



PMT- 594 TRABALHO DE FORMATURA II

*Efeito das variáveis metalúrgicas
no processo de refusão
de latas de alumínio*

Aluno : Fábio Delgado

Orientador : Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

1995

ÍNDICE

1 - RESUMO DO PROJETO	1
2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA	2
2.1 - O alumínio	2
2.2 - Propriedades do alumínio	4
2.2.1 - Propriedades físicas:	4
2.2.2 - Propriedades mecânicas:	5
2.2.3 - Propriedades químicas:	6
2.3 - As ligas de alumínio	6
2.3.1 - Ligas de alumínio-manganês	6
2.3.2 - Ligas de alumínio-magnésio:	9
2.4 - Reciclagem, impacto ambiental e energético	12
2.5 - Aspectos fundamentais da reciclagem.	14
2.5.1 - A drosse :	14
2.5.2 - Os fluxos salinos	14
2.5.3 - Interações entre a drosse, o metal e os fluxos salinos	15
2.6 - Oxidação de metais em alta temperatura	23
2.6.1 - Generalidades :	23
2.6.2 - O estudo das reações	24
2.6.3 - Os métodos descontínuos de investigação	26
2.6.4 - Os métodos contínuos de investigação	27
2.7- Oxidação de Al e suas ligas em alta temperatura	28
3 - OBJETIVOS	30

4 - DESENVOLVIMENTO REALIZADO	31
4.1- Cinética de oxidação das ligas de alumínio presentes nas latas	31
4.2 - Análise dos gases efluentes.	35
4.3 - Efeito da temperatura e do tempo de queima das tintas e vernizes	36
4.4 - Efeito das adições de sais e da condição superficial no rendimento das refusões.	37
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 - Ensaios de oxidação das ligas do corpo e da tampa das latas de alumínio	42
5.2 - Ensaios de queima das tintas e vernizes	47
5.2.1- Efeito da temperatura e do tempo na queima dos voláteis do corpo das latas	47
5.2.2- Efeito da temperatura e do tempo na queima dos voláteis da tampa das latas	49
5.2.3 - Estudo dos gases efluentes do processo de queima das latas	53
5.3 - Ensaios de refusão das latas de alumínio	54
5.3.1 - Fase 1: Ensaios de refusão com variação do teor total de fluxo salino	54
5.3.2 - Fase2: Influência da temperatura, composição do fluxo e teor de fluoretos	55
6 - CONCLUSÕES:	60
7 - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	63

1 - RESUMO DO PROJETO

Durante o processo de refusão de sucata constituída por latas de alumínio há perda considerável de metal por retenção do mesmo na drosse ou borra formada. Dentre as técnicas existentes para a recuperação deste tipo de sucata destaca-se a refusão com fluxos salinos, constituídos basicamente por uma mistura equimolar de NaCl / KCl com adições de fluoretos.

O estudo da cinética de oxidação das ligas AA3004 e AA5182 (constituintes do corpo e da tampa das latas de refrigerantes), da influência da queima das tintas e vernizes das latas (com análise dos gases efluentes) e do efeito de diferentes fluxos e temperaturas no rendimento e na cinética de oxidação são os principais objetivos deste trabalho.

Foram utilizadas técnicas de termogravimetria nos ensaios de queima dos voláteis e na determinação das curvas de oxidação das ligas em estudo. Os gases efluentes da queima foram analisados por espectrometria de massa e as fases resultantes da oxidação a 750 °C caracterizadas por difração de raio-X.

Foram também efetuados ensaios de refusão com o intuito de avaliar o efeito de fluoretos e da temperatura de refusão no rendimento do processo de reciclagem.

Constatou-se que a taxa de oxidação do corpo e da tampa aumentam com a temperatura, influenciando diretamente no rendimento do processo. A temperatura e o tempo de queima da tinta das latas também são fatores fundamentais para o desempenho dos fluxos utilizados.

Foi observada a formação de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ (espinélio) na liga do corpo das latas e a formação de MgO na liga da tampa das mesmas, nos ensaios de oxidação na faixa de temperatura de 750 °C.

Nos gases efluentes da queima das latas foram encontrados apenas hidrocarbonetos, passíveis de serem queimados e reduzidos a CO_2 .

A eficiência dos fluoretos utilizados para temperatura de refusão de 750 °C seguiu a ordem: $\text{CaF}_2 < \text{NaF} < \text{Na}_3\text{AlF}_6 < \text{KF}$

2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 - O alumínio

O alumínio possui algumas características que o tornam importante para uma série de aplicações. A abundância no planeta, a aparência, a boa resistência à corrosão, a baixa densidade, a fabricabilidade e a boa condutibilidade térmica e elétrica são algumas das propriedades que transformaram o alumínio no metal não ferroso de maior impulso de produção na atualidade.

A produção de alumínio primário no mundo atualmente se encontra ao redor de 15 milhões de toneladas por ano. Também no Brasil, a produção de alumínio primário cresceu de maneira extraordinária, conforme mostra a figura 2.1.⁽¹⁾

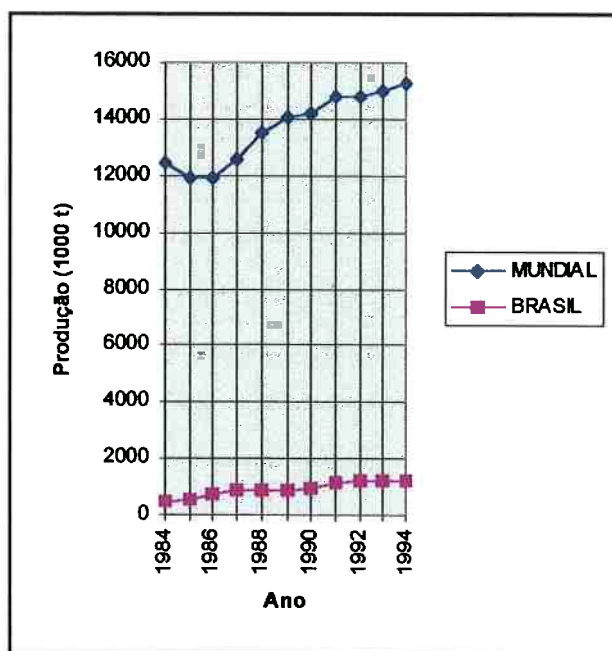


Figura 2.1: Produção de alumínio primário

Em ordem de importância decrescente, como é mostrado na tabela 2.1, as principais aplicações do alumínio são as seguintes: transportes, construção, *containers* e embalagens, bens de consumo, eletricidade, máquinas e equipamentos e outros.

Tabela 2.1 ⁽¹⁾: Consumo de produtos de alumínio por setor em 1994 (1000 t)

	Transportes	Construção	Embalagens	Bens de consumo	Eletricidad e	Máquinas
Chapas	16,2	19,4	38,1	39,1	5,1	7,9
Folhas	0,8	0,1	29,0	3,8	1,1	3,0
Extrudados	18,3	68,1	-	13,2	9,1	6,6
Fios/Cabos	-	-	-	-	31,1	-
Forjados	79,3	0,3	-	3,0	1,5	6,9
Outros	-	-	9,0	-	-	-
Total	114,6	87,9	76,1	59,1	47,9	24,4

A figura 2.2 ⁽¹⁾ mostra a relação percentual entre as áreas de utilização do alumínio primário, destacando o setor de embalagens (que inclui as latas de refrigerantes) para o qual este estudo tem direcionamento específico:

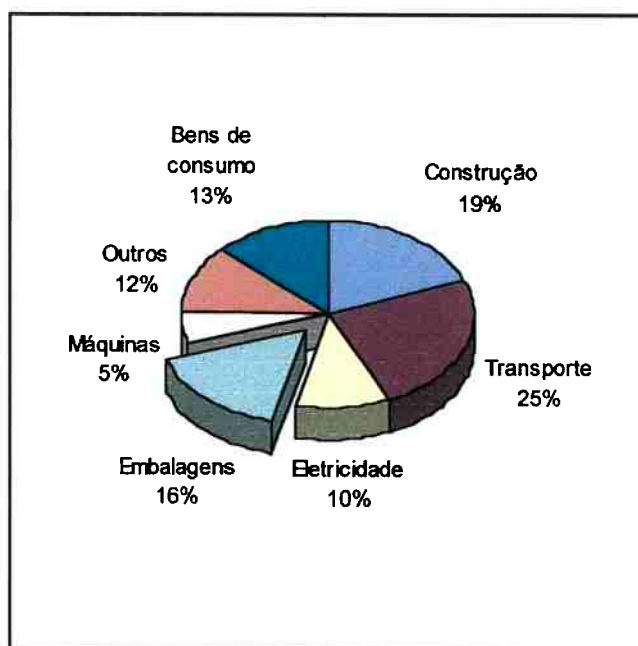


Figura 2.2: Consumo de Al primário por setor (%)

