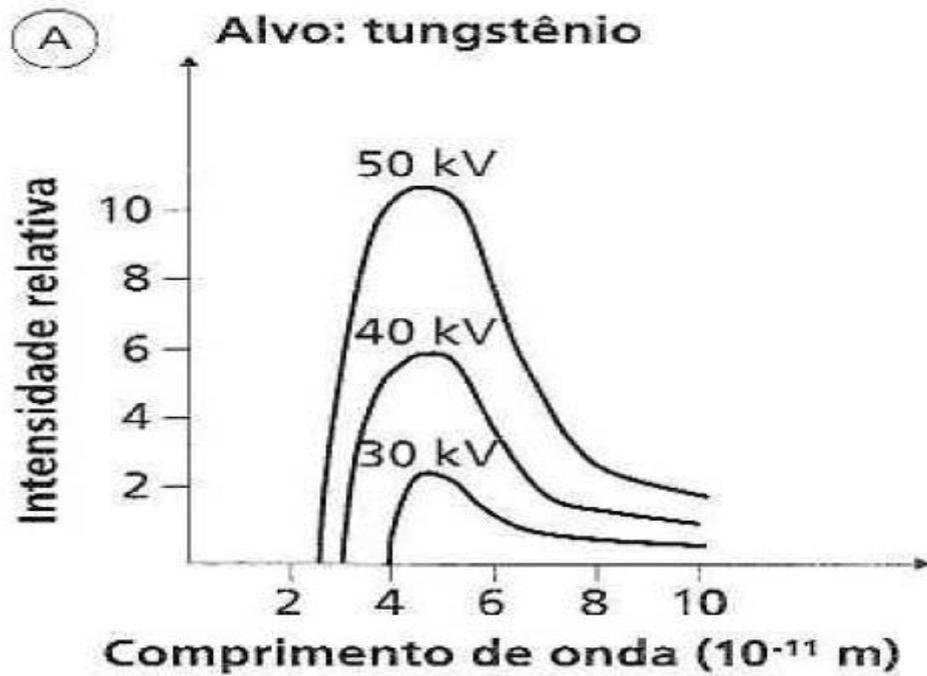
Fonte: OKUNO; YOSHIMURA, 2010.

Como os fótons de raios X saem do tubo com diversas energias, a radiação de freamento tem um espectro contínuo. A maioria das outras radiações produzidas ficam confinadas no próprio tubo (Figuras 12 e 13).

Posteriormente mostrou-se os raios X. também são ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda muito menores que o comprimento a luz visível.

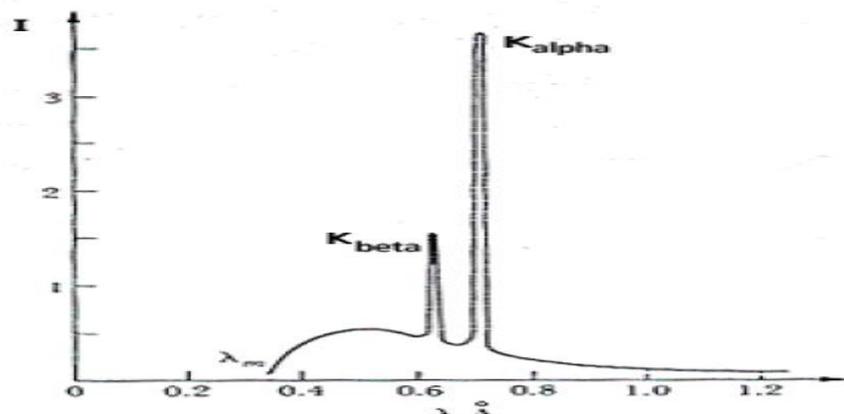
Atualmente os raios X rígidos e os raios gama se sobrepõem no espectro eletromagnético, dificultando sua diferenciação. Pode-se afirmar que os raios X são provenientes de transições atômicas e os raios gama de transições nucleares, ambas ionizantes.

Figura 12- Espectros contínuos dos raios X para três diferentes tensões



Fonte: OKUNO; YOSHIMURA, 2010.

Figura 13 - Espectro contínuo dos raios X. Os dois picos bem definidos, em torno de $0,6 \text{ \AA}$ e $0,7 \text{ \AA}$, se devem aos raios X característicos do anodo



Fonte: OKUNO; YOSHIMURA, 2010.

O espectro de raios X de freamento é contínuo e pode ter valores de zero a um valor máximo que corresponde a toda a energia cinética K dos elétrons ao atingir o alvo. A energia cinética é dada por (EISEBERG, 1999):

$$k_{\text{eltron}} = eV = E_{\text{max do foton}} = h \cdot \nu_{\text{max}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{min}}} \quad (1)$$

onde:

K = energia cinética do elétron

eV = elétron volt

E = energia máxima do fóton

h = constante de Planck

ν = frequência da radiação

c = velocidade da luz

λ = comprimento de onda da radiação

Portanto a energia da radiação é inversamente ao seu comprimento de onda e diretamente proporcional à sua frequência.

Os raios X, assim como os raios gama, são radiações ionizantes, ou, seja são capazes de liberar elétrons de um átomo fazendo com que o átomo fique carregado positivamente.

3.3 Introdução à Fluorescência de Raios X

No início do século XX, observou-se que um feixe de raios X incidindo em um gás rarefeito com baixa massa atômica atravessava este gás com o mesmo comprimento de onda. Posteriormente verificou que elementos mais pesados produziam uma radiação secundária: raios X emitidos pelo gás tinham comprimento de onda menor que a fonte primária. Mostrou que os raios X podiam ser parcialmente polarizados, demonstrando, desta forma, que também eram ondas eletromagnéticas (CBPF, 2013).

Moseley observou que a frequência da emissão dos raios X característicos é diretamente proporcional ao número atômico dos elementos presente na amostra. Esta descoberta originou a técnica de análise eletroquímica onde os elementos poderiam ser identificados através do comprimento de onda da radiação raios X emitidos pela amostra.

Se um feixe de raios X primários interagem com a matéria transferindo toda sua energia, elétrons são ejetados das camadas mais internas dos átomos. Esses elétrons partem

com uma energia cinética dada pela diferença da energia do fóton de raios X e a energia de ligação do elétron no átomo como mostram a Figura 13, 14 e 15.

Quando o elétron é ejetado deixa uma vacância na estrutura eletrônica do átomo e ocorre um rearranjo eletrônico onde um elétron das camadas mais superiores, portanto mais energéticas, ocupa a vacância. Devido a esta transição eletrônica produz-se um fóton de raios X (raios X secundários) e sua energia é igual a energia dos estados inicial e final.

A detecção dos fótons e medindo suas energias identifica o elemento, enquanto a sua intensidade permite a medida de sua concentração em uma amostra.

