

**PRISCILLA AKI MORI DE HANASHIRO**

**Caracterização e Recuperação de Resíduo de Usinagem de Aço  
Inoxidável**

**São Paulo**

**2017**

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais  
Escola Politécnica

**PRISCILLA AKI MORI DE HANASHIRO**

**Caracterização e Recuperação de Resíduo de Usinagem de Aço  
Inoxidável**

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
Engenheira Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto  
Soares Tenório

**São Paulo**  
**2017**

**PRISCILLA AKI MORI DE HANASHIRO**

**Caracterização e Recuperação de Resíduo de Usinagem de Aço  
Inoxidável**

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
Engenheira Metalúrgica.

Área de concentração: Engenharia  
Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto  
Soares Tenório

**São Paulo**  
**2017**

**HANASHIRO, PRISCILLA.** Caracterização e recuperação de resíduo de usinagem de aço inoxidável. / P. Hanashiro – São Paulo, 2017. 42 p.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus queridos pais e irmã pelo apoio incondicional que me deram para que eu realizasse todos os meus sonhos, destacando o de me formar na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela atenção e orientação durante a iniciação científica, o trabalho de formatura e pelo apoio durante a graduação. Assim como agradeço o doutorando. Jorge Luis Coleti e o Dr. Victor Bridi Telles pela paciência e colaboração ao me auxiliar em inúmeros experimentos e análises.

Agradeço também a parceria e colaboração dos membros do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de resíduos e Extração – LAREX. Em especial, agradeço o doutorando Hugo Hashimoto pelo apoio e parceria nos momentos mais críticos da graduação. Além de ter acompanhado e colaborado em todas as etapas do meu trabalho de formatura e da iniciação científica, tornou-se um grande amigo.

Por fim, agradeço às amizades conquistadas durante a graduação e ao meu companheiro Jair Emanuel Bordignon Cavalli. O apoio e a motivação dessas pessoas foram essenciais para tornar essa caminhada mais leve.

## RESUMO

A otimização dos processos industriais no que se refere ao uso de matéria-prima tem ganhado cada vez mais destaque. A importância torna-se ainda maior quando se trata de um processo cuja matéria-prima tem alto valor para o mercado. Uma das indústrias que tem procurado reduzir o desperdício é a de usinagem de aços inoxidáveis. Como se sabe, apesar de ter ganhado popularidade nas últimas décadas, ainda é um material caro. Alguns tem em suas composições elementos ainda mais caros que o cromo, pré-requisito para tornar o aço inoxidável. Baseando-se nesse contexto, o projeto em questão tem como objetivos a caracterização de uma amostra de cavaco de usinagem de aço inoxidável seguida de sua recuperação. Para a caracterização foram utilizadas análises de espectrometria de fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X. Para a recuperação, foi utilizado forno elétrico e variadas as condições de fusão.

Palavras chaves: aço inoxidável; caracterização; cavaco; recuperação; usinagem.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Influência do cromo na oxidação do aço inoxidável	3
Figura 2 - Efeito da adição de níquel no aumento do campo austenítico em aços inoxidáveis	4
Figura 3 - Quarteador utilizado para obtenção das amostras	11
Figura 4 – EDX Epsilon 3XLE da PANalytical	13
Figura 5 - Moinho de ágata	14
Figura 6 - Peneiras submetidas à mesa vibratória	15
Figura 7 - Difratômetro de raios-X MiniFlex da Rigaku	16
Figura 8 - Forno elétrico utilizado na fusão do cavaco	17
Figura 9 - Aço carbono SAE 1020 utilizado como banho metálico	18
Figura 10 - Digestão em água régia logo após o início do ensaio	21
Figura 11 - Digestão em água régia após 3 minutos do início do ensaio	22
Figura 12 - Digestão em água régia após 24 horas do início do ensaio	22
Figura 13 - Filtração após a digestão em água régia	23
Figura 14 - Solução após digestão em água régia diluída de 1:10 e 1:2 (na ordem)	
	24
Figura 15 - Solução após digestão em água régia diluída de 1:10 no recipiente utilizado para a análise em EDX	25
Figura 16 - Moinho de ágata	27
Figura 17 - Fração selecionada para análise de DRX	28
Figura 18 - Difratometria de raios-X	28
Figura 19 - Espectro de difração de raios-X	29
Figura 20 - Separação magnética	31
Figura 21 - Resultado final da separação magnética	31
Figura 22 - Curva de aquecimento do forno elétrico	32
Figura 23 - Resultado da fusão	32
Figura 24 - Briquete de resíduo de usinagem	33
Figura 25 - Resultado do ensaio sem escória e proporção 1:2	34
Figura 26 - Resultado do ensaio sem escória e proporção 1:2 após a retirada do cadinho	34
Figura 27 - Fratura ocorrida no ensaio sem escória e proporção 1:3	35
Figura 28 - Resultado do ensaio com escória e proporção 1:3	36

Figura 29 – Fração metálica resultante do ensaio com escória e proporção 1:12 38

Figura 30 - Resultado do ensaio com escória e proporção 1:12 39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição padrão dos aços 304 e do 304L.....	6
Tabela 2 - Composição padrão do aço 430 .....	6
Tabela 3 - Composição padrão do aço 420 .....	7
Tabela 4 – Teor dos elementos obtidos através da análise por EDX .....	26
Tabela 5 - Composição padrão do aço ASTM A743 CA6NM .....	26
Tabela 6 - Fases dos principais picos detectados pelo DRX .....	29
Tabela 7 - Composição da escória no experimento com escória e proporção 1:3 ...	36
Tabela 8 - Composição da escória no experimento com escória e proporção 1:12 .	37

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Formação da água régia .....	7
Equação 2 - Concentração real (mg/L) .....	25
Equação 3 - Massa (g) em 250 mL .....	25
Equação 4 - Porcentagem (%) .....	26

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1.	Aços Inoxidáveis .....	3
2.1.1.	Elementos de liga .....	4
2.1.2.	Microestrutura.....	5
2.2.	Digestão em Água Régia .....	7
2.3.	Métodos de Caracterização .....	8
2.3.1.	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) .....	8
2.3.2.	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	8
2.4.	Separação Magnética .....	9
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>10</b>
4.1.	Preparação das Amostras .....	10
4.1.1.	Descrição da amostra.....	10
4.1.2.	Quarteamento.....	10
4.2.	Digestão em Água Régia.....	11
4.2.1.	Proporção sólido/líquido .....	11
4.2.2.	Filtração .....	12
4.2.3.	Diluição.....	12
4.3.	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) .....	13
4.4.	Cominuição por moinho de Ágata .....	13
4.5.	Separação Granulométrica.....	14
4.6.	Difratometria de Raios-X (DRX).....	15
4.7.	Separação Magnética .....	17
4.8.	Fusão de cavaco não briquetado .....	17
4.9.	Fusão de cavaco briquetado .....	18
4.9.1.	Sem escória.....	19
4.9.2.	Com escória.....	19
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>21</b>

5.1.	Preparação das Amostras .....	21
5.2.	Digestão em Água Régia .....	21
5.2.1.	Filtração.....	23
5.2.2.	Diluição.....	24
5.3.	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) .....	25
5.4.	Cominuição por Moinho de Ágata .....	26
5.5.	Separação Granulométrica.....	27
5.6.	Difratometria de Raios-X (DRX).....	28
5.7.	Separação Magnética.....	30
5.8.	Fusão de cavaco não briquetado .....	31
5.9.	Fusão de cavaco briquetado .....	33
5.9.1.	Sem escória.....	33
5.9.2.	Com escória.....	35
6.	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>40</b>
7.	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O advento do aço inoxidável, surgidos em 1912 de estudos na Inglaterra e na Alemanha, foi um marco na ciência dos materiais.<sup>[1]</sup> Se antes, o aço já era valorizado pelas suas propriedades de resistência e etc, a descoberta de uma maneira que o tornasse resistente à oxidação ao ar e à condições adversas fez com que ele ganhasse ainda mais destaque e aplicações por aumentar a vida útil dos equipamentos e objetos construídos com eles. Por isso, eles são diariamente utilizados por toda civilização.<sup>[2]</sup>

No campo dos aços inoxidáveis, foram estudadas diferentes combinações entre o ferro, carbono e outros elementos que culminaram em aços de classificações distintas no que se refere à microestrutura. Os principais são: martensítico, austenítico e ferrítico. Essa diferença reflete nas diferentes aplicações, tais como: corte, eletrodoméstico, construção civil e etc.

Apesar de o advento do aço inoxidável ter aberto muitas portas na engenharia, também trouxe desafios. Um dos principais deles é como otimizar ao máximo o uso deste material. Além de ser essa uma preocupação global com diversos materiais, torna-se ainda mais relevante quando se trata do aço inoxidável, pois todos eles têm no mínimo, 10,50% de cromo em sua composição.