2.2 - Propriedades do alumínio

2.2.1 - Propriedades físicas:

O alumínio possui um conjunto de características que estimulam a sua utilização em diversos setores da indústria com vantagens sobre outros metais. Algumas dessas propriedades físicas são mostradas na tabela a seguir:

Tabela 2.2 ⁽²⁾: Principais propriedades físicas do alumínio :

Propriedades	
Estrutura cristalina	CFC
Peso atômico	26,98154
Densidade a 20 °C, (g / cm ³)	2,6989
Contração de solidificação, (%)	6,5
Temperatura de fusão, (°C)	660,4
Temperatura de ebulição, (°C)	2494
Coef. de dilat. térm. linear, 20 a 400°C, (°C . 10 ⁶)	26,4
Calor específico a 25 °C, (J / Kg . °C)	900
Calor latente de fusão, (KJ / Kg)	397
Calor de combustão, (MJ / Kg)	31,07
Condutibilidade elétrica volumétrica, (% IACS)	64,94
Condutibilidade térmica a 25 °C, (W / m . °C)	247

2.2.2 - Propriedades mecânicas:

Cristalizado no sistema CFC, o alumínio é caracterizado por elevado alongamento, como pode ser observado na tabela 2.3, que especifica as propriedades mecânicas do alumínio puro:

Tabela 2.3 ⁽²⁾: Principais propriedades mecânicas do alumínio puro:

<i>Propriedade</i>	<i>Recozido</i>	<i>Encruado (90%)</i>
Limite de resistência, (MPa)	40 a 50	120 a 140
Limite de escoamento, (MPa)	15 a 20	100 a 120
Dureza Brinell, (Kg/mm ²)	12 a 16	27
Alongamento	50 a 70	8 a 12

O limite de resistência e o limite de escoamento do alumínio puro são bastante reduzidos, o que exclui o interesse de sua utilização para fins estruturais. No entanto, as ligas de alumínio podem atingir limite de resistência superior a 600 Mpa após tratamento térmico. Se levarmos em conta que o peso específico do alumínio é aproximadamente um terço do peso específico do ferro ou do cobre, esse limite de resistência representa um valor extremamente elevado quando se compara componentes com o mesmo peso.

2.2.3 - Propriedades químicas:

Em contato com o ar o alumínio forma um filme de óxido aderente, contínuo e duro. Graças a esse filme de óxido, que lhe dá proteção contra a corrosão, o alumínio apresenta resistência ao ataque contra uma série de ácidos, com exceção do ácido fluorídrico e ácidos inorgânicos diluídos. Os ácidos orgânicos, principalmente os diluídos, não atacam o alumínio, já as bases dissolvem o alumínio com facilidade, principalmente à quente.

Embora o alumínio tenha uma tensão superficial relativamente baixa em atmosfera inerte, o filme de óxido de alumínio que se forma em contato com o ar é bastante resistente e se refaz continuamente, dando a impressão que o metal possui alta tensão superficial.⁽²⁾

2.3 - As ligas de alumínio

2.3.1 - Ligas de alumínio-manganês

O manganês é utilizado extensivamente em ligas de alumínio trabalhadas (principalmente como endurecedor); em ligas Al Mn e Al Mn Mg e também como elemento neutralizador do ferro em ligas Al Cu, Al Mg, Al Mg Si e Al Zn Mg. Não é comum a utilização de Mn em ligas de alumínio para fundição.

O sistema Al-Mn está representado na figura 2.3 ⁽²⁾ Pode ser observado que o intervalo de solidificação é bastante limitado, ocorrendo o eutético com 1,95 % de Mn.

Com teores de Mn moderados, abaixo do limite de solubilidade (1,82 %), ocorre a precipitação de finas partículas de Mn Al_6 (dispersoides), as quais tem efeito apreciável sobre as propriedades mecânicas como mostra a figura 2.4 ⁽²⁾.

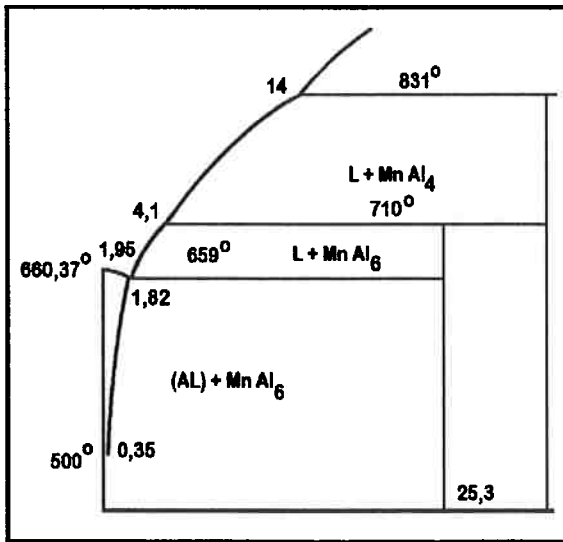


Figura 2.3: Sistema Al - Mn

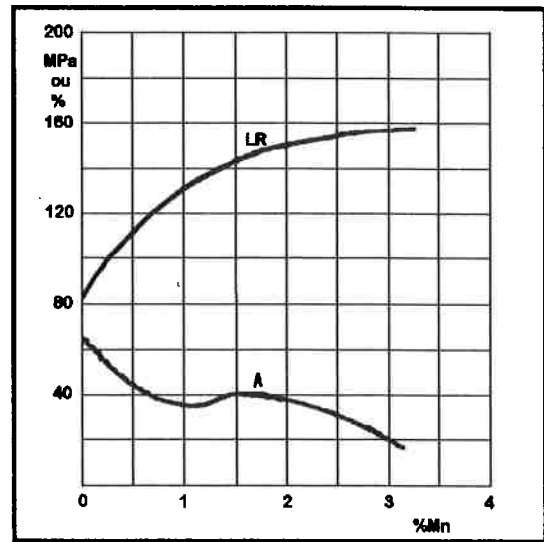


Figura 2.4: Propriedades mecânicas do Al

Acima do limite de solubilidade ocorre a precipitação de MnAl_6 com grandes partículas angulares, as quais tem pouco efeito endurecedor. Em consequência não há interesse prático em ultrapassar 1,5 % Mn nas ligas comerciais.

O diagrama de equilíbrio sugere que as ligas possam ser endurecíveis por envelhecimento, no entanto as propriedades conseguidas não justificam o custo adicional do tratamento térmico.

A tabela 2.4 relaciona as principais composições e propriedades mecânicas das ligas Al-Mn:

Tabela 2.4 ⁽²⁾: Composição e propriedades mecânicas de ligas de Al - Mn:

<i>ASTM</i>	<i>Impurezas</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Estado</i>	<i>LR (MPa)</i>	<i>LE (MPa)</i>
1199	0,01	-	-	0	45	10
				H18	120	115
1060	0,40	-	-	0	69	28
				H18	130	125
1050	0,50	-	-	0	76	28
				H18	160	145
1350	0,50	0,01 max.	-	0	83	28
				H19	185	165
1145	0,55	-	-	0	75	34
				H18	145	117
1100	1,00	-	-	0	90	34
				H18	165	150
3003	1,75	1,2	-	0	110	42
				H18	200	185
3105	2,25	0,55	0,50	0	115	55
				H18	215	195
3004	1,65	1,2	1,0	0	180	69
				H18	285	250

2.3.2 - Ligas de alumínio-magnésio:

O sistema Al - Mg é do tipo eutético, possuindo três fases intermediárias: β , γ e δ . Para este estudo tem interesse apenas a solução sólida terminal rica em Al, que é designada pelo símbolo α e a fase β , que ocorre entre 35,5 e 39 % de Mg (figura 2.5)⁽²⁾. O grande intervalo de solidificação nessas ligas provoca sérios problemas de segregações, microporosidades e trincas de solidificação.

