

UTILIZAÇÃO DA BORRA DO ALUMÍNIO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE CERÂMICAS

R. C. Mota⁽¹⁾, R. Argonz⁽¹⁾, R. E. F. Q. Nogueira⁽¹⁾, J. M. Sasaki⁽²⁾, L. R. Oliveira⁽¹⁾

(1) Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici, Bloco 714, Caixa Postal 12144, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil argonz@ufc.br

(2) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física

RESUMO

A borra é um rejeito gerado durante a produção do alumínio, que contém óxidos que podem ser utilizados na indústria dos refratários e cimentos. A borra de alumínio, se não for inertizada, é perigosa para a saúde humana e contaminante do meio ambiente. Neste trabalho a borra foi submetida a um processo de moagem e classificação por peneiramento. Os pós obtidos foram submetidos a prensagem uniaxial num molde e sinterizados a 1400°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e um patamar de uma hora. O material foi analisado por fluorescência de raios-X. Foram realizados ensaios de refratariedade (cones pirométricos), retração linear de queima, porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente, flexão em três pontos. Os resultados obtidos demonstraram o potencial desse resíduo como matéria-prima para materiais refratários conformados.

Palavras-chave: borra, alumínio, refratários.

INTRODUÇÃO

A florescente indústria do alumínio tem um problema central que é o destino reservado para as escórias ou borras resultantes do processo de fusão desse metal.

Segundo a ABAL (Associação Brasileira do Alumínio)⁽¹⁾, o Brasil tem a terceira maior reserva mundial de bauxita, principal minério para a obtenção de alumínio, que é da ordem de 2,5 bilhões de toneladas, ficando atrás somente da Austrália e Guiné e também é o sexto produtor mundial de alumínio primário, com uma produção da ordem de 1,2 milhão de toneladas, precedido pelos Estados Unidos,

Rússia, Canadá, China e Austrália. A bauxita, contém de 35% a 55% de óxido de alumínio. Para a fabricação de uma tonelada de alumínio, são necessárias aproximadamente quatro toneladas de bauxita e 16.000 kWh de energia. A produção de uma tonelada de alumínio reciclado consome aproximadamente 750 kWh, portanto, o alumínio reciclado substitui o alumínio primário com um ganho de 95% de energia⁽²⁾.

A borra é o principal subproduto de todos os processos envolvendo alumínio fundido. Ela é formada na superfície do metal fundido como uma reação com a atmosfera do forno. Menos de 5% do metal fundido se transforma em borra. A borra pode conter até 75% de alumínio livre em forma de gotículas muito pequenas aprisionadas nos óxidos de alumínio. Se o metal foi fundido a partir de sucata, pode também conter chumbo, cádmio ou cromo⁽²⁾.

O alumínio da borra é geralmente recuperado em fornos rotatórios onde são adicionados sais para aumentar a quantidade de alumínio recuperado. Este tratamento produz uma borra secundária contendo alumina, sais, impurezas e uma pequena quantidade de alumínio. A borra produzida fundindo alumínio puro é conhecida como borra branca e a borra contendo contaminantes tais como sais, fluxos e outros metais é conhecida como borra preta⁽²⁾.

A borra remanescente depois da recuperação do metal é uma ameaça para os ecossistemas porque contém muitos compostos químicos perigosos. Mais de 50% das borras, constituídas principalmente por óxidos e outros compostos químicos, são depositados em aterros sem nenhum tratamento⁽³⁾.

As pesquisas pretendem limitar a produção de borras através do melhoramento da tecnologia de fornos, regulamentação do meio ambiente e processamento das borras⁽⁴⁾. Entretanto, vale ressaltar que a borra não é um rejeito mas sim um subproduto com significativo valor⁽⁵⁾.

A Imperial Chemical Company trata a borra branca com ácido sulfúrico para fazer sulfato de alumínio, utilizado nas indústrias químicas⁽⁶⁾. Na pesquisa de Das⁽⁷⁾ a borra branca foi tratada com H_2SO_4 para obter η alumina, um produto de alto valor.