O desafio torna-se ainda maior quando se leva em conta os aços inoxidáveis com teores significativos de outros elementos de liga de alto valor no mercado. Alguns deles que são comumente encontrados nas composições dessas matérias são: níquel, manganês e molibdênio.

Uma das indústrias que tem apresentado maior preocupação em relação à redução do desperdício deste material são as que usinam o material para que ele adquira o formato planejado. Neste processo, são “desperdiçadas” quantidades que se retornassem ao processo poderiam impactar significativamente na rentabilidade do processo e nas depesas da empresa.

Assim, um dos objetivos do estudo em questão é caracterizar uma amostra de cavaco de usinagem de aço inoxidável e posteriormente, estudar possíveis maneiras de recuperar seus elementos de liga.

A caracterização se deu através de métodos de análise tipicamente utilizados no estudo de aços, tais como: lixiviação, espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva e difratometria de raios-X. Antes de ser submetido a essas

análises, o material foi devidamente preparado por meio da homogeneização, cominuição e separação magnética.

Em relação à recuperação dos elementos de liga, foi utilizada a fusão em forno elétrico. Por meio dela, objetivo era separar a escória do material que se desejava recuperar. A fim de identificar as condições mais adequadas para esse processo, foram realizadas alterações. O cavaco foi submetido à fusão tanto no formato que foi recebido pelo laboratório, como também em briquete. Outra alteração realizada foram os materiais submetidos ao forno. Além do cavaco sozinho, foram testados cavaco com aço carbono e cavaco, aço carbono e escória. Alteraram-se também as proporções entre cavaco e aço carbono, assim como a composição da escória.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Aços Inoxidáveis

Uma vez que a primeira etapa do projeto é a caracterização do resíduo de usinagem de um aço inoxidável, é preciso estudar os tipos mais comuns deste aço. Assim, em posse do resultado das análises de caracterização, será possível comparar os números reais com os da revisão bibliográfica e logo, identificar o aço inoxidável o qual se deseja recuperar.

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono que contém um teor mínimo de 10,50% de cromo. Essa concentração é o critério mínimo para que o cromo atribua ao aço a propriedade de inoxidável. Ao reagir com o oxigênio presente no ar, forma-se um óxido de cromo que se trata de uma película fina (30 a 50 angströns) na superfície do aço. Este filme confere ao material resistência à corrosão, se contrapondo ao esperado termodinamicamente. Esse fenômeno é conhecido como passividade. Na Figura 1, é possível verificar a influência do cromo na velocidade de oxidação do aço. Quanto maior a quantidade de cromo, menor a perda por corrosão em um determinado intervalo de tempo.<sup>[1]</sup>

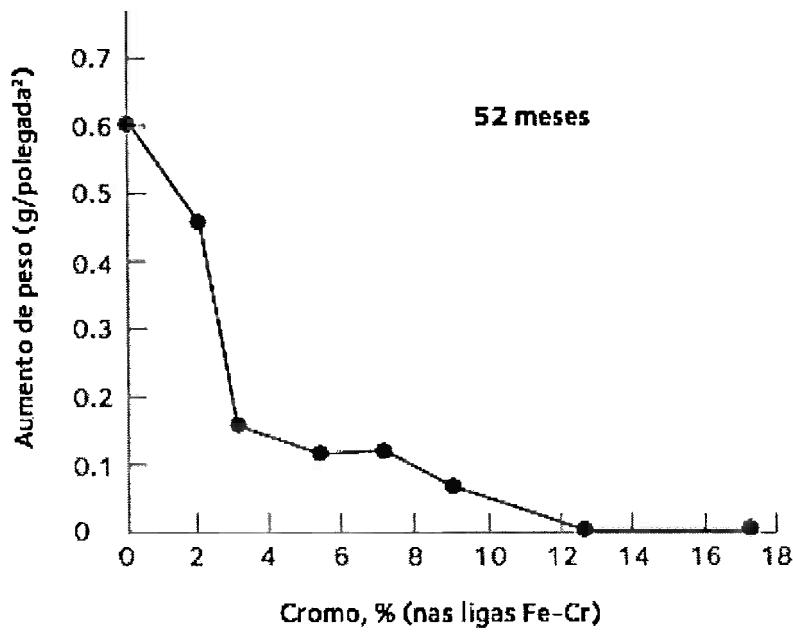


Figura 1 - Influência do cromo na oxidação do aço inoxidável<sup>[1]</sup>

Além do cromo, outros elementos metálicos podem integrar essas ligas afim de modificar as propriedades do aço inoxidável para torna-lo mais adequado a uma determinada aplicação. Esses elementos são conhecidos como elementos de liga e

os mais comuns serão apresentados a seguir, assim como as propriedades que eles conferem aos aços inoxidáveis.

### 2.1.1. Elementos de liga

#### 2.1.1.1. Níquel

O níquel tem como função estabilizar a austenita à temperatura ambiente. Isso é possível por ele reduzir a temperatura limite em que a ferrita deixa de existir e a austenita passa a existir. Ou seja, reduz o campo ferrítico e aumenta o austenítico, como é possível observar na Figura 2. Além disso, ele contribui na redução de corrosão sob tensão.<sup>[1]</sup><sup>[2]</sup>

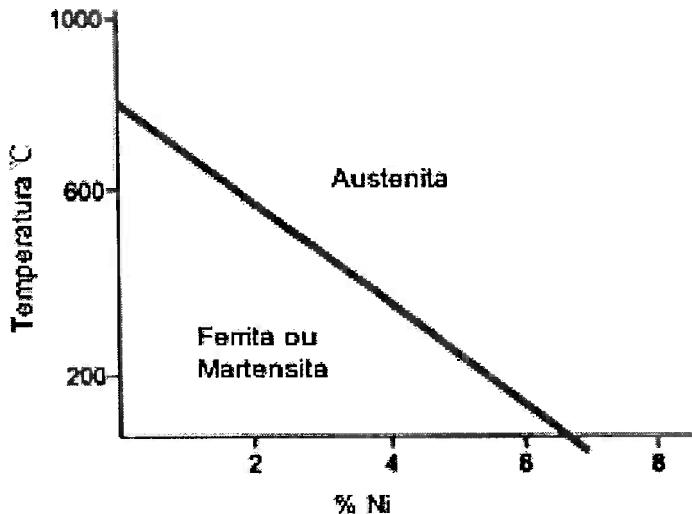


Figura 2 - Efeito da adição de níquel no aumento do campo austenítico em aços inoxidáveis<sup>[2]</sup>

#### 2.1.1.2. Silício

Uma vez que reduz o efeito ferritizante, ou seja, diminui o campo austenítico, o silício reduz também a temperabilidade dos aços martensíticos, impactando assim, em sua dureza. Quando seu teor é inferior a 0,5%, ele aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas.<sup>[2]</sup>

#### 2.1.1.3. Molibdênio

Aumenta a resistência à corrosão localizada, como no caso da corrosão por *pits* e em fendas.<sup>[2]</sup>

#### *2.1.1.4. Nitrogênio*

Ao mesmo tempo que contribui na resistência à corrosão por fendas, também contribui na estabilização da austenita, como o níquel.<sup>[2]</sup>

### *2.1.2. Microestrutura*

As combinações entre a liga Fe-Cr e diferentes teores de elementos de liga resultam em uma extensa variedade de aços inoxidáveis. Eles apresentam diferentes microestruturas e aplicações. Podem ser classificados em: austeníticos, ferríticos, martensíticos, ferríticos-austeníticos e endurecíveis por precipitação. Os três primeiros grupos, por abrangerem a maior parte deles, será mais detalhado abaixo.

#### *2.1.2.1. Austeníticos*

A estrutura dessas ligas é cristalina cúbica de face centrada (CFC), o que permite maior solubilidade de elementos intersticiais em solução sólida quando comparada à estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) da ferrita.<sup>[3]</sup>

A fim de manter essa estrutura estável na temperatura ambiente, são adicionados agentes de liga que suprimem a temperatura de transição austenita-ferrita. O mais comum desses agentes é o níquel, porém também podem contribuir com essa propriedade, o manganês e o nitrogênio.<sup>[2]</sup>

Sua aplicação é bastante extensa, incluindo desde tubos utilizados em processos industriais até talheres e outros utensílios de cozinha.<sup>[2]</sup>

O aço inoxidável austenítico mais comum é o S30400 (304). Sua composição padrão pode ser observada na Tabela 1. Devido à composição de cromo e níquel, é frequentemente chamado de aço inoxidável 18-8. Quando o aço é destino a uma aplicação que exige solda, é empregada sua versão de baixo teor de carbono, 304L, cuja composição padrão também está apresentada na Tabela 1.<sup>[2]</sup>

Tabela 1 - Composição padrão dos aços 304 e do 304L<sup>[4]</sup>

<b>Elemento</b>	<b>304 (%)</b>	<b>304L (%)</b>
<b>C</b>	0,08 máx	0,03 máx
<b>Mn</b>	2,00 máx	2,00 máx
<b>P</b>	0,045 máx	0,045 máx
<b>S</b>	0,030 máx	0,030 máx
<b>Si</b>	0,75 máx	0,75 máx
<b>Cr</b>	18,00 – 20,00	18,00 – 20,00
<b>Ni</b>	8,00 – 12,00	8,00 – 12,00
<b>N</b>	0,010 máx	0,010 máx

#### 2.1.2.2. Ferríticos

Esse tipo de liga tem estrutura cristalina de corpo centrado (CCC). Apresenta resistência à oxidação até 816°C sem comprometer suas propriedades mecânicas. Na indústria, é amplamente utilizado em equipamentos de refino de combustível e em plantas de ácido nítrico.