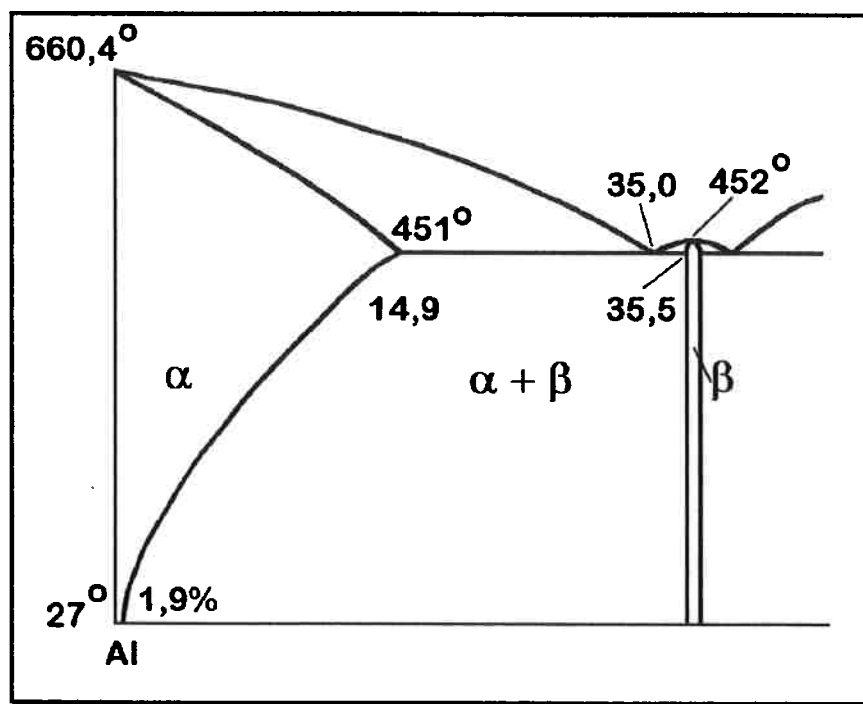


Figura 2.5: Sistema Al - Mg

A fase α é CFC, com parâmetro variando de 0,40496 nm para o Al puro, até 0,4115 nm na solução sólida com 13,5 % de Mg.

A solubilidade do Mg no Al varia de 14,9 % a 451 °C até 1,9 % a 27 °C, mas, apesar dessa grande variação, o fenômeno de endurecimento por envelhecimento não é tão acentuado como em outras ligas.

A fase β é hexagonal, com parâmetros a e c do reticulado respectivamente 1,129 e 16,94 nm. Sua composição mais exata corresponde a $Mg_5 Al_8$, no entanto é mais comumente designado por $Mg_2 Al_3$, sendo frágil e com dureza equivalente a 200 BH.

As ligas Al - Mg que têm interesse prático são todas hipoeutéticas, possuindo em geral menos de 10 % de Mg. Nessas condições o eutético que se forma nas regiões interdendríticas é bastante divorciado e se apresenta na forma de ilhas com contornos arredondados, geralmente côncavos. A fase β é o principal constituinte desse eutético.

Como a densidade do Mg é 1,7 g / cm³, a adição de Mg ao alumínio diminui a densidade das ligas como mostra a figura 2.6.⁽²⁾

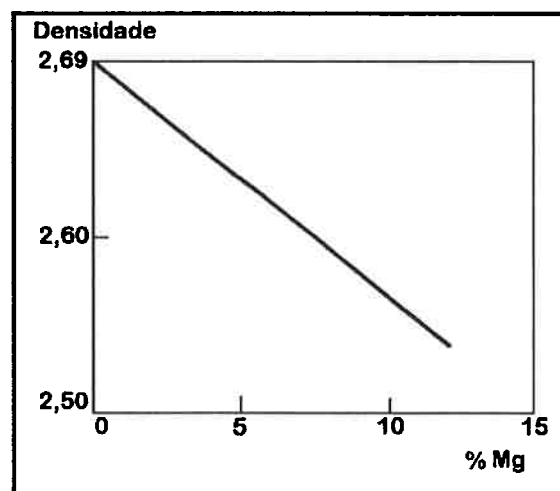


Figura 2.6: Densidade X Teor de Mg

A tabela 2.5 fornece as principais ligas Al-Mg.

Tabela 2.5 ⁽²⁾: Composição e propriedades mecânicas de ligas de Al - Mg trabalhadas:

<i>ASTM</i>	<i>Mg (%)</i>	<i>Mn (%)</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Estado</i>	<i>LR (MPa)</i>	<i>LE (MPa)</i>
5005	0,8	-	-	0	124	41
				H18	200	193
				H38	200	186
5050	1,4	-	-	0	145	55
				H38	220	200
5252	2,5	-	-	0	178	82
				H38	283	240
5052	2,5	-	0,25	0	195	90
				H38	290	255
5154	3,5	-	0,25	0	240	117
				H38	330	269
5457	1,0	0,3	-	0	130	48
				H38	206	185
5182	4,5	0,35	-	0	276	138
				H19	421	393
5056	5,0	0,1	0,1	0	290	150
				H18	434	407
				H38	414	345
5086	4,0	0,4	0,15	0	260	115
				H34	325	255

O tratamento mecânico das ligas com mais de 3 % de Mg é difícil, e essa dificuldade aumenta com o teor de Mg, não sendo comuns ligas trabalhadas com teores superiores a 6 % de tal elemento.

O Mg nas ligas de Al (no estado líquido) pode oxidar completamente se o banho entrar em contato com o ar. Para evitar esse processo torna-se necessário o emprego de fluxos protetores, como por exemplo uma mistura de cloretos.

2.4 - Reciclagem, impacto ambiental e energético

Uma das desvantagens do uso do alumínio é a energia consumida para a fabricação deste material, que chega a ser o dobro da energia gasta para a produção de latas de aço ou mesmo garrafas de vidro. No entanto, a reciclagem do alumínio substitui a utilização do alumínio primário com um ganho de 95%, ou seja, para a produção de 1 Kg de alumínio primário são necessários 14 kWh, enquanto que para a mesma quantidade de alumínio secundário o consumo energético é de 0.7 kWh. Assim, com uma taxa de reciclagem igual a 25%, a lata de alumínio é energeticamente mais "eficiente" do que a bimetálica, e com uma taxa de 60% torna-se competitiva com as garrafas one-way ⁽³⁾.

Outro aspecto positivo na reciclagem do alumínio reside no impacto ambiental, visto que a produção de 1 t de alumínio primário implica no consumo de 5 t de bauxita (com todas as consequências do processo de mineração), além da produção de 4 t de lama vermelha, que pode ser considerada um lixo industrial. O processo de eletrólise ígnea implica também na emissão de poluentes gasosos, tais como fluoretos.

O alumínio, com relação à reciclagem, tem ainda outra vantagem sobre outros materiais por possuir um maior valor de mercado agregado à sucata.

Valores de mercado de abril de 1992 ⁽⁴⁾ indicavam as sucatas de latas de alumínio cotadas em Cr\$ 1500,00 / Kg, enquanto que sucatas de ferro e de vidro possuíam valores de Cr\$ 190,00 e Cr\$ 110,00 / Kg respectivamente. Atualmente os valores relativos à sucata limpa giram em torno de R\$ 1,00 / Kg de sucata de latas de alumínio (Alcan) e R\$ 0,09 / Kg de vidro (Cia Vidraria Sta. Marina).

Desta forma os índices de reciclagem de sucata tem apresentado um crescimento acentuado, como pode ser observado na figura 2.7 ⁽¹⁾, atingindo no Brasil no ano de 1994 a marca de 56%, o que representa a maior evolução entre os países tradicionalmente recicladores, como o Japão e países europeus.

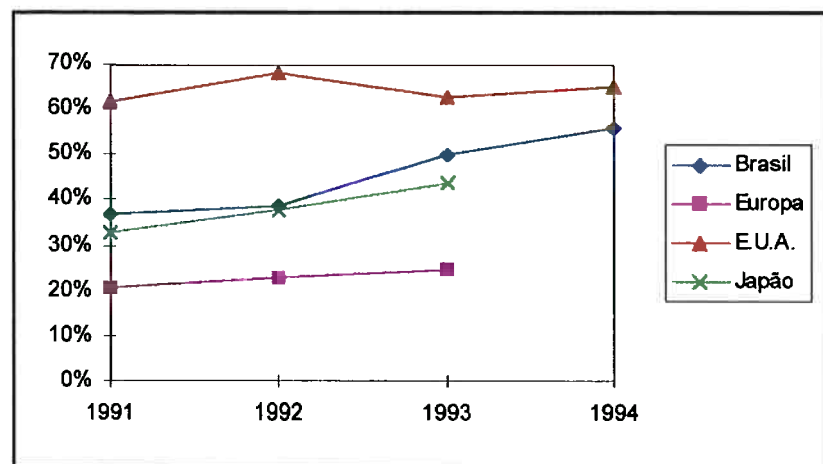


Figura 2.7: Índices de reciclagem de latas de alumínio

2.5 - Aspectos fundamentais da reciclagem.

2.5.1 - A drosse :

Durante o processo de refusão de sucatas de alumínio ocorre a formação da borra ou drosse (sistema heterogêneo formado por uma fase sólida contendo óxido de alumínio e impurezas), que retém o alumínio metálico por capilaridade e provoca a queda de rendimento. A drosse ou borra é considerada um mal necessário, sendo quantidades entre 15 e 25 Kg por tonelada de produção consideradas normais.