Devido ao alto conteúdo de óxidos de alto ponto de fusão, as borras também tem sido usadas como matéria-prima para a fabricação de refratários. Na pesquisa de Nedochoetko⁽⁸⁾, foram obtidas cerâmicas refratárias a partir de um resíduo rico em alumina, proveniente da reciclagem de alumínio em forno de plasma térmico existente na Escola Politécnica da USP. No trabalho de Yoshimura⁽⁹⁾ as principais

fases da borra de alumínio foram $MgAl_2O_3$ e AlN , este material foi testado para substituir alumina calcinada em argilas refratárias e refratários fundidos.

O processo descrito na patente americana US PATENT 5132246 ⁽¹⁰⁾ utiliza a borra para produzir material refratário mas com o acréscimo de óxidos ou precursores para melhorar as propriedades mecânicas e de refratariedade do material puro.

O objetivo desta pesquisa é agregar valor a um rejeito da indústria de alumínio secundário fornecido por uma indústria local e ao mesmo tempo minimizar os impactos ambientais decorrentes desta atividade. O material obtido depois do processamento tem características refratárias que foram avaliadas através de testes específicos de refratariedade e ensaios mecânicos padronizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria prima

O material que serviu de base para esse estudo é proveniente de uma indústria de recuperação do alumínio (Majoq), localizada no município de Maracanaú, região metropolitana de Fortaleza, CE, que utiliza um processo que consiste na adição de sais para recuperar o alumínio ainda contido no resíduo, utilizando-se de fornos rotativos.

A fabricação mensal desta borra na empresa é em média de 160 toneladas. Uma pequena quantidade desta borra é vendida a pequenas empresas do Sudeste do Brasil por preços insignificantes. A grande maioria fica estocada na própria empresa, tendo em vista que o descarte da mesma tem que ser feita em locais apropriados para tais fins.

O material recebido foi moído em moinho de bolas durante 21 horas e peneirado a seco obtendo-se uma granulometria de 100 mesh e posteriormente calcinado a uma temperatura de 600°C durante uma hora com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Preparação dos corpos de prova

Neste trabalho foi utilizada água como ligante na seguinte proporção: 8 ml de água para cada 80g da borra. Após a adição do ligante, a pasta (ligante + borra) é

misturada manualmente até que se obtenha uma massa homogênea e livre de aglomerados.

Após a adição do ligante, o material foi prensado em forma de barras num molde com as seguintes dimensões 116x25x12 mm³. A pressão uniaxial de 25 MPa foi exercida por meio de uma prensa manual.

Sinterização

As barras, após serem prensadas, foram secadas em estufa aos 100°C durante 24 h e levadas para um forno EDG-1700 para serem sinterizadas a 1400°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, com patamar de 2 horas. As barras foram resfriadas naturalmente dentro do próprio forno até a temperatura ambiente.

Caracterização do material

Os óxidos presentes no material foram avaliados por Fluorescência de Raios X utilizando um equipamento modelo ZSX Mini II da Rigaku, que tem como gás P10 (argônio+metano).

O ensaio de cones pirométricos equivalentes fornece uma indicação da refratariedade do material, isto é, a habilidade de permanecer as altas temperaturas sem se deformar. O método é aplicado principalmente para aluminossilicatos. Um cone de formas padronizadas é preparado a partir do material a ser testado. Este cone de teste é aquecido juntamente com um conjunto de cones padrão, numa atmosfera de oxigênio a uma taxa especificada. Cada cone padrão funde a uma temperatura determinada. O propósito do teste é identificar a temperatura na qual a ponta do cone de teste se encurva, ou seja, a temperatura limite de utilização do material como refratário. A curvatura da ponta é comparada com a dos cones padrão. O cone padrão cujo comportamento for mais similar ao do cone testado dá a temperatura correspondente. O ensaio de cones pirométricos é afetado pela presença de impurezas no material, tais como ferro e metais alcalinos, que reduzem o valor do cone pirométrico, porque atuam como fundentes.

Para o teste de cones pirométricos, o material foi peneirado com malha de 200 mesh. Posteriormente foi umedecido com um pouco de água e conformado numa forma tipo cone, colocado numa placa refratária e queimado em atmosfera de oxigênio com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura desejada.

Ensaio físicos

Retração linear

Para realização do ensaio, os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro depois de submetidos à sinterização.

A retração linear das peças sinterizadas foi determinada através da Equação A:

$$RL(\%) = \left(\frac{L_0 - L_f}{L_0} \right) \cdot 100 \quad (A)$$

onde L_0 é o comprimento inicial do corpo-de-prova (após secagem) e L_f é o comprimento final do corpo-de-prova (após sinterização).

Absorção de água

A fim de determinar a absorção de água dos corpos-de-prova produzidos, estes foram secos em estufa a 110 °C por 24 h e em seguida pesados. Após esse procedimento os corpos-de-prova foram postos sob imersão em um recipiente contendo água destilada por 24 horas. Em seguida, os corpos-de-prova foram enxutos suavemente com uma flanela ligeiramente úmida e logo em seguida pesados.

A absorção de água é expressa percentualmente pela Equação B

$$ABS (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (B)$$

onde m_s é a massa do corpo-de-prova seco e m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (saturado).

Porosidade aparente

Com o objetivo de calcular a porosidade aparente dos corpos-de-prova, além das medições feitas para a realização do cálculo da absorção de água, também foi realizada a pesagem dos corpos-de-prova imersos em água, após 24 h do momento de sua imersão. A porosidade aparente (PA) é expressa percentualmente de acordo com a Equação C

$$PA (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot 100 \quad (c)$$

onde m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (saturado), m_s é a massa do corpo-de-prova seco e m_i é a massa do corpo-de-prova imerso.

Massa específica aparente

A massa específica aparente é calculada pela Equação D

$$MEA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (D)$$

onde m_s é a massa do corpo-de-prova seco, m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (saturado), m_i é a massa do corpo-de-prova imerso e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água

Ensaio de flexão em três pontos

Foi realizado num deflectômetro BP/20 da BP Engenharia do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Ceará. Os resultados podem ser obtidos fazendo-se uso da Equação E:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{a^2b} \quad (E)$$

onde:

σ é resistência à flexão (kg/cm²);

P é a carga atingida no momento da ruptura (kg);

L é a distância entre apoios (cm) ;

a é a espessura do corpo-de-prova (cm);

b é a largura do corpo-de-prova (cm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o resultado da análise química por fluorescência de raios-X (FRX) da matéria-prima em porcentual mássico na forma de óxidos. A borra foi analisada depois de calcinação a 600°C durante uma hora com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Tabela 1. Análise química por fluorescência de raios-X da borra calcinada

Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	V ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Cl	MgO	K ₂ O	ZnO	CuO	TiO ₂
77.625	6.597	0.041	1.106	2.456	1.278	4.107	1.654	0.791	0.181	0.132	2.039

A alta porcentagem de Al₂O₃ (79.625 %) e a presença de SiO₂ o revelam como um material com potencial para a fabricação de refratários de alumina-silica⁽¹¹⁾. Qualquer discussão sobre refratários de alumina-silica deve incluir os efeitos dos óxidos fundentes nas matérias-primas e como eles afetam as propriedades dos refratários. Os metais alcalinos estão presentes em várias formas, com o conteúdo de alcalinos expresso como óxido de sódio (Na₂O) ou óxido de potássio (K₂O). Estes dois poderosos fundentes influenciam na queima dos refratários e no seu

comportamento em serviço. Outros fundentes tais como óxido de cálcio (CaO), óxido de ferro (FeO ou Fe₂O₃) e dióxido de titânio (TiO₂) estão presentes. O óxido de ferro provoca deformação do refratário e produz diminuição da temperatura de fusão do mesmo. O alto teor de dióxido de titânio deteriora as propriedades a quente do refratário pela formação de titanatos de baixo ponto de fusão. O teor de sílica livre deve ser baixo, sendo desejado para a formação de mulita, que diminui a variação dimensional do refratário quando submetido a altas temperaturas. Para evitar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, os elementos alcalinos e alcalinos terrosos são permitidos somente em baixas concentrações. Para refratários com 70% de alumina os valores recomendados de impurezas são: Fe₂O₃ (1 -2%); CaO (0.2 -0.8%); MG (0.1 -0.6%); TiO₂ (1.5 -2.5%); (Na₂O + K₂O) = 0.5 -1%. Maior quantidade de fundentes, geralmente, significa que mais vidro estará presente no refratário queimado. É por essa razão que um tijolo pode mostrar melhores condições de serviço (por exemplo, melhor resistência ao estilhaçamento) se contiver níveis de fundentes mais baixos; ou seja, conteúdos de mulita maiores incrementam a resistência ao estilhaçamento e conteúdos de vidro maiores diminuem a resistência ao estilhaçamento^(11,12).

O ensaio de cones pirométricos foi conduzido até a temperatura de 1400°C, que corresponde ao cone N° 14 sem sofrer nenhuma deformação.

A Tabela 2 mostra os resultados médios para as propriedades cerâmicas e ensaios mecânicos e seus desvios padrão. Foram testadas 5 amostras livres de defeitos, sendo calculados a media aritmética e o desvio padrão.

Tabela 2. Resultados médios para as propriedades cerâmicas e ensaios mecânicos

Retração linear das peças sinterizadas %	Absorção da água %	Porosidade aparente %	Massa específica aparente g/cm ³	Resistência à flexão MPa
---	-----------------------	--------------------------	--	-----------------------------

1.48 ± 0.26	22.16 ± 1.22	41.35 ± 1.81	1.86 ± 0.02	14.14 ± 1.06
-------------	--------------	--------------	-------------	--------------

No trabalho de Nedochetko⁽⁸⁾ foi utilizada uma borra, resíduo do processamento do alumínio em forno de plasma. Para uma temperatura de sinterização de 1500°C foram obtidos os seguintes valores:

Absorção de água: 23.4 ± 0.9 %

Porosidade aparente: 43.7 ± 1.0 %

Retração linear: - 0.88 %

Massa específica aparente: 1.87 ± 0.03 g/cm³

Resistência à flexão em três pontos: 22.2 ± 1.5 MPa

Como se pode ver, esses resultados são comparáveis aos obtidos nesta pesquisa.

Um tijolo refratário comercial com 70% de alumina apresenta os seguintes valores⁽¹¹⁾:

Absorção de água: 8.5 -11%

Porosidade aparente: 19 -22%

Massa específica aparente: 2.56 g/cm³

Resistência à flexão em 3 pontos: 14.2 MPa

Os valores para a borra pura são baixos, comparados com um material comercial com um conteúdo similar de alumina, mas podem ser melhorados com uma carga de reforço como mostrado no trabalho Referencia 13-017 apresentado neste congresso.

CONCLUSÕES

O objetivo desta pesquisa era agregar valor a um rejeito da fundição de alumínio secundário fornecido por uma indústria local e ao mesmo tempo contribuir para minimizar os impactos ambientais decorrentes desta atividade. O material obtido depois do processamento tem características refratárias que foram avaliadas através de testes específicos de refratariedade e ensaios mecânicos padronizados.

A análise por fluorescência de raios-X constatou uma alta porcentagem de Al_2O_3 (79.625 %) e a presença de SiO_2 , o que o caracteriza como um material com potencial para a fabricação de refratários de alumina-silica. O ensaio de cones pirométricos foi conduzido até a temperatura de 1400°C , que corresponde ao cone Nº 14 sem sofrer nenhuma deformação. Os resultados obtidos para os ensaios de retração linear, absorção d'água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência à flexão são comparáveis aos citados na literatura específica de aproveitamento de borras, mas se encontram bem abaixo dos valores relatados para tijolos refratários comerciais com o mesmo teor de alumina. As propriedades do material investigado nesta pesquisa podem ser melhoradas, por exemplo, com uma carga de reforço, como mostrado no trabalho Referencia 13-017 apresentado neste congresso, de nossa autoria.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer ao CNPq, Capes e Funcap (CE), pelo apoio financeiro, a técnica Auzineide e a Engenheira Laíze Graze da Arnil Mineração do Nordeste, por realizarem os ensaios de cones pirométricos, e as Dras. Anália Martinez Tomba e Anália Cavalieri da Universidade Nacional de Mar Del Plata, Argentina, pelo fornecimento de material bibliográfico e discussões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Brasileira de Alumínio (ABAL), Relatório de sustentabilidade da indústria do alumínio, 2005.
2. Totton, G. E., Scott Mackenzie, D. ***Handbook of aluminum: alloy production and materials manufacturing***. Taylor Print, USA, 2003.
3. Mukhopadhyay, J.; Ramana, Y. V. ; Singh, U. Extraction of value added products from aluminum dross material to achieve zero waste. **Light Metals**, 2004.
4. Green, J. A. S.. ***Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability***. USA, ASM International, 2007.

5. Lucheva, B., Tsonev, T., Petkov, R. Non-waste aluminum dross recycling. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**. V.40, n. 4, p. 335-338, 2005.
6. Osburne, W. The use of primary dross from the aluminum industry for manufacturing aluminum sulphate. In **Proceedings** Third International Symposium on Recycling of Metal and Engineered Materials. Ed P. B. Quenean and R. D. Peterson. The Mineral, Metal and Materials Society, India, 1995, pp. 947-954.
7. Das, B. R., Dash, B., Tripathy, B.C., Bhattacharia, I. N. Production of η -alumina from waste aluminum dross. **Minerals Engineering**.V. 20, p. 252-258, 2007.
8. Nedochetko, A. P. F. S., da Cruz, A. C. , Toffoli, S. M. Peças cerâmicas de alta alumina utilizando resíduo da reciclagem de alumínio em forno de plasma . **Anais** do 17 CBECIMat, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais , Foz de Iguaçu, PR, Novembro de 2006.
9. Yoshimura, H. N. , Abreu, A. P. , Molisani, A. L., de Camargo, A. C., Portela, J. C. S. , Narita, N. E. **Ceramics International**, V. 34, p. 581-591, 2008.
10. Brinson, C., Chauvette, G., Kimmerle, F. M., Roussel, R. . US Patent 5132246. Process for using dross residues to produce refractory products.,1992,
11. Refractories Manual, Second Edition, American Foundrymens Society, USA.
12. Schacht, C. A. **Refractories Handbook**, New York, Marcel Dekker, Inc., 2004.

UTILISATION OF ALUMINIUM DROSS AS A RAW MATERIAL FOR THE
PRODUCTION OF CERAMICS

ABSTRACT

During the production of aluminium, a residue called dross is produced, which contains oxides. This residue can be used for the production of cement and refractories. Aluminium drosses, when not inertized, are dangerous to human health and may contaminate the environment. In this work, aluminium dross was milled and classified by sieving. Powders obtained were pressed into bars and sintered at 1400°C for 1h with a heating rate of 5°C/min. The material was analysed by X-ray fluorescence. The pyrometric cone equivalent (PCE) was determined. Linear retraction upon sintering, apparent porosity, apparent density and water absorption were also determined. The modulus of rupture (MOR) was assessed by three-point bending. The results obtained showed that the material investigated has a potential for application as aluminosilicate refractories.

Keywords: dross, aluminium, refractories.