Por conter baixo teor de níquel em sua composição, tem seu custo reduzido comparado ao de outros aços inoxidáveis. Assim, também é utilizado na fabricação de moedas, talheres e eletrodomésticos. O aço inoxidável ferrítico mais conhecido é o 430, cuja composição encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição padrão do aço 430<sup>[5]</sup>

<b>Elemento</b>	<b>430 (%)</b>
<b>C</b>	0,12 máx
<b>Mn</b>	1,00 máx
<b>P</b>	0,040 máx
<b>S</b>	0,030 máx
<b>Si</b>	1,00 máx
<b>Cr</b>	16,00 - 18,00
<b>Ni</b>	0,50 máx

### 2.1.2.3. Martensíticos

Devido ao resfriamento rápido que sofre durante sua fabricação, a austenita presente nesse material transforma-se em martensita. Isso confere a ele dureza e resistência mecânica elevadas, fazendo com que sejam aços amplamente utilizados na fabricação de ferramentas de corte (facas e tesouras), instrumentos cirúrgicos e armamentos.<sup>[2]</sup>

O aço inoxidável martensítico mais conhecido é o 420. Sua composição está apresentada na Tabela 3:

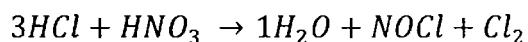
Tabela 3 - Composição padrão do aço 420<sup>[6]</sup>

Elemento	420 (%)
C	0,15 máx
Mn	1,00 máx
P	0,040 máx
S	0,030 máx
Si	1,00 máx
Cr	12,00 - 14,00

## 2.2. Digestão em Água Régia

O nome "água régia" vem do latim "aqua regia" que significa "água real", isso devido a sua capacidade de dissolver metais nobres. A digestão por água régia é um procedimento adequado quando se deseja realizar uma análise qualitativa e quantitativa dos metais possíveis de serem recuperados da amostra estudada.<sup>[7]</sup> Ou seja, é um ensaio que permite que se tenha o conhecimento de quais os metais que podem ser recuperados e a quantidade máxima que poderá ser recuperada deles. Foi observado que existem elementos que não são se dissolvem pela digestão em água régia. Normalmente, são eles compostos de silicato que não são considerados relevantes para o estudo do comportamento dos elementos.<sup>[8]</sup>

A água régia é composta pela mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrados em uma proporção de 3:1. A reação de formação da água régia é apresentada na Equação 1:<sup>[7]</sup>



Equação 1 - Formação da água régia<sup>[7]</sup>

### 2.3. Métodos de Caracterização

Foram estudados alguns métodos de análise frequentemente utilizados na caracterização de metais.

#### 2.3.1. Espectrometria de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

O espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva foi desenvolvido dez anos após a fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda. Esse desenvolvimento deve-se ao advento dos detectores semicondutores de silício e germânio. Estes possibilitam a diferenciação entre raios-X de energias próximas.<sup>[9]</sup>

Quando uma amostra é submetida à análise pelo espectrômetro de raios-X por dispersão de energia, um feixe de raios-X irradia a amostra. Seus átomos, por sua vez, emitem de volta raios-X fluorescentes característicos de cada elemento, variando em termos de comprimento de onda e energia. Assim, é possível detectar os elementos que compõe a amostra. O termo “energia dispersiva” refere-se justamente a essa técnica de detecção por meio de detectores de Si dos raios-X emitidos. A partir dessa detecção, é gerado um espectro de intensidade em função da energia.

No caso das soluções de amostra metálica lixiviada, é possível identificar quais os metais que foram lixiviados a partir da amostra inicial. Além da análise qualitativa, também é possível realizar uma análise quantitativa. Isso porque a intensidade da energia característica emitida pelos elementos que compõe a amostra é proporcional à concentração dos elementos na solução.<sup>[9][10]</sup>

#### 2.3.2. Difratometria de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X consiste na detecção do feixe difratado resultante da dispersão de raios-X pelos elétrons dos átomos do cristal estudado. Uma vez que cada substância tem um padrão de difração único e próprio, é possível através dele identificar qual a substância que se está analisando.<sup>[12]</sup>

É uma técnica amplamente utilizada na caracterização de substâncias inorgânicas, pois além de fornecer resultados confiáveis, requer uma pequena quantidade de amostra (inferior à 1g) e demanda baixos custos operacionais.<sup>[12]</sup>

Entre os métodos utilizados, na identificação dos picos produzidos pelo difratograma, destaca-se o Método Rietveld por permitir o refinamento de dados do DRX de amostras policristalinas de maneira rápida e detalhada.

#### *2.3.2.1. Método Rietveld*

Em 1969, o cristalógrafo holandês Hugo M. Rietveld publicou um método que utiliza um estudo que revolucionaria o estudo de dados da difração de raios-X. O método Rietveld desenvolvido por Hugo permitiria uma maioria velocidade de processamento aliado a um volume de dados que permitira a análise mais detalhada de estruturas complexas.<sup>[13]</sup>

Durante seu doutorado na Austrália, Rietveld teve um intenso contato com o difratograma de raios-X para o estudo de estruturas cristalinas em uma época em que o uso de computadores estava sendo disseminado na ciência. Aliando e desenvolvendo seus conhecimentos nessas duas áreas, chegou ao método Rietveld que.<sup>[14]</sup>

Ao longo dos anos, o método foi sendo aprimorado e atualmente, é amplamente utilizado na caracterização de materiais por permitir o refinamento de dados do DRX de amostras cristalinas.<sup>[13]</sup>

### **2.4. Separação Magnética**

Como o próprio nome diz, a separação magnética tem como objetivo separar a fração magnética da não magnética da amostra. Há uma grande variedade de separadores magnéticos e entre eles, o mais utilizado é o separador magnético Frantz. São dois os principais motivos para sua ampla utilização: a versatilidade que ele permite e a quantidade de estudos em relação à sua aplicação.<sup>[12]</sup>

O separador magnético Frantz é composto, basicamente, de uma calha vibratória e dois eletroímãs. A calha é inclinada e situa-se entre os imãs cuja corrente é regulável e responsável pelo campo magnético estabelecido. A eficiência separação das frações magnéticas e não magnéticas é influenciada pelas seguintes variáveis: campo magnético, inclinação da calha vibratória e a taxa de alimentação do funil.<sup>[12]</sup>

Antes de introduzir a amostra no equipamento, é importante que esteja seco. Caso contrário, seu escoamento pode ser comprometido.<sup>[12]</sup>

### 3. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho em questão é a caracterização do cavaco de usinagem e posteriormente, sua recuperação.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados na caracterização da amostra de cavaco de usinagem de aço inoxidável estão descritos a seguir, assim como os utilizados nos experimentos de recuperação do material estudado:

#### 4.1. Preparação das Amostras

##### 4.1.1. Descrição da amostra

A amostra foi obtida a partir de uma usina de aço inoxidável e sabe-se que é composta de apenas um aço inoxidável. Ao observá-la, foi possível identificar tanto parcelas com granulometria na escala de centímetros, como também de milímetros ou até mesmo inferiores a isso. Devido a essa variedade no tamanho das partículas, é possível que suas composições também sejam distintas assim como suas densidades, o que significa que algumas concentram-se na parte superior e outras na inferior do todo. Por esta razão, as amostras utilizadas nos experimentos de lixiviação não devem ser simplesmente partes retiradas da amostra maior, devem ser obtidas através de quarteamentos sucessivos.

##### 4.1.2. Quarteamento

O quarteamento foi realizado utilizando o quarteador ilustrado pela Figura 3. Esse processo reduz ao máximo a segregação que acarreta erros, deixando as amostras homogêneas uma em relação a outra. Assim, tornam-se representativas em relação à amostra inicial.



Figura 3 - Quarteador utilizado para obtenção das amostras

#### 4.2. Digestão em Água Régia

Devido a capacidade da água régia de dissolver até mesmo metais nobres, foi feita uma digestão em água régia durante 24 horas. Essa análise possibilita saber quais os metais que compõe o resíduo e suas respectivas quantidades máximas que podem ser extraídas,

A preparação desse ensaio, assim como todos ensaios que envolvem a lixiviação, exige o cálculo da proporção sólido/líquido.