A literatura existente no assunto é bastante escassa e empírica, sendo que os aspectos fundamentais do processo de recuperação não estão bem definidos nos artigos publicados. Além disto é quase inexistente a quantificação de resultados com relação à viscosidade, tensão interfacial e capacidade de saturação em alumina pelas escórias ou fluxos.

2.5.2 - Os fluxos salinos

Fluxos de sais fundidos atuam na refusão de forma a quebrar a alumina da drosse, promovendo o coalescimento de gotículas de alumínio (até então retidas) para a camada de metal fundido abaixo do sal.

Paralelamente, a camada de fluxo previne a formação futura de óxidos, agindo como barreira entre o metal e a atmosfera.

Parâmetros importantes que afetam a performance do processo são:

- concentração de óxido no sal;
- concentração de fluoreto no fluxo;
- agitação do fluxo carregado de óxido.

2.5.3 - Interações entre a drossa, o metal e os fluxos salinos

No processo de reciclagem de alumínio é muito freqüente o uso de fluxos salinos tanto na operações de refusão quanto de tratamento de drosses. Os fluxos tipicamente usados contêm de 95 a 100% de uma mistura equimolar de NaCl e KCl (ponto eutético do sistema), balanceada com: NaF, CaF₂, KF e Na₃AlF₆.

A literatura aponta outras técnicas de tratamento de drosses, sem o emprego de sais, baseadas principalmente na refusão sob atmosfera com baixo potencial de oxigênio e na moagem de drosses seguida de posterior classificação granulométrica ⁽⁵⁾.

Apesar do amplo emprego dos fluxos salinos existe pouca informação acerca dos fundamentos da interação do sal com as drosses, o aspecto mais abordado recentemente é o efeito da concentração de fluoretos na tensão interfacial sal/alumínio.

Estudos foram realizados ⁽⁶⁻⁸⁾ sobre o efeito da concentração de sais na tensão interfacial metal / borra, constatando-se que concentrações de fluoretos da ordem de 10% diminuem a tensão interfacial do alumínio com a escória sintética. Em termos de eficiência crescente, citam-se ⁽⁶⁾ :



Ho et col ^(7,8) encontraram o mesmo comportamento, sendo que o MgF_2 e o CaF_2 são menos efetivos do que o NaF e mais efetivos do que o LiF. Segundo estes autores, para adições de fluoretos acima de 10 mol % o NaF é mais efetivo do que o KF.

O valor da tensão interfacial entre o alumínio puro e a mistura equimolar NaCl / KCl, a 740°C é cerca de 710 din / cm e o valor da tensão interfacial entre a liga de latas de alumínio e a mistura NaCl / KCl é de cerca de 550 din / cm ⁽⁸⁾.

Van Linden e col. ⁽³⁾ mostrou que a recuperação de metal é mais eficiente quando se aumenta a adição de fluoretos até 10 %. Acima desta concentração o rendimento diminui para o CaF_2 e MgF_2 e fica constante para o NaF e KF.

Johnson et all ⁽⁹⁾ estudou o efeito do magnésio no processo de reciclagem com fluxos salinos:

⇒ Foi proposto que o magnésio promove a formação de um espinélio $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou MgAlO_4 na drosse, com coloração preta;

⇒ Foi também sugerido que baixos rendimentos podem ser um efeito da concentração de Mg na liga ou alta concentração de espinélio na drosse.

Stewart et al⁽¹⁰⁾ sugeriu que as seguintes fases podem estar presentes na drosse: Al_2O_3 , AlN , AlCl , MgF_2 , NaAlCl_4 , KAlCl_4 , SiO_2 , MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e os constituintes do sal.

Na recuperação de ligas contendo magnésio pode haver a reação com os fluoretos⁽⁸⁾, formando-se o composto MgF_2 que é termodinamicamente estável. Foi sugerido^(3,10) que o MgF_2 é um produto de reação entre o KF ou NaF presentes no fluxo, pois estes são termodinamicamente menos estáveis. Assim, deve-se tentar compensar estas perdas ou aplicar-se outro tipo de fluxo.

Maason⁽¹¹⁾ et al propõem que a coalescência de gotas metálicas dispersas no sal é influenciada pela formação de uma camada de sal, de alto ponto de fusão, que se forma na interface entre a liga fundida e o sal. A oxidação do Mg presente na liga é um fator importante na formação da camada. Esta camada foi detectada como sendo de KMgF_3 ou ainda de K_2NaAlF_6 .

Estudos foram feitos⁽¹²⁾ sobre o efeito da concentração de óxidos e sais na viscosidade da borra constatando-se que concentrações de fluoretos superiores a 10 mol % causavam espessamento do fluxo suficiente para inibir o coalescimento das gotas de alumínio.

O efeito da tensão interfacial na recuperação não foi determinado para condições de alta saturação da borra, que são efetivamente as condições operacionais mais comuns.

Foi sugerido ⁽⁸⁾ um mecanismo para a interação dos sais com a borra no qual para sais contendo fluoretos (que dissolvem parcialmente o óxido de alumínio) ocorre o molhamento das fibras de óxido, provavelmente nas regiões de contorno de grão, e a consequente ruptura das mesmas. Este processo é completado com a dissolução parcial dos óxidos. Esta proposição, entretanto, não explica o processo decorrente da atuação apenas de cloretos.

Estudos realizados especificamente com latas de bebidas⁽¹³⁾ demonstraram que as drosses são constituídas basicamente de óxidos contendo alumínio retido. Foi mostrado que o principal óxido formado durante a refusão de tal sucata de alumínio é o $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ de coloração escura.

A figura 2.8 ⁽¹³⁾ mostra uma micrografia típica de uma drosse resultante de um processo de refusão sem tratamento com fluxo salino. Observa-se um aglomerado de partículas escuras (óxidos) e uma fase aparentemente contínua, mais clara, que corresponde ao alumínio perdido na drosse. Após os ataques seletivos, para remoção do alumínio, verificou-se que o óxido forma uma cadeia alongada com aspecto contínuo, como ilustra a figura 2.9 ⁽¹³⁾.

Pode-se verificar ainda que o óxido tem o aspecto de placas ligeiramente rugosas, desta forma esta estrutura possui uma grande superfície específica que retém as gotículas de alumínio.

O sal atua no sentido de romper esta estrutura do óxido, transformando esta longa cadeia em fragmentos com forma de plaquetas ou pequenos grupos de plaquetas isoladas, como mostra a figura 2.10 ⁽¹³⁾. Este mecanismo é favorecido pela alta molhabilidade do sal, tanto no alumínio quanto no óxido.

O alumínio livre do aprisionamento da cadeia de óxido tende a coalescer, formando gotículas, de cerca de 1 μm , que procuram atravessar esta camada pastosa de sal e partículas de óxido. A figura 2.11 ⁽¹³⁾ ilustra a formação de gotículas já coalescidas encontradas na região inferior da camada de drosses.

O ataque das chapas decapadas pelo sal mostrou que há uma remoção ou estripagem da camada superficial de óxido, conforme ilustram as figuras 2.12 e 2.13 ⁽¹³⁾. Após o destacamento da camada superficial o sal fundido ataca os contornos de grão do alumínio, ficando dispersas então gotículas do tamanho de micrômetros de alumínio no interior do sal.

Neste caso é interessante fazer-se um paralelo com a oxidação a altas temperaturas, em atmosferas contendo cloretos, de metais formadores de camada de óxido protetor, nos quais é proposto⁽¹⁴⁾ que ocorra uma concentração de cloretos na interface óxido/metal.

Este acúmulo de cloretos na interface faz com que haja um enfraquecimento na estabilidade mecânica da camada de óxido tornando-a susceptível à fragmentação ou desprendimento de óxido (*spallation*). Assim os resultados indicam que um mecanismo muito semelhante atua no processo de interação entre o sal e os óxidos ou a drosses.

