



Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (III) Obtenção de fritas para revestimentos

Ulisses Soares do Prado⁽¹⁾, Luciano Luis Silva⁽²⁾, José Roberto Martinelli⁽¹⁾,
José Carlos Bressiani⁽¹⁾

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, 05508-000

ulissesprado@uol.com.br

(2) Endeka Ceramics

Resumo

Foi estudada a utilização do resíduo gerado na demolição do revestimento de cubas eletrolíticas de produção de alumínio (Spent Pot Lining –SPL), após tratamento previamente reportado, como matéria-prima para obtenção de fritas para aplicação em revestimentos cerâmicos. Usando diferentes teores do resíduo como parte integrante da composição das fritas, obteve-se vidrados adequados a aplicação em corpos cerâmicos. As características das fritas desenvolvidas no presente trabalho foram comparadas com fritas disponíveis no mercado. Os resultados mostraram-se promissores tanto do ponto de vista técnico como estético, e esse processo pode ser uma alternativa para a destinação desse resíduo, possibilitando amenização de um grave problema ambiental.

Introdução

O SPL (“Spent Pot Lining”) gerado pela demolição do revestimento de cubas eletrolíticas de produção de alumínio primário é listado como resíduo perigoso (K088) pela norma ABNT – NBR 10004/04⁽¹⁾ que restringe sua disposição e sua aplicação em outros processos industriais. Esse resíduo pode ser separado em duas frações distintas por peneiramento primário, a primeira concentra o revestimento refratário e isolamento da cuba de alumínio e a segunda concentra a fração mais

carbonosa do revestimento composta principalmente pelos blocos catódicos impregnados pelos eletrólitos do banho eletrolítico. Nesse trabalho foi estudada a possibilidade de uso da fração carbonosa do SPL conhecida como 1º Corte e o resíduo estudado foi gerado pela Alcoa S.A. de Poços de Caldas – MG, cuja composição da amostra utilizada no estudo está apresentada na tabela 01.

Sorlie & Oye⁽²⁾ e Pawlek⁽³⁾ fizeram um levantamento bem completo das possibilidades de utilização e/ou eliminação desse resíduo. A aplicação desse material como matéria-prima para a obtenção de vidros não tem sido reportada com frequência na literatura salvo em alguns processos que incorporam o resíduo ao vidro para sua inertização e esse “vidro” contendo o resíduo é disposto em aterros industriais ou como carga na construção civil, o que não agrega quase nenhum valor ao mesmo. Recentemente foi sugerido a aplicação desse resíduo como integrante importante da composição de vidros⁽⁴⁾ e o desenvolvimento de tratamento do mesmo para otimizar seu aproveitamento na aplicação em vidros⁽⁵⁾.

Como já foi descrito em detalhes⁽⁵⁾, a presença de fluoretos e cianetos no SPL é um problema ambiental. A ABNT NBR 10004/04⁽¹⁾ estabelece os limites admitidos nos ensaios de lixiviação e solubilização, descritos pelas normas ABNT NBR 10005/04 e 10006/04, respectivamente^(7,8).

Na obtenção de vidros contendo fluoretos, parte deles são volatilizados. Segundo Hlavac (9) essa perda é função da temperatura, tempo e do processamento e é comum observar-se uma perda de 20 a 50% dos fluoretos durante a fusão

A motivação para desenvolver a aplicação do resíduo em fritas foi a possibilidade de fixar ou eliminar os componentes perigosos numa aplicação com grande potencial de consumo. O mercado de revestimentos cerâmicos no Brasil tem experimentado forte crescimento nos últimos anos em função da demanda interna e das exportações. Segundo os dados da Associação Brasileira de Coloríficos – ABRACOLOR, em 2005 seus associados que representam 80% do mercado nacional produziram 268000 t de fritas e esmaltes e 31000 t de granilhas⁽⁶⁾.

Foram estudadas inúmeras composições para atingir o objetivo deste trabalho, inclusive composições utilizando o resíduo bruto, porém, serão apresentados os resultados obtidos com três composições com características similares a fritas comerciais as quais foram comparadas entre sí. As três fritas analisadas foram do tipo transparente: mate e brilhante e uma frita branca.