##### 4.2.1. Proporção sólido/líquido

O cálculo da proporção sólido/líquido ideal é realizado a fim de evitar dois possíveis problemas opostos: o excesso de solução, elevando assim, o custo do processo ou a falta de solução, impedindo que o máximo de metal do resíduo seja dissolvido.

Para calcular a proporção entre sólido (amostra) e líquido (água régia), assumiu-se que a totalidade da massa da amostra seja de Fe. Como as massas estão entre 15 e 20, supomos que 20 g seriam de Fe, o que significariam aproximadamente 0,40 mol de  $\text{Fe}^{3+}$ . Para que toda esta quantidade esteja em solução ao final do experimento, são necessários 1,6 mol de ácidos. Considerando as concentrações dos ácidos envolvidos de aproximadamente 16 mol/L, os 1,6 mol necessários seriam obtidos em 100 mL de solução. Para assegurar que ela extraia toda a quantidade existente de metais, serão utilizados 200 mL de ácido, ou seja, uma proporção sólido-líquido de 1:10. Desses 200 mL, serão utilizados 50 mL de  $\text{HNO}_3$  e 150 mL de HCl, seguindo a proporção 1:3 da água régia.

Uma vez que os ácidos que compõem a água régia são extremamente voláteis, ela deve ser feita no momento em que será utilizada. Assim, logo que os volumes calculados de ácidos nítrico e clorídrico foram misturados, foi adicionada a amostra, iniciando o ensaio de 24 horas.

Após o ensaio, deve ser realizada uma filtração.

#### *4.2.2. Filtração*

Após as 24 horas de ensaio, a solução passou pela filtração com o auxílio dos seguintes materiais: papel de filtro, funil, bêquer e suporte para funil. Essa etapa é necessária para separação de sólido restante da solução com os metais lixiviados, possibilitando, assim, a análise dessas duas partes separadamente.

Uma vez que se tratam de ácidos extremamente voláteis e corrosivos, não é recomendável a utilização de filtragem à vácuo. Esses gases corrosivos poderiam entrar pela mangueira da bomba e corroê-la. Optou-se, por isso, pela filtragem convencional, o que demanda um tempo maior.

Após a filtração, é necessária a diluição da solução.

#### *4.2.3. Diluição*

A diluição da solução é uma etapa necessária, uma vez que a alta concentração dos ácidos que compõem a água régia pode ser prejudicial ao equipamento ou ao resultado da análise que será realizada futuramente.

Com o auxílio da técnica de laboratório que opera a espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, foi calculada a diluição 1:10 como suficiente para não prejudicar a análise e ao mesmo tempo, permitir a medição das quantidades de metais lixiviados por meio do equipamento.

A fim de facilitar esse processo, foram realizadas duas diluições. Antes, porém, o volume da solução lixiviada foi acertado para 250 mL com o auxílio de um balão volumétrico com esta capacidade. A solução já acertada foi diluída de 1:2 com o auxílio de um segundo balão volumétrico com capacidade de 500 mL. Por fim, foi coletada com o auxílio de uma pipeta uma alíquota de 10 mL dessa solução e ela foi diluída de 1:5 com o auxílio de um terceiro balão volumétrico de 50 mL. Ao final, portanto, foi obtida uma amostra diluída de 1:10 em relação à solução lixiviada inicial.

#### **4.3. Espectrometria de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

Para esta análise, é preciso ser realizada uma diluição a fim de não comprometer o equipamento ou o resultado da análise. Assim, a partir da amostra diluída 1:10, foi coletada uma alíquota para a análise por EDX. Conhecidos os metais lixiviados e suas concentrações, deve-se pensar nas possíveis rotas para a recuperação desses metais.

O espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva utilizada no laboratório LAREX é o Epsilon 3<sup>XLE</sup> da PANalytical. Trata-se de um equipamento compacto, projetado para ser utilizado em bancada. Apesar do tamanho, comporta os avanços tecnológicos mais recentes no que se diz respeito à sensibilidade para a detecção apurada dos elementos. Seus principais componentes são os tubos de raios-X de 15W e o detector de silício SDD<sup>Ultra</sup>. Também é possível que sejam identificados elementos de maior até menor massa e quantificados teores de ppm a 100%.<sup>[11]</sup>



Figura 4 – EDX Epsilon 3XLE da PANalytical<sup>[11]</sup>

#### **4.4. Cominuição por moinho de Ágata**

As amostras foram submetidas ao moinho com almofariz e pistilo motorizados e câmara de ágata – MA590/AGATA da Marconi, disponibilizado pelo laboratório LAREX. Esse processo tinha como objetivo reduzir a granulometria do material

suficientemente para que pudesse ser submetido à análise no difratômetro de raios-X.

Foi escolhido para a cominuição da amostra o moinho de ágata por se tratar de uma pequena quantidade de material duro e abrasivo e também por ser desejada uma granulometria abaixo de 200 Mesh, o que nem sempre é alcançado com outros moinhos. Outra razão importante para a escolha desse equipamento, foi o fato de ele evitar a contaminação durante a moagem, uma vez que é em câmara fechada.<sup>[15]</sup>



Figura 5 - Moinho de ágata<sup>[15]</sup>

A frequência foi de 20 durante 60 minutos, divididos em 4 intervalos de 15 minutos para garantir a qualidade da moagem e permitir o ajuste dos parafusos, pois caso eles soltassem, seria um grande risco a segurança.

A amostra moída resultante foi submetida a separação granulométrica para selecionar a parcela que iria para o DRX.

#### 4.5. Separação Granulométrica

Observando macroscopicamente a amostra cominuida no moinho de ágata, não se pode assegurar que se tenha atingido a granulometria requerida pela análise de DRX. Por isso, ela foi submetida à separação granulométrica com peneiras na de abertura na escala micrométrica, como se pode observar na Figura 6:



Figura 6 - Peneiras submetidas à mesa vibratória

As peneiras foram submetidas à mesa vibratória para assegurar que a separação fosse mais efetiva, uma vez que as partículas tendem a se empelotar, não passando pelas aberturas manométricas com facilidade.

Após 15 minutos de vibração, as peneiras foram retiradas para selecionar a parcela que estaria apta a ser submetida à análise de DRX.

#### 4.6. Difratometria de raios-X (DRX)

A fração com granulometria inferior à  $38\mu\text{m}$  foi colocada em uma placa de acrílico retangular própria para análise de difratometria de raios-X. Um procedimento de compactação e retirada de resíduos excessivos foi realizado. Preparada a amostra, ela foi colocada no equipamento e os parâmetros foram ajustados.

O difratômetro utilizado foi o Benchtop X-ray diffraction (XRD) instrument – MiniFlex da marca Rigaku, ilustrado na Figura 7 e disponibilizado pelo laboratório LAREX.



Figura 7 - Difratômetro de raios-X MiniFlex da Rigaku<sup>[16]</sup>

#### a. Parâmetros

Foi necessário o estabelecimento de alguns parâmetros no software utilizado:

Slit condition: Variable+Fixed slit system

Optical devices:

- Soller: 5.0 deg
- HIS: 10.0mm
- DS: 1.250 deg
- DD: 1.250 deg
- Soller (rec.): 5.0 deg
- RS: 0.3mm
- Monochromatization: Monochromator

No1

- Scan axis: Theta/2-Theta
- Mode: Step
- Start: 3.000 deg
- Stop: 100.0000 deg
- Step: 0.0200 deg
- Duration time: 5.00 sec
- Voltage: 30Kv
- Current: 10mA

Inserida a amostra e estabelecidos os parâmetros, o software calculou o tempo de experimento de aproximadamente 6 horas. Após esse tempo, com a utilização do software de análise de dados, foram imputados os elementos que esperava encontrar.

Essa previsão de composição foi baseada nos resultados do EDS que apresentou Fe, C, Cr, Ni e Mo como elementos que compunham a amostra. A partir disso, foi gerado um espectro e foram identificados seus principais picos.

#### **4.7. Separação Magnética**

A separação magnética tem como objetivo separar a fração magnética da não magnética, retirando as possíveis contaminações contidas na amostra. A amostra foi submetida ao separador magnético com calha vibratória e campo magnético de 40 Gauss.

Separadas as parcelas magnéticas das não magnéticas, o material pode submetido à fusão.

#### **4.8. Fusão de cavaco não briquetado**

Ao submeter o cavaco ao forno, o objetivo era reinserir o aço inoxidável ao sistema. Isso porque, na maioria dos casos, ele é tratado como sucata. Assim, foi utilizada uma amostra de 47g anteriormente homogeneizada pelo quarteamento dentro de um cadrinho cilíndrico de alumina. O conjunto foi submetido ao forno elétrico com atmosfera inerte apresentado na Figura 8.



Figura 8 - Forno elétrico utilizado na fusão do cavaco

O argônio, responsável pela atmosfera inerte do experimento, foi inserido a partir de 800°C para impedir que os elementos de liga reagissem com o ar, formando óxidos. A temperaturas inferiores à 800°C, esses elementos também têm essa tendência, porém ela é acentuada de maneira significativa pela temperatura.

#### 4.9. Fusão de cavaco briquetado

Baseando-se na suspeita de que o cavaco não sofreu fusão devido à formação de uma camada de óxido refratário em volta dele, foi feito um novo experimento com alterações. Foram duas as principais alterações realizadas com objetivo de contornar a barreira formada pela camada de óxido: utilização do cavaco na forma de briquete e utilização de um aço carbono de composição conhecida como um banho de aço.

A utilização do cavaco na forma de briquete teve como objetivo reduzir a área de contato entre a amostra de aço inoxidável e o ar e aumentar a interação dele com o banho de aço carbono. Isso porque enquanto o cavaco não briquetado tem toda a superfície das ‘tiras’ exposta ao ar, o cavaco briquetado tem expostas apenas as partes da superfície que não estão em contato com outras ‘tiras’. Para a formação do briquete, foi necessário o auxílio de um briquetador que submeteu a amostra de cavaco à uma pressão de 15ton.

O aço carbono de composição conhecida foi introduzido ao experimento para desempenhar tanto um papel de barreira física entre o aço inoxidável e o ar, como também para contribuir com a temperatura da fusão. O aço carbono utilizado foi o SAE 1020 em forma de barras, como apresentado na Figura 9. Ele foi submetido ao mesmo forno elétrico do experimento anterior (também com introdução de gás argônio à 800°C) até que fosse atingido 1600°C. Atingida essa temperatura, quando o aço carbono já se encontrava fundido, o briquete foi introduzido. Esperava-se que ele fosse incorporado ao banho, formando uma camada de escória com os elementos não desejados.



Figura 9 - Aço carbono SAE 1020 utilizado como banho metálico

#### *4.9.1. Sem escória*

O experimento descrito com cavaco no formato de briquete e aço carbono SAE 1020 de composição conhecida foi realizado duas vezes, variando a proporção entre o cavaco de aço inoxidável e o aço SAE 1020. Na primeira, utilizou-se a proporção 1:2 e na segunda, 1:3.

##### *4.9.1.1. Proporção 1:2*

Para o primeiro experimento com briquete e aço SAE 1020, foi utilizada uma proporção de 1:2 entre massas de briquete de cavaco e aço SAE 1020 em um cadinho de alumina. Os três componentes foram pesados e suas massas devidamente anotadas.

O briquete e o aço SAE 1020 foram submetidos à fusão de acordo com o procedimento descrito anteriormente. Aguardado o tempo de experimento e de resfriamento, o resultado final foi observado e descrito.

##### *4.9.1.2. Proporção 1:3*

Para o experimento com briquete e aço SAE 1020 na proporção de 1:3 entre as massas, estas foram pesadas e devidamente anotadas, assim como, o cadinho de alumina.

Os dois componentes foram submetidos à fusão de acordo com o procedimento descrito anteriormente. Aguardado o tempo de experimento e de resfriamento, o resultado final foi observado e descrito.

#### *4.9.2. Com escória*

Apesar de o experimento com proporção 1:3 não ter se concluído devido à fratura no cadinho de alumina, baseou-se no experimento com proporção 1:2 para adicionar um outro componente aos experimentos de fusão. O componente em questão é a escória que foi inserida à fusão com o objetivo de auxiliar na ruptura da camada de óxido que se forma na superfície do briquete de aço inoxidável já que o banho de aço SAE 1020 não foi o suficiente.

O procedimento desenhado para os experimentos com escória foi semelhante ao sem escória com a diferença de que antes da inclusão do briquete, seria inserida a escória. Da mesma maneira que os experimentos anteriores, o aço carbono SAE 1020 foi submetido à fusão em forno elétrico até que se atingisse 1600°C e tivesse

fundido, sempre incluindo o gás argônio a partir de 800°C. Atingida a temperatura de 1600°C, foi incluída a escória e em seguida, o briquete. O esperado com esse processo era que o briquete ficasse imerso entre as camadas de aço SAE 1020 e a de escória e fosse decomposto. O banho metálico incorporaria os elementos de liga enquanto a escória auxiliaria na quebra da cama de óxido refratário do briqueta e incorporaria a parte não desejada no banho metálico.

Os experimentos com escória foram realizados em duas proporções: 1:3 e 1:12.

#### *4.9.2.1. Proporção 1:3*

Para o experimento com briquete e aço SAE 1020 na proporção de 1:3 entre as massas, estas foram pesadas e devidamente anotadas, assim como, o cadinho de alumina.

Com o auxílio do Thermo-Calc, foi verificada a temperatura de fusão da escória. Em possa dela e utilizando o diagrama ternário da escória, foi obtida a proporção de escória mais adequada para o experimento. Para a escolha da composição de cada composto na escória também foi levada em conta que o teor de alumina deveria ser elevado para impedir que o cadinho fosse consumido.

Os componentes foram submetidos à fusão de acordo com o procedimento descrito anteriormente. Aguardado o tempo de experimento e de resfriamento, o resultado final foi observado e descrito.

#### *4.9.2.2. Proporção 1:12*

Para o experimento com briquete e aço SAE 1020 na proporção de 1:12 entre as massas, estas foram pesadas e devidamente anotadas, assim como, o cadinho de alumina.

Com o auxílio do Thermo-Calc, foi verificada a temperatura de fusão da escória. Em possa dela e utilizando o diagrama ternário da escória, foi obtida a proporção de escória mais adequada para o experimento. Para a escolha da composição de cada composto na escória foram levados em conta dois pontos: um alto teor de alumina para que o cadinho de alumina não fosse consumido um alto teor de fluorita para potencializar a fusão.

Os componentes foram submetidos à fusão de acordo com o procedimento descrito anteriormente. Aguardado o tempo de experimento e de resfriamento, o resultado final foi observado e descrito.

As massas foram pesadas e foi calculada a quantidade de briquete fundido.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Preparação das Amostras

Através do quarteamento sucessivo em repartidores de amostra, foram obtidas 20 amostras. Cada uma foi pesada em uma balança com precisão de uma casa decimal. As massas dessas amostras ficaram com 17g em média e foram devidamente anotados. Esses valores de massas são importantes para o cálculo das quantidades de metais dissolvidos após os ensaios de lixiviação, como a digestão em água régia.

### 5.2. Digestão em Água Régia

Após a mistura dos ácidos nítrico e clorídrico em um erlenmeyer, foi adicionada a amostra A1 de 16,6 g na solução. O aspecto alaranjado inicial do experimento está ilustrado na Figura 10:

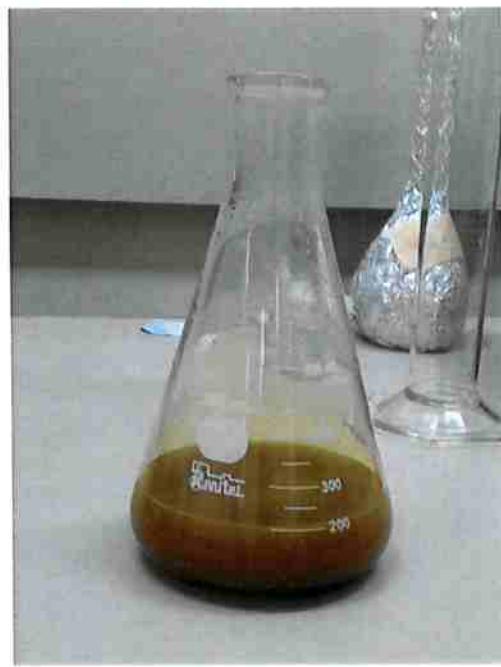


Figura 10 - Digestão em água régia logo após o início do ensaio

Passados três minutos do ensaio, foi observado borbulhamento dentro do erlenmeyer acompanhando da saída de um gás castanho-avermelhado. Essa

coloração ilustrada na Figura 11 é típica do dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), indicando a dissolução de metais na solução.



Figura 11 - Digestão em água régia após 3 minutos do início do ensaio

Ao final das 24 horas, o aspecto da solução era mais escuro, como é possível observar na Figura 12:



Figura 12 - Digestão em água régia após 24 horas do início do ensaio

Essa solução escura resultante foi submetida a filtração.

#### 5.2.1. Filtração

Após as 24 horas de ensaio, a solução lixiviada foi separada do sólido restante por meio da filtração. Como já mencionado acima, optou-se pela filtração convencional ao invés da à vácuo para evitar que os gases corrosivos prejudicassem o equipamento.