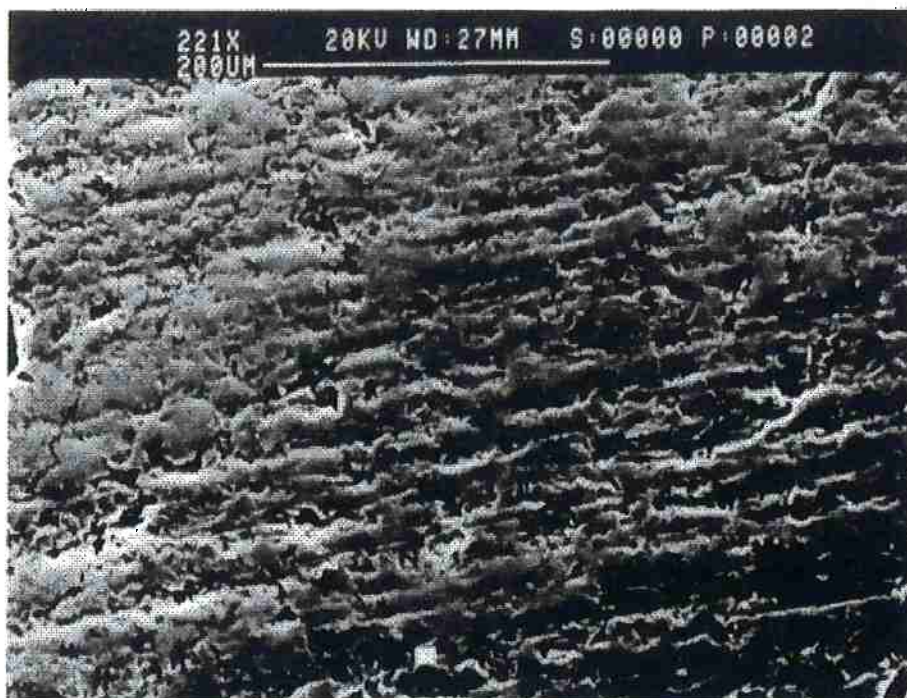


Figura 2.8:- Imagem de elétrons secundários. Micrografia da drosse, aglomerado de partículas de óxido (escuras) e alumínio.



Figura 2.9:- Imagem de elétrons secundários. Após a remoção do alumínio observa-se que as partículas de óxido estão ligadas formando uma cadeia.



Figura 2.10: Imagem de elétrons secundários. Fragmentos de óxido em drossa tratada com fluxo.

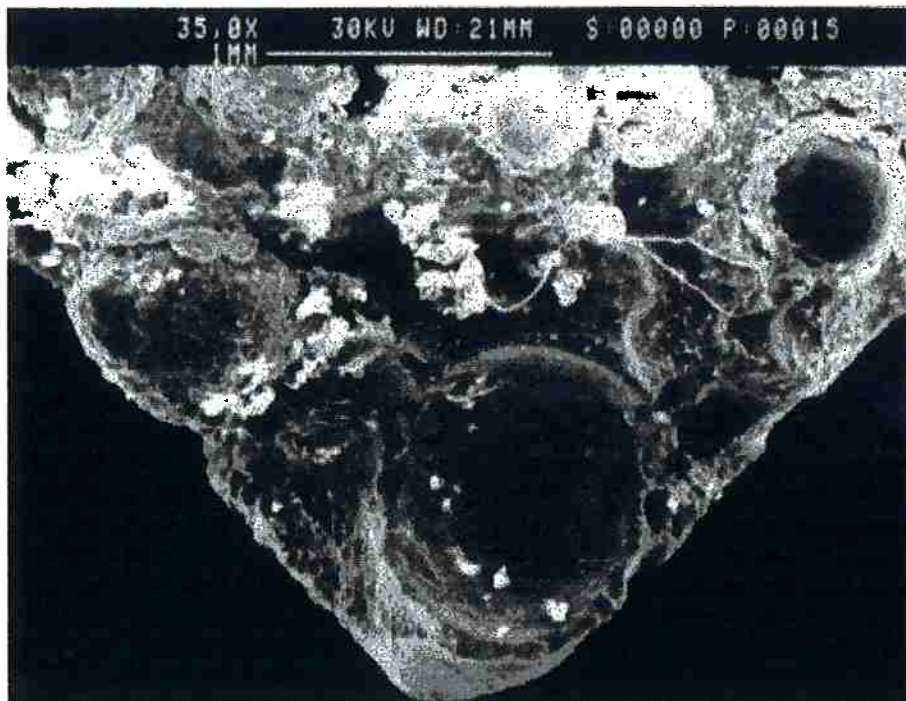


Figura 2.11:- Imagem de elétrons secundários. Formação de gotas de alumínio na drossa.

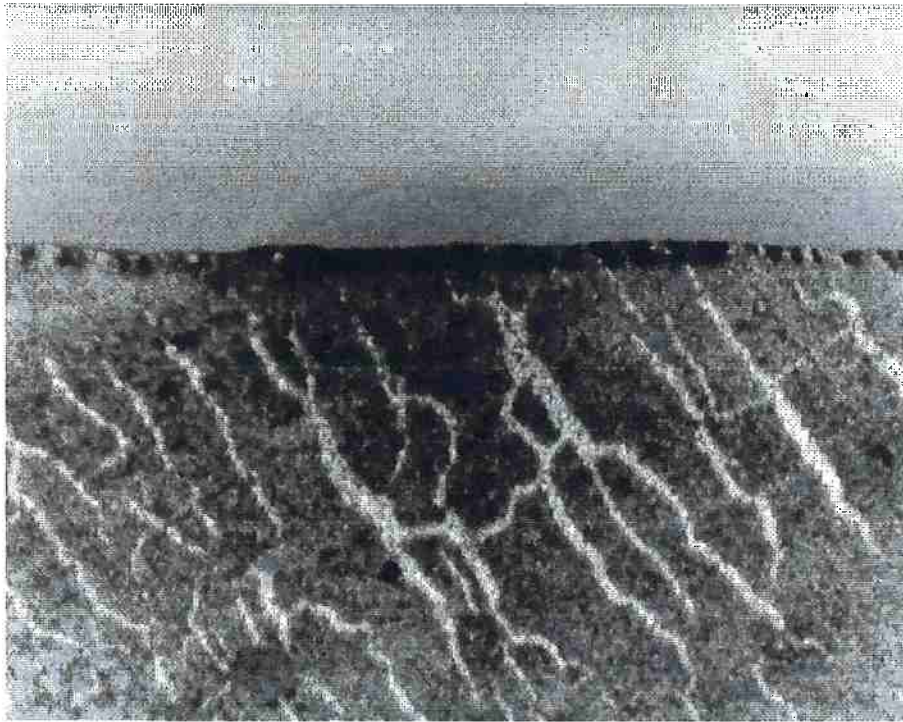


Figura 2.12:- Imagem de elétrons secundários.aspecto da remoção da camda superficial oxidada.

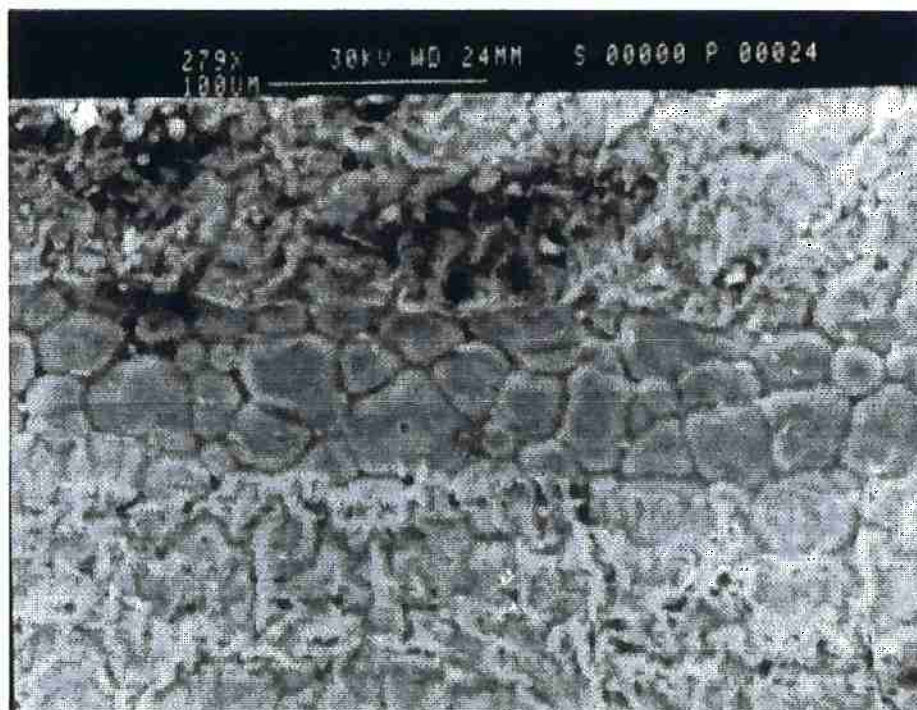


Figura 2.13:- Imagem de elétrons secundários. Detalhe da figura anterior evidenciando o ataque aos contornos de grão do alumínio, após a remoção da camada de óxido.

2.6 - Oxidação de metais em alta temperatura ⁽¹⁵⁾

2.6.1 - Generalidades :

Os experimentos de oxidação tem por propósito a identificação dos mecanismos e cinética de oxidação de um determinado metal ou liga, sob condições especiais de temperatura, pressão e atmosfera gasosa.