Tabela 01: Composição química do SPL estudado nesse trabalho

Composição	% em peso
Na ₂ O	21,2
Al ₂ O ₃	11,1
CaO	8,0
SiO ₂	2,6
SO ₃	0,87
Fe ₂ O ₃	0,74
K ₂ O	0,48
TiO ₂	0,12
MgO	0,12
SrO	0,04
Cl	0,04
P ₂ O ₅	0,03
ZrO ₂	0,02
ZnO	0,01
MnO	0,01
P.F.*	61,2
C [#]	48,6
F ⁻	10,3
CN ⁻	0,12

* Perda por fogo

Teor de carbono determinado por um equipamento LECO

Procedimento Experimental

O resíduo gerado pelo peneiramento primário (primeiro corte) foi calcinado a 870°C/4h com adição de 20% de calcário como descrito em trabalho anterior⁽⁵⁾.

Para compor as formulações das três composições analisadas nesse trabalho foram usadas matérias-primas usuais da indústria de fritas como feldspato, quartzo, calcário, zirconita, ulexita, ácido bórico e nitrato de sódio segundo apresentado na tabela 02.

As fritas foram obtidas pela fusão em cadinho refratário em forno pré-aquecido a gás/oxigênio em temperatura de 1450°C, com 40 min de aquecimento para atingir a temperatura desejada e 10 min adicionais para a homogeneização do líquido. O monitoramento da temperatura foi feito por pirometria ótica de radiação considerando a temperatura da superfície do líquido. Completado o ciclo de fusão, o líquido foi vertido em um recipiente contendo água à temperatura ambiente e o vidro fritado foi colhido e seco após o escoamento do excesso de água.

Tabela 2: Matérias-primas usadas nas composições estudadas

Composição	Matérias-primas	% resíduo de SPL pré- tratado
FRG12	Feldspato, calcário, ulexita, nitrato de sódio	20
FRG13	Feldspato, calcário, ulexita, nitrato de sódio, zirconita	18
FRG14	Quartzo, ácido bórico, nitrato de sódio	40

As fritas foram caracterizadas utilizando a técnica de espectroscopia de raios x (Shimadzu mod. EDX-720) para determinação da composição química, sendo os fluoretos determinado pelo método de eletrodo de íon seletivo. As fases presentes foram identificadas por difração de raios X (Bruker AXS mod. D8 Advanced).

Avaliou-se também a potencialidade dessas fritas para aplicação em vidrados nos revestimentos cerâmicos. Noventa gramas de fritas foram adicionadas a 10g de caolim e 50ml de água e posteriormente moídas em moinho de bolas excêntrico de alta alumina com carga de bolas igual a 60% do volume interno em massa por 25 min..A dispersão foi aplicada por pistola de pulverização em um corpo cerâmico de 15x15 cm (“biscoito”). Após secagem, o “biscoito” vidrado foi queimado em forno túnel contínuo a rolo a gás e ar aquecido CIFEL a 1090°C/30 min. A mesma dispersão também foi usada para preparação de corpos de prova para ensaios dilatométricos, após lingotamento em um gabarito de material refratária. O corpo de prova foi submetido à mesma queima do biscoito vidrado e retificado em esmeril até atingir dimensões aproximadas de 50x6x6 mm para ensaio no dilatômetro. As análises dilatométricas foram realizadas em equipamento BP Engenharia Mod. 3000-20.

Para comparação dos parâmetros ambientais foi determinado o teor de cianetos e fluoretos no resíduo e na frita FRG-14 nos extratos do lixiviado e do solubilizado segundo os procedimentos estabelecidos pelas normas ABNT NBR 10005/05 e 10006/04.