A filtração ocorreu com o auxílio dos materiais observados na Figura 13:



Figura 13 - Filtração após a digestão em água régia

Uma vez que haviam partículas de granulometria reduzida na solução, a filtração levou mais de 2 horas, sendo necessária a utilização de dois sistemas como o apresentado na Figura 13 simultaneamente.

Após toda a solução ser filtrada, a solução foi diluída e os papéis de filtro foram intensamente lavados a fim de retirar todo o ácido dele. Esse processo é pré-requisito

para a utilização da estufa que retira todo o líquido do papel de filtro. Caso contrário, o ácido corrói o papel, acarretando erro no cálculo da massa retida pelo filtro.

### 5.2.2. Diluição

Para atingir a diluição 1:10, recomendada pela técnica de laboratório, foram feitas duas diluições. Primeiro, foi realizada a diluição de 1:2 e posteriormente, a partir de uma alíquota de 10 mL retirada dessa solução, foi realizada uma diluição de 1:5. Essas duas diluições estão ilustradas na Figura 14 na ordem inversa da descrita.

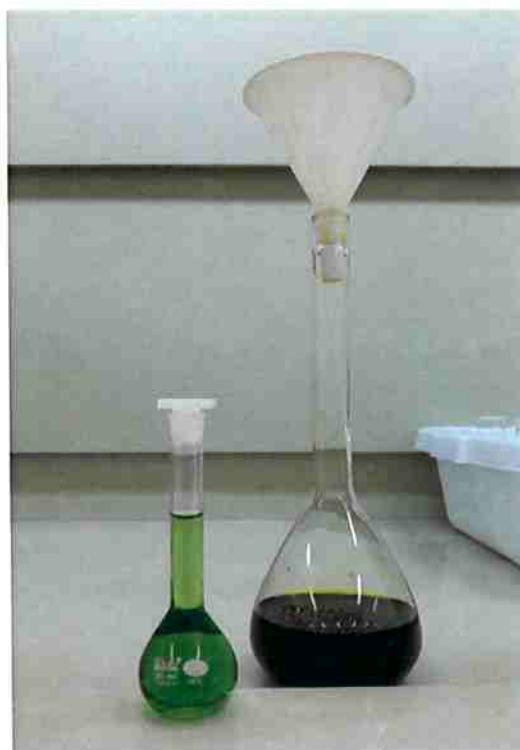


Figura 14 - Solução após digestão em água régia diluída de 1:10 e 1:2 (na ordem)

É possível observar na Figura 14 que a solução quando concentrada tem uma coloração escura, próximo do preto. Porém quando diluída, torna-se verde. Essa coloração pode ser devido à presença de ferro (Fe) e/ou cromo (Cr) em solução. Essa suposição será comprovada pela análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva.

### 5.3. Espectrometria de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Para a análise em EDX, foi coletada uma alíquota da solução lixiviada diluída de 1:10 e depositada no recipiente ilustrado na Figura 15, destinado a essa análise.



Figura 15 - Solução após digestão em água régia diluída de 1:10 no recipiente utilizado para a análise em EDX

A análise por EDX detectou os elementos: Si, P, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Mo. Através da intensidade de raios-X emitidos por comprimento, foi possível quantificar as concentrações desses elementos. Uma vez que antes da análise, foi feita uma diluição, o resultado foi multiplicado pelo fator de diluição, conforme a Equação 2:

$$C_{real} = C_{EDX} \cdot 10$$

Equação 2 - Concentração real (mg/L)

A partir da concentração real ( $C_{real}$ ), foi calculada a massa de cada elemento na amostra inicial, levando em conta que a solução antes de ser diluída era de 250 mL. Essa conta pode ser expressa pela Equação 3:

$$m = \frac{C_{real}}{4} \cdot 1000$$

Equação 3 - Massa (g) em 250 mL

Considerando que a massa da amostra A1 era de 16,6 g, a porcentagem de cada elemento é calculada de acordo com a Equação 4:

$$\% = \frac{m}{16,6} \cdot 100$$

Equação 4 - Porcentagem (%)

Os resultados dos cálculos indicados estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Teor dos elementos obtidos através da análise por EDX

	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Fe</b>
<b>Teor (%)</b>	0,53%	11,51%	14,61%	0,35%	82,99%

Ao comparar com os valores obtidos pela análise por EDX com os da revisão bibliográfica, a categoria na qual os teores apresentados na Tabela 4 mais se encaixaram foi o dos aços inoxidáveis martensíticos. O principal elemento analisado nessa comparação foi o cromo. Tanto no aço inoxidável austenítico, como também no ferrítico, a concentração padrão do cromo é acima de 16% enquanto a do martensítico é acima de 12%, mais próximo ao valor encontrado na amostra analisada.

Em uma pesquisa mais aprofundada em relação aos tipos mais comuns do aço inoxidável martensítico, foi encontrado o ASTM A743 CA6NM com composições semelhantes às da Tabela 4, como pode ser observado na Tabela 5:

Tabela 5 - Composição padrão do aço ASTM A743 CA6NM<sup>[17]</sup>

<b>Elementos</b>	<b>ASTM A743 CA6NM (%)</b>
C	0,06 máx
Mn	1,00 máx
Si	1,00 máx
Cr	11,50 – 14,00
Ni	3,50 – 4,50
Mo	0,40 – 1,00
P	0,04 máx
S	0,03 máx

#### 5.4. Cominuição por Moinho de Ágata

Após 1 hora de cominuição no moinho de ágata, a amostra foi retirada. Como se pode observar na Figura 16, foi possível reduzir as ‘tiras’ de cavaco de aço

inoxidável a uma granulometria semelhante à de um pó. Outra observação feita após o fim do experimento foi da quantidade de amostra que escapou do moinho. Esta quantidade seria ainda maior caso o moinho fosse aberto. Assim, tanto o aspecto resultante da amostra como também a redução na perda de material foram indícios de que a escolha pelo moinho de ágata foi correta.



Figura 16 - Moinho de ágata

Embora a granulometria tenha sido reduzida e macroscopicamente, a aparência é de homogeneidade, não se pode afirmar que a redução tenha alcançado o pré-requisito da análise por DRX nem que toda a amostra tenha atingido esta granulometria. Por isso, ela foi encaminhado à separação granulométrica.

### 5.5. Separação Granulométrica

Após 15 minutos nos quais as peneiras foram submetidas mesa vibratória, as amostras de cada peneira foram observadas e analisadas para selecionais quais poderiam ser utilizadas na análise por DRX.



Figura 17 - Fração selecionada para análise de DRX

A Figura 17 apresenta a fração cuja granulometria era de  $38\mu\text{m}$ , aceitável para ser analisada por DRX.

#### 5.6. Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 18 ilustra a amostra preparada dentro do difratograma de raios-X. Inserida a amostra e regulados os parâmetros, o software nos informou que a análise levaria aproximadamente 6 horas.



Figura 18 - Difratometria de raios-X

Após 6 horas de análise, utilizou-se o software para refino de dados do DRX. Selecionados Fe, C, Cr, Ni e Mo como elementos que se esperava encontrar na análise, foi gerado um gráfico. O espectro resultante está apresentado na Figura 19:

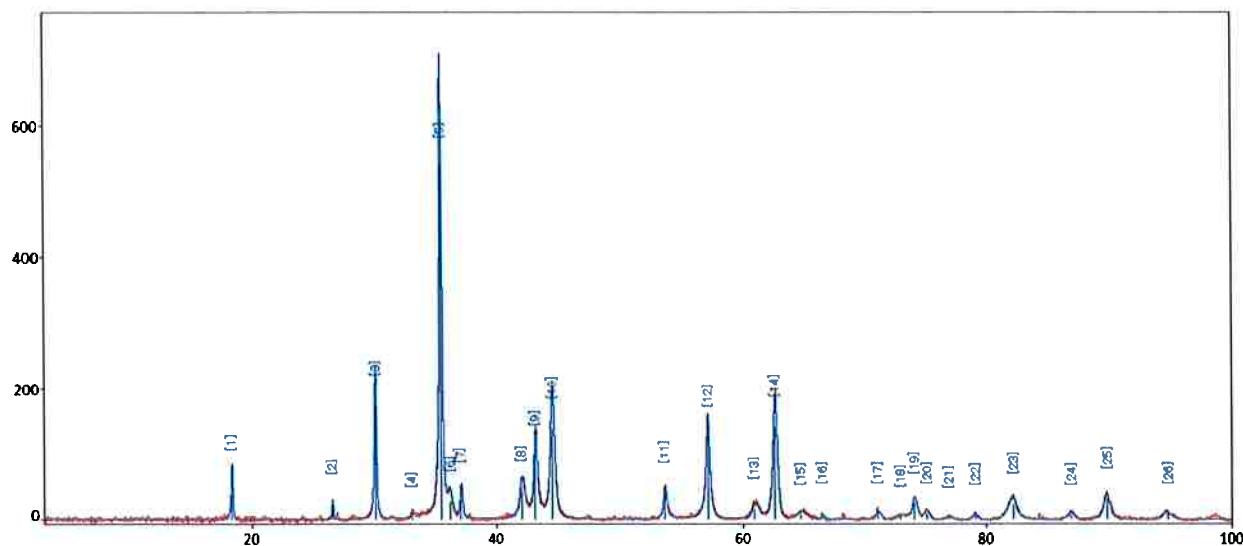


Figura 19 - Espectro de difração de raios-X

Os picos foram identificados pelo banco de dados do programa e os principais estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6 - Fases das principais picos detectados pelo DRX