A relação para as energias de ligação para as camadas K e L, acima do qual é possível a produção de vacâncias é dada por (EISBERG, 1979):

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2)$$

onde:

E = energia mínima para produção de vacâncias (joules)

m = massa de repouso do elétron (quilogramas)

e = carga do elétron (coulomb)

Z = número atômico do elemento químico

b = constante de Morseeley (b=1 camada K e b = 7,4 camada L)

ε = permissividade elétrica no vácuo (coulomb.newtom.metro⁻²)

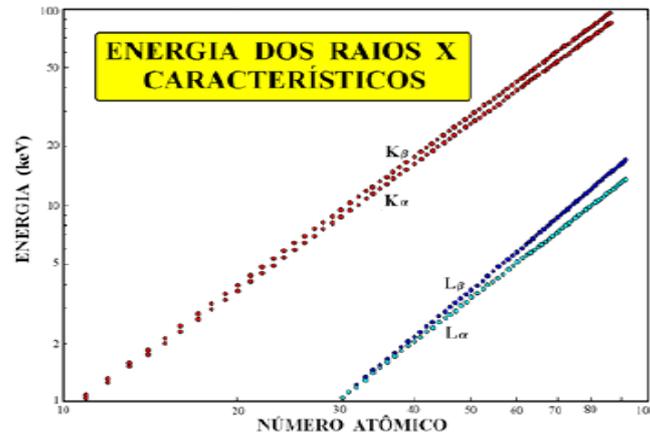
h = constante de Plank (joules.segundo)

n = número quântico principal do nível eletrônico (n=1 camada K, n=7,4 camada L)

Ou em elétron-volt (NASCIMENTO FILHO, 1999):

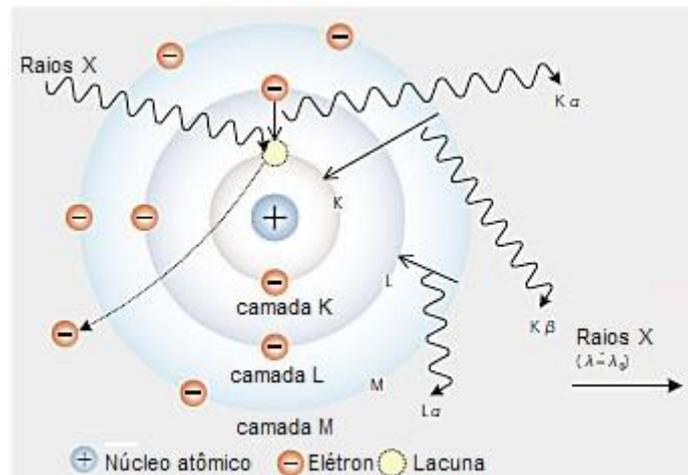
$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (3)$$

Figura 14 - Energia dos raios X característicos em função do número atômico



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.

Figura 15 - Desenho esquemático do princípio da fluorescência de raios X



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se cinco amostras, em formato circular de acordo com as dimensões do cadinho que compõe o equipamento. Quatro amostras brasileiras A, B, C e D adquiridas no comércio varejista desconsiderando o fabricante e preço, e uma italiana (ITA). Cada amostra foi subdividida em três (A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2, C3, D1, D2, D3, ITA1, ITA2 e ITA3), pois nesta análise deve-se considerar que elementos de liga se distribuem uniformemente no metal, as impurezas, não. Assim, as cinco amostras foram analisadas aleatoriamente em três pontos distintos.

O tempo aproximado para o equipamento identificar e quantificar elementos leves e elementos pesados foi de aproximadamente vinte minutos para cada amostra, considerando a rotina do equipamento.

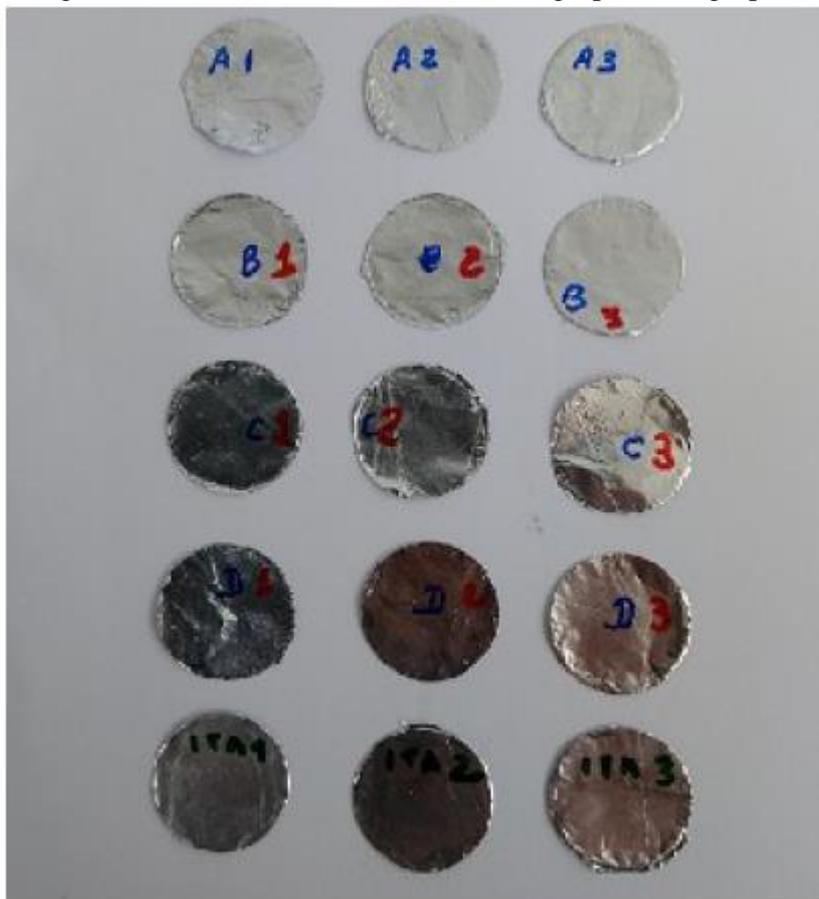
As amostras B2, B3, C2 e D3 foram analisadas, porém descartadas porque durante a preparação das amostras foi colocado um filme de policloreto de vinila (PVC) junto com a prensagem no intuito de obter pastilhas de folhas de alumínio, o que revelou ser um procedimento inadequado e sem utilidade, pois deveria ser óbvio que as amostras não se compactariam e a possibilidade de alguma impureza presente na prensa e na superfície das amostras poderiam ser facilmente removidas. Desta forma, o filme de PVC não foi de nenhuma utilidade nem a prensa. Essas conclusões foram constatadas após os resultados das análises. As outras amostras foram consideradas boas após a retirada do filme e uma limpeza na superficial nas amostras.

As concentrações dos elementos químicos das amostras descartadas estão destacadas em vermelho, e a média aritmética e os desvios-padrões foram recalculados.

4.1 Amostras utilizadas

Foram utilizadas quatro folhas de alumínio fabricadas no Brasil e adquiridas no comércio e uma folha fabricada na Itália, subdivididas em três, totalizando 15 amostras (Figura 16)

Figura 16 - Amostras utilizadas com seus grupos e subgrupos



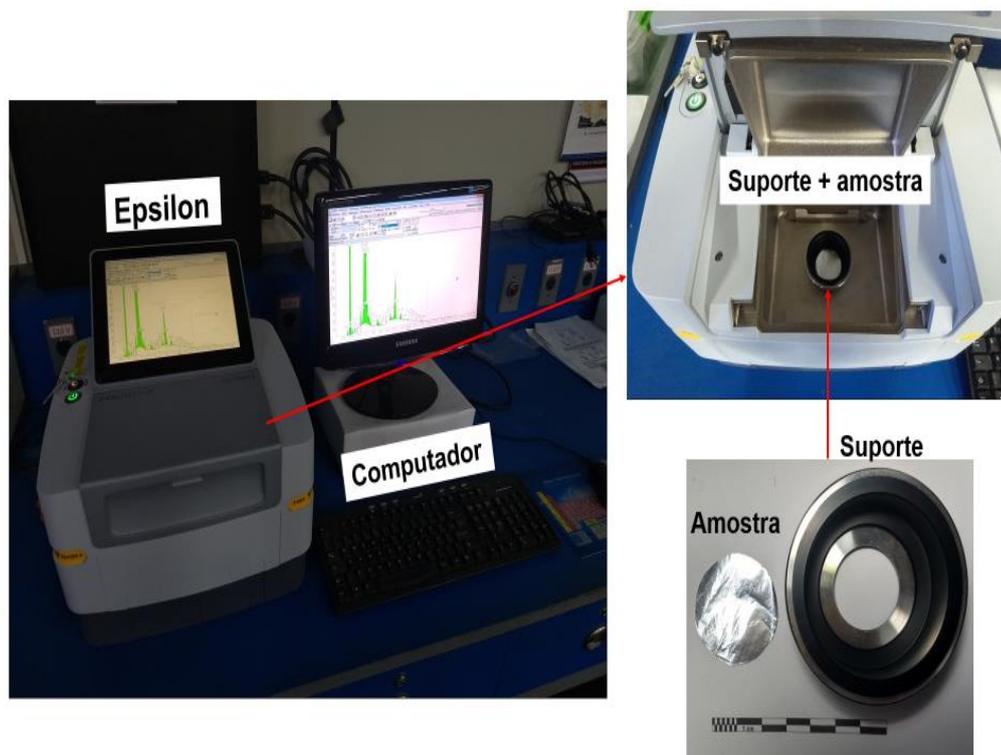
Fonte: O autor, 2019.

Para análises das amostras os parâmetros estabelecidos foram: as ligas de alumínio 8011 e estabelecidos pela ABNT (ISO), a Resolução da União Europeia de 2004 e a Resolução da Anvisa, 2017, sobre materiais metálicos em contato com alimentos (capítulo 2).

5 EQUIPAMENTO UTILIZADO

Para análise das amostras fez-se uso do espectrômetro Epsilon1 (Portable XRF), projetado e fabricado pela Marven Panalytical. É um analisador XRF com dispositivo integrado, constituído de um espectrômetro, computador e software de análise. O tubo de raios X é composto por um anodo de prata; opera com corrente de 200 μA , tensões respectivamente (Figura 17). Usa-se um filtro de alumínio para as altas energias para eliminar as baixas energias; já em energias mais altas não é preciso de filtro. Comumente o filtro é de alumínio.

Figura 17- Detalhe fotográfico do espectrômetro Epsilon 1 da Panalytical



Fonte: O autor, 2019.

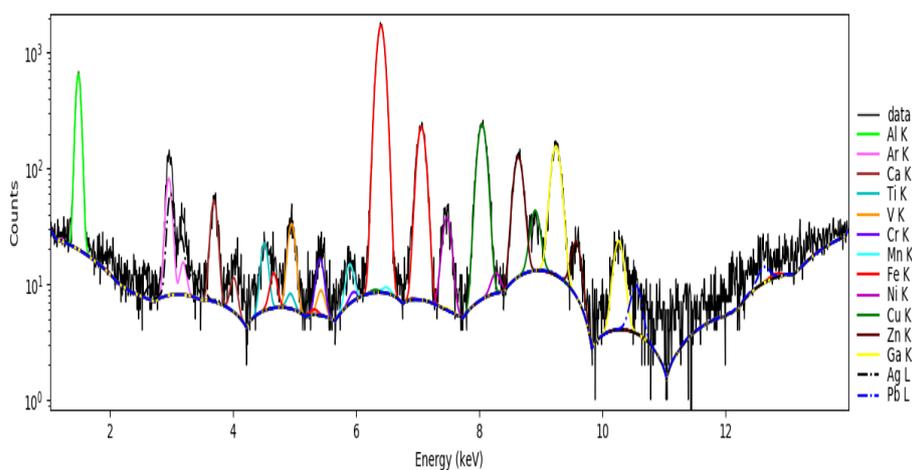
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectros de fluorescência de raios X e quantificações dos elementos químicos presentes nas amostras A1, A2, A3, B1, C1, C3, D1, D2, ITA1, ITA2 e ITA 3, respectivamente (Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, e 27) e (Tabelas 4, 5 ,6, 7 e 8). Nesta análise, os desvios-padrões não foram utilizados mesmo presentes nas tabelas.

O eixo das contagens está em escala logarítmica.

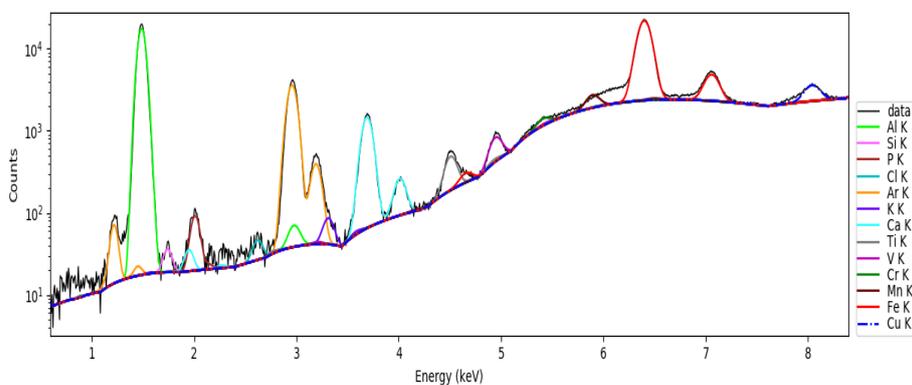
Amostra A:

Figura 18 - Espectros da amostra A. Alta energia: 1,5 a 14 keV



Fonte: O autor, 2019.

Figura 19 - Espectros da amostra A. Baixa energia: 1,5 a 8,0 keV



Fonte: O autor, 2019

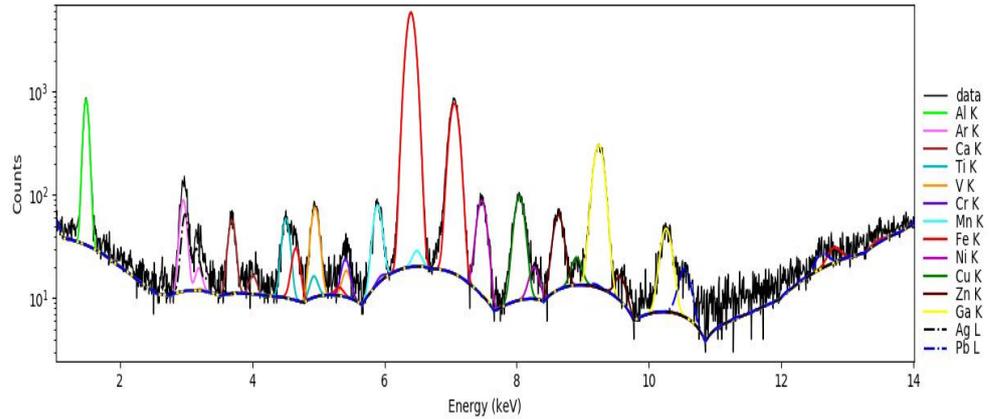
Tabela 4 - Concentrações dos elementos químicos da amostra A

ELEMENTOS	AMOSTRAS			\bar{x}	σ
	%	%	%		
	A1	A2	A3		
Mg	1,412	1,534	2,760	1,902	0,071
Al	97,009	96,727	95,680	96,472	0,699
Si	0,482	0,524	0,471	0,493	0,028
P	0,262	0,286	0,273	0,273	0,012
Cl	0,253	0,306	0,274	0,278	0,027
Ca	0,137	0,175	0,128	0,147	0,025
Ti	0,018	0,015	0,013	0,015	0,003
V	0,025	0,023	0,013	0,020	0,006
Mn	0,006	0,012	0,016	0,011	0,005
Fe	0,369	0,371	0,341	0,360	0,017
Ni	0,003	0,003	0,003	0,003	0,000
Cu	0,013	0,013	0,012	0,012	0,000
Zn	0,005	0,005	0,004	0,004	0,000
Ga	0,004	0,005	0,004	0,004	0,000

Fonte: O autor, 2019.

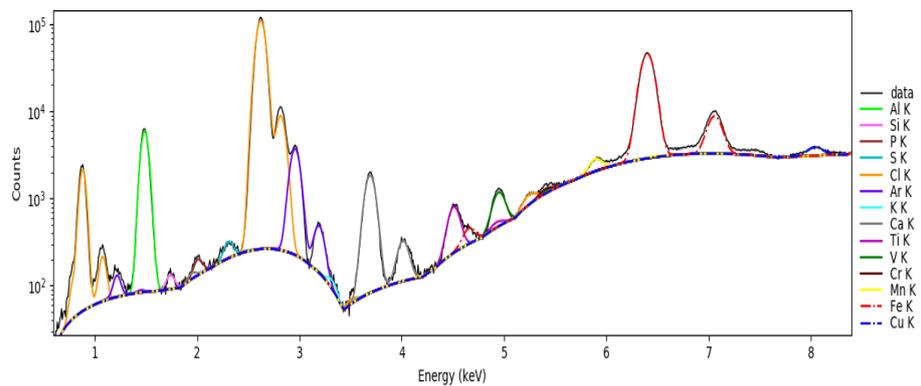
Amostra B:

Figura 20 - Espectros da amostra B: Alta energia: 1,5 a 13 keV



Fonte: O autor, 2019.

Figura 21- Espectros da amostra B. Baixa energia: 0,5 a 9 keV



Fonte: O autor, 2019.

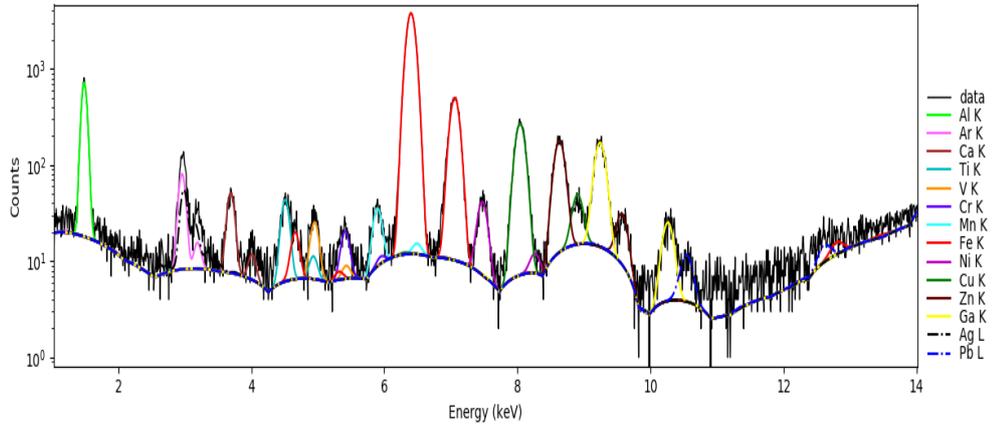
Tabela 5 - Concentração dos elementos químicos da amostra B

ELEMENTOS	AMOSTRAS			\bar{x}	σ
	%	%	%		
	B1	B2	B3		
Mg	1.679	0.261	0.000	-	-
Al	95.407	23.975	18.463	-	-
Si	1.082	0.811	0.196	-	-
P	0.284	0.136	0.133	-	-
S	0.041	0.126	0.137	-	-
Cl	0.196	72.007	79.043	-	-
Ca	0.133	0.803	0.320	-	-
Ti	0.039	0.056	0.047	-	-
V	0.035	0.064	0.042	-	-
Cr	0.015	0.007	0.009	-	-
Mn	0.025	0.044	0.033	-	-
Fe	1.039	1.590	1.533	-	-
Ni	0.007	0.023	0.011	-	-
Cu	0.005	0.046	0.008	-	-
Zn	0.002	0.038	0.011	-	-
Ga	0.009	0.014	0.014	-	-
Pb	0.000	0.001	0.001	-	-

Fonte: O autor, 2019.

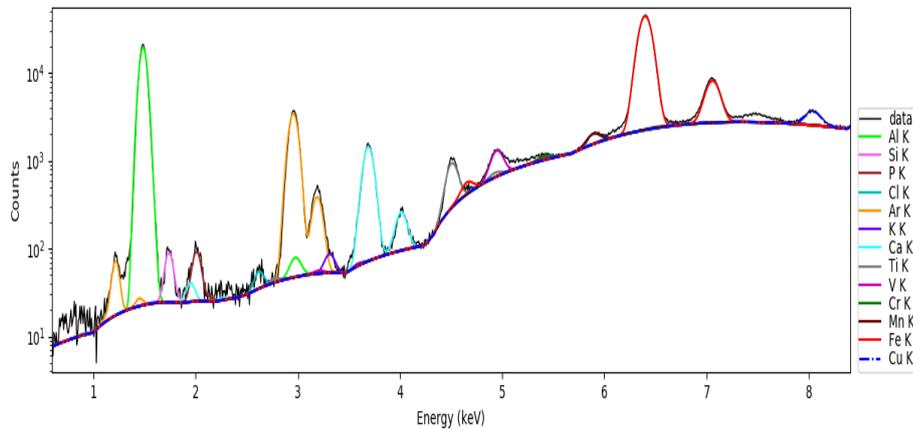
Amostra C

Figura 22 - Espectros da amostra C: Alta energia: 1,5 a 14 keV



Fonte: O autor, 2019.

Figura 23 - Espectros da amostra C: Baixa energia: 1,0 a 8,0 keV



Fonte: O autor, 2019.

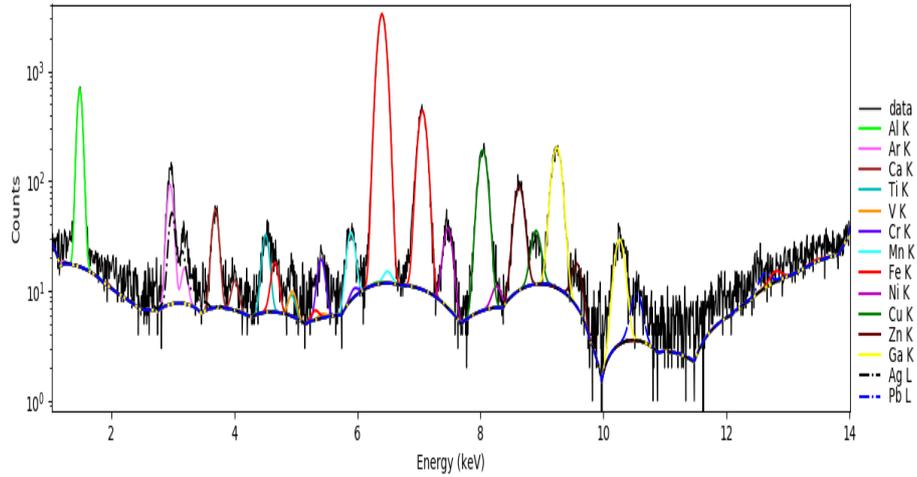
Tabela 6 - Concentrações dos elementos químicos da amostra C

ELEMENTOS	AMOSTRAS			\bar{x}	σ
	%	%	%		
	C1	C2	C3		
Mg	3,207	0,000	1,486	2,346	1,217
Al	94,048	18,676	96,103	95,075	1,453
Si	0,883	0,173	0,917	0,900	0,024
P	0,249	0,127	0,268	0,258	0,013
S	0,044	0,136	0,048	0,046	0,003
Cl	0,198	78,887	0,243	0,220	0,032
Ca	0,117	0,271	0,122	0,119	0,003
Ti	0,033	0,043	0,029	0,031	0,003
V	0,012	0,015	0,024	0,018	0,008
Cr	0,000	0,012	0,004	0,004	0,000
Mn	0,047	0,026	0,010	0,028	0,019
Fe	1,091	1,541	0,719	0,905	0,263
Ni	0,007	0,009	0,003	0,005	0,003
Cu	0,033	0,042	0,014	0,023	0,013
Zn	0,017	0,025	0,006	0,015	0,007
Ga	0,013	0,016	0,005	0,009	0,005
Pb	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000

Fonte: O autor, 2019.

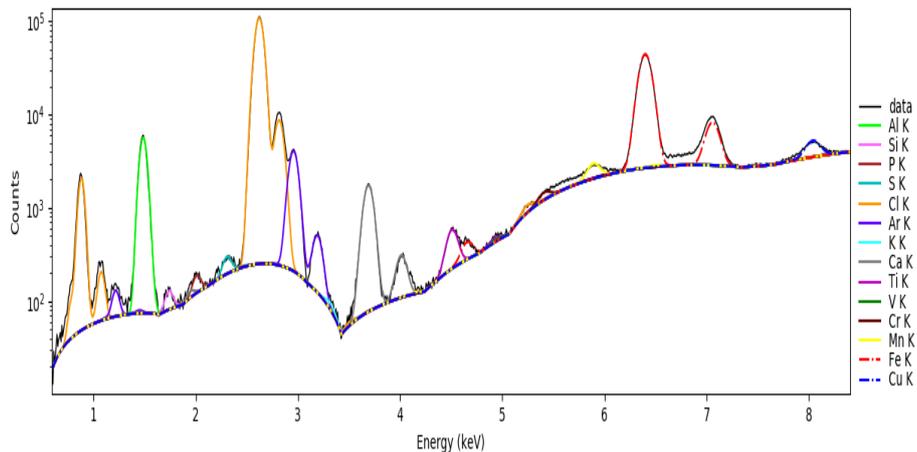
Amostra D

Figura 24 - Espectros da amostra D. Alta energia: 1,0 a 14 keV



Fonte: O autor, 2019.

Figura 25 - Espectros das amostras D. Baixa energia: 1,0 a 8,5 keV



Fonte: O autor, 2019.

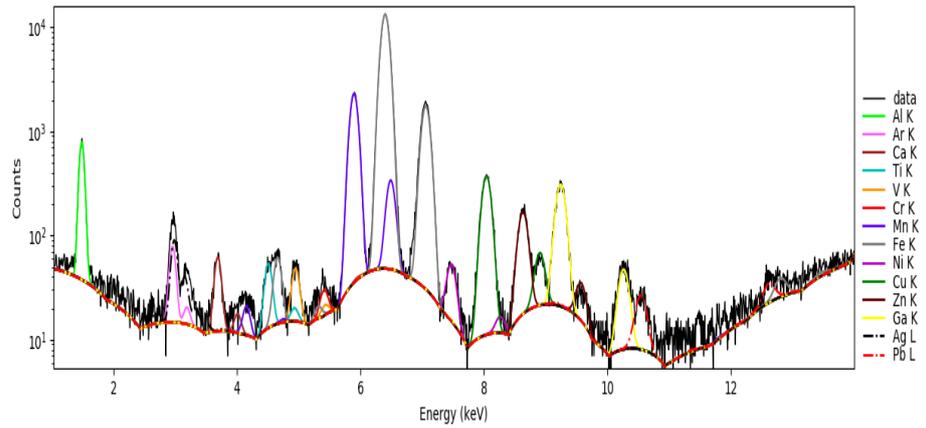
Tabela 7- Concentrações dos elementos químicos da amostra D

ELEMENTOS	AMOSTRAS			\bar{x}	σ
	%	%	%		
	D1	D2	D3		
Mg	4,017	1,693	0,404	2,855	1,643
Al	93,746	96,073	19,412	94,909	1,645
Si	0,913	0,936	0,187	0,924	0,016
P	0,252	0,263	0,140	0,257	0,007
S	0,050	0,046	0,131	0,048	0,003
Cl	0,255	0,154	77,720	0,204	0,071
Ca	0,177	0,122	0,305	0,149	0,039
V	0,003	0,001	0,000	0,002	0,001
Cr	0,002	0,002	0,021	0,002	0,000
Mn	0,050	0,025	0,046	0,037	0,018
Fe	0,577	0,641	1,513	0,609	0,045
Ni	0,003	0,003	0,010	0,000	0,000
Cu	0,009	0,010	0,037	0,009	0,000
Zn	0,003	0,003	0,019	0,003	0,000
Ga	0,005	0,005	0,023	0,005	0,000
Ti	0,000	0,022	0,030	0,022	0,000

Fonte: O autor, 2019.

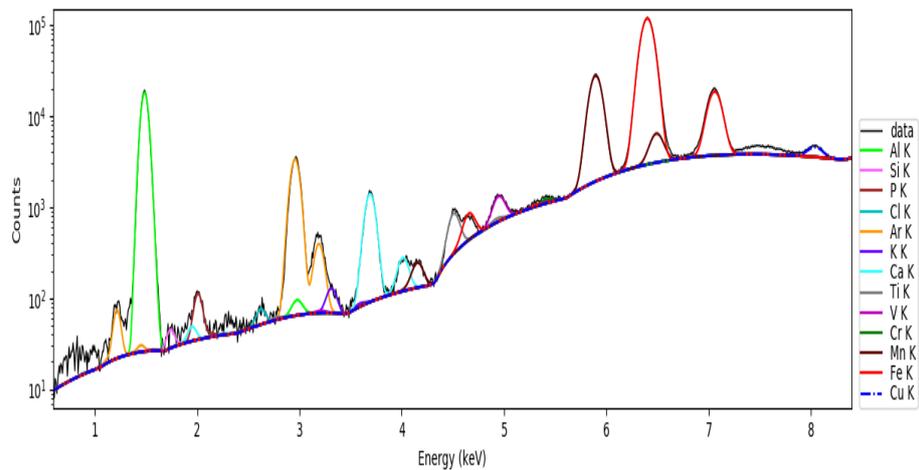
Amostra ITA

Figura 26 - Espectros de energia da amostra ITA. Alta energia: 1,0 a 14 keV



Fonte: O autor, 2019.

Figura 27- Espectros da amostra ITA. Baixa energia: 1,0 a 8,0 keV



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 8 - Concentrações dos elementos químicos da amostra ITA

ELEMENTOS	AMOSTRAS			\bar{x}	σ
	%	%	%		
	ITA 1	ITA 2	ITA 3		
Mg	1,763	1,472	1,426	1,554	0,183
Al	94,109	94,734	94,650	99,498	0,339
Si	0,443	0,446	0,460	0,450	0,009
P	0,276	0,256	0,270	0,268	0,010
Cl	0,187	0,248	0,267	0,234	0,042
Ca	0,138	0,121	0,123	0,127	0,009
Ti	0,028	0,024	0,026	0,026	0,002
V	0,015	0,029	0,024	0,023	0,007
Cr	0,004	0,003	0,004	0,003	0,000
Mn	0,596	0,532	0,551	0,560	0,033
Fe	2,381	2,096	2,159	2,212	0,149
Ni	0,005	0,004	0,004	0,005	0,000
Cu	0,029	0,019	0,020	0,023	0,005
Zn	0,009	0,006	0,006	0,007	0,002
Ga	0,015	0,009	0,009	0,011	0,003
Pb	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000

Fonte: O autor, 2019.

.....

A espessura, massa, área e densidade das amostras A, B, C D e ITA, estão inseridas na Figura 9.

Tabela 9 - Características das amostras A, B, C, D e ITA

Amostra	Espessura (mm)	Massa (g)	Área (mm ²)	Densidade (g/cm ³)
A	0,01	0,013	490,6	2,97
B	0,01	0,012	437,2	2,74
C	0,014	0,015	437,2	2,45
D	0,012	0,014	437,2	2,64
ITA	0,025	0,023	437,2	2,81

Fonte: O autor, 2020.

O limite individual máximo de impurezas para a liga 8011 é 0,05%

Amostra A ultrapassou 15,4 vezes o teor de fósforo, 15,0 vezes o teor de cloro e 7,8 vezes o teor de cálcio. Vanádio, gálio e níquel estavam no limite tolerável de impurezas para a liga 8011, em valores absolutos.

Amostra B ultrapassou 2,9 vezes o teor de cloro, 7,3 vezes o teor de cálcio. Enxofre, níquel e gálio estavam no limite tolerável de impurezas para a liga 8011, em valores absolutos.

Amostra C ultrapassou 4,2 vezes o teor de fósforo, 1,4 vezes o teor de cálcio. enxofre, vanádio, níquel, gálio e chumbo no limite individual tolerável de impurezas para liga 8011, em valores absolutos.

Amostra D ultrapassou 4,1 vezes o limite de fósforo, 1,4 o limite de cálcio. Enxofre, vanádio, níquel e gálio estavam dentro do limite individual de impurezas para liga 8011, em valores absolutos.

Amostra ITA ultrapassou 11,4 vezes o limite de fósforo, 0,23 o limite de cálcio. Vanádio, níquel, gálio e chumbo estavam no limite individual de impurezas para a liga 8011, em termos absolutos.

Todas as amostras estavam em conformidade com as especificações da Anvisa RDC N°20/2017, porém foi o esperado, pois este comunicado refere-se a todos os metais sem distinção.

Referente a norma da Comunidade Europeia (CE/N°1935/2004), Tabela 3, as amostras também estavam dentro dos limites estabelecidos exceto a amostra produzida na Itália excedeu o limite de ferro (Tabela 10). Essa norma estabelece o limite máximo de elementos de liga e impurezas no alumínio que estão em contato com alimentos como utensílios de cozinha e mesa, bem como equipamentos de processamento de alimentos e não cita especificamente as folhas de alumínio para uso doméstico.

Como o ferro é um dos elementos de liga, pode-se afirmar um defeito de liga na produzida na Itália como mostra a Figura 10.

Tabela 10 - Excesso de ferro na amostra produzida na Itália de acordo a norma europeia

ELEMENTO	AMOSTRAS		
	ITA1	ITA2	ITA3
	%	%	%
Fe	19.5	4.8	7.95

Fonte: O autor, 2020.

A densidade nominal do alumínio é 2,70 g/cm³ e a densidade da liga de alumínio 8011 é 2,71 g/cm³ (ABAL, 2017 e THE ALUMINUM ASSOCIATION, 2019).

A densidade da amostra A um acréscimo de 9,6%; amostra B acréscimo de 1,1%; amostra C decréscimo de 1,9%; amostra D decréscimo de 1,5%; amostra ITA decréscimo de 3,7%.

Os dados da densidade das amostras podem indicar um aumento de impurezas nas folhas e/ou um defeito da liga.

CONCLUSÃO

As folhas de alumínio de uso doméstico merecem certos cuidados Usadas em excesso e indiscriminadamente ou por falta de esclarecimento e/ou pelos apelos das associações de alumínio para o uso das folhas de alumínio para cozimento e acondicionamento de alimentos, hábitos que podem ser prejudicial porque a contaminação do alumínio através da lixiviação do metal é controverso. Apesar de o organismo humano e de outros seres vivos não precisar deste metal em sua dieta, diferentemente de outros metais como o lítio e magnésio e da Organização Mundial de Saúde estabelecer quantidades máximas semanais do metal alumínio na dieta alimentar, pois a ingestão do alumínio, que está sempre presente na natureza, ocorre de forma natural e assim não seria preciso uma ingestão extra do metal.

Concentrações de impurezas, verificadas neste trabalho, podem como ter como causa, aos infinitos ciclos de reciclagem do alumínio e com isso o acúmulo de impurezas a cada ciclo. Fábricas com pátio sujos para as sucatas, sucatas não classificadas, deficiência na separação dos elementos de liga dessas sucatas, resultando em má qualidade da liga do alumínio reciclado destinado à produção das folhas de alumínio de uso doméstico.

Uma fiscalização com maior periodicidade da ANVISA é proposta; informações se as fábricas recebem as sucatas ou apenas o lingote para a laminação e como rastreá-lo (a rastreabilidade tanto da sucata quanto do lingote é importante). Exigência do certificado da ANVISA, assim como do INMETRO e da ABNT, obviamente com todas as exigências que os mesmos impõem.

O objetivo deste trabalho foi investigar através da técnica de XRF, impurezas nas folhas de alumínio de uso doméstico. Nas cinco amostras foram encontradas concentrações de elementos estranhos à liga. Os resultados demonstram que a metodologia de análise por XRF pode ser aplicada na caracterização das folhas de alumínio de uso doméstico.

TRABALHOS FUTUROS

Duas propostas de trabalho seria a caracterização das folhas de alumínio a partir de duas normas, (nas quais o autor não obteve acesso), do Parlamento Europeu que são mais específicas às folhas de alumínio. São estas: EM: 601:2004 – Aluminum and aluminum alloys – casting – chemical composition of casting for use in contact with foodstuff Alumínio e ligas de alumínio – fundição – composição química da fundição para uso em contato com alimentos), e a norma EN:602:2004 – Aluminum and aluminum alloys – wrought products – chemical composition of semi-finished products used for the fabrication of article for use in contact whit foodstuff (Alumínio e ligas de Alumínio – produtos forjados – composição química de produtos semiacabados utilizados na fabricação de artigos para uso em contato com alimentos).

A segunda, proposta seria caracterizar a liga 8011 destinada a produção de folhas de alumínio de uso doméstico com a liga certificada 8011 (Tabela2). Em outras palavras, caracterizar as folhas de alumínio por análise XRF apenas os elementos de liga, suas possíveis deficiências e excessos, destinadas à fabricação das folhas de alumínio de uso doméstico. Supõem-se variantes na fabricação de uma mesma liga para diferentes usos.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) – ABNT NBR 14761;2017. Folhas de Alumínio e Suas Ligas Para Uso Doméstico e Institucional, Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) – ABNT NBR 16598:2017 – Alumínio e Suas Ligas – Definições e Métodos de Cálculo Para Determinação do Conteúdo Reciclado em Produtos Extrudados, laminados e Fundidos, Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT): ISO: Alumínio e suas ligas – classificação da composição química. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT): ABNT NBR 8310 Alumínio e suas ligas – Folhas – Requisitos. Rio de Janeiro,2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL) – Alumínio e saúde, informações científicas e serviço de esclarecimento (www.abal.org). São Paulo, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL) – História do Alumínio – (www.abal.org.br/aluminio/historia-do-aluminio), 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL) – Guia Técnico do Alumínio (Laminação), São Paulo, 2004.
- ASSOCIAÇÃO org/en/cuisine/bbq, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA) – RDC nº 285/2019. Brasília – DF, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA) – RDC nº 20/2017, subseção 3.1.11 e 3.1.12 –Regulamento Técnico Sobre Disposições de Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em Contato com Alimentos, EUROPEIA DE FOLHAS DE ALUMÍNIO (www.alufoil.org)
- ALVARES, F. J; PASQUECICH D. M; A. E. Comparative analysis of the chlorination of mixtures iron-aluminum an the binary alloy FeAl₃. **Journal of Alloys and Compounds**. v 424, p 78-87, 2006.
- BASSIONI, G.; MOHAMMED, F.S, ZUCAIDY E. A, KOBRISKI, I. Risk assessment of using aluminum foil in food preparation. **International Journal of Electrochemical Science**, v 7, p 4498-4509. 2012
- BERN, A. Sadwich painel – an overview. *Advanced in Structural Adhesive Bondin*, 2010.
- BIROL, Y. Formation of pinch mark on pach rolled aluminuim foil. **Engineering failure & analysis** 2,v 28, p 82-89, 2013.

BELYAEV, S. V; GRACHEV, A. N; KOROVIN, V. A. Use of removal upon remelting aluminum scrap an waste. **Litejnoe proizvodstvo**. N 11, p 9-10, 2003.

BOUAZIZ, O; MASSE, S, ORÉGAS, I; LATTI, P. Compression of cruped aluminum thin foil and comparasion with other cellular material. **Materials Science and Engineering: A**, v 570, p 1-7, 2013.

CAPUZZI, S; TIMELLI, G. Preparation and melting of scap in aluminum recycling: a review. **Metals**. V8, Ed 4, N UNSP 249, 2018.

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF, 2013). Disponível em: [www.mesonpi. cat.cbpf.br](http://www.mesonpi.cat.cbpf.br). Acesso em: 12 dez. 2019.

CHOLLER-BRUM. Factors Influencing the distribution of impuritues in the metal of Hall-Haroult pots and their impact on current and efficiency. **The Minerals, Metals and Materials Science**. 71, ed 3, p 1169-1174, 2019.

CESAREO R. **Dos Raios X à Bomba Atômica** (1895-1945), Embrapa Informação Tecnológica. Brasília – DF, 2010.

COTTRINO, S.; VIVÈS, P; FABRÈGUE, D; MAIRE, E. Mechanical properties of cuplemed aluminum foils. **Acta Materialia**, v 81, p 98-100, 2014.

CHEN, Z; QING, D; WANG, D. H; Microstructure and growth process of Al₂O₃ film on pure alumina by micro arc oxidation. **Surface Review ans Letters**. V 12, p 781-784, 2005.

DAI, Q. W; ZHANG, D. F.; CHEN, X.; DONGJ.R; PAN F.S. Research on pinholes in aluminim foil. **Advances Materials Research**, v 884-885, 0 308311, 2014

DAVID, N; BRIAN, P. Chlorination technology in aluminum recycling. **Lights Metals: Processing of session TMS Annual Meeting**. P 1053-1060, 1993.

DAVIS, B, R; JAVALD, A; ESSADLQL, E. Final report in effect of impurities in aluminum. **Technical Report**, 2006.

DE MORAES; LOPES, H. Removal of iron from moltem recycled aluminum through intermediate phase filtration. **Materials Transactions**, v 7, n7, p1731-1736, 2006.

DORICO. E.. **Moldes de Alumina para Síntese de Nanofios Eletrodepositados** (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

EFSA, European Food Safety Authority. **The EFSA Journal**, v 754, p 1-34, 2008.

EUR-LEX. Site oficial do direito e outros documentos públicos da União Europeia. Disponível em: www.eur-lex.europa.eu. Acesso em: 4 out. 2019.

EOGLU, I. E. GULIEC A. AYLIN, A. Determination of aluminium leaching into various baked metals with different types of foil. **Journal of Food Processing and Preservation**, v 14, n12, 2018.

EISBERG, R. M. **Fundamentos da Física Moderna**. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, Brasil, 1979.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Núcleos e Partículas**. Ed. Campus. Rio de Janeiro, 1979.

Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys, v 1. *Edited by* George E. Totten, Murat Tirya Kioglu *and* Olaf Kesser, 2019.

FATIMAH, F; YANG, H. W, KAMIL, M, P; KO, Y. G. Control of surface plasma discharge considering the crystalline size of Al substrate. **Applied Surface Science**, v 177, p 60-70, 2019.

FORD, H. **Advanced Mechanics of materials**, New York, 1962.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Programa Sobre Análise em Embalagens Descartáveis de Alumínio. Rio de Janeiro, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA E TECNOLOGIA (INMETRO). Vocabulário internacional de termos técnicos de termos fundamentais e gerais de metrologia. Portaria 029, 1995 3ªed. Rio de Janeiro, 2003.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia. Portaria 029 de 1995 3ªed. Rio de Janeiro, 2003.

GAUSTAD, G; OLIVETTI, E; RANDOLPH, K. Improving aluminum recycling: a survey of sorting and impurity removal technologies. **Resources Conservation and Recycling**. V 58, p 79-97, 2012.

GAPONTSEA, L. M; PULLYGIV, V. P; DEGTYAREV, M. V, VORONOVA, L. M; CHASHCHU KHINA, T. I; PATSELOV, A. M. Structural changes and properties of molybdenum upon cold and cryogenic deformation under pressure. **Russian Metallurgy (Metals)**, 2014.

JAVANOVIC, M. T; ILIC, N; CVIJOVIC-ALEJIC, I; MAKSIMOVIC, V. ZEC, S. Multilayer aluminum composites prepared by rolling of pure and anodized aluminum foils. **Transactions of Nonferrous Metal Society of China**, v 27, p 1907-1919, 2017.

LEITE LOPES, J; **Introdução à Teoria Atômica da Matéria**. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Faculdade Nacional de Filosofia, 1953.

LEITE LOPES, J. **A Estrutura Quântica da Matéria: Do Átomo Pré-Socrático às Partículas Elementares**. Editora UFRJ, 1992.

LI, C.Y; TVAN, W.H. Direct bonding os aluminum to alumina for thermal dissipation purposes. *International Fournal Applied Ceram. **Technology***, v 13, p 170-176, 2016.

MONIRI, S; BALE, H; VOLKENANDT, T; KELLY, S. Formation of facetes spirals during directional eutetic solidification. ***Microscopy Society of America***. V25, p 378-379, 2019.

MAEDA, M. Y; QUINTERO, J.J.H, IZUMI, M.T, HUPALO, M. F, CINTHO, O. M. Study of cryogenic rolyng of FCC metals with different stacking fault energies. ***Materials Research***, v 20 (suppl 2), p 716-721, 2017.

MALVERNANALYTICAL; Sobre o Epsilon 1. Disponível em: www.marvernpanalytical/epsilon1. Acesso em: 14 out. 2019.

NASCIMENTO FILHO, V. **Técnicas Analíticas de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. Laboratório de Instrumentação Nuclear da CENA. Material Didático, 1999.

NAKAJIMA, K; OSAMU, T; TAKAHIRO, M; KASUYO, M; SHINICHIRO, N; TESUYA, N. T Thermodynamics analises of contamination by alloying elements in aluminum recycling. ***Enviromental Science and Thecnology***. v 44, n 14, p 5554 -5600, 2010.

OLIVEIRA, L. C. M. **Técnicas de Análise de Materiais** (Tese de Doutorado). Unicamp, 2000.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). Aluminum, 2007.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). Food Safety.2019. Disponível em: www.who.int/detail/food-safety. Acesso em: 02 dez. 2019.

OKUNO, E., YOSHIMURA, E. **Física das Radiações**. Editora Oficina de Textos. São Paulo, 2010.

PAREKH, N; NIEUWENHUIZEN, C; BORSTROK, J; ELGERSMA, O. Analysis of thin films in silicon integrated circuit by x-ray fluorescence spectrometry. ***Journal of The Electrochemical Society***, v 138, issue 5, p 1460-1465, 1991.

REDWOOD, P. S.; LEAD, J, R; HARRISON, R.M; IAN, P; STOLL, S. Characterization of humic by environmental scanning electron microscopy. ***Environmental Science and thecnology***, v 39, p 1962-1966, 2005.

ROCHA, S. H. **Análise Comparativa dos valores de ações de empresas com ou sem responsabilidade social configurada** (Dissertação de Mestrado). Repositório Institucional da Universidade Tecnológica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (RIUT), 2014.

SAITO, Y; UTSONOMIA, H; TSUJ, N; SAKAI, T. Novel ultra-high straining process for bulck materials – development of the roll-bolding (ARB) process. ***Acta Materialia***, v. 47, p579-583, 1999.

SCHÖGL, C. M; ANTVEKOWITSCH, H. Anodizing of recycling aluminium. World of Metallurgy – **EREMETALL**. V 68, n5, p 229-306, 2014.

SCHÖGL, C, M. Influence of impurities in secondary aluminium on their European anodizing behavior. **7th European Metallurgical Conference**, p 1306-1307, 2013.

SUNGREN, J. E. Structure of properties of TIN coatings. **Thin Solid Film**, v 128, p 21-44, 1985.

SEPSENWOL, S. Revealing the internal structure of cell in three dimensions with scanning electron microscopy. **Scanning Electron Microscopy for Life Sciences**, v 9780521195997, p 33-49, 2010.

SHUKLA, S; BAJPAI, V. Cryogenic Machining. **Innovation in Manufacturing for Sustainability**. p 29-52, 2018.

STAHL T; FALK, S; ROHRBECK, A; GOERGII, S; HERZOG, C; WIEGAND, A; HOTZ, S; BOSCHEK, B; ZORN, H; BRUN, H. Migration of aluminum from food contact material food – a health risk for consumers? Part I of II: exposure to aluminum, release of aluminum, tolerable weekly intake (TWI), toxicological effects of aluminum, study design and methods. **Environment Sciences Europe**, 29 article number 19, 2017.

STEVENS, J. L; SHAFFER J. S; VANDENHAM, J. T. The service life of large aluminum electrolytic capacitors: effects of construction and application. **IEEE Transactions on Industry Applications**, 38, 2002.

SEMEGHINI, p. L. J. **Redução da rejeição de produtos com problemas de qualidade em uma fábrica de folhas de alumínio**. Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura. (Monografia). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brazil, 2016.

STEPNIOWSK, S. A comparative study of electrochemical barrier layer thinning for anodic aluminum oxide grown on technical purity aluminum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 741, p 80-86, 2015.

SWAMY, A.K.N; SHAFIROVICH, E. Conversion of aluminum foil powders react and burn with water. **Combustion and Flame**, v 161, p 322-331, 2014.

TABEAUX, A; PETERSON, R. D. Aluminum production. **Treatise on Process Metallurgy**. V 13, p 839-917, 2014.

THE ALUMINUM ASSOCIATION – Foil and Packaging, 2019.

TONG, Y; ZHOU, Z; CAI, H, WANG, X; WANG, Y. Preparation and properties of a flexible Al₂O₃/Al/Al₂O₃ composite. **Advances in Material Science and Engineering**. Article ID 4739267, 2018.

THOKAZU, H; HIDEKAZU, S. Effect of additional methods using Shirasu on removal of magnesium from molten aluminum scrap. **Journal of Japan Institute of Light Metals**. V, 59, n 11, p 632-636, 2009.

TREVERTON, J. A; THOMAS, M. P. Surface contaminants on annealed aluminium foil and their effects on adhesion. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 9, p 211-218, 1989.

TDK Aluminum Electrolytic Capacitors (tdk-electronics.tdk.com), 2016.

WEIGHTMAN, P. X-ray excited Auger and photon electron spectroscopy (review article) **Report on Progress in Physics**, v 5, n 7, 1982.

WIBIG, T; WOLFENDALE, A. W. Cosmic ray and cosmology. 29th International Cosmic Ray Conference, ICRC, v 10, p 63-72, 2005.

WONG, C. Caraterization of eletronic materials using fundamental parameter micro X ray fluorescence. **36th International Electronic Manufacturing Technology Conference**, p 67-71, 2004.

VELASCO, E; NINO, J. Recycling of aluminium scap for secondary Al-Si alloys. **Waste Management & Research**. V 29, p 686-693, 2010.

YOU, F, WANG, L; LUI, C; TIEU, A. M; LI, H; AJIT, G, LIU, X. Microsestructure evolution of accumulative roll bonding process pure aluminum during cryorolling. **Journal of Materials Research**, v 31, p 797-805, 2016.

ZAZI, N; CHOPART, J-P; BILIEK, A. Corrosion behavior and the weak-magnetic field effect of aluminum packaging paper. **Materiali in Tehnologie**, v50, Ed. 2, p165-173, 2016.

ZHANG, I., XUEWEI; L.V; TORGERSON A. T; LONG, M. Removal of impurity elements from moltem aluminum: a review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v 32, Issue 3, 2011.

ZHANG, Y; FAN, Y, W. Electrolytic oxidation coating for aluminum alloys. **Materials Performance**, v.56, n.9, p 38-41, 2017.

ZHANG, F; ZHAO, P; NIU, M; MADDY, J. The survey of key technologies in hidrogen storage. **Journal of Hidrogen Energy**, v.41, 2016.