A maneira mais simplificada de realização de tais experimentos é a exposição de amostras de metal com massa e dimensões conhecidas em fornos, por um intervalo de tempo pré-determinado. O passo seguinte do procedimento consiste em pesar as amostras para avaliar através da variação de massa a extensão do processo de oxidação.

A morfologia da oxidação pode então ser observada por técnicas de raios-X ou por metalografia.

Existe a necessidade de padronização de alguns procedimentos a fim de obter-se uma confiabilidade maior nos momentos iniciais dos ensaios. Algumas das técnicas utilizadas são descritas a seguir:

- a) Colocar as amostras em forno (que contém a atmosfera reativa) previamente aquecido;
- b) Colocar as amostras em forno frio, o qual é então aquecido;

- c) Colocar as amostras em forno frio, no qual é feito vácuo ou inserido um fluxo de gás inerte. O forno é então aquecido e, quando a temperatura de ensaio é atingida, o gás reativo é admitido.

Em todos os casos, o início da reação é duvidoso, devido o tempo necessário para o aquecimento da amostra e a formação de uma fina camada de óxido (que ocorre mesmo sob vácuo ou com o uso de gases inertes), principalmente nos metais mais reativos.

Alguns recursos são utilizados para minimizar tais efeitos, por exemplo, o aquecimento da amostra em uma atmosfera de hidrogênio, que é posteriormente substituído pelo gás reativo. Este processo também leva um tempo finito, o que insere incertezas a respeito do início da oxidação.

Uma outra técnica consiste em utilizar-se amostras finas a fim de diminuir o tempo de aquecimento.

2.6.2 - O estudo das reações

A incerteza a respeito do início das reações de oxidação geralmente afeta os resultados relacionados a curtos intervalos de tempo de exposição (cerca de dez minutos), tornando-se menos acentuada para períodos maiores. Entretanto em alguns casos, como em oxidações seletivas de alguns elementos de liga, tais efeitos podem permanecer. Na prática, amostras e procedimentos precisam ser designados com tais fatores sendo levados em consideração.

A taxa de formação de um óxido em um metal segundo a reação $2M + O_2 = 2MO$ pode ser investigada por muitos métodos. A extensão da reação pode ser medida por :

1. Total de metal consumido,
2. Total de oxigênio consumido,
3. Total de óxido produzido.

Dos métodos acima apenas o segundo pode ser executado de forma contínua e direta, através da observação do ganho de massa ou do total de oxigênio consumido, com um registro automático dos dados.

Todos os outros métodos exigem a destruição das amostras antes da obtenção de informações, o que torna necessário o uso de um número muito grande de amostras para a realização de um rastreamento da cinética do processo.

A forma mais usual de representação da oxidação é a variação da massa da amostra exposta às condições de oxidação em função do tempo.

Dentre as inúmeras leis que podem reger a taxa de oxidação, as principais são :

1. **Linear** : na qual a taxa de oxidação independe do tempo, sendo a oxidação controlada predominantemente por reações de interface, ou por difusão através da camada de gás;

2. **Parabólica** : na qual a taxa de oxidação é inversamente proporcional ao quadrado do tempo;
3. **Logarítmica** : referente a formação de filmes de óxido muito finos (20 - 40 angstroms), e a baixas temperaturas.

Em certas condições especiais, alguns sistemas podem apresentar um comportamento cinético composto.

2.6.3 - Os métodos descontínuos de investigação

Neste caso as amostras são pesadas e medidas, sendo então expostas às condições de oxidação a alta temperatura por um tempo determinado; removidas e novamente pesadas. Com o uso de ataques que agem na interface metal-óxido, a camada oxidada pode ser removida para um estudo detalhado.

Este método possui a vantagem óbvia de ser extremamente simples e o equipamento necessário não ser sofisticado, tendo porém como desvantagens, devido as observações serem feitas em apenas um ponto, os seguintes aspectos:

- ⇒ Em alguns casos é necessário o registro total do processo;
- ⇒ Amostras de um metal podem não ser experimentalmente equivalentes;
- ⇒ O progresso da experiência entre os pontos não pode ser observado.

2.6.4 - Os métodos contínuos de investigação

Estes métodos são constituídos por dois tipos:

- a) Os que monitoram o ganho de massa;
- b) Os que controlam o consumo de gás, através da variação de pressão no equipamento.

O mais popular e conveniente dos métodos de acesso à cinética de oxidação é o uso de uma balança termogravimétrica, com registro contínuo da variação de massa. Tal equipamento consiste em um forno, que pode ser regulado para tratamentos isotérmicos por intervalos de tempo pré estabelecidos, no qual existe uma microbalança.

A parte superior do forno é basculante, permitindo a fixação do corpo de provas na haste da microbalança, sendo o controle da temperatura feito através de um termopar posicionado na parte inferior do forno, na qual ficará a amostra quando este estiver fechado.

Uma grande quantidade de variações pode ser obtida com o auxílio de tais equipamentos, sendo possível a adoção de todas as técnicas já citadas no item 2.6.1 deste trabalho. Fluxos gasosos podem também ser inseridos através da retorta do equipamento, a fim de produzir condições especiais de ensaio

O registro dos dados obtidos é feito em um microcomputador interfaceado ao equipamento, conforme é mostrado no esquema da figura 2.14

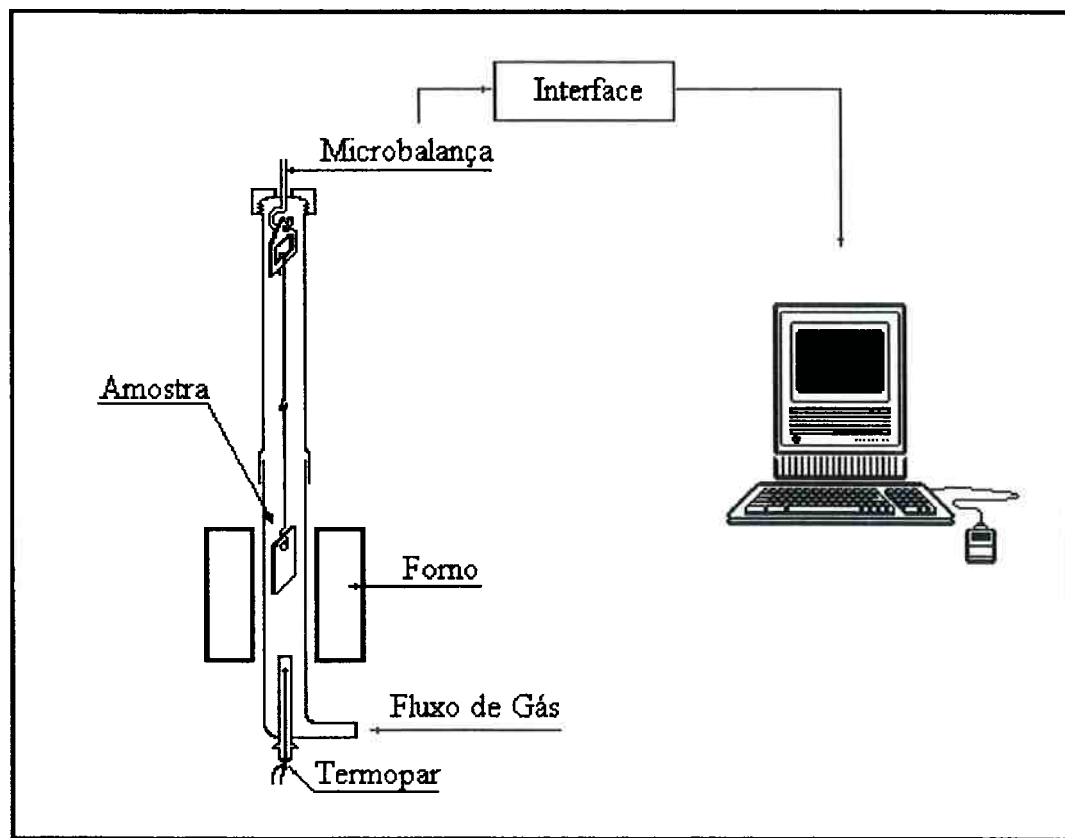


Figura 2.14: Esquema de equipamento de análise termogravimétrica

2.7- Oxidação de Al e suas ligas em alta temperatura ⁽¹⁷⁾

Durante as etapas iniciais de oxidação, o alumínio e suas ligas desenvolvem uma fina e resistente camada superficial amorfa ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esta camada proporciona uma barreira entre o substrato de metal e a atmosfera, sendo apontada como controladora do início da formação de óxidos em altas temperaturas.

Na faixa de 425–450 °C o revestimento amorfo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sofre uma mudança descontínua de estrutura. Uma rápida migração de oxigênio através da interface óxido/metal ocorre nestas temperaturas, proporcionando a nucleação e crescimento de uma fase cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, abaixo da camada inicial amorfa. Entretanto, o crescimento da camada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfo continua a ocorrer, com a difusão de cátions para a interface óxido/atmosfera, de forma independente dos cristais de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se formam na interface óxido/metal e crescem de forma termicamente ativada em seu início.

Com isto, os filmes de óxido desenvolvidos em ligas de alumínio em altas temperaturas são caracteristicamente duplos, compostos por estruturas amorfas e cristalinas.

O filme amorfo é importante no início da oxidação, sendo a sua espessura e as propriedades de transporte de íons diferentes para adições de elementos de liga.

Neste contexto, por sua importância tecnológica, oxidação de ligas Al-Mg tem sido objeto de estudo. Pesquisas indicam a formação de diferentes óxidos estáveis em tais ligas, ocorrendo mudanças na cinética de oxidação em função da temperatura de ensaio, e do óxido formado.

Alguns dos óxidos encontrados neste sistema são: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (amorfo), MgO e MgAl_2O_4 (espinélio).

3 - OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho de pesquisa são:

1. O estudo da cinética de oxidação das ligas AA3004 e AA5182 (constituintes do corpo e da tampa das latas de refrigerantes);
2. Determinação das fases resultantes do processo de oxidação;
3. Determinação da influência da queima das tintas e vernizes das latas no rendimento do processo de reciclagem;
4. Análise dos gases provenientes da queima das latas de alumínio;
5. Determinação do efeito de diferentes fluxos salinos (constituídos pela mistura equimolar de NaCl / KCl com adições de fluoretos) na reciclagem
6. Estudo da influência da temperatura no rendimento e na cinética de oxidação das ligas em questão.

4 - DESENVOLVIMENTO REALIZADO

Este trabalho estuda em escala de laboratório aspectos relativos à tecnologia de reciclagem de latas de alumínio, fabricadas com duas ligas de diferente composição química, uma para a tampa e outra para o corpo das embalagens, nas quais os principais elementos são o Mn e o Mg. As composições químicas (% em peso) das duas ligas estudadas equivalem a:

Tabela 4.1: Composição química das ligas das latas

	% Mg	%Mn	%Si	%Fe
<i>Tampa AA5182</i>	4,0 - 5,0	0,2 - 0,5	0,2	0,35
<i>Corpo AA3004</i>	0,8 - 1,3	1,0 - 1,5	0,3	0,7

4.1- Cinética de oxidação das ligas de alumínio presentes nas latas

Como já foi descrito anteriormente, um dos métodos mais práticos e confiáveis de determinação da curva cinética de uma reação de oxidação é através do uso de uma balança termogravimétrica, interfaceada a um microcomputador para registro dos dados coletados durante o ensaio.

O equipamento considerado mede o ganho de massa devido à produção de óxido e pode fornecer a velocidade com que a oxidação de uma determinada amostra está se processando, na forma de uma curva ganho de massa em função do tempo.

Foi utilizada uma TG Shimadzu TGA 50H (figura 4.1) para a determinação da cinética de oxidação das ligas supracitadas, possuindo este modelo uma sensibilidade de 10^{-4} g.

Os ensaios de oxidação das ligas foram realizados ao ar, por um período de trinta minutos, no intervalo de temperaturas de 450 a 800°C com incrementos de 50°C .

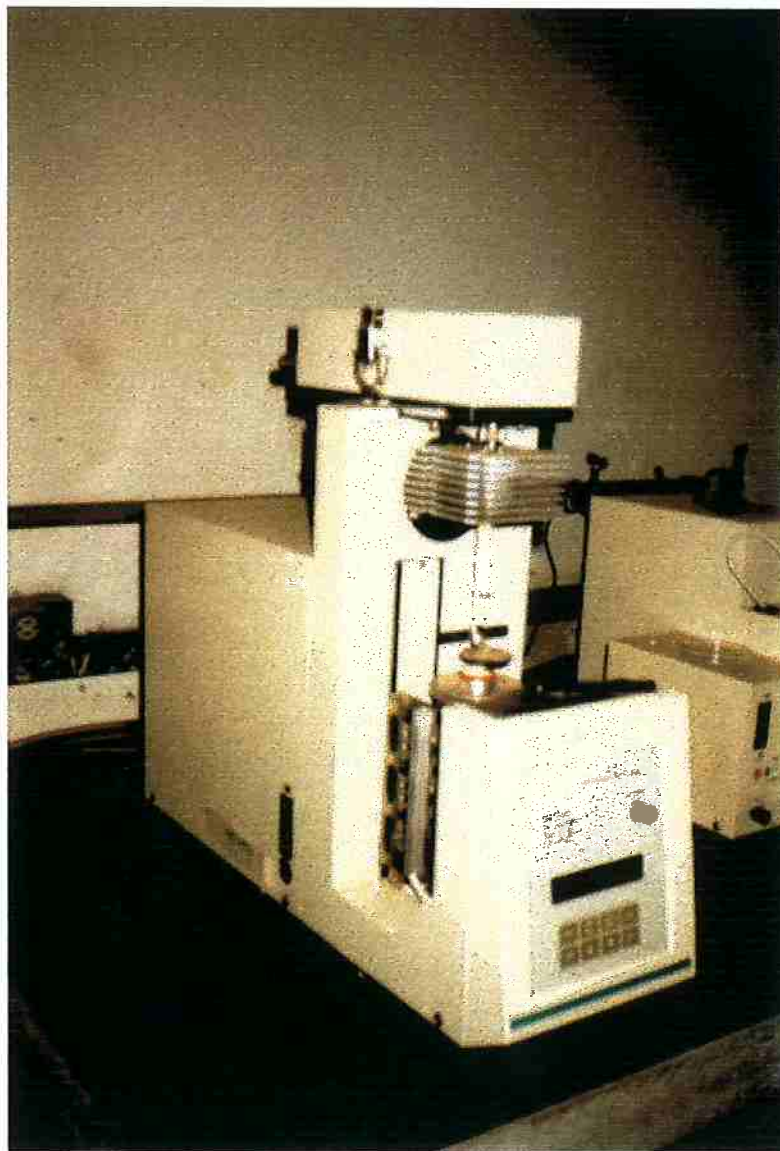


Figura 4.1: TG Shimadzu TGA 50H

Amostras das ligas ensaiadas foram obtidas a partir de tiras de cerca de 5,0 cm² cortadas de latas de alumínio (corpo e tampa), lixadas até 600 mesh e processadas da seguinte forma:

- Lavagem com detergente;
- Enrolamento em forma de espiral (para reduzir o espaço ocupado no interior da TG);
- Limpeza com o auxílio de um aparelho de ultra-som;
- Secagem.

O procedimento descrito teve duplo objetivo: a retirada da tinta e/ou verniz aplicados às latas de bebidas e a padronização da condição de acabamento superficial.

Em termos de importância da padronização convém frisar que a condição superficial é um fator que influencia muito na oxidação, podendo uma determinada amostra apresentar uma taxa de oxidação que difere ordens de magnitude do valor encontrado para o mesmo material em condições superficiais diferentes ⁽¹⁷⁾.

Para que as tiras pudessem ser acomodadas no cadinho de alumina da TG estas foram enroladas em espiral (figura 4.2), a fim de propiciar uma maior relação área superficial / volume das amostras (a precisão do ensaio é proporcional a esta relação).

A comparação dos resultados de diversos ensaios de oxidação só é possível a partir da normalização dos mesmos em termos de ganho de massa por unidade de área. Desta forma a área superficial de cada tira foi determinada anteriormente à sua preparação final, para que os resultados pudessem ser todos expressos em mg / cm^2



Figura 4.2: Acondicionamento da fita de Al no cadinho de alumina do TG

As amostras provenientes dos ensaios de oxidação foram submetidas a ensaios de difração de raio-X, para a determinação dos óxidos formados durante o processo, em cada uma das ligas ensaiadas.

4.2 - Análise dos gases efluentes.

Um dos problemas relacionados à utilização da técnica de reciclagem de latas de alumínio com fluxo salino diz respeito aos gases provenientes da etapa de queima das tintas e vernizes.

Realizou-se um estudo dos gases emitidos no processo de volatilização com o intuito de tentar a identificação dos principais produtos gerados e o grau de toxicidade dos mesmos.

Foram realizados ensaios de queima das tintas e vernizes em um *Mass Spectrometer* HP-5988A, em uma rampa de aquecimento de 30 a 300 °C com a taxa de 50 °C / min, segundo a técnica E.I. (70 eV).

As condições de ensaio foram determinadas para reproduzir o processo de queima utilizado em todas as etapas do projeto, utilizando o método de espectometria de massa para a realização da análise dos gases efluentes.

4.3 - Efeito da temperatura e do tempo de queima das tintas e vernizes

Antes de ocorrer o processamento da sucata composta por latas de alumínio é necessário que se faça a queima das tintas e vernizes existentes nas mesmas, visando aumentar a eficiência dos fluxos salinos empregados nos processos de refusão.

Esta etapa do projeto objetiva determinar parâmetros operacionais que possibilitem a queima dos voláteis com a mínima perda de alumínio por oxidação.

Com o auxílio do aparelho de termogravimetria já descrito anteriormente foram realizados ensaios isotérmicos nos quais registrou-se a perda de massa de amostras das latas (decorrente da volatilização das tintas e vernizes) em função do tempo.

Foram tomadas amostras de cerca de 5,0 cm² de área do corpo das latas, e de suas tampas, como já ocorrera na etapa anterior, obviamente sem o prévio lixamento. Novamente a sequência de preparação seguiu o roteiro:

- Lavagem com detergente;
- Enrolamento em forma de espiral;
- Limpeza com o auxílio de um aparelho de ultra-som;
- Secagem.

Após a preparação tais amostras foram submetidas a ensaios termogravimétricos na faixa de 450 a 650 °C para a liga do corpo e 350 a 500 °C para a liga da tampa, com incrementos de 50 °C

Os ensaios foram repetidos por diversas vezes.(no mínimo três) para cada temperatura, fim de constatar-se a reprodutibilidade dos mesmos.

4.4 - Efeito das adições de sais e da condição superficial no rendimento das refusões.

Nas etapas envolvendo refusões as latas utilizadas sofreram compactação longitudinal da ordem de 1/7 com o auxílio de uma prensa hidráulica (figuras 4.3 e 4.4), para que fosse reduzido o volume da carga nos fornos de queima, nos quais as mesmas foram introduzidas acondicionadas em uma forma (figura 4.5).



Figura 4.3: Compactação das latas em prensa hidráulica

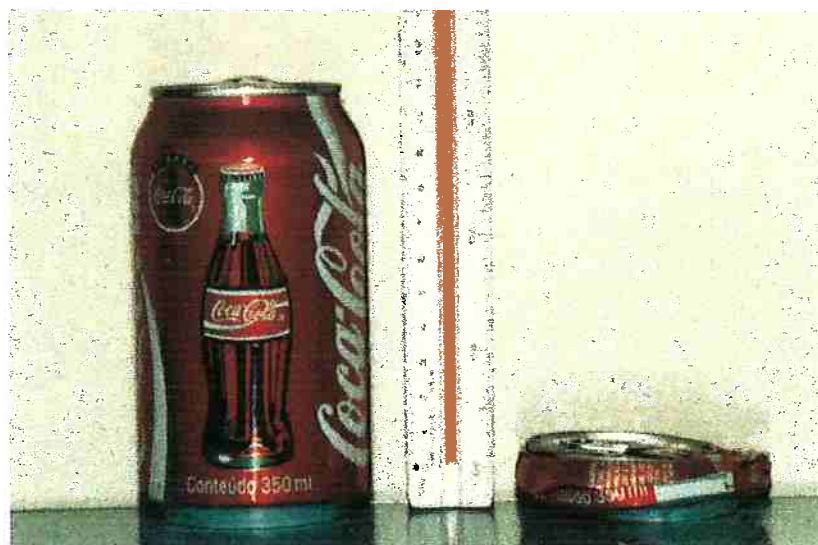


Figura 4.4: Relação de compactação das latas



Figura 4.5: Queima das latas (acondicionadas em forma) no forno elétrico.

Após a etapa de testes de volatilização adotou-se a padronização da remoção da tinta, objetivando o melhor resultado prático em relação ao aumento do rendimento metálico nas refusões.

Realizada a etapa de queima, as latas completamente isentas de tinta (figura 4.6) foram novamente compactadas (com uma razão de 1/10) a fim de possibilitar um enformamento mais rápido. Tal idéia surgiu uma vez que o forno poço a ser utilizado nas refusões (figura 4.7) não apresentava grande inércia térmica devido suas dimensões.



Figura 4.6: Latas após a queima dos voláteis



Figura 4.7: Forno poço usado nas refusões

Foram realizados ensaios nos quais fundiu-se cerca de 2,0 kg de alumínio por corrida a saber:

Fase 1: Corridas com adições de 5, 10 e 15% de fluxo salino foram inicialmente realizadas, nas quais os fluxos foram constituídos exclusivamente da mistura equimolar de NaCl/KCl, comumente empregada na prática industrial.

Fase 2: Foram feitas corridas com teor total de 5 % de fluxo salino, com adições de fluoretos na carga, construída inicialmente pela mistura equimolar de NaCl/KCl. O teor dos fluoretos no fluxo variou entre 2,5 e 20%.

Na primeira fase foram feitos ensaios de refusão com variação do teor de fluxo salino, sendo mantida a temperatura de operação na faixa de 800 °C. Os ensaios constituíram-se basicamente na fusão das latas após a realização da queima dos voláteis de duas

maneiras: mantendo-se o padrão determinado pelos ensaios de oxidação; queimando-se as latas sem controle preciso de temperatura e tempo.

Uma nova bateria de refusões foi então realizada (segunda fase), variando-se a temperatura, a composição e o teor do fluxo salino conforme é mostrado na tabela 4.2.

Tabela 4.2- Ensaios de refusão variando-se os teores de fluoretos e a temperatura.

Ensaio	Fluoreto	Concentração(%)	Temperatura °C
1	NaF	0	700
2	NaF	2.5	700
3	NaF	5	700
4	NaF	10	700
5	NaF	15	700
6	NaF	20	700
7	NaF	0	750
8	NaF	2.5	750
9	NaF	5	750
10	NaF	10	750
11	NaF	15	750
12	NaF	20	750
13	NaF	0	800
14	NaF	2.5	800
15	NaF	5	800
16	NaF	10	800
17	NaF	15	800
18	NaF	20	800
19	KF	2.5	750
20	KF	5	750
21	KF	10	750
22	KF	15	750
23	KF	20	750
24	CaF ₂	2.5	750
25	CaF ₂	5	750
26	CaF ₂	10	750
27	CaF ₂	15	750
28	CaF ₂	20	750
29	Na ₃ AlF ₆	2.5	750
30	Na ₃ AlF ₆	5	750
31	Na ₃ AlF ₆	10	750
32	Na ₃ AlF ₆	15	750
33	Na ₃ AlF ₆	20	750

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Ensaios de oxidação das ligas do corpo e da tampa das latas de alumínio

Os resultados dos tratamentos de oxidação das ligas estudadas estão dispostos nas figuras 5.1 a 5.3. A figura 5.1 refere-se à cinética de oxidação da liga da tampa das latas (AA5182), a figura 5.2 mostra o comportamento para o corpo (AA3004) e, na figura 5.3 é feita uma comparação entre os valores obtidos para as duas ligas ensaiadas, nas temperaturas de 500 e 700°C.

A partir da análise apresentada, observa-se para ambas as ligas o incremento da taxa de oxidação com a temperatura.

Os ensaios de oxidação da liga da tampa (mostrados na figura 5.1) revelam diferentes comportamentos relacionados às temperaturas utilizadas. Nas temperaturas de 450 e 500 °C, a cinética tem comportamento linear, sugerindo uma característica não protetora aos óxidos formados. A partir de 550°C, a cinética apresenta comportamento parabólico, evidenciando um início de proteção conferida pelo óxido superficial formado. O mesmo comportamento parabólico é mostrado a partir dos resultados obtidos nas temperaturas superiores a 650°C.

A cinética parabólica está relacionada à difusão iônica através da camada de óxidos, de acordo com a Lei de Wagner.⁽¹⁶⁾

Para a liga da tampa (AA5182) o intervalo de fusão está na faixa de 580 a 637°C. Assim, para os ensaios de 450 a 550°C o material encontra-se sólido, no ensaio a 600°C a liga encontra-se no campo de estabilidade de líquido + sólido e os demais ensaios correspondem à condição em que as ligas encontram-se totalmente líquidas.

A comparação dos dados obtidos nas diversas temperaturas de ensaio indica não existir relação entre as taxas observadas e o estado em que o material se encontra.

Os resultados dos ensaios realizados com material do corpo das latas de alumínio estão mostrados na figura 5.2. O comportamento geral observado é semelhante aos encontrados para a tampa. A maior diferença prende-se ao grande desvio apresentado pela curva cinética referente à temperatura de 800°C.

Além da velocidade de oxidação ser muito superior esta curva mostