



Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais

ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO
ALUMÍNIO COMO MATÉRIA-PRIMA CERÂMICA

Gilberto Rocha Santiago Júnior

Orientador: Prof. Dr. Ricardo E. F. Q. Nogueira

Co-orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA - CE



Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais

ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO ALUMÍNIO COMO MATÉRIA-PRIMA CERÂMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Gilberto Rocha Santiago Júnior

Orientador: Prof. Dr. Ricardo E. F. Q. Nogueira

Co-orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA - CE

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, aos meus pais Maria Joelina e Gilberto Rocha, aos meus irmãos Islane, Wagner e Lucivânia e a minha noiva Egysdra.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo que Ele tem feito em minha vida;

Aos meus pais, meus irmãos e minha noiva que tem sido os meus pilares nesta empreitada;

Aos Professores Ricardo Emílio e Marcos Sasaki que acreditaram no meu potencial, transmitindo-me um pouco dos seus conhecimentos;

Aos técnicos Flavinho e Yarlei do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM);

Aos técnicos do Laboratório de Raios – X, Eulivânia, Erandir e Daniel, pela ajuda na caracterização das amostras;

Aos amigos e alunos do Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais;

A todos que fazem parte da Coordenação do Programa;

A FUNCAP pela bolsa concedida;

Enfim, a todos que de forma direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

	pág.
FIGURA 1: Porcentagem dos elementos mais abundantes	13
FIGURA 2: Etapas da produção de alumínio	14
FIGURA 3: Transformações dos diversos tipos de alumina com a temperatura	15
FIGURA 4: Etapas da produção terciária do alumínio	24
FIGURA 5: Descarte da borra em locais inadequados	27
FIGURA 6: Figura ilustrativa da aplicação de tijolos refratários em fornos	31
FIGURA 7: Difratoograma de raios X para a borra de alumínio não lavada	40
FIGURA 8: Difratoograma de raios X para borra após lavagem	41
FIGURA 9: Difração de raios X para borra 1 sinterizada 1500 °C	42
FIGURA 10: Difração de raios X para a borra 2 sinterizada a 1200 °C	43
FIGURA 11: Difração de raios X para a borra 2 sinterizada a 1500 °C	44
FIGURA 12: Fotografia da amostra borra 1 sinterizada 1500°C	46
FIGURA 13: Micrografias da borra 2 sinterizadas a 1200°C e 1500°C	47
FIGURA 14: Análise Termogravimétrica da borra 2	49
FIGURA 15: Resistência à flexão	50
FIGURA 16: Teste de microdurezas	51
FIGURA 17: Absorção de água	52
FIGURA 18: Retração linear	53
FIGURA 19: MEV do pó da borra 2	55
FIGURA 20: Barra de material refratário sinterizada à 1500°C	55
FIGURA 21: Tijolo refratário (dimensões: 229x114x76 mm)	56

LISTA DE TABELAS

		pág.
TABELA 1	Propriedades típicas da α -Al ₂ O ₃	16
TABELA 2	Análise de Fluorescência das Borrás 1 e 2	38
TABELA 3	Principais fases presentes nas borras 1 e 2 após sinterização	44
TABELA 4	Análise de fluorescência após sinterização	45
TABELA 5	Área superficial para a borra 1 e 2	46
TABELA 6	Comparativo entre as propriedades e as fases dos tijolos	54

SUMÁRIO

	pág.
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
CAPÍTULO I	
1 INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO II	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Produção do alumínio	14
2.2 Resíduos	16
2.3 Recuperação do alumínio	22
2.4 Meio Ambiente	25
2.5 Aplicações	28
2.6 Refratários	28
CAPÍTULO III	
3 OBJETIVOS	32
CAPÍTULO IV	
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Matéria-Prima	33
4.2 Obtenção dos corpos de prova	33
4.2.1 Mistura ao ligante	33
4.2.2 Compactação dos corpos de prova	34
4.3 Sinterização dos corpos de prova	34
4.4 Caracterização do material	34
4.4.1 Difração de Raios-X	34
4.4.2 Fluorescência de Raios-X	35
4.5 BET	35
4.6 Análise Termogravimétrica (TG)	35

4.7	Determinação das propriedades físicas	35
4.7.1	Resistência à flexão	35
4.7.2	Dureza	36
4.7.3	Retração Linear	36
4.7.4	Absorção de água	37
CAPÍTULO V		
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
CAPÍTULO VI		
6	CONCLUSÕES	57
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		59

RESUMO

Os resíduos da produção de alumínio a partir da bauxita, chamados de borra, contêm uma quantidade razoável daquele metal, justificando seu reaproveitamento. Após a retirada do alumínio em fornos rotatórios com sal fundido, resta uma “borra preta”, rica em sais solúveis (50 a 70%), e contendo uma boa quantidade de alumínio (cerca de 5%). Esse material é danoso ao ambiente, exigindo tratamentos e aterros específicos. É possível utilizá-lo como matéria-prima para as indústrias de cimento e de refratários, devido, principalmente, à elevada quantidade de alumina presente. Este trabalho apresenta resultados preliminares para a utilização da borra preta, após retirada do sal por lavagem, como matéria-prima cerâmica. Foram prensadas amostras (26 MPa) e sinterizadas a 1000, 1200 e 1500°C. O material foi caracterizado por Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, Análise Termogravimétrica e BET. Foram realizados ensaios de absorção de água, retração linear, resistência à flexão e micro-dureza, para avaliar as propriedades das peças obtidas.

ABSTRACT

Aluminum dross from the processing of bauxite ores still contain a reasonable amount of metallic Al. Therefore, it is attractive for many companies to recover the remaining Al from the dross in rotary furnaces using molten salts. The residue from this operation, called salt cake, is rich in soluble salts (50 a 70%), and still contains about 5% Al. This material is harmful to the environment and must be properly treated and disposed. It is possible to use it as a raw material for the cement and refractory industries, due to the high amounts of alumina present. This work presents preliminary results on the use of a black dross (after salt removal by washing) for the manufacturing of refractory ceramics. Test pieces were pressed at 26 MPa and fired at 1000, 1200 e 1500°C. The material was characterized by X-ray diffraction and X-ray fluorescence. Water absorption, linear retraction and microhardness tests were also performed in order to assess the properties of the samples.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal não ferroso extraído da bauxita, um minério encontrado em grandes quantidades em todo o mundo. Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), o alumínio é um dos metais mais importante, cujo desenvolvimento de produtos com custo competitivo e grande variedade de utilização resulta no êxito da aplicação dentro de suas principais propriedades, entre elas: leveza, a boa resistência à corrosão, baixo ponto de fusão e a alta condutibilidade térmica e elétrica.

Os resíduos provenientes da produção primária do alumínio a partir da bauxita, chamados de borra, chegam a conter quantidade considerável deste metal, o que justifica o seu reaproveitamento por empresas secundárias. Na fundição secundária do alumínio a partir da borra, comumente se utilizam fornos rotatórios, nos quais a borra é misturada a fundentes, compostos de misturas de cloretos de sódio e potássio, podendo ainda conter pequenas quantidades de fluoretos.

É grande a preocupação no sentido de reaproveitar estes resíduos gerados pela produção secundária do alumínio, tendo em vista que este material é nocivo à saúde humana, e quando não armazenados de forma correta podem provocar grandes desastres ambientais.

A reciclabilidade é um dos principais atributos do alumínio e reforça a vocação de sua indústria para a sustentabilidade em termos econômicos, sociais e ambientais. O alumínio pode ser reciclado tanto a partir de sucatas geradas por produtos de vida útil esgotada, como de sobras do processo produtivo. A reciclagem do alumínio representa uma combinação única de vantagens. Economiza recursos naturais, energia elétrica, além de oferecer ganhos sociais e econômicos.

Devido à competitividade crescente nos setores cerâmicos e refratários nacionais, verifica-se uma busca pela melhoria dos revestimentos refratários existentes, e pelo desenvolvimento de materiais adequados às mais variadas aplicações. A grande maioria dos materiais refratários apresenta custo elevado, já que sua queima é realizada a elevadas temperaturas. Trabalhos recentes têm mostrado que o reaproveitamento do resíduo proveniente da produção do alumínio como matéria prima para as indústrias de refratários tem apresentado resultados satisfatórios, devido, principalmente, à elevada quantidade de alumina presente no mesmo.

Neste trabalho utilizou-se os resíduos da produção terciária do alumínio para a produção de tijolos refratários, devido características como a presença do composto alumina quando sinterizada à elevadas temperaturas, com o desenvolvimento de produtos agregando valor a esses materiais, além da redução de resíduos danosos ao meio ambiente.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O alumínio (Al) é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Isolado em 1825 e introduzido ao público em 1855, transformou-se num grande concorrente econômico a partir do final século 19, devido suas características como leveza, resistência, aparência, disponibilidade, dentre outras. A Figura 1 mostra a porcentagem dos elementos mais abundantes da terra.

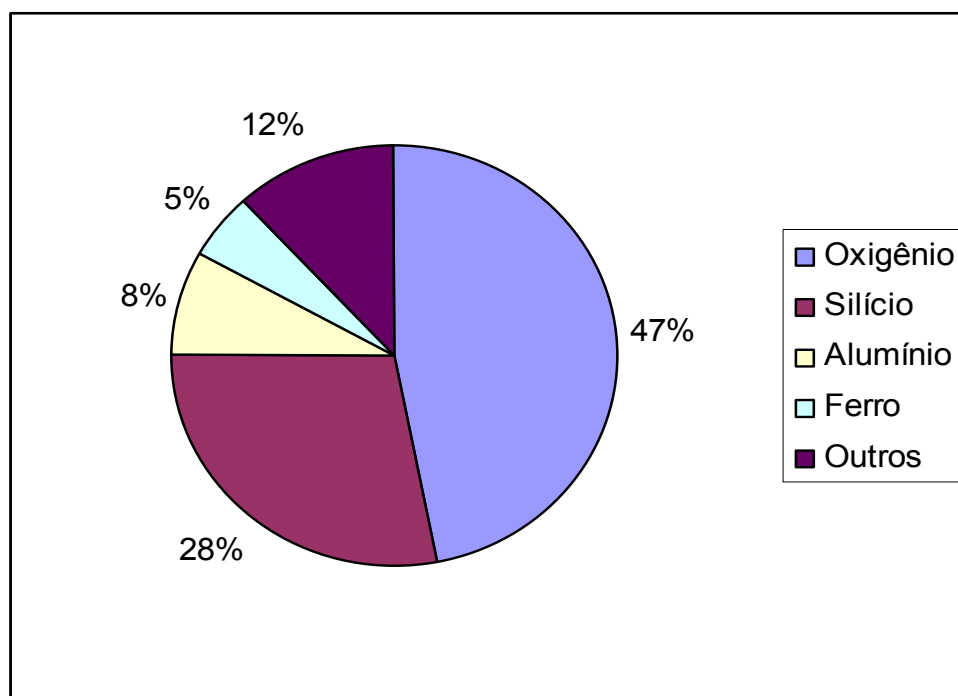


Figura 1 – Porcentagem dos elementos mais abundantes [1]

O alumínio é obtido a partir do minério bauxita, cuja disponibilidade é praticamente inesgotável. A bauxita é um mineral terroso e opaco, encontrado geralmente em regiões de clima tropical e sub-tropical. É composta principalmente de óxido de alumínio, sílica, óxidos de ferro e titânio. Em média, são necessárias quatro toneladas de bauxita para se produzir uma tonelada de alumínio.

2.1 Produção do alumínio

A partir do minério bauxita, utilizando o Processo Bayer ocorre a formação do composto alumina, principal componente para a produção do alumínio. O minério é moído nos moinhos de bola, onde se adiciona soda cáustica, cal e água. Essa mistura é levada para os autoclaves, onde ocorre a formação do aluminato de sódio. A Figura 2 esquematiza a transformação da bauxita em alumina.

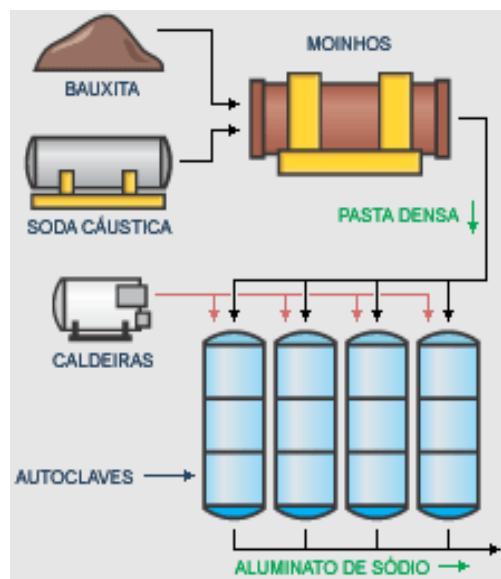


Figura 2 – Etapas da produção de alumínio [1]

Logo após, é realizada a filtragem, decantação e diminuição da temperatura do aluminato de sódio, ocasionando a separação da soda cáustica e formando hidróxido de alumínio, ou hidrato de alta pureza. A soda pode ser então reaproveitada, e o hidróxido é calcinado (queimado) transformando-se em óxido de alumínio (alumina) [1].

Toda produção de alumínio é baseada no processo de Hall – Heroult. A alumina refinada da bauxita é levada às cubas eletrolíticas. A cuba é constituída basicamente de um anodo de carbono, um cátodo e o eletrólito (ou banho) de criolita fundida. Uma corrente elétrica é passada pelo banho causando a redução da alumina. O alumínio é, então, retirado no estado líquido, aproximadamente 850°C, e é levado para ajustar a sua composição química.

Alumina

A alumina, também conhecida como óxido de alumínio, é o componente principal da bauxita. Os maiores fabricantes do mundo deste composto são Alcoa, Alcan e Rusal. A alumina abrange um grande número de produtos que apresentam propriedades e aplicações variadas.

O termo alumina não se refere propriamente a um único composto, mas a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio, de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < n \leq 3$. Embora a água apareça na fórmula desses compostos, nenhum deles a tem realmente em sua estrutura [2]. A Figura 3 apresenta a seqüência de transformação da alumina de acordo com a temperatura.

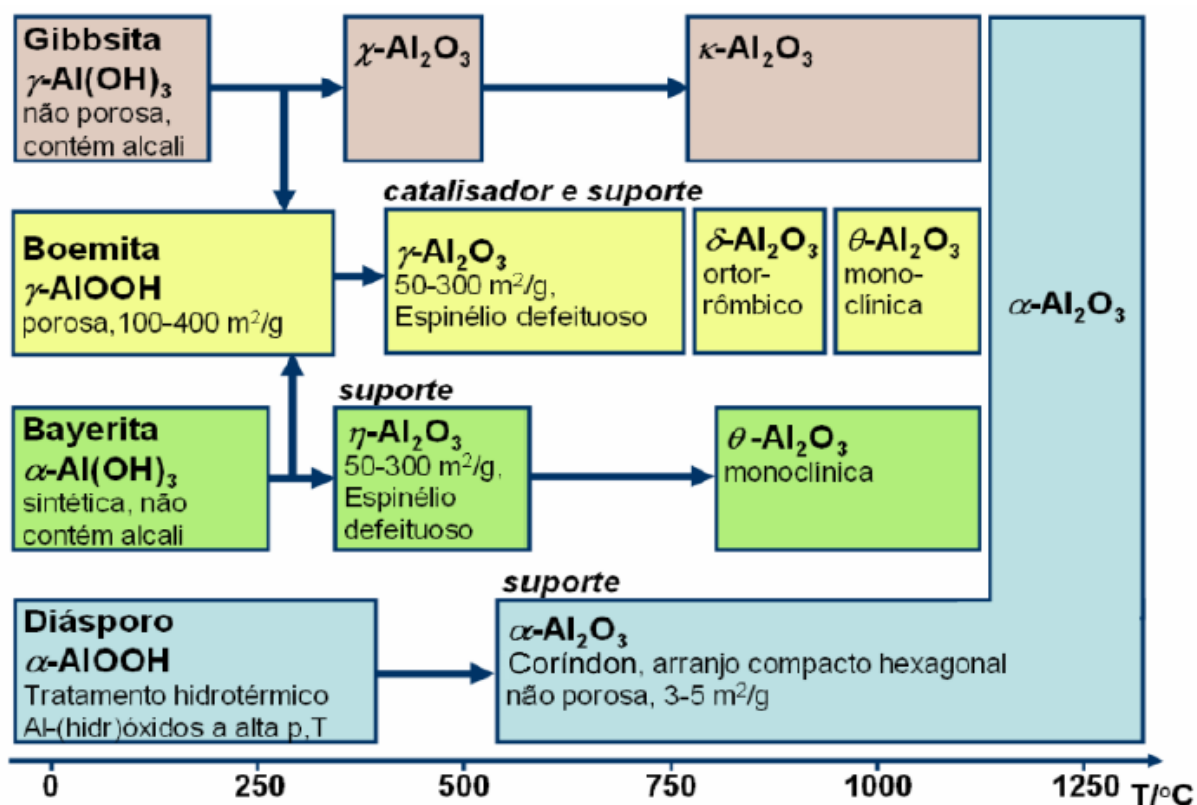


Figura 3 – Transformações dos diversos tipos de alumina com a temperatura [2]

Em temperaturas superiores a 1200°C é formado o corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que é a fase termodinamicamente mais estável [3]. A Tabela 1 fornece algumas propriedades típicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Propriedades típicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Densidade e estado	3,98 g cm ⁻³ , sólido
Ponto de fusão	2051 °C
Dureza Vickers (GPa) – HV 500g Paralelo a c* Perpendicular a c*	19,03 21,56
Resistência à flexão (MPa) à T= 35°C Longitudinal a c* Perpendicular a c*	1035 760
Condutividade térmica a 1100°C	5,9 W m ⁻¹ K ⁻¹
Obs.: c é o parâmetro longitudinal da célula unitária da	

Tabela 1 – Propriedades típicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]

A produção mundial de alumina é de, aproximadamente, 65 milhões de toneladas, das quais 90% são usadas na manufatura do metal alumínio. Os usos principais dos óxidos de alumínio estão nos refratários, cerâmicas, lustres e aplicações abrasivas. São também usadas com menor intensidade como um meio para a cromatografia, lâmpadas fluorescentes, dentre outras aplicações [4].

2.2 Resíduos

Entende-se por resíduo tudo aquilo que é descartado durante um processo produtivo, execução de uma atividade ou consumo, mas que pode agregar valor ou ser utilizado em outra função. Já o termo “lixo” será entendido como aquilo que já não tem função e não se agrega valor econômico.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, com a NBR 10004:2004, define resíduos sólidos como aqueles resultantes das atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial agrícola e de serviços, nos estados sólidos e semi-sólidos. Ficando incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia possível.

Segundo a norma brasileira, os resíduos podem ser classificados quanto a periculosidade em:

- 1) Resíduo classe I – perigosos: um resíduo é considerado perigoso quando suas propriedades físicas, químicas e infecto-contagiosas representam riscos à saúde pública ou ao meio ambiente. A periculosidade é caracterizada pelos seguintes fatores: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
- 2) Resíduo classe II – não inertes: são os resíduos que não se enquadram na classe I e III. Porém, podem apresentar as seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade.
- 3) Resíduo classe III – inertes: são aqueles que, submetidos ao teste de solubilização, não tiveram nenhum dos seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

O quadro a seguir apresenta uma classificação geral dos resíduos de acordo com diversas características que os mesmos podem possuir, fornecendo um panorama amplo de como se pode classificar os resíduos.

CLASSIFICAÇÃO	DE ACORDO COM	CARACTERIZAÇÃO
a) dos resíduos	O seu estado físico	<ul style="list-style-type: none"> • Sólido • Líquido • Gasoso • Pastoso
b) dos resíduos sólidos	O seu local de produção	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos urbanos: são aqueles gerados em aglomerados urbanos • Resíduos rurais: são aqueles gerados no campo, fora dos limites da cidade
c) dos resíduos sólidos urbanos	A sua periculosidade	<ul style="list-style-type: none"> • Classe I (perigosos): apresentam risco à saúde pública ou ao meio ambiente, caracterizando-se por ter uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade • Classe II (não -inertes): podem apresentar propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, porém não se enquadram como resíduos da Classe I ou Classe III • Classe III (inertes): não tem nenhum dos seus constituintes (inertes) solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água
	A sua umidade	<ul style="list-style-type: none"> • Seco • Molhado
	A sua origem	<ul style="list-style-type: none"> • Domiciliar • Comercial • Público • Serviços de saúde • Serviços em terminais • Industrial • Construção e demolição
	O seu aspecto econômico	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos aproveitáveis • Resíduos para a produção de compostos (resíduos orgânicos em geral) • Resíduos recuperáveis • Resíduos inaproveitáveis (resíduos inorgânicos em geral)
	O seu grau de biodegradabilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Facilmente degradáveis: matéria orgânica putrescível, como restos de comida • Moderadamente degradáveis: papel, papelão e outros materiais celulósicos • Dificilmente degradáveis: trapos, couro, borracha e madeira • Não-degradáveis: vidros, plásticos e metais, entre outros

Quadro mostrando a classificação geral dos resíduos [6]

Os resíduos provenientes da produção da alumina se transformam numa lama muito fina. São chamados de lamas vermelhas por sua cor, devido ao predomínio dos óxidos de ferro. A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino [7].

Gerada durante a etapa de clarificação do processo Bayer, a lama vermelha é normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim [8]. A disposição não adequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como:

1. Contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico;
2. Contato direto com animais, plantas e seres humanos;
3. O vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina;
4. Impacto visual sobre uma extensa área.

Durante muito tempo a lama vermelha foi considerada um resíduo inaproveitável para a indústria do alumínio. Entretanto, os custos econômicos e os riscos ambientais associados à disposição da lama vermelha têm motivado companhias e pesquisadores na busca por alternativas ambientalmente mais seguras, que possibilitem a redução do volume de resíduo encaminhado para a disposição final. Pesquisas têm sido desenvolvidas visando à recuperação de ferro, titânio e outros metais. Porém, até o momento, nenhum processo apresentado na literatura se mostrou economicamente viável [7].

Reciclagem de resíduos

Pesquisas sobre reciclagem de resíduos industriais vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. No Brasil diversos pesquisadores têm intensificado estudos sobre este assunto. Reciclagem pode ser conceituada como sendo um re-emprego ou uma reutilização de um produto para mesma finalidade que o gerou. O reaproveitamento pode ser definido como sendo um re-emprego ou reutilização de um produto para uma finalidade que não a mesma que o gerou. O reaproveitamento pode ser entendido como sendo uma forma de utilizá-lo sem que haja a necessidade de submetê-lo a qualquer processo de beneficiamento [9].

Na América do Norte a reciclagem é vista como um mercado altamente rentável pela iniciativa privada. Muitas empresas possuem equipamentos sofisticados, o que acaba aumentando a qualidade do produto reciclado e a eficiência do sistema. As propriedades de certos resíduos ou materiais secundários permitem a sua aplicação para fabricação de novos produtos cerâmicos, em substituição parcial ou total das matérias-primas, utilizadas normalmente nos materiais convencionais [10].

A reciclagem de resíduos para produção de novos materiais permite:

- a) Redução do volume de extração de matérias-primas;
- b) Conservação de matérias-primas não-renováveis;
- c) Redução do consumo de energia;
- d) Menores emissões de poluentes;
- e) Melhoria da saúde e segurança da população.

A reciclagem e a reutilização de resíduos como novos materiais ultrapassam então o contexto da análise de resistência mecânica e estabilidade dimensional de um novo produto e deve ser inserida em um contexto mais geral de avaliação ambiental. Esta avaliação envolve um melhor conhecimento do produto e conseqüentemente sua caracterização e análise do seu comportamento [11].

A vantagem mais visível da contribuição ambiental da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, substituindo - os por resíduos, prolongando a vida útil das reservas naturais e reduzindo a destruição da paisagem, flora e fauna. A reciclagem de resíduos é uma das maneiras de diversificar a oferta de matéria-prima para produção de componentes cerâmicos, viabilizando eventualmente reduções de preços [12].

A reciclagem e reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais como novas matérias-primas cerâmicas tem sido objeto de pesquisas em diversas instituições e têm-se buscado soluções que consideram vários aspectos: a proximidade com a fonte geradora de resíduos, o tipo e a quantidade de resíduo disponível, a tecnologia e tipos de produtos que poderão absorvê-lo, o custo de descarte e tratamento, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem do resíduo.

A incorporação de resíduos nos processos cerâmicos implica sempre obter pelo menos três vantagens: a reciclagem e inertização dos resíduos frequentemente poluentes e de tão difícil eliminação, economia de matérias-primas e conseqüentemente aumento da vida útil das jazidas e redução de custos.

O aproveitamento de resíduo como matéria-prima cerâmica tem na realidade, efeitos positivos nas propriedades dos produtos cerâmicos semi-acabados e acabados, ainda que em alguns casos, o desempenho possa piorar em alguns aspectos. Os efeitos dos resíduos influenciam em todas as fases do processo (moldagem, secagem e sinterização) e tem repercussão em propriedades dos produtos acabados, tais como, retração, porosidade, absorção de água e resistência mecânica [13].

Geralmente, produtos cerâmicos são constituídos de fases cristalinas, vítreas e poros. A formação da microestrutura das fases é influenciada pelo tipo de matéria-prima, processo de fabricação, condições de queima e resfriamento, como também de condições de processo industrial no qual o produto será usado.

2.3 Recuperação do alumínio

Após a extração do alumínio da bauxita, os resíduos provenientes da produção de alumínio, também chamados de borra, contêm ainda uma grande quantidade deste metal, sendo necessários, portanto, processos subseqüentes para a recuperação deste metal ainda retido.

Técnicas de escorificação e práticas de produção variam bastante entre as várias indústrias, originando a formação de diferentes tipos de borras, divididas entre borras brancas e pretas [14].

O rejeito produzido pela indústria primária é conhecido por borra branca. Este resíduo com uma elevada presença de Al faz com que empresas de menor porte (secundárias) utilizem esses materiais para retirar o alumínio ainda presente. A borra branca é gerada na fundição de resíduos extremamente puros, e apresenta um alto teor de alumínio. Nesse caso, o fundente é quase inexistente e a cor da borra escumada é cinza ou branca (metálica).

Devido à alta reatividade do alumínio com o oxigênio, durante a recuperação do alumínio por meio da reciclagem de resíduos é comum utilizar uma camada protetora de sal, a fim de promover uma separação mais fácil e evitar a formação de fases de oxidação adicionais. Esta camada favorece a coalescência das gotículas de metal suspensas, tornando-se uma barreira física entre o alumínio fundido e a atmosfera oxidante, ajudando a separar o metal limpo da camada de óxido, que precisa ser removida para se obter um produto final de boa qualidade. Durante a remoção dessa camada de óxido, pequenas quantidades de alumínio ainda estão presentes. Esta escória formada é composta de uma mistura de óxidos, fundentes, gases e algum metal livre [15].

É a chamada borra preta, produzida na fundição secundária do alumínio, utilizando fornos rotativos para fundir peças e resíduos com baixo teor de alumínio. Apresenta de 5 a 20% de Al e uma grande quantidade de sais solúveis. Os fundentes são compostos de misturas de cloretos de sódio e potássio, podendo ainda conter pequenas quantidades de fluoretos. Em elevadas

temperaturas, o fundente funde e se torna escuro. Esta escória é rica em sal (50 a 70%) [16].

A empresa que produz os resíduos utilizados neste projeto, trabalha com a escória da fundição de sucata de alumínio em fornos que não utilizam sal. Com isso, consegue ainda retirar uma boa quantidade de alumínio metálico, utilizando um “forno de sal”. O material é cominuído em moinho de bolas e peneirado, para então ser submetido à remoção do Al em forno com cloreto de sódio fundido.

Entretanto, nem todo o material residual pode ser levado ao forno de sal, pois é necessário que os fragmentos apresentem uma granulometria mínima, para facilitar a interação com o sal. No caso da empresa supracitada, os fragmentos devem possuir dimensões superiores a 16 mm. Por conta disso, são geradas grandes quantidades de resíduos, sem sal (70ton/mês) e com sal (90ton/mês).

A borra de sal apresenta um baixo valor comercial e representa um grande problema de eliminação devido a presença de alguns compostos, que quando em contato com água, por exemplo, pode emitir gases venenosos e nocivos à saúde. Portanto, este material é considerado um produto danoso ao meio-ambiente, não podendo ser descartado em aterros sanitários comuns [17].

Recuperação terciária da borra de alumínio

Vários métodos foram desenvolvidos para tentar recuperar o alumínio ainda existente na borra. Muitas empresas utilizam um método simples de recuperação terciária do alumínio, que consiste em colocar a borra em um moinho para separar a parte metálica e depois lavar o material com água. O resíduo produzido, rico em sais solúveis, é eliminado em tanques de decantação [18].

O material sólido decantado tem um baixo teor de alumínio. Devido ao alto custo do tratamento e de eliminação, é freqüentemente eliminado sem qualquer tratamento prévio. A Legislação Brasileira (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1986) considera os resíduos da indústria terciária de alumínio como materiais não perigosos. Contudo, esta denominação muda se gases tóxicos e inflamáveis como amônia, hidrogênio e metano estiverem presentes [19].

Tais métodos, no entanto, também produzem óxidos e outros resíduos que requerem eliminação em aterros específicos. Com o uso desses métodos pode-se chegar a uma taxa de recuperação do alumínio de até 90%. Contudo, diminuir os custos de processamento com a redução do consumo de energia continua a ser um interesse preliminar [20]. A Figura 4 mostra as etapas de produção do alumínio.

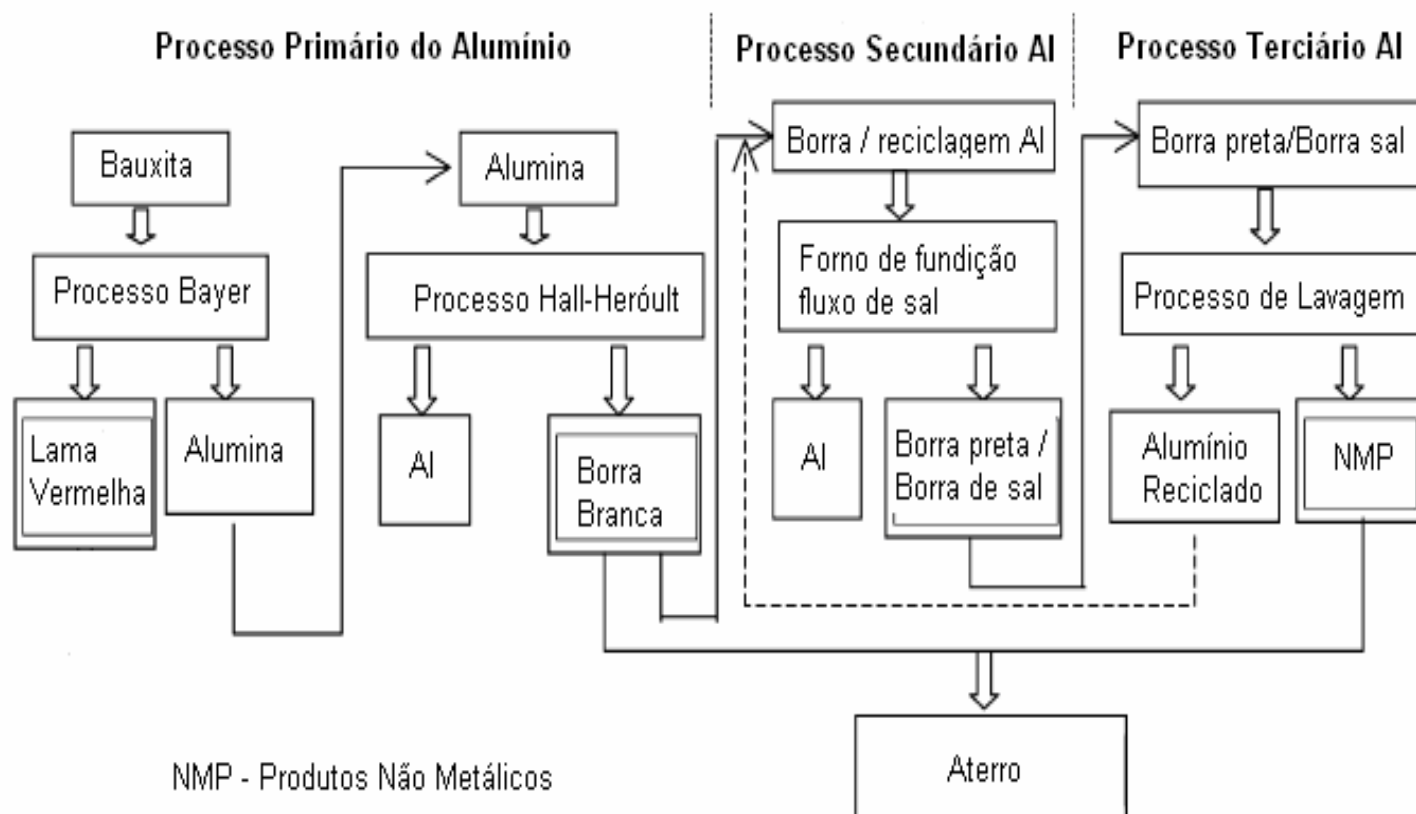


Figura 4 – Etapas da produção terciária do alumínio [19]

Esforços têm sido empreendidos, em todo o mundo, no sentido de se recuperar o alumínio metálico ainda existente na borra e no reaproveitamento do sal e dos óxidos. Estes podem servir como matéria-prima, por exemplo, para as indústrias de cimento e refratários.

Tipos de Fornos

Diversos tipos de fornos foram desenvolvidos para a recuperação do alumínio. Alguns fatores devem ser considerados, dependendo do processo envolvido e do resultado esperado, para a escolha do melhor tipo de forno. Alguns desses fatores são: facilidade de limpeza quando ocorrer fusão de ligas distintas, facilidade de manutenção, baixo custo, condições de operação (simplicidade nos comandos), entre outras [21].

Um novo tipo de forno desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do estado de São Paulo, difere dos convencionais pelo fato de ser capaz de gerar altas temperaturas eliminando com isso os principais poluentes do processo. Com este tipo de forno a reciclagem pode ser feita sem formação de resíduos tóxicos que agredem ao meio ambiente. O projeto conta com a parceria das empresas Alcoa e Servibrás. A reciclagem produz benefícios ambientais. Por exemplo, para produção de uma tonelada de alumínio primário são produzidas duas toneladas de lama vermelha, um resíduo tóxico.

Em usos industriais, esses fornos podem atingir temperaturas entre 3.500°C a 20.000°C. Como o oxigênio reage facilmente com o alumínio, o IPT utiliza argônio, um gás inerte. O pesquisador Antônio Carlos da Cruz, responsável pelo projeto, salienta os seus benefícios: “Obtém-se uma reciclagem mais limpa e mais eficiente, beneficiando o meio ambiente, o consumidor e o produtor” [22].

2.4 Meio Ambiente

O termo meio ambiente pode ser compreendido como sendo um jogo de interações complexas entre o meio da base de sustentação (elementos abióticos), os elementos vivos (elementos bióticos) e as práticas sociais realizadas pelo homem. Esta descrição compreende: flora, fauna, processos físicos naturais, riscos naturais e a utilização do espaço pelo homem [23].

Para efeito da resolução CONAMA n° 001/86, considera-se impacto ambiental qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou naturais do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante de atividade humana, que direta ou indiretamente, afetem:

- A saúde, a segurança e o bem estar da população;
- As atividades sociais e econômicas;
- As condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- A qualidade dos recursos ambientais.

O Alumínio é um dos maiores inimigos do meio ambiente. Produzido a partir do minério de bauxita, cuja extração provoca a devastação de grandes áreas, consome, na fabricação, imensas quantidades de energia elétrica, implicando a construção de hidrelétricas, represando rios, e inundações de áreas de floresta e de agricultura. Os dejetos das fábricas poluem os rios com metais e matéria orgânica. A borra do alumínio, por sua vez, contribui para a poluição do solo. Segundo especialistas, a borra demora no mínimo 400 anos para se decompor e pode ser 100% reciclável.

Segundo o pesquisador da Fundação Osvaldo Cruz, do Ministério da Saúde, médico Hermano de Castro a borra de alumínio tem outros resíduos químicos. Se atingir o lençol freático pode causar danos à saúde. O médico apontou náuseas e vômitos como sintomas. “Se a borra tiver coque, piche, hidrocarboneto, pode chegar à leucopenia, mas isto em situação crônica”, afirmou o pesquisador. Leucopenia é a redução dos glóbulos brancos no sangue, o que diminui a resistência do organismo. O fenômeno se manifesta em doenças como a aids e a leucemia. Além de avaliar o dano no local, é preciso monitorar a população, com exames de sangue periódicos. Segundo normas da Sectam, borra de alumínio deve ser armazenada em depósitos fechados, com ar condicionado e tanque hermeticamente fechado [24].

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA classifica esses resíduos como lixos tóxicos e perigosos. Além disso, a borra de sal emite gases quando em contato com a água, a saber: hidrogênio, amônia, metano, e pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio e outros. Alguns desses são explosivos, venenosos e podem exalar odores bastante desagradáveis.

O descarte desses materiais em aterros causa preocupações ambientais, tanto que, na Europa, Canadá e nos EUA, são realizados tratamentos da borra de sal para minimizar os possíveis problemas. Tipicamente, é feito um processo de separação a seco para a retirada do alumínio ainda restante na borra, seguido por etapas de lixiviação e filtração para separar os fundentes salinos (solúveis) dos óxidos (insolúveis). Uma etapa de recristalização também é realizada para regenerar os fundentes salinos. Assim, o material residual é separado em uma fração metálica fundida, um fundente salino re-utilizável e um óxido inerte, composto principalmente de alumina e um espinélio.

A Figura 5 mostra um exemplo do perigo que é o descarte da borra em locais não apropriados.



Figura 5 – Descarte da borra em locais inadequados

2.5 Aplicações

Esse material possui várias aplicações potenciais, como na indústria de cimento e de refratários [25]. O cimento Portland pode ser definido de maneira simples como uma mistura moída de silicatos e aluminatos de cálcio que, após a adição de água reage com ela resultando um material duro e insolúvel em água. Estudos recentes sobre a incorporação de borra de sal em cimento Portland mostraram a viabilidade dessa aplicação para a fração de óxidos da borra [26].

Uma outra provável aplicação é na fabricação de tijolos refratários, devido à grande quantidade de alumina e espinélio. Materiais refratários são encontrados com uma vasta gama de composições e estruturas, sendo difíceis de caracterizar, principalmente porque a estrutura é afetada pelas condições de serviço e varia durante a vida útil do refratário. Estudos sobre a obtenção de produtos a partir da borra de sal de alumínio fundido, verificou que o mercado de refratários se apresenta como a opção mais viável, economicamente, para a aplicação de produtos com alto valor agregado, com o mínimo de processamento. A maior preocupação é o teor de silício, que precisa ser reduzido para que se possam produzir refratários de melhor qualidade [27].

2.6 Refratários

Por definição, refratário é um produto ou material, geralmente não-metálico (cerâmico), tendo como propriedade fundamental a capacidade de resistir a altas temperaturas. Essa capacidade é normalmente referenciada como refratariedade. Um material cerâmico pode ser classificado como refratário, desde que, a uma temperatura de 1500°C, não ocorra sua deformação ou fusão.

As propriedades típicas dos refratários incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas, e de permanecerem inertes quando expostos a condições ambientais severas ou hostis. A habilidade para proporcionar isolamento térmico também é, com freqüência, uma consideração importante. Os materiais refratários

são comercializados em uma grande variedade de formas, mas os tijolos são a forma mais comum. Dentre as aplicações típicas, podem ser citadas: revestimentos de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamento térmico metalúrgico e geração de energia [28].

Esses materiais apresentam grande versatilidade e atendem a todas as necessidades de aplicação em zonas de média e alta solitação de fornos de aquecimento, caldeiras, fornos de cerâmica. São empregados não só em fundições e fornos de elevada temperatura, como também em aplicações mais triviais como churrasqueiras.

O desempenho de uma cerâmica refratária depende em grande parte da sua composição. Com base nisso, existem vários tipos de refratários, como argila refratária, sílica, refratários básicos e refratários especiais. Para muitos materiais comerciais, os ingredientes brutos consistem tanto em partículas grandes como em partículas finas, as quais podem possuir composições diferentes. Através da queima, as partículas finas são normalmente envolvidas na formação de uma fase de ligação, que é responsável pela maior resistência do produto refratário; e que pode ser predominantemente vítrea ou cristalina. A temperatura de serviço é, normalmente, inferior àquela na qual a peça refratária foi queimada [29].

A microestrutura de um produto refratário determina amplamente suas propriedades e comportamento, especialmente em relação à sua temperatura de uso. Também é estreitamente relacionada com a resistência ao ataque da escória ou do material que está sendo processado no forno, choque térmico e propriedades mecânicas. Durante o processo de fabricação de refratários, os silicatos desenvolvem-se, ligando fases em contornos de grãos que freqüentemente dominam o processo de fratura a temperaturas elevadas [30].

Os trabalhos realizados no decorrer deste desenvolvimento e o projeto ora proposto se restringem aos materiais refratários com alto teor de alumina e teores reduzidos de sílica.

No caso dos refratários silico-aluminosos, que têm como componentes principais os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , a relação recíproca dos mesmos determina o caráter químico do produto, com a predominância de SiO_2 , são de caráter ácido;

quando Al_2O_3 é majoritário, são chamados de básicos. Todos os óxidos além dos citados são considerados impurezas nas matérias primas, em especial o Fe_2O_3 que é um componente indesejável. A refratariedade dos silico-aluminosos é influenciada principalmente pelo teor de Al_2O_3 , como também pela porcentagem total de fundentes nos componentes. Com o aumento do teor de Al_2O_3 nos produtos refratários silico-aluminosos, aumentam a refratariedade e a temperatura de amolecimento dos mesmos. No entanto, estas propriedades não dependem apenas do teor de Al_2O_3 , mas também do teor total dos fundentes e parcialmente do caráter químico. Para a fabricação de produtos silico-aluminosos usam-se argilas refratárias no estado natural e de teor de Al_2O_3 mínimo de 30% relativos ao material queimado. Geralmente o teor de Al_2O_3 nestes produtos se situa entre 30 e 45% [31].

A alumina (óxido de alumínio) é um exemplo de material refratário usado em revestimentos de fornos de altas temperaturas (cerca de 2000°C) mantendo praticamente todas as suas características isolantes. Outro exemplo são os cimentos refratários. Utilizados como revestimento de grandes caldeiras de usinas de aço, os cimentos refratários servem para separar o aço fundido de um lado e a própria caldeira de aço sólido do outro. São utilizados nas indústrias siderúrgica, do cimento, do vidro, petroquímicas e outras, onde são necessárias excelentes propriedades térmicas, além de outras mais específicas como resistência à corrosão, abrasão e choque térmico. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas [32].

Uso de refratários em fornos

A parte externa da grande maioria dos fornos, a qual fica em contato com o ambiente externo, é composta por uma chapa de aço cuja espessura varia dependendo das condições nas quais o forno irá operar. Devido às altas temperaturas que são utilizadas nos fornos, é necessário proteger a chapa de aço do forno com uma camada de refratários. Sem tal proteção a chapa de aço se

desintegraria em poucas horas. Além disso, os refratários têm a função de diminuir as perdas de calor por radiação e convecção da chapa de aço do forno, bem como absorver a energia térmica dos gases quentes do forno e cedê-la ao material. Num forno rotativo, o refratário consiste de tijolos de composição e tamanho especiais. A Figura 6 ilustra um forno em corte transversal, mostrando o refratário.

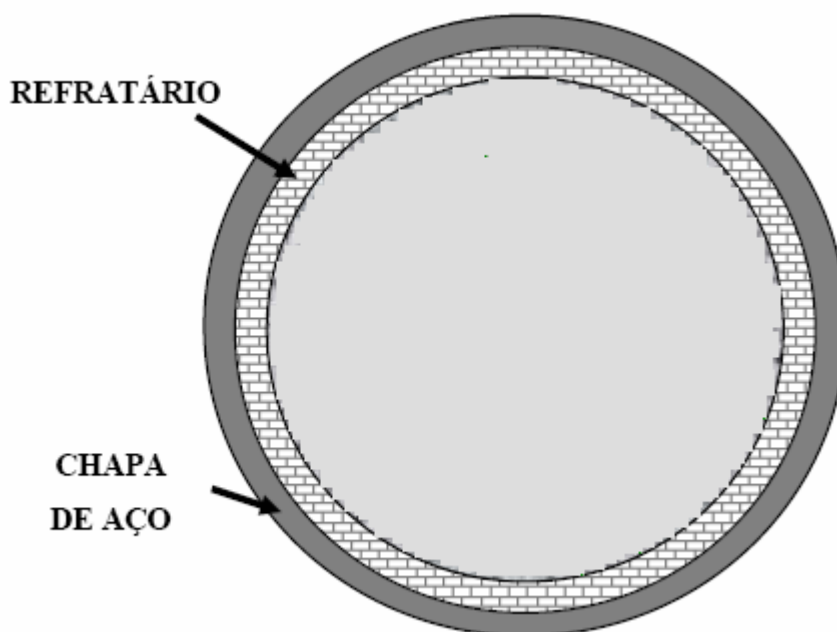


Figura 6 – Figura ilustrativa da aplicação de tijolos refratários em fornos [33]

A falha no refratário é um dos problemas mais crítico na operação de um forno. Pode-se perceber que há falhas no refratário quando a chapa externa torna-se avermelhada e quente, o que significa que a camada de refratários foi inteiramente perdida ou se tornou tão fina em uma área que a chapa de aço se torna superaquecida.

O desgaste do refratário pode ser causado por fatores de origem química, térmica ou mecânica, ou ainda é produzido pela ação da chama ou da carcaça do forno [33].

CAPÍTULO 3

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal estudar o reaproveitamento do resíduo ou borra de sal, além de desenvolver produtos cerâmicos que permitam agregar valor aos óxidos. Com isso, espera-se reduzir ao mínimo a produção de resíduos danosos ao meio-ambiente.

Serão também objetivos deste trabalho: realizar estudos de viabilidade e desenvolvimento preliminar de produtos refratários a partir dos óxidos da borra e a produção de artigos científicos, relatórios e dissertação de Mestrado.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria – Prima

O material que serviu de base para esse estudo é proveniente de uma indústria de recuperação de alumínio, localizada no município de Maracanaú, Ceará, que utiliza um processo que consiste na adição de sais para recuperar o alumínio ainda contido no resíduo em fornos rotativos.

A produção mensal de borra na empresa é em média de 160 toneladas. Uma pequena quantidade é vendida a pequenas empresas do Sudeste do Brasil por preços insignificantes, que não compensam todo o trabalho e o custo envolvido para o deslocamento deste material. A maior parte fica estocada na própria empresa, tendo em vista que o descarte da mesma tem que ser feito em locais apropriados, que inexistem nas proximidades.

4.2 Obtenção dos corpos de prova

4.2.1 Mistura ao ligante

O ligante é um fluido usado, geralmente, para homogeneizar o pó cerâmico. O ligante tem uma grande influência no empacotamento das partículas, na aglomeração e na mistura, concedendo características ideais a mistura para que a mesma seja prensada e levada à sinterização.

Neste trabalho foi utilizado como ligante a água, sendo utilizada a seguinte proporção: 10 mL de água para cada 60g da borra. Após a adição do ligante, a pasta (ligante + borra) é misturada manualmente até que se adquira uma homogeneização da mistura, procurando obter uma mistura de massa homogênea e livre de aglomerados.

4.2.2 Compactação dos corpos de prova

Após a adição do ligante, foram preparados pequenos corpos-de-prova por prensagem uniaxial utilizando um molde cilíndrico de 19 mm de diâmetro para obter as pastilhas e um molde com as seguintes dimensões 116x25x12 mm³ para obter as barras. A carga foi exercida por meio de uma prensa manual com capacidade máxima de até 15 toneladas. A carga utilizada foi de, aproximadamente, 11 toneladas.

4.3 Sinterização dos corpos de prova

As pastilhas e barras após serem prensadas foram levadas para o forno, para serem queimadas nas seguintes temperaturas: 1000, 1200 e 1500°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, com uma temperatura de patamar de 5 horas. As amostras foram resfriadas naturalmente dentro do próprio forno até a temperatura ambiente.

4.4 Caracterização do material

As amostras como recebidas e as sinterizadas foram transformadas em pó através da maceração utilizando um pistilo e um almofariz. Os pós obtidos foram caracterizados através da difração de raios X e da fluorescência de raios X.

4.4.1 Difração de Raios - X

Os dados de Difração de Raios-X foram obtidos à temperatura ambiente usando um difratômetro do tipo Rigaku tendo como fonte de radiação K_α do elemento Cobre (Cu), $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ a 40 KV e 25 mA. O intervalo utilizado (em 2 θ) foi de 10° a 60°, com uma velocidade de varredura de 1/2°/min e passo de 0,02° (2 θ).

4.4.2 Fluorescência de Raios - X

O equipamento utilizado para obter os dados de Fluorescência de Raios X foi um modelo ZSX Mini II da Rigaku.

4.5 BET

Foi realizado um ensaio para determinação da área de superfície específica por adsorção de N₂ utilizando método BET (Brunauer-Emmett-Teller) em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 após tratamento a 300°C sob vácuo por 5 horas.

4.6 Análise Termogravimétrica (TG)

Foi realizada análise termogravimétrica utilizando um equipamento TGA – 50 Shimadzu, para avaliar a perda de massa do material com o aumento da temperatura. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

4.7 Determinação das propriedades físicas

4.7.1 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados a três pontos utilizando o equipamento Deflectômetro modelo BP/20, segundo a norma ABNT – NBR 12763. Os resultados foram obtidos com o auxílio da equação 1:

$$\sigma = \frac{P}{2bd^2} \quad (1)$$

onde: σ = resistência à flexão; P = carga lida na régua; b = largura do corpo de prova e d = espessura do corpo de prova.

4.7.2 Dureza

O ensaio de Microdureza Vickers foi realizado utilizando as pastilhas feitas com o material. As medidas dos ensaios foram feitas utilizando um microdurômetro SHIMADZU HMV.

Em cada amostra foram feitas cerca de cinco indentações, a carga utilizada foi de 245,2 mN (HV 0,025). A Microdureza Vickers (HV) das amostras foi calculada utilizando o comprimento médio da diagonal das indentações de acordo com a seguinte expressão:

$$H_V = \frac{L}{2d^2} \quad (2)$$

onde: L é a carga da indentação em Newton e 2d é o comprimento médio da diagonal em metros.

4.7.3 Retração linear

O ensaio de retração térmica linear está fundamentado na variação da peça quando submetida à sinterização. Essa contração, embora se manifeste de uma forma tridimensional, é medida linearmente e expressa na forma de um coeficiente. A contração linear das peças foi determinada pela equação 3,

$$\Delta L\% = \frac{L_s - L_o}{L_o} \times 100 \quad (3)$$

onde: L_o é o comprimento da peça a verde e L_s o comprimento da peça após o processo de sinterização.

4.7.4 Absorção de água

A absorção de água foi calculada de acordo com norma ABNT – NBR 15270,

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

onde: m_u é a massa úmida e m_s a massa seca do corpo de prova.

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material

Tendo em vista que uma das borras passa por um processo de lavagem com água para a eliminação da grande maioria dos sais, então para efeito de simplificação chamaremos de borra 1 o material que não passou pela lavagem e borra 2 o material obtido após o processo de lavagem com água.

5.1.1 Pós não sinterizados

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de Fluorescência de Raios X para a borra 1 (Não Lavada) e borra 2 (Lavada).

Elementos	Massa (%)	
	Borra 1 – Não Lavada	Borra 2 – Lavada
Al₂O₃	53.174	79.625
SiO₂	17.185	6.5974
ZrO₂	-	0.0412
V₂O₅	-	1.1065
CaO	5.8768	2.4558
Fe₂O₃	5.3765	1.2776
Cl	4.4518	4.1073
MgO	3.1037	1.6454
K₂O	2.4888	0.7914
ZnO	2.1534	0.1810
SO₃	1.8811	-
CuO	1.1432	0.1321
TiO₂	1.1251	2.0388

Tabela 2 – Análise de Fluorescência das Borras 1 e 2

De acordo com a análise da Tabela 2, observa-se que a borra 1 é composta por alguns constituintes salinos (Ca, Cl e K), em porcentagem maiores quando comparadas com a borra 2. Os resultados da Fluorescência nos mostram ainda que o material possui uma grande porcentagem de alumínio e de silício, o que pode justificar a sua aplicação para fabricação de tijolos refratários. Além dos elementos apresentados na Tabela 2, foram observadas, só que em quantidades inferiores a 1%, a presença de elementos como, por exemplo, Ba, P, Mn, Pb, Cr, Ni e Sr.

Observa-se também pela Tabela 2, um aumento da quantidade de alumínio presente na borra 2, além de uma diminuição da porcentagem de silício, mas com um teor ainda considerável.

Os elementos determinados pela Fluorescência de Raios X, foram introduzidos no Programa HighScore para facilitar a identificação das fases presentes nos dois tipos de borra.

A Figura 7 mostra o padrão de difração de raios X para a borra 1 não lavada.

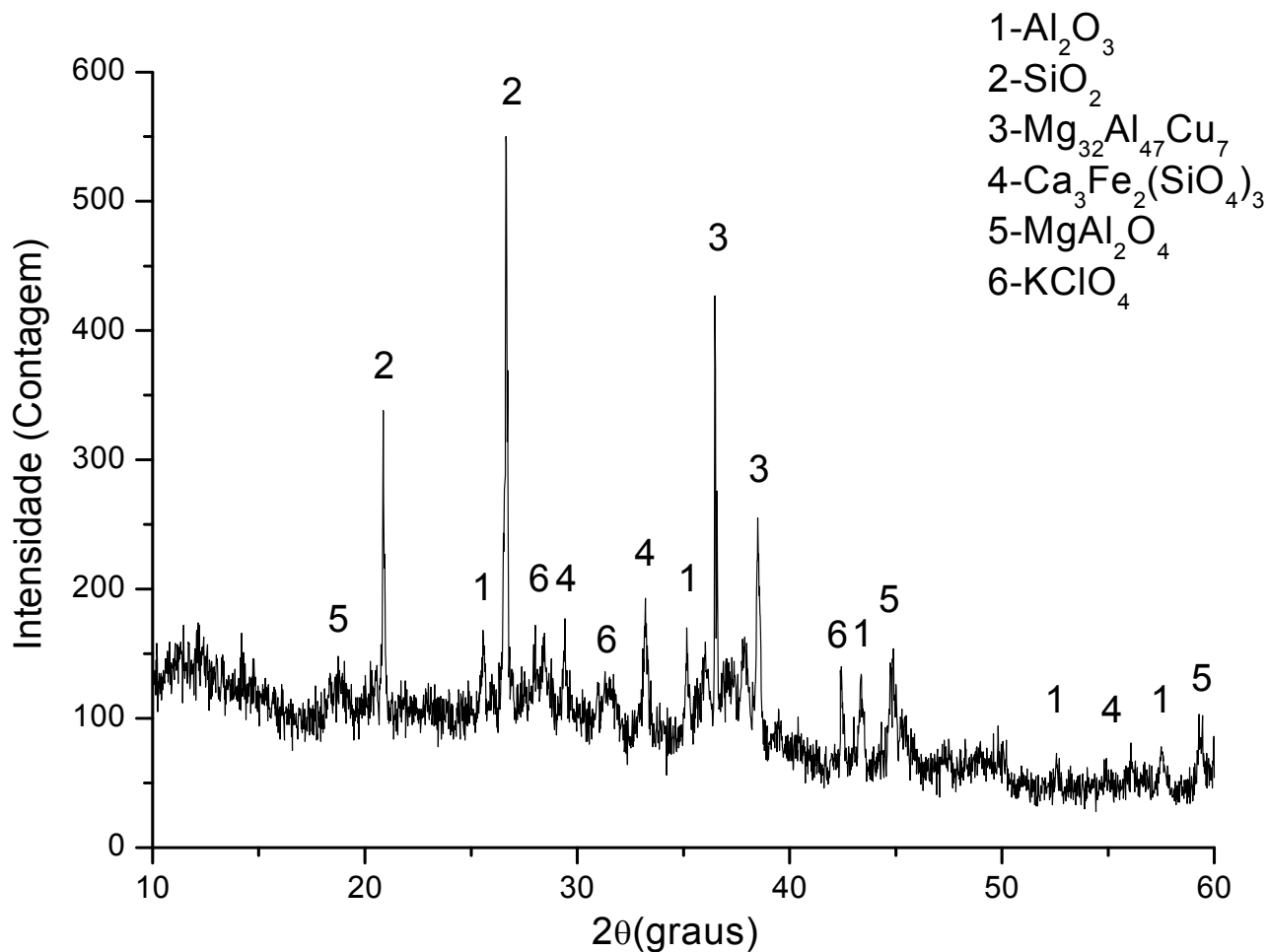


Figura 7 – Difratoograma de raios X para a borra de alumínio não lavada

Pode-se observar pelos resultados da Figura 7 que os principais candidatos para as fases cristalinas presentes na borra 1 são: Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{47}\text{Cu}_7$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, MgAl_2O_4 e KClO_4 . Segundo a literatura [19], o MgAl_2O_4 e o SiO_2 resultam da oxidação do magnésio e silício presentes na borra e que para cada 1% de Mg presente, entre 10 e 15% de MgAl_2O_4 é gerada.

A Figura 8 mostra o difratograma de raios X para a borra 2, ou seja, o material obtido após o processo de lavagem.

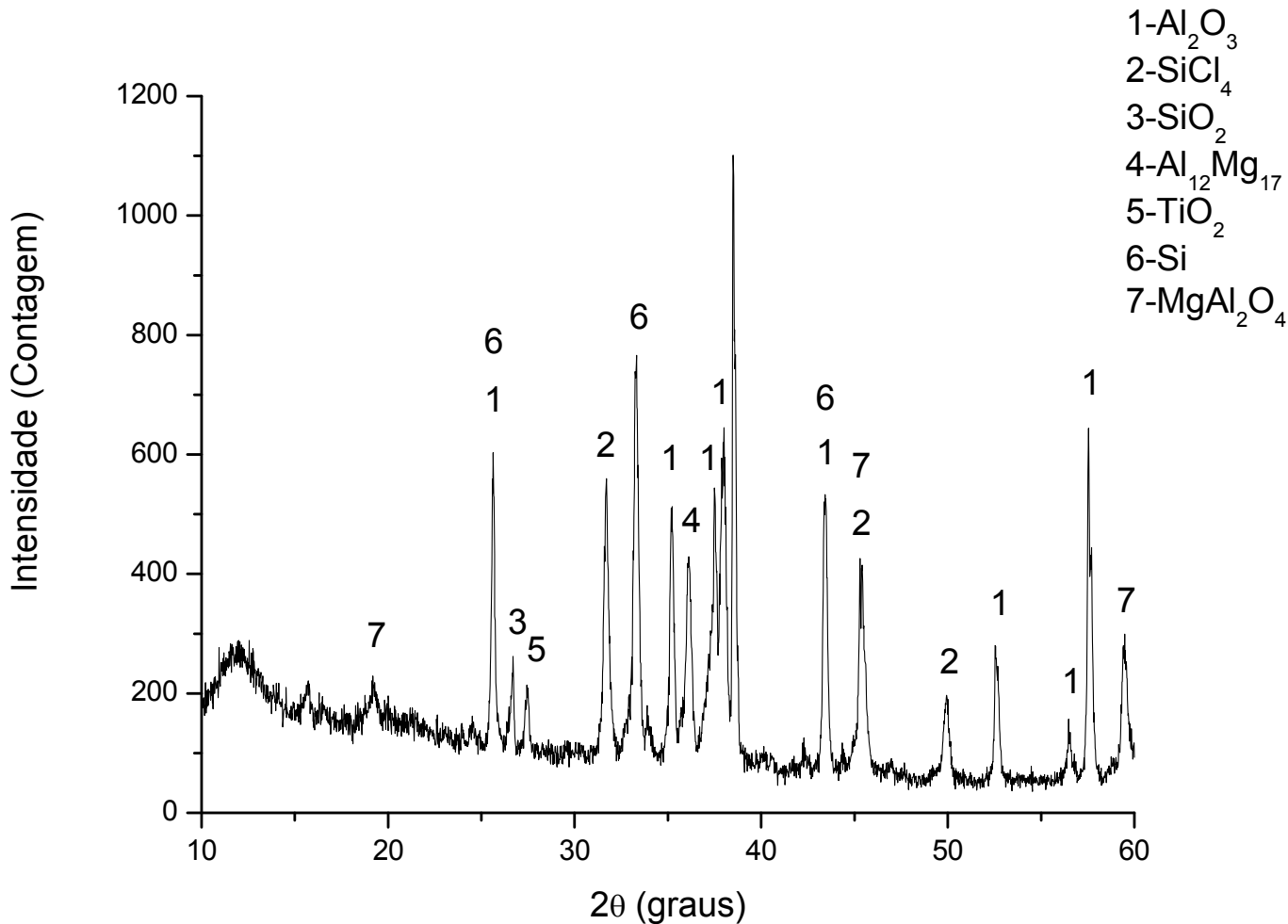


Figura 8 – Difratoograma de raios X para borra após lavagem

Pela análise da Figura 8 e da Tabela 2, pode ser observado também que devido o processo de lavagem houve uma diminuição de boa parte desses elementos salinos. Os resultados da Difração de Raios-X após o processo de lavagem mostram que os principais candidatos para as fases cristalinas presentes na borra 1 são: Al₂O₃, SiCl₄, SiO₂, Al₁₂Mg₁₇, TiO₂, Si e MgAl₂O₄.

Observa-se pela análise dos resultados das figuras 7 e 8, que alguns picos de difração de raios X não são bem definidos, o que pode estar associado à presença de material orgânico no material.

5.1.2 Pós sinterizados

Foram obtidos os padrões de Difração de Raios X para a borra 1 sinterizada a 1500°C e para a borra 2 sinterizada à 1200°C e 1500°C. Esses padrões passaram por um processo de refinamento de estrutura Rietveld utilizando o programa DBWSTools. Este programa DBWS determina a massa de cada fase presente. As Figuras 9, 10 e 11 apresentam esses gráficos com as fases presentes e suas respectivas porcentagens.

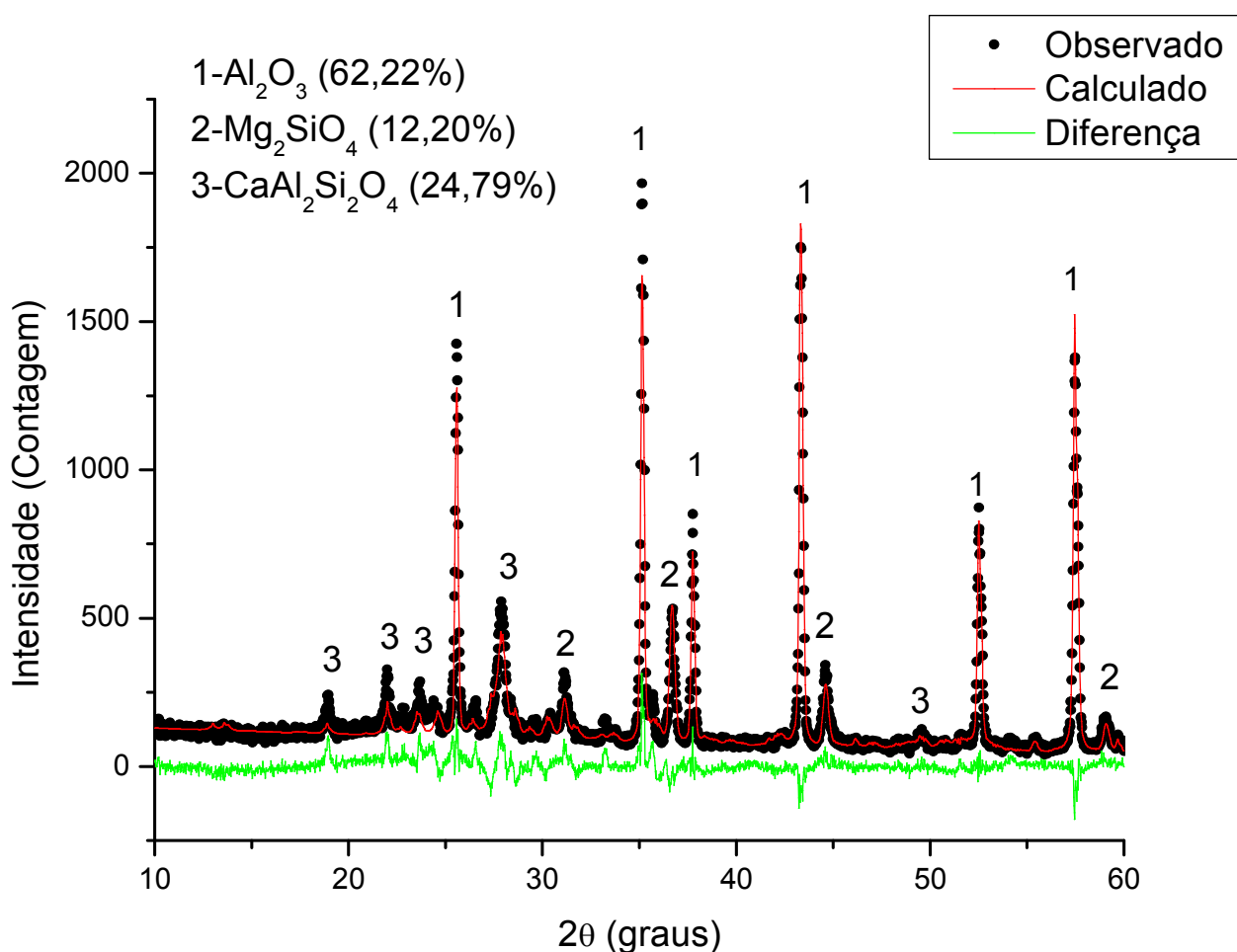


Figura 9 – Difração de raios X para borra 1 sinterizada 1500 °C

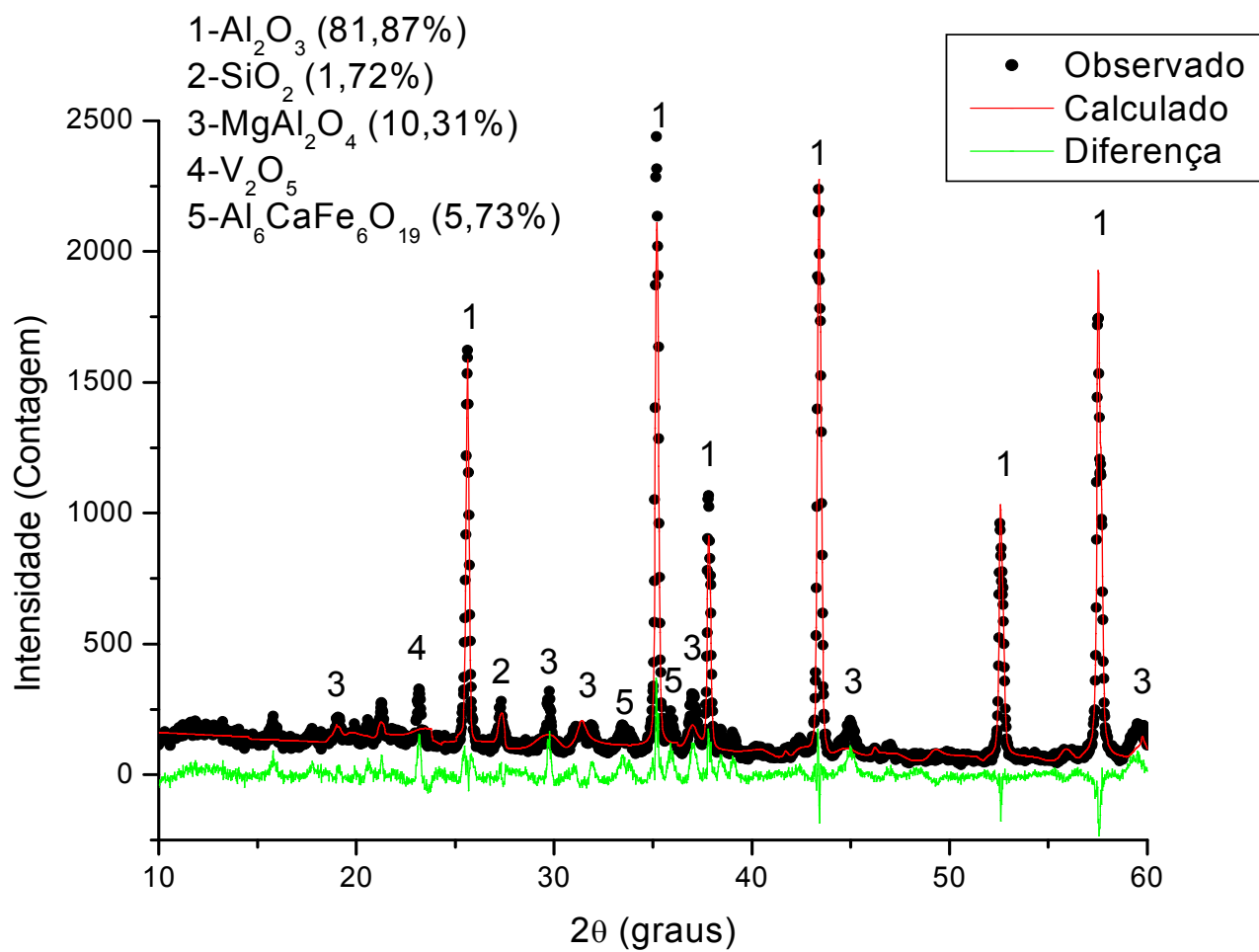


Figura 10 – Difração de raios X para a borra 2 sinterizada a 1200 °C

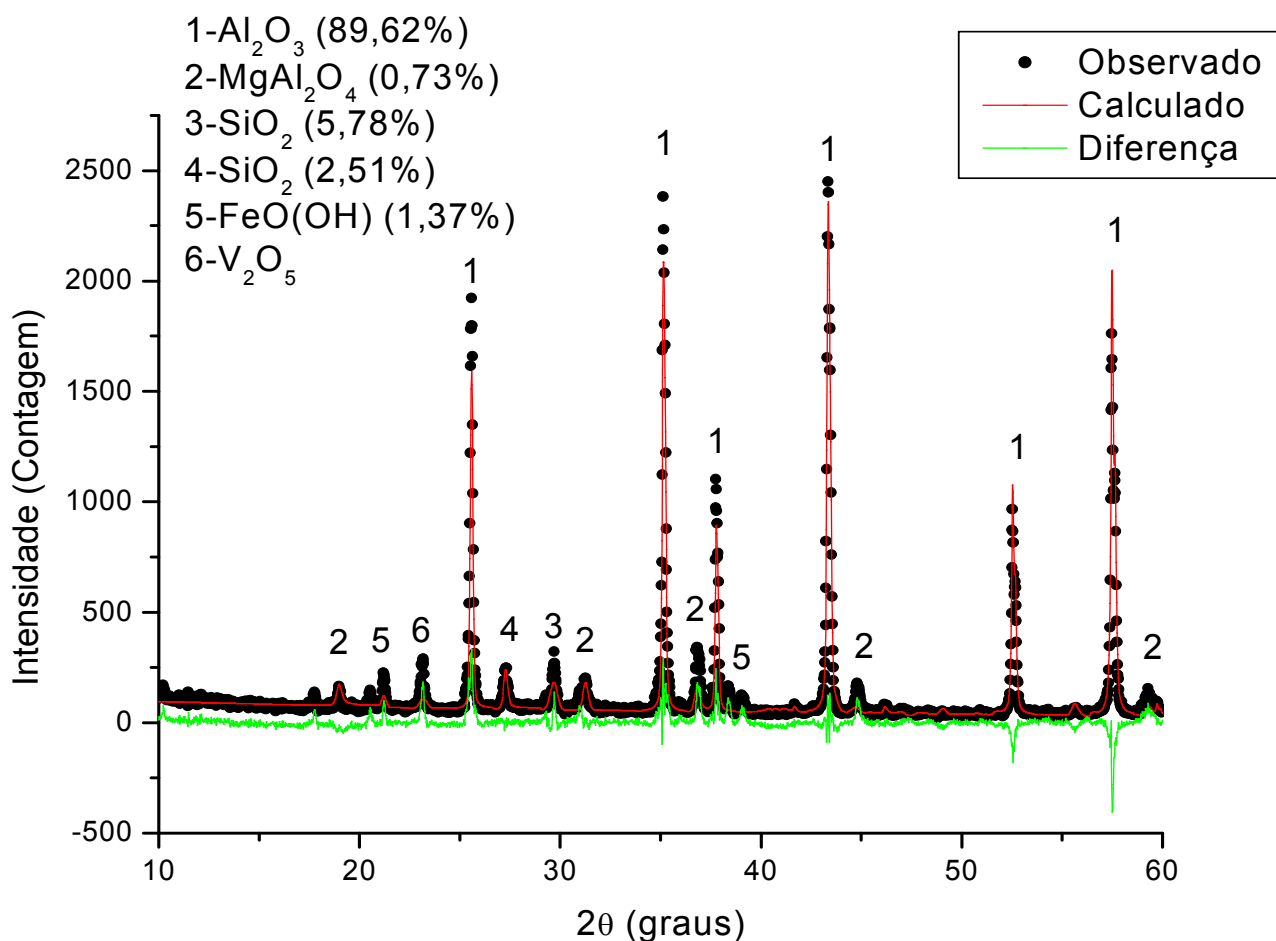


Figura 11 – Difração de raios X para a borra 2 sinterizada a 1500 °C

A Tabela 3 apresenta as principais fases presentes para as borra 1 e 2 sinterizadas, com as suas respectivas porcentagens, obtidas pelo método de refinamento Rietveld.

.Borra 1 – 1500°C		Borra 2 – 1200°C		Borra 2 – 1500°C	
Al ₂ O ₃	62,22%	Al ₂ O ₃	81,87%	Al ₂ O ₃	89,62%
Mg ₂ SiO ₄	12,20%	SiO ₂	1,72%	MgAl ₂ O ₄	0,73%
Al ₂ Ca(SiO ₄) ₂	24,79%	MgAl ₂ O ₄	10,31%	SiO ₂	5,78%
-		Al ₆ CaFe ₆ O ₁₉	5,73%	SiO ₂	2,51%
-		-	-	FeO(OH)	1,37%

Tabela 3 – Principais fases presentes nas borras 1 e 2 após sinterização

Pela análise dos gráficos apresentados nas figuras 9,10 e 11 verifica-se que com a sinterização os picos se tornaram mais definidos quando comparados com os gráficos para as borras 1 e 2 não sinterizadas. Além disso, a borra 2 sinterizada a 1200 e 1500°C apresenta uma maior quantidade da fase Al_2O_3 quando comparada com a borra 1 sinterizada a 1500°C.

Observa-se pela Tabela 3 que em todos os resultados apareceram a fase Al_2O_3 , o que pode justificar o emprego deste material como matéria prima para refratários de alta alumina quando sinterizados a altas temperaturas.

A Tabela 4 apresenta os resultados de Fluorescência de Raios X para a borra 2 sinterizada nas temperaturas de 1200°C e 1500°C. Observa-se que a composição dos elementos Ti, Ca e Fe para as duas temperaturas de sinterização é praticamente a mesma, e que ocorre um aumento da quantidade Si, Mg e V, com uma redução da percentagem de alumínio. Fazendo uma comparação entre a Tabela 4 e a Tabela 2, verifica-se que ocorreu um aumento na porcentagem de elementos como, por exemplo, Si, Fe, Mg e V, para a borra 2 sinterizada a 1500°C. Além dos elementos apresentados na Tabela 4, foram também observados, só que em quantidades inferiores a 1%, a presença de elementos como: P, K, Zn, Cu, Zr e Ni.

Elementos	Massa (%)	
	Borra 2 – Sinterizada	Borra 2 – Sinterizada
	1200 °C	1500 °C
Al_2O_3	81.629	77.817
SiO_2	6.4347	8.9747
Fe_2O_3	2.7165	2.5384
TiO_2	2.6801	2.4569
CaO	2.3116	2.3387
MgO	1.9647	2.8889
V_2O_5	1.0008	1.9188

Tabela 4 – Análise de fluorescência após sinterização

A Figura 12 apresenta a fotografia para uma peça da borra 1 sinterizada a 1500°C. Observa-se que a peça é muito irregular, com presença de grande quantidade de poros e com uma tonalidade escura, que pode ser explicado devido a presença de sais observada pela Difração e Fluorescência de Raios X.



Figura 12 – Fotografia da amostra borra 1 sinterizada 1500°C

5.2 BET

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para a área de superfície específica e tamanhos de poros da borra 1 e da borra 2, utilizando o método BET.

	Borra 1	Borra 2
Área BET (m²/g)	49,85	3,10
Área Lanmuir (m²/g)	160,70	15,34

Tabela 5 – Área superficial para a borra 1 e 2

Pela análise do resultado, observa-se que a borra 1 possui uma área superficial BET muito maior que a borra 2, ou seja, é muito mais reativa, que pode ser justificado pela presença de sais na borra 1. Yoshimura obteve em seu trabalho uma área de superfície específica de 4 m²/g, ou seja, próximo a obtida para a área BET da borra 2. Segundo a literatura [37], pós com alta superfície

específica sinterizam melhor, no entanto resultam em maior dificuldade em obter-se uma mistura homogênea com o ligante.

Diante dos resultados obtidos para a borra com sal (borra 1) e tendo em vista o efeito deletério do sal, torna-se inviável o uso da borra 1 para a aplicação que aqui se deseja. Em vista disso, os demais resultados serão discutidos apenas para a borra 2, tendo em vista que a mais adequada para a aplicação como refratários.

A Figura 13 mostra as micrografias obtidas para a borra 2 sinterizada a 1200 e 1500°C. Pode-se observar facilmente que a borra 2 a 1200°C apresenta alguns pontos escuros, que não são observados quando sinterizados a 1500°C. Estes pontos escuros podem estar associados à presença de poros oriundos da volatilização da matéria orgânica, além da sinterização incompleta para esta temperatura de 1200°C.

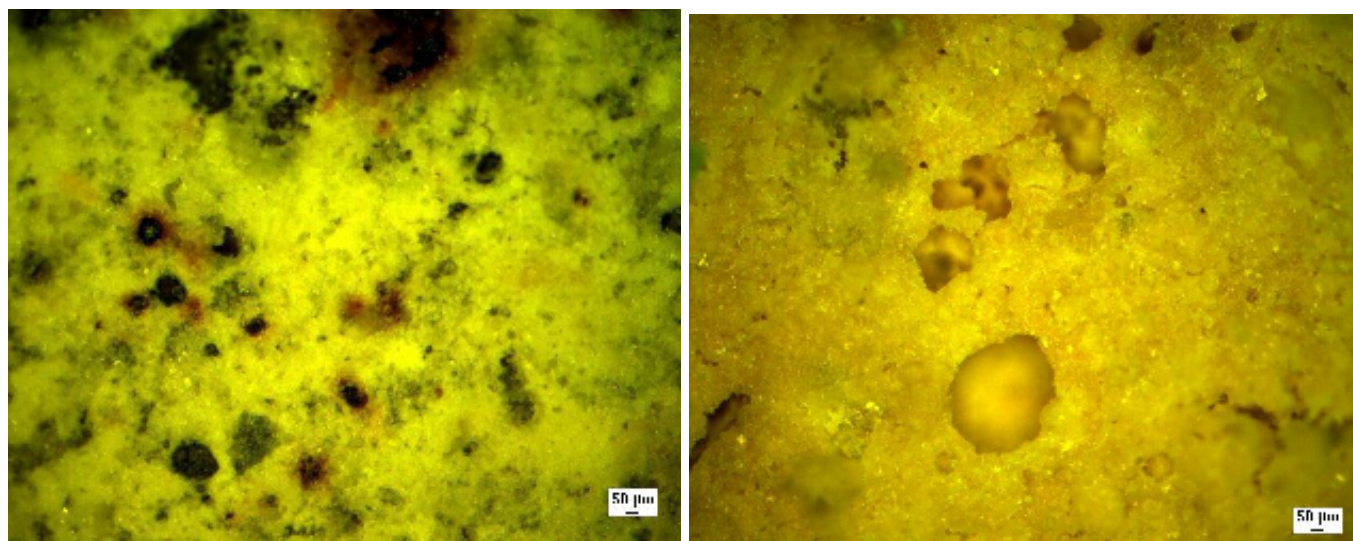


Figura 13 – Micrografias da borra 2 sinterizadas a 1200°C e 1500°C

5.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Foi realizada a análise termogravimétrica (TG) em ar na borra 2 com o objetivo de se avaliar a perda de massa com o aumento da temperatura. O ensaio foi feito a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Na Figura 14 pode-se observar que a análise termogravimétrica pode ser dividida em duas etapas. Inicialmente, até a temperatura de aproximadamente 300°C, ocorre uma perda de massa em torno de 2,36%, que está associado à evaporação da água e a queima de material orgânico residual. Após aquecer o material o gráfico mostra dois ganhos de massa. O primeiro ganho de 1,73% começa em aproximadamente 600°C, pode estar associado ao início do processo de fusão do alumínio presente no material e à cristalização da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o outro ganho de 2%, a aproximadamente 950°C, referente à transformação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2,3].

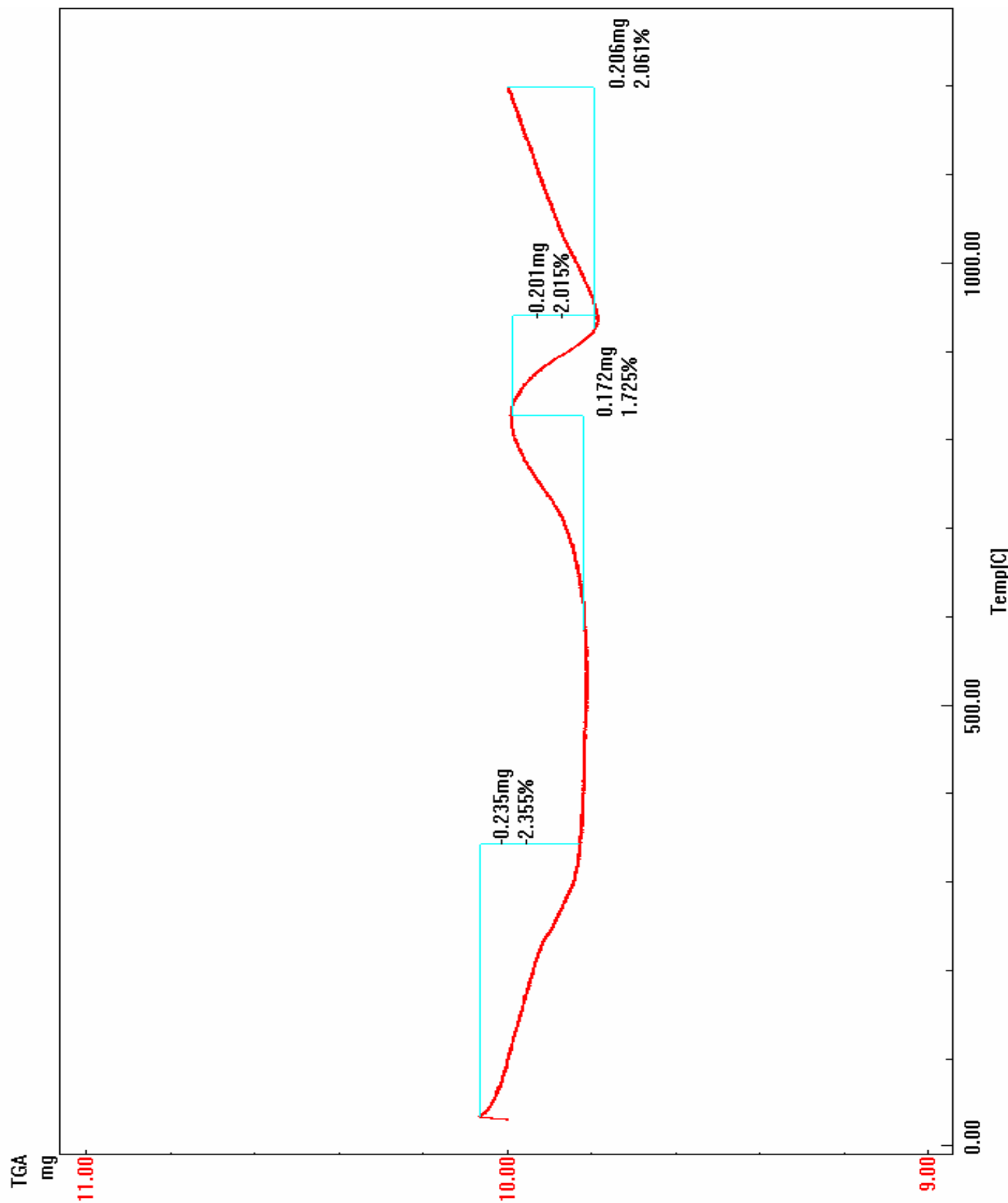


Figura 14 – Análise Termogravimétrica da borra 2

5.4 Propriedades Mecânicas

5.4.1 Resistência à flexão

Foram realizados ensaios de resistências à flexão em cinco corpos de prova para cada temperatura (1000, 1200, 1400 e 1500°C), onde os dados apresentados na Figura 15 correspondem a uma média aritmética dos valores obtidos. Este resultado mostra que quanto maior for a temperatura de sinterização da amostra maior será a sua resistência a flexão, o que já se era esperado tendo em vista uma maior densificação do material, além da maior formação da fase α – alumina, que é a fase termodinamicamente mais estável [3].

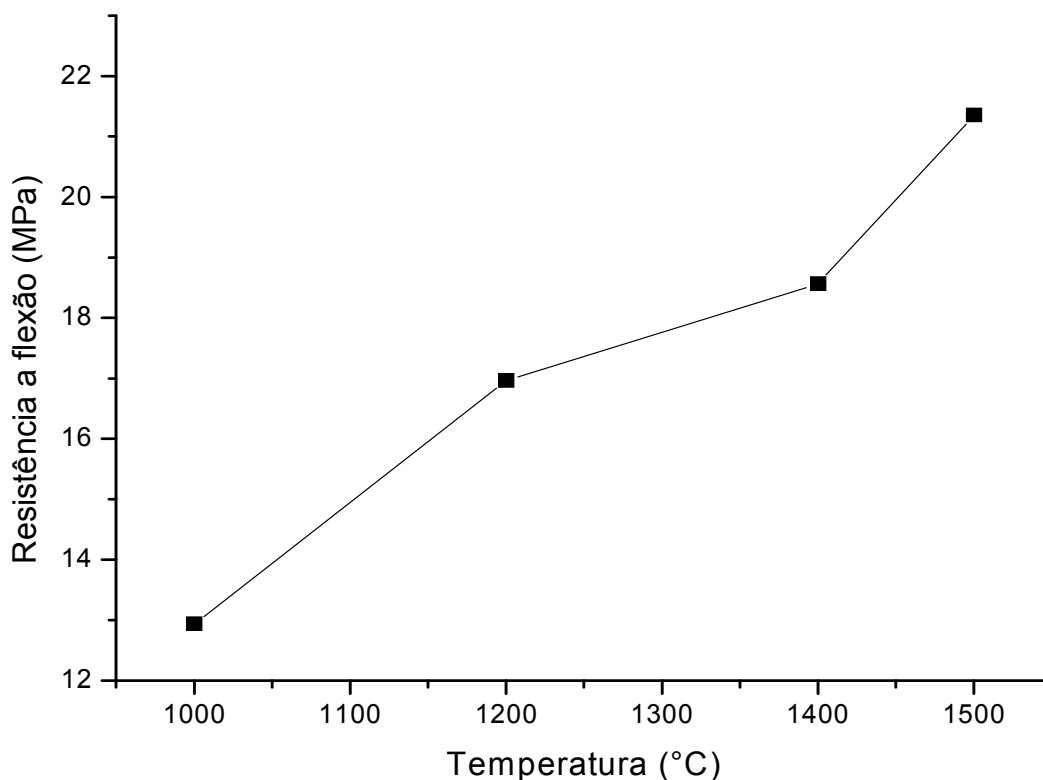


Figura 15 – Resistência à flexão

5.4.2 Microdureza

Foram realizados testes de microdureza nas amostras sinterizadas à 1200, 1400 e 1500°C, com o objetivo de se avaliar a resistência mecânica do material após o processo de sinterização. Foram realizadas cinco medições para cada amostra para as diferentes temperaturas de sinterização. A Figura 16 mostra os valores médios obtidos para a microdureza.

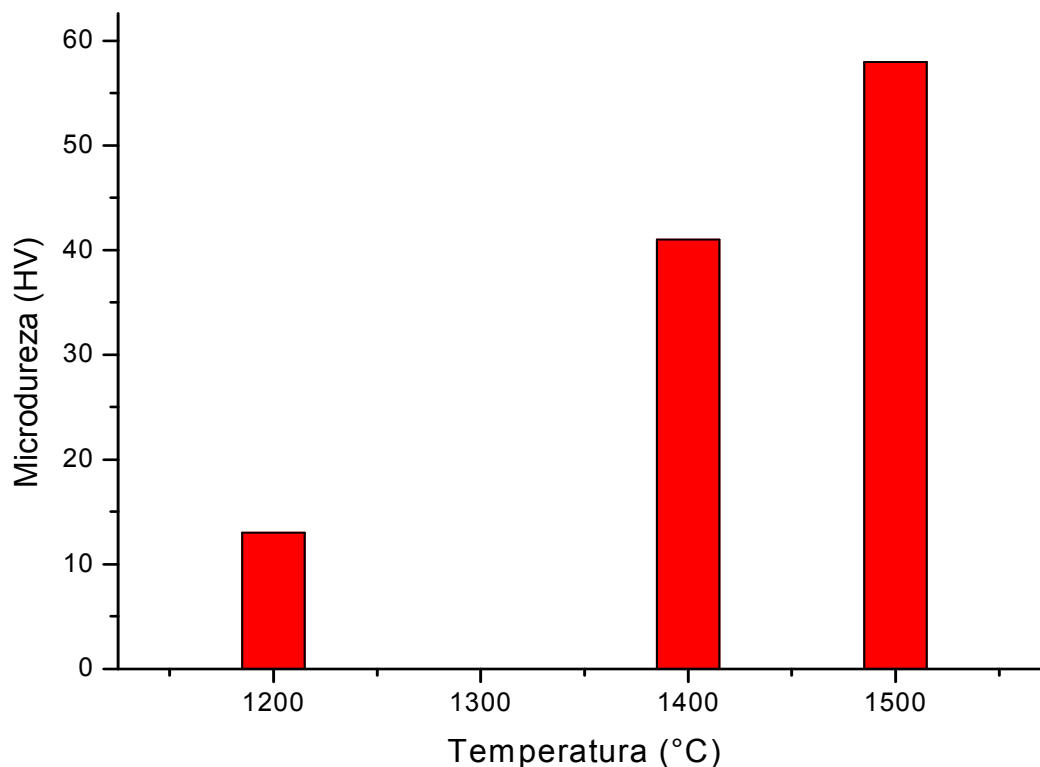


Figura 16 – Teste de microdureza

Pode-se observar que a amostra sinterizada a 1500°C apresentou uma maior dureza (59 Hv) em relação as amostras sinterizadas a 1400°C (42 Hv) e 1200°C (12 Hv), o que era de se esperar devido a uma diminuição da quantidade de poros e a uma maior densificação da amostra [37].

Tanto os valores de resistência à flexão como de microdureza ainda estão muito abaixo dos esperados para essa categoria de refratários (α - alumina), o que pode ser devido a alguns fatores, tais como baixa pressão de conformação e ausência de uma carga de reforço (adição de partículas duras).

5.4.3 Absorção de água e retração linear

A Figura 17 mostra o gráfico obtido para a absorção de água das barras sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1200 e 1500°C.

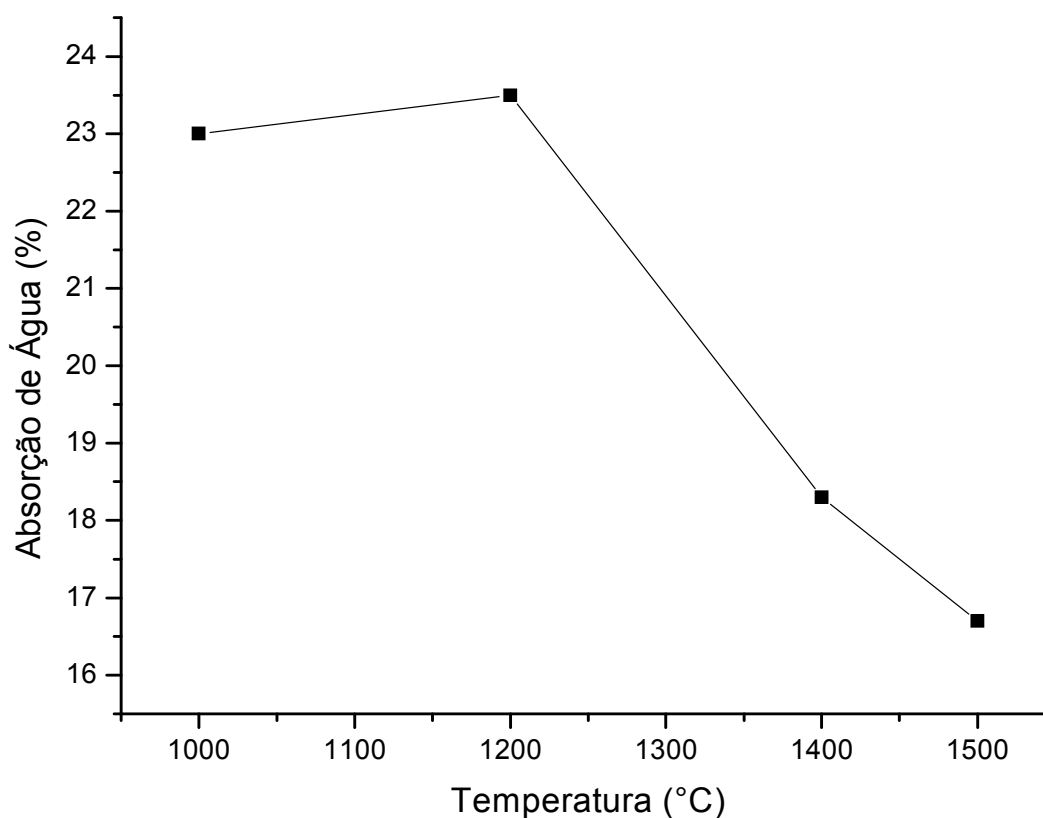


Figura 17 – Absorção de água

Na Figura 17, observa-se que a 1000 e 1200°C, a taxa de absorção de água é aproximadamente 23%, que é um valor maior que o obtido na temperatura de 1500°C (16,5%). A análise dos resultados permite concluir que à medida que a

temperatura de tratamento aumenta, ocorre uma redução da absorção de água do material, devido à uma melhor sinterização do mesmo[32]. Segundo a literatura [37], o que ocorre é uma diminuição da quantidade de vazios presentes na amostra quando se aumenta a temperatura de sinterização.

Esse valor elevado corrobora com a idéia de que as peças precisam ser conformadas sob pressões mais elevadas, além da necessidade de uma temperatura de sinterização maior para as amostras.

A Figura 18 apresenta a retração linear para as barras sinterizadas a 1000, 1200 e 1500°C. Observa-se que em 1000 e 1200°C as peças praticamente não se contraíram. A maior contração foi verificada na temperatura de 1500°C, sendo obtida uma contração média de 3,5%.

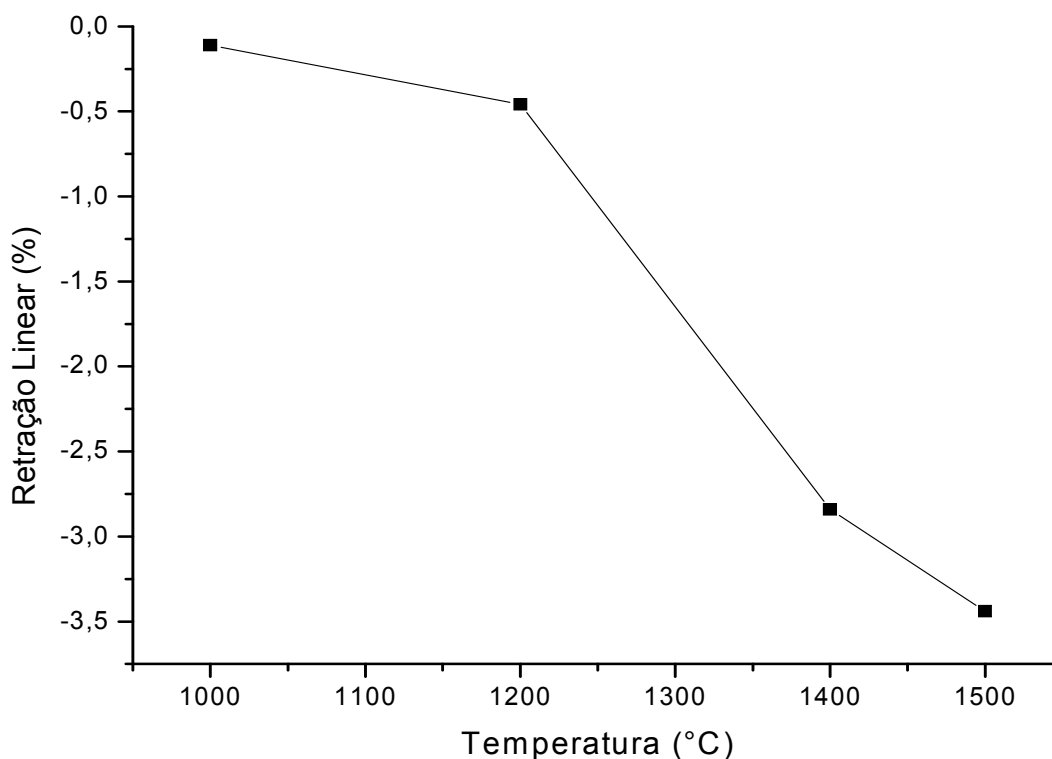


Figura 18 – Retração linear

A Tabela 6 mostra um comparativo entre as propriedades dos tijolos refratários utilizados comercialmente (T-45 e T-85) e o tijolo obtido com o uso da borra de alumínio, além da análise química para os principais elementos constituintes de cada um desses materiais.

	T – 45 (Camisa)	T – 85 (Pirulito)	Tijolo – Borra 2 (1500°C)
Densidade aparente (g/cm ³)	2,30	2,80	1,32
Porosidade (%)	14,0	18,0	16,5*
Resistência a flexão (MPa)	15	13	22
Análise química	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
	TiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂

Tabela 6 – Comparativo entre as propriedades e as fases dos tijolos

*Absorção de água

Os resultados apresentados na Tabela 6 para os tijolos comerciais T-45 (camisa) e T-85 (pirulito) foram retirados da empresa TOGNI S/A Materiais Refratários. A referida empresa não fornece dados complementares de fabricação para esses materiais, como temperatura de sinterização, condições de prensagem e partículas adicionadas, sendo, portanto, difícil uma melhor comparação entre estes dois tipos de materiais.

A densidade das peças sinterizadas ficou bem abaixo (aprox.50%) da densidade das peças comerciais, o que comprova a deficiência de empacotamento das partículas, causada pela pressão de compressão insuficiente. Pela análise da Tabela 6, verifica-se que o tijolo da borra 2 apresentou uma maior resistência a flexão, quando comparado aos tijolos comerciais. Além disso, o material foi utilizado como recebido, sem sofrer nenhuma cominuição adicional. Através do processo de peneiramento, verificou-se que as partículas eram bastante grosseiras, o que certamente comprometeu o desempenho mecânico e as características físicas das peças. A Figura 19 apresenta o MEV do pó da borra, mostrando a grande variação nos tamanhos das partículas.

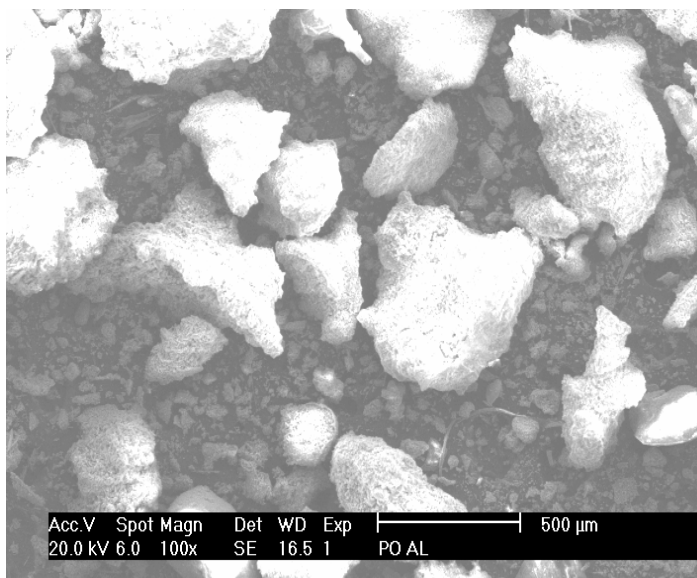


Figura 19 – MEV do pó da borra 2

As Figuras 20 e 21 mostram o aspecto de um dos corpos-de-prova, bem como de uma peça em dimensões reais produzida durante o desenvolvimento da pesquisa. As peças apresentadas foram prensadas e queimadas sob iguais condições.



Figura 20 - Barra de material refratário sinterizada a 1500° C



Figura 21 - Tijolo refratário (dimensões: 229x114x76mm)

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

- Nas condições estudadas neste trabalho, verificou-se que quanto maior a temperatura de sinterização da amostra, melhores são as propriedades mecânicas da mesma, como era de se esperar.
- A presença de sais na borra 1 a torna inviável para produção de tijolos refratários, tendo em vista que quando sinterizada a temperaturas elevadas (1500°C, por exemplo) a peça tende a apresentar grandes deformações nas suas dimensões.
- Os resultados obtidos neste trabalho revelam que entre as temperaturas estudadas, a de 1500°C é a que apresenta melhores propriedades para o material utilizado, mas ainda é insuficiente.
- Observou-se que em todos os padrões de difração de raios X foram observadas fases como Al_2O_3 e SiO_2 , fases essas presentes na grande maioria dos tijolos refratários silico-aluminosos.
- As peças apresentaram propriedades inferiores às peças comerciais, o que pode estar associado a uma pressão de compressão insuficiente, como também a falta de cargas de reforço (partículas duras) e pós com granulometria grande.
- Após a fabricação e caracterização das peças produzidas, pode-se concluir que é viável a produção de refratários a partir dos resíduos de alumínio, adotando-se procedimento relativamente simples e de baixo custo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar as propriedades das peças quando adicionadas cargas de reforço (partículas duras);
- Estudar as propriedades das peças quando sinterizadas a temperaturas superiores à 1500°C;
- Estudar as propriedades das peças quando compactadas em pressões elevadas;
- Verificar as propriedades do material com outro tipo de ligante, como o PVA;
- Estudar o desgaste à abrasão desses materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CBA. Companhia Brasileira do Alumínio. <http://www.aluminiocba.com.br>. Acesso em 06 de março de 2007.
- 2 – SOBRINHO, R. R. Sínteses de alumina sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Tese de Doutorado. 2006.
- 3 – CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: Caracterização e aplicação em reações de epoxidação. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Dissertação de Mestrado. 2004.
- 4 - HART, L. D.; LENSEN, E. Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook. The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
- 5 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – Resíduos Sólidos, NBR 10004/87.
- 6 - ANGELIS NETO, G. As deficiências nos instrumentos de gestão e os impactos ambientais causados por resíduos sólidos urbano: O caso de Maringá/PR. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado, 1999.
- 7 – SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Universidade Federal de Pernambuco. Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007.

8 – VILLAR, L.F.S. Estudo a adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado. 2002.

9 - LEVY, S.M. Reciclagem do entulho da construção civil, para utilização como agregado de argamassa e concreto. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Dissertação de Mestrado. 1997.

10 - WASTE AGE. A crisis is building, V. 23, n.1, p.26-36, 1992.

11 - ENBRI. Development of a framework for environmental assesement of buildind materials an components. Mimeo, 18 mar.1994.

12 - JOHN, V.M. Reciclagem de resíduos na construção civil. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Tese (Livre Docência). 2000.

13 - DONDI, FABBRI & MARSIGLI, Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais e urbanos na produção de tijolos. Cerâmica e Informação.v.1,n.11/12,p.17-30, 1998.

14 – SAMUEL., M. A new technique for recycling aluminium scrap. Journal of Materials Processing Technology, p. 117-124, 2003.

15 - ÜNLU, N.; DROUET, M.G. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes, Resources, Conservation and Recycling 36 p. 61-72, 2002.

16 - TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling, Journal of Light metals 2 p. 89-93, 2002.

17 - GRACZYK, D.G. Analytical Chemistry of Aluminum Salt Cake. Proceedings of the 126th Annual Meeting of the Minerals, Metals and Materials Society, Symposium on Aluminum Dross and Salt Cake Processing, Orlando FL, p. 9-13, 1997.

18 - BODNAR, R.J.; VITYK, M.O.; HRYN, J.N., MAYROGENES, J. Phase equilibria in the system H₂O–NaCl–KCl–MgCl₂ relevant to salt cake processing. *Light Metals*, p. 1145–1151, February 1997.

19 – SHINZATO, M. C.; HYPOLITO, R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Agosto 2007.

20 – DROUET, M. G.; MEUNIER, J.; LAFLAMME, C. B. HANFIELD, M. D.; BISCARO, A.; LEMIRE, C. A Rotary Furnace for Aluminum Dross Processing. p. 12–15 in *Proceedings of the Third International Symposium on Recycling of Metals*. TMS, Warrendale, PA, 1995.

21 - GOMES, M. R.; FILHO, E. B. Propriedade e uso de metais não-ferrosos. São Paulo: ABM, 1982.

22 – IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. www.ipt.br. Acesso em 21 de janeiro 2008.

23 - GRINOVER, L. O planejamento físico-territorial e a dimensão ambiental. São Paulo, v.9, n. 16, p.25-32, 1989.

24 - Texto retirado do site abaixo sobre o perigo de armazenamento http://64.233.169.104/search?q=cache:cx8L_D1pFJ8J:www.saude.pa.gov.br/Clipping/Noticias%2520ClippingArquivo/PagDiario20041112.htm+borra+de+alum%C3%A9rio&hl=pt-BR&ct=clnk&cd=4&gl=br

25 - GRONOSTAJSKI, J.; MARCINIAK, H.; MATUSZAK, A. New methods of aluminium and aluminium-alloy chips recycling, *Journal of Materials Processing Technology* 106 p. 34-39, 2000.

26 - PEREIRA, D.A.; BARROSO DE AGUIAR; CASTRO, F.; ALMEIDA, M.F.; LABRINCHA, J.A. Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags. *Cement and Concrete Research* 30 1131-1138, 2000.

27 - HRYN, J.N.; DANIELS, E. J.; GURGANUS, T.B.; TOMASWICK, K. M., Products from Salt Cake Residue-Oxide, *Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*. Alabama. November 12-16, 1995.

28 – DAL BÓ, M., BARBETTA, P.A. e HOTZA, D. Utilização de Resíduos da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais, *Cerâmica Industrial*, 42-46, Janeiro/Abril, 2007.

29 - DONDI, FABBRI & MARSIGLI. Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais e urbanos na produção de tijolos. *Cerâmica e Informação*. v.1,n.11/12,p.17-30, 1998.

30 - FERRARI, K. R. Ações para a Diminuição da Geração de Resíduos na Indústria de Revestimentos Cerâmicos e a Reciclagem das Raspas. *Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 2, p. 38-41, 2002.

31 - MODESTO, C. Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais, *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 4, p. 14-18, 2003.

32 - NEDOCHEKTO, A.P.F.S.; DA CRUZ, A. C.; TOFFOLI, S. M. Peças cerâmicas de alta alumina utilizando resíduo da reciclagem de alumínio em forno plasma. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT.

33 - DUARTE, V.C. Estudo da transferência de Calor em Fornos Rotativos da Indústria de Cimento Utilizando o Método de elementos Finitos. Dissertação de Mestrado, EFEI, Itabujá-MG, 1999.

34 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – Resistência à flexão, NBR 12763.

35 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – Absorção de água, NBR 15270.

36 – YOSHIMURA, H.N.; ABREU, A.P.; MOLISANI, A.L. CAMARGO, A.C.; PORTELA, J.C.S.; NARITA, N.E. Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Janeiro, 2006.

37 – GERMAN, R.M. Injection Molding of Metals and Ceramics, New Jersey, Metal Powder Industries Federation. 1997.