Realizou-se um teste comparativo de escorrimento das fritas FR-G-12, FR-G-13 e FR-G-14 com fritas comerciais da Endeka Ceramics tipo transparente (EDK-FF-5014 e EDK-FF-2006), branca (EDK-FB-1154 E EDK-FB-1278) e mate

(EDK-FM-3255 EDK-FM-3257). Para o teste, separaram-se 2 g de frita com granulometria entre 0,5 e 1 mm, que foram prensadas na forma de um “botão” cilíndrico com diâmetro de 10 mm; o material prensado foi colocado sobre uma placa cerâmica que foi levada a um forno a 700°C com inclinação de 15°, e observou-se o escorrimento das fritas em relação às comerciais.

A partir do corpo de prova obtido, foram preparadas amostras para a determinação das fases presentes por difração de raios X (DRX) e para observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Philips XL30.

Resultados

As fritas obtidas e os vidrados correspondentes aplicados ao revestimento cerâmico são mostrados na figura 1, onde pode-se observar os aspectos estéticos das fritas (vidrados) FRG12, 13 e 14, que apresentaram características de vidrados transparente, branco e mate, respectivamente.



Figura 1: Fritas FR-G -12/13/14 obtidas e revestimentos 15X15 cm com aplicação de vidrados obtidos das respectivas fritas

Nos difratogramas mostrados na figura 2, observa-se a presença da fase fluorita (CaF_2) no vidro. Nas composições 12 e 13 esta fase não aparece nas fritas, apenas se cristalizando durante o tratamento térmico para fusão do vidro. Na composição 14, já se observa a presença de fluorita na frita, provavelmente devido a maior quantidade de resíduo na composição.

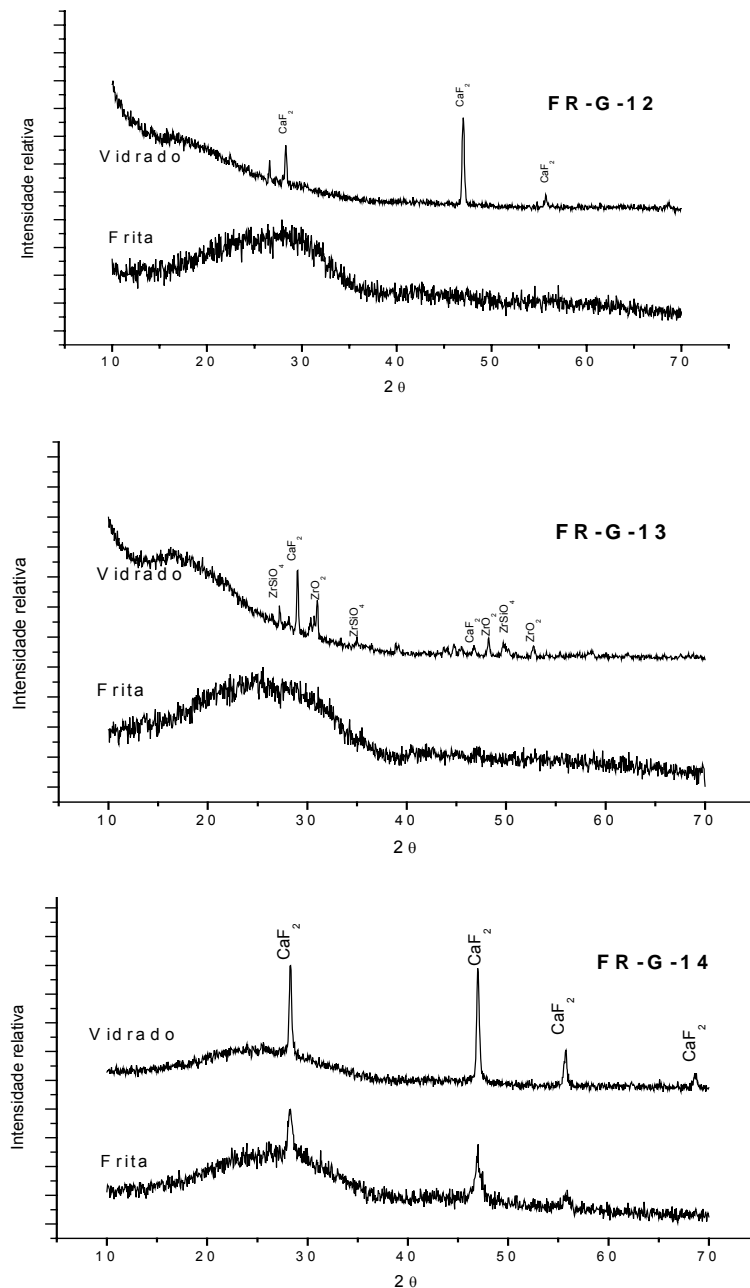


Figura 2: DRX das fritas e vidrados das composições estudadas

Os cristais de fluorita detectados na DRX podem ser observados nas fotomicrografias obtidas no MEV do vidro (Figura 03). As características morfológicas desses cristais depende de cada tipo de frita, variando desde cristais muito pequenos (décimos de micrometro para o vidro da frita FRG-12) até cristais da ordem de 2 a 5 μm para a composição FRG-14. Nesta última composição, os cristais já estão presentes na frita e devem crescer durante a queima para formação do vidro. Estes cristais com maiores dimensões devem ser responsáveis pela matificação do vidro.

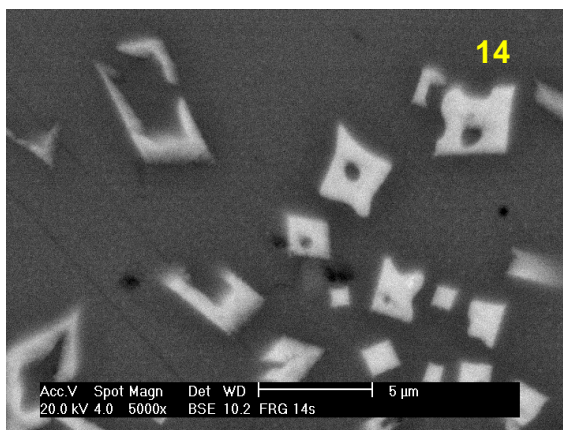
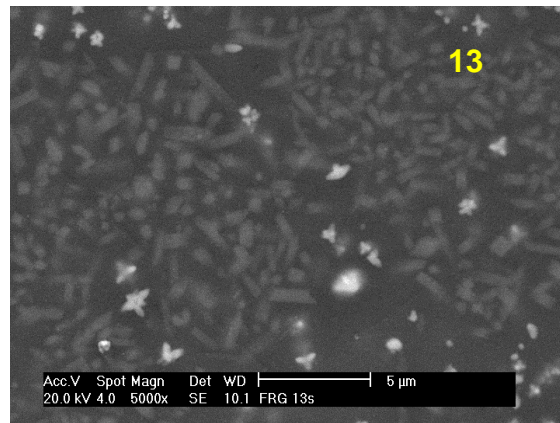
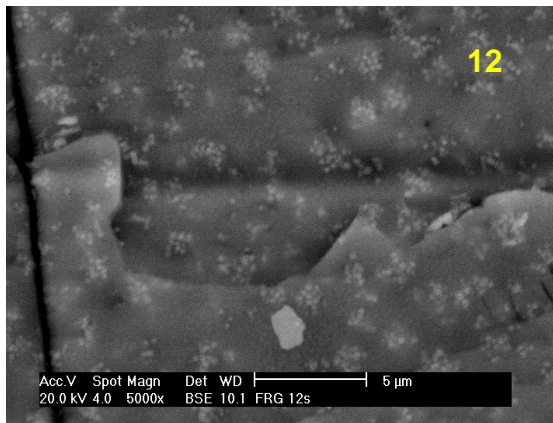


Figura 3: cristais de fluorita precipitados no vidro das composições 12, 13 e 14

A comparação dos resultados de análise química e comportamento dilatométrico são apresentados na tabela 3, onde são comparados aos resultados de fritas comerciais. A figura 4 apresenta os testes de escorrimento comparativo entre essas mesmas fritas.

Tabela 3: Algumas propriedades físico-químicas das fritas obtidas comparadas a fritas comerciais similares

Propriedades		Frita Transparente			Frita Branca			Frita Mate			
		FRG12	EFT2006	EFF5014	FRG13	EFB1154	EFB1278	FRG14	EFM3255	EFM3257	
Composição Química	SiO ₂	46,2	57,2	48,0	41,9	52,9	46,1	41,7	37,0	33,6	
	Al ₂ O ₃	18,7	2,0	3,0	15,7	8,0	10,0	12,3	9,0	5,0	
	B ₂ O ₃	4,2	18,0	28,0	4,3	9,0	3,0	11,3	15,0	10,0	
	Na ₂ O+K ₂ O	11,9	12,2	8,5	13,2	8,5	16,3	12,8	3,9	6,9	
	CaO+MgO	15,5	9,6	10,9	13,9	15,1	14,4	16,9	34,7	8,2	
	BaO+SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0
	ZrO ₂	-	-	-	8,0	6,0	10,0	-	-	-	-
	F ⁻	3,3	-	-	2,7	-	-	4,8	-	-	-
Propriedades Físicas	Tg [*] (°C)	552	570	585	563	620	575	536	620	575	
	Ta [#] (°C)	608	610	610	654	670	635	657	710	615	
	α ₂₅₋₃₂₅ ⁺ (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	80,7	79,0	72,0	82,3	74,0	98,0	88,9	72,0	73,0	

* temperatura de transição vítrea

temperatura de amolecimento

+ Coeficiente de expansão linear



Figura 4: resultado do teste de escorrimento comparando as fritas obtidas neste trabalho com fritas comerciais

Se considerada o teor de fluoreto presente nas fritas produzidas neste trabalho (tabela 3) e o teor de resíduo pode-se determinar por balanço de massa o teor de fluoretos fixados em cada frita. Os resultados obtidos para as fritas FRG-12/13/14, foram 80.3%, 72,8% e 53,7%, respectivamente, que está dentro do previsto e reportado na literatura científica para vidros contendo fluoretos⁽⁹⁾.

Os resultados da análise dilatométrica das fritas (vidrados) obtidos (tabela 3) mostram que a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de amolecimento (Ta) são compatíveis com fritas comerciais. O coeficiente de expansão térmica (α) da temperatura ambiente a 325°C apresenta valores entre 80 e $90 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, um pouco elevado quando comparado com a maioria das fritas comerciais, mas compatível com o coeficiente de fritas com alto teor de sódio. Para diminuir o coeficiente de dilatação das fritas obtidas com o SPL deve-se limitar a adição de resíduo ou obter composições a partir de matérias-primas com menor teor de álcalis. A substituição parcial (ou total) de feldspato por quartzo aumentaria as possibilidades do uso de resíduo.

As fritas obtidas apresentaram um intervalo de maturação adequado, mesmo utilizando quantidades inferiores de fundentes normalmente utilizados, como os óxidos de boro e bário, que reduziria sensivelmente o custo de fabricação.

Os resultados mostraram que as fritas obtidas apresentaram características de escorrimento e fusibilidade (figura 4) adequadas, mesmo com teor de Al_2O_3 acima do convencional, devido a composição do resíduo. Este fato deve ser melhor avaliado, mas a presença de Al_2O_3 deve melhorar substancialmente a resistência mecânica e química das fritas em questão.

Os resultados obtidos mostraram que com o uso do resíduo estudado pode-se obter fritas com características técnicas e estéticas adequadas com menor custo devido à substituição parcial de matérias-primas importantes para a fabricação de fritas.

Na tabela 4 estão apresentados o teor de cianetos e fluoretos nos extratos do lixiviado e solubilizado no resíduo e na frita FRG-14. A frita que continha 40% em peso do resíduo tratado praticamente atende todos os requisitos da norma NBR 10004/04, sendo que apenas o teor de fluoretos no extrato do solubilizado ficou um pouco acima do permitido, mas isso poderia ser facilmente solucionado

reduzindo a quantidade de resíduo na frita, ou talvez, adicionando calcário à composição. De qualquer maneira, o resultado obtido é expressivo, mostrando a potencialidade do método proposto para o reaproveitamento do SPL, promovendo sua inertização e agregando um valor econômico ao resíduo.

Tabela 4: Teor de cianetos e fluoretos nos extratos do lixiviado e solubilizado

ENSAIO	Parâmetro	Limites de controle (mg/L) NBR 10004/04	SPL bruto (1° corte)	FRG-14
Teor de metais lixiviados (NBR10005/04)	Fluoretos (F ⁻)	150,0	187,8	2,5
Teor de constituintes solubilizados (NBR 10006/04)	Cianetos (CN ⁻)	0,07	3,34	n.d.
	Fluoretos (F ⁻)	1,5	2417,0	1,8

Conclusões

Com o processo desenvolvido nesse trabalho, mostrou-se que é possível utilizar o resíduo perigoso SPL na formulação de fritas para revestimentos cerâmicos, sendo os principais contaminantes do resíduo eliminados ou inertizados.

A utilização do resíduo em fritas é uma alternativa muito interessante para sua disposição, devido aos grandes volumes envolvidos.

O SPL de primeiro corte tratado, participa da composição da frita como uma nova e importante matéria-prima, substituindo parcialmente o feldspato como fonte de sódio e compostos de boro e cálcio como fluxantes. Dependendo do teor de SPL usado, a fase CaF₂ precipita na matriz e tem a função de opacificante, substituindo parcialmente a zirconita.

As fritas obtidas com até 40% em peso do resíduo tratado, mostraram características de fusibilidade, escorrimento na fusão e acoplamento ao corpo cerâmico adequadas.

A aplicação do resíduo nas fritas mostrou excelente potencialidade e a partir das mesmas obteve-se vidrados similares aos comerciais, tipo transparente, mate e branca com resultado estético e físico bastante adequado.

Além de ser uma nova alternativa para a disposição do SPL, sua aplicação na composição de fritas poderia reduzir o custo final de fabricação do produto.

A quantidade de flúor fixado na frita está dentro dos parâmetros considerados normais na obtenção de vidros contendo flúor.

Referências Bibliográficas

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10004).
2. SORLIE, M., OYE, H. A. **Cathodes in aluminium electrolysis**. 2.ed. Düsseldorf: Aluminium Verlag, 1994
3. PAWLEK, R. P. Spent Pot Lining: an update. 8th International Conference of Icsoba, Milão, 1997. In: Anais of 8th International Conference of Icsoba, Milão, 1997, p. 382-391.
4. “Obtenção de vidros a partir do resíduo gerado na demolição de cubas de alumínio (SPL)”, 3º Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, SP, maio, 2007.
5. Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (I) Tratamento e caracterização do resíduo, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, junho, 2007.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Anuário Brasileiro de Cerâmica 2006**, São Paulo, mai 2007
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de Resíduos - Procedimentos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10006).
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos - Procedimentos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10007).
9. HLAVAC, J. **The Technology of glass and ceramics –An introduction**, in Glass Science and Technology 4. Prague: SNTL/Elsevier, 1983.

Agradecimentos: os autores agradecem à Alcoa Alumínio S.A., ao IPEN e a Endeka Ceramics pelo apoio.

Abstract:

Production of glasses based from on waste from deteriorated lining of primary aluminum cells (SPL): (III) Frits and glazes

Pre-treated solid residues from deteriorated cells in the aluminum metal production (Spent Pot Lining - SPL) was evaluated to be used as raw material to produce glass frits which could be applied as ceramic coatings. From the glass frits glazes were obtained on the surface of ceramic parts and the flowing rate was evaluated. The characteristics of the frits and glazes have been compared to commercial available materials. The results are promising considering the technical properties as well the esthetical appearance. This process can be an alternative for the destination of this residue, reducing, or even eliminating the environmental contamination.

Palavras Chave: SPL, "Spent Pot Lining", resíduos industriais, fritas, vidrados