Pico	Fase
1	Magnetita (1,1,1), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (1,1,1)
3	Magnetita (2,2,0), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (2,2,0)
5	Magnetita (3,1,1), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (3,1,1)
6	Wüstite (1,1,1)
7	Magnetita (2,2,2), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (2,2,2), Óxido de níquel (1,1,1)
8	Wüstite (2,0,0)
9	Magnetita (4,0,0), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (4,0,0), Trevorite(4,0,0), Óxido de níquel (2,0,0)
10	Ferro (1,1,0), alfa-Fe(1,1,0)
11	Magnetita (4,2,2), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (4,2,2)
12	Magnetita (5,1,1), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (5,1,1)
13	Wüstite (2,2,0)
14	Magnetita (4,4,0), $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ (4,4,0), Óxido de níquel (2,2,0)

15	Ferro (2,0,0), alfa-Fe(2,0,0)
17	Magnetita (6,2,0), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (6,2,0)
18	Wüstite (3,1,1)
19	Magnetita (5,3,3), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (5,3,3)
20	Magnetita (6,2,2), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (6,2,2), Óxido de níquel (3,1,1)
21	Wüstite (2,2,2)
22	Magnetita (4,4,4), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (4,4,4), Óxido de níquel (2,2,2)
23	Magnetita (7,1,1), Iron(2,1,1), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (7,1,1), alfa-Fe(2,1,1)
24	Magnetita (6,4,2), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (6,4,2)
25	Magnetita (7,3,1), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (7,3,1)
26	Magnetita (8,0,0), Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (8,0,0), Óxido de níquel (4,0,0)

Algumas das fases identificadas, tais como Magnetita e Wüstite não eram esperadas enquanto outras que não foram identificadas eram esperadas, tais como a Austenita e compostos de Molibdênio. Isso pode ter ocorrido devido à oxidação da amostra de cavaco de aço inoxidável antes de ser submetida à análise por DRX.

### 5.7. Separação Magnética

Foi submetida à separação magnética no equipamento apresentado na Figura 20 uma amostra de 1002,1g.



Figura 20 - Separação magnética

Como é possível observar na Figura 21, da quantidade inicial, apenas uma porção de 7g era de não magnético. Uma vez que a parcela não magnética representa apenas 0,7% da amostra inicial e considerando que ela é basicamente composta por óxidos metálicos muito finos, ela pode ser desconsiderada.

A amostra final, foi então, conduzida ao forno a fim de fundir o cavaco com o intuito de recuperar os metais mais nobres que o compõe.



Figura 21 - Resultado final da separação magnética

### 5.8. Fusão de cavaco não briquetado

O experimento teve duração aproximada de 6 horas com temperatura máxima atingida de 1600°C. A curva de aquecimento do forno utilizado está ilustrado na Figura 22. Ele apresenta a variação da temperatura em função do tempo (em minutos) e alguns patamares de temperatura.

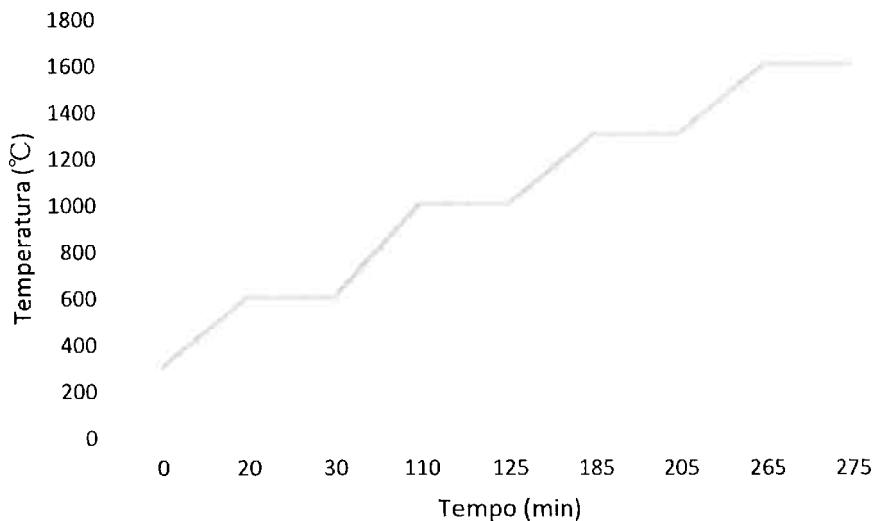


Figura 22 - Curva de aquecimento do forno elétrico

Passadas as 6 horas de duração do ensaio somadas ao tempo de resfriamento do forno, foi retirado o cadinho de alumina. A Figura 23 ilustra o resultado obtido da fusão do cavaco de aço inoxidável. Houve um início de “fusão” somente na parte superior, enquanto que no restante, é possível observar que o cavaco sofreu uma leve sinterização. O formato final cilíndrico foi devido ao formato do cadinho.



Figura 23 - Resultado da fusão

É possível que o cavaco não tenha fundido devido à formação de uma camada de óxido refratário em volta dele que levou ao aumento do ponto de fusão da amostra. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de a amostra ser de aço inoxidável, ou seja, ser composta por elementos de liga, como o Cr e o Ni, que em contato com o ar e submetidos ao calor, formam óxidos refratários com facilidade.

### **5.9. Fusão de cavaco briquetado**

Para que o cavaco resultasse em um briquete, a amostra homogeneizada pelo quarteador foi submetido a um briquetador com pressão de 15 ton. Através da Figura 24 é possível observar o resíduo de usinagem de aço inoxidável na forma de briquete.



Figura 24 - Briquete de resíduo de usinagem

#### *5.9.1. Sem escória*

Junto ao aço carbono SAE 1020, o briquete foi submetido à fusão em dois experimentos, variando a proporção: 1:2 e 1:3, respectivamente.

##### *5.9.1.1. Proporção 1:2*

Utilizando a proporção de 1:2 entre as massas de briquete de cavaco de aço inoxidável e aço carbono SAE 1020, ambos foram pesados e suas massas anotadas, assim como do cadinho utilizado no experimento:

Massa briquete: 117,3g

Massa aço SAE 1020: 239,5g

Massa cadinho: 463,5g

Aguardadas as 6 horas de experimento e o tempo para o resfriamento do forno, foi retirado o cadinho do forno e observado o resultado da fusão. Através das Figura 25 e Figura 26, observa-se que se formaram duas camadas, o que era esperado. No entanto, ao analisar a coloração cinza escura delas, é possível constatar que o briquete não se incorporou ao banho metálico. Ou seja, as camadas não são de escória e banho metálico, como desejado, e sim de briquete fundido e aço carbono SAE 1020 fundido.



Figura 25 - Resultado do ensaio sem escória e proporção 1:2



Figura 26 - Resultado do ensaio sem escória e proporção 1:2 após a retirada do cadinho

Devido ao resultado insatisfatório do experimento, foi feito um outro, utilizando a proporção de 1:3.

#### 5.9.1.2. Proporção 1:3

Utilizando a proporção de 1:3 entre as massas de briquete de cavaco de aço inoxidável e aço carbono SAE 1020, ambos foram pesados e suas massas anotadas, assim como do cadinho utilizado no experimento:

Massa briquete: 70,2g

Massa aço SAE 1020: 222,8g

Massa cadinho: 469,7g

Aguardadas as 6 horas de experimento e o tempo para o resfriamento do forno, foi retirado o cadinho do forno e observado o resultado da fusão. Através da Figura 27, é possível observar que o cadinho sofreu uma fratura. Isso ocorreu possivelmente devido ao choque térmico entre a temperatura elevada do forno e a temperatura ambiente. O contato entre essas duas condições provocando a fratura pode ter ocorrido em dois momentos em que o forno foi aberto: durante o experimento para

introdução do briquete ou logo após seu término, quando a temperatura interior ainda era elevada. Assim, houve vazamento de aço, comprometendo o experimento.



Figura 27 - Fratura ocorrida no ensaio sem escória e proporção 1:3

Uma vez que o experimento com proporção 1:2 não obteve resultado satisfatório e o de proporção 1:3 resultou em uma fratura no cadinho, foram realizados outros experimentos com um componente a mais com o intuito de contornar essa dificuldade de fusão que o briquete apresentou.

#### *5.9.2. Com escória*

Junto ao aço carbono SAE 1020 e à escória, o briquete foi submetido à fusão em dois experimentos, variando a proporção: 1:3 e 1:12, respectivamente.

##### *5.9.2.1. Proporção 1:3*

Utilizando a proporção de 1:3 entre as massas de briquete de cavaco de aço inoxidável e aço carbono SAE 1020, ambos foram pesados e suas massas anotadas, assim como do cadinho utilizado no experimento:

Massa briquete: 89,31g

Massa aço SAE 1020: 270,17g

Massa cadinho: 471,83g

A porcentagem em massa de cada componente da escória foi calculada com o auxílio do Thermo-Calc e do diagrama ternário, levando em conta que a escória deveria ter um alto teor de alumina, como já explicado anteriormente. Assim, como a

massa total de escória deveria ser 125g, obtivemos as massas de cada componente apresentadas na Tabela 7:

Tabela 7 - Composição da escória no experimento com escória e proporção 1:3

Componente	Thermo-Calc (%)	Massa (g)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	41,8	52,25
$\text{CaO}$	19,8	24,75
$\text{SiO}_2$	32,2	40,25
$\text{CaF}_2$	6,2	7,75

Ao fim do experimento e do resfriamento do forno elétrico, o cadinho foi retirado do forno e observado o resultado da fusão, como apresentado na Figura 28.



Figura 28 - Resultado do ensaio com escória e proporção 1:3

Assim como no experimento sem escória e proporção 1:2 entre as massas de briquete e aço SAE 1020, o resultado não foi o desejado, pois o metal do briquete não se incorporou ao banho metálico. Por isso, foi realizado um outro experimento alterando a proporção entre briquete e aço carbono para 1:12.

### 5.9.2.2. Proporção 1:12

Utilizando a proporção de 1:12 entre as massas de briquete de cavaco de aço inoxidável e aço carbono SAE 1020, ambos foram pesados e suas massas anotadas, assim como a do cadiinho utilizado no experimento:

Massa briquete: 69,67g

Massa aço SAE 1020: 830,4g

Massa cadiinho: 469,8g

A porcentagem em massa de cada componente da escória foi calculada com o auxílio do Thermo-Calc e do diagrama ternário, levando em conta que a escória deveria ter um alto teor de alumina e de fluorita, como já explicado anteriormente. Assim, como a massa total de escória deveria ser 125g, obtivemos as massas de cada componente apresentadas na Tabela 8:

Tabela 8 - Composição da escória no experimento com escória e proporção 1:12

Componente	Thermo-Calc (%)	Massa (g)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,11	50,13
$\text{CaO}$	19,00	23,75
$\text{SiO}_2$	30,90	38,62
$\text{CaF}_2$	10,00	12,50

Ao fim do experimento e do resfriamento do forno elétrico, o cadiinho foi retirado do forno e observado o resultado da fusão. A Figura 30 ilustra a fração metálica resultante do experimento. Através dela, é possível observar que apesar de ser perceptível a existência de fases distintas, a coloração cinza escura indica que parte do metal também foi incorporado à escória, o que não era desejado. Observando mais detalhadamente, nota-se uma fina camada entre as duas de maior volume. Essa camada é provavelmente o briquete que fundiu, mas não incorporou totalmente a nenhuma das outras fases.



Figura 29 – Fração metálica resultante do ensaio com escória e proporção 1:12

A fração metálica foi pesada a fim de avaliar qual a porcentagem de briquete que fundiu.

Massa metálica: 883,6g

Sabendo que a massa inicial de aço SAE 1020 era de 830,4g, temos que a massa de briquete fundido foi de:

Massa briquete fundido: 53,2g

Sabendo que a massa inserida de briquete foi de 69,67g, a porcentagem de briquete fundido foi de:

% briquete fundido: 76,36%

A Figura 30, ilustra o resultado do ensaio de maneira desmantelada. Através dela, é possível observar que uma parte da escória ficou retida no cadinho de alumina e que este adquiriu em algumas partes uma coloração rosa. Provavelmente, isso indica que parte do cadinho foi consumido pela escória devido ao alto teor de fluorita dela.



Figura 30 - Resultado do ensaio com escória e proporção 1:12

Para um trabalho futuro, seria indicado uma análise de um corte da fração metálica ilustrado na Figura 29 e da camada rosa aderida ao cadinho ilustrada na Figura 30. As análises qualitativas e quantitativas identificariam os elementos e suas composições em cada camada da fração metálica, assim como do cadinho. Isso possibilitaria verificar quanto do briquete incorporou ao banho metálico e à escória. Assim, seriam avaliados tanto o rendimento do experimento, como também possíveis alterações para futuros experimentos que contornariam os problemas ocorridos.

## 6. CONCLUSÃO

- A análise por EDX da amostra resultante da digestão em água régia identificou teores dos elementos Mn, Cr, Ni e Mo que quando comparados à literatura eram próximos aos teores do aço martensítico ASTM A743 C6NM.
- A análise por DRX não obteve os resultados esperados provavelmente por influência da oxidação da amostra. Assim, para um trabalho futuro, seria interessante refazê-lo tendo o devido cuidado para que a amostra não oxidasse antes.
- Os experimentos de recuperação fundindo apenas o cavaco ou o cavaco com aço carbono de composição já conhecida não resultou na incorporação do cavaco ao banho metálico, como esperado.
- O experimento de recuperação fundindo cavaco, aço carbono de composição conhecida e escória com alto teor de alumina e fluorita foi o que mais se aproximou do resultado esperado. Embora tenha fundido 76,36% do briquete, utilizou uma quantidade de aço carbono inviável se o processo fosse utilizado em larga escala.
- O estudo de caracterização e recuperação de cavaco de aço inoxidável foi relevante para a área de reciclagem de resíduos metálicos, uma vez que apresentou experimentos com resultados insatisfatórios e satisfatórios. Os insatisfatórios são importantes para que não sejam repetidos e sim modificados. Os satisfatórios são importantes para que sejam analisadas as alterações que influenciaram positivamente e para que com base nele se otimize cada vez mais o processo.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] ARCELORMITTAL. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações ArcelorMittal Inox Brasil. [s.l.: s.n.].
- [2] COVERT, R. A.; TUTHILL, A. H. Stainless Steels: An Introduction to Their Metallurgy and Corrosion Resistance. *Dairy, Food and Environmental Sanitation*, v. 20, n. 7, p. 506–517, 2000.
- [3] RAMOS, J. E. Caracterização da Estabilidade de Aços Inoxidáveis Austeníticos sem a Adição de Níquel. 2009.
- [4] AK STEEL. 304/304L Stainless Steel - UNS S30400/UNS S30403, [s.d.]. (Nota técnica).
- [5] AK STEEL. 430 Stainless Steel - UNS S43000, [s.d.]. (Nota técnica).
- [6] AK STEEL. 420 Stainless Steel - UNS S42000, [s.d.]. (Nota técnica).
- [7] CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, n. 2, p. 491, 2001.
- [8] NISKAVAARA, H. et al. Seasonal variability of total and easily leachable element contents in topsoils (0-5 cm) from eight catchments in the European Arctic (Finland, Norway and Russia). *Environmental Pollution*, v. 96, n. 2, p. 261–274, 1997.
- [9] SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de Fluorescência de raios-X na Determinação de Espécies Químicas. *Encyclopédia Biosfera*, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.
- [10] SHIMADZU. Espectrômetro de fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva EDX-7000/8000. Disponível em: <[http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios\\_x/eds/edx7000\\_8000-1.shtml](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml)>. Acesso em: 15 nov. 2016.
- [11] PANALYTICAL. Epsilon 3XLE. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/Epsilon-3XLE.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2016.
- [12] LUZ, A. B. DA; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. p. 751–793, 2010.
- [13] UTUNI, V. H. DOS S. Desenvolvimento e aplicação de um software cristalográfico com protocolo de acesso a banco de dados distribuído. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2009.
- [14] PAIVA SANTOS, C. DE O. Aplicações do método de Rietveld e potencialidade do método de Scarlett-Madsen. [s.l.: s.n.].

[15] MARCONI. Moinho com Almofariz / Pistilo Motorizado MA590. Disponível em: <<http://www.marconi.com.br/capa.asp?idpagina=1&exibeproduto&procodigo=241#!prettyPhoto>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

[16] RIGAKU. Benchtop X-ray diffraction (XRD) instrument. Disponível em: <<http://www.rigaku.com/en/products/xrd/miniflex>>. Acesso em: 7 dez. 2016.

[17] SILVA, B. L. DA et al. Characterization of Astm A743 CA6NM Alloy Steel Used in Hydrogenator Components21th International Congress of Mechanical Engineering. Anais...Natal, RN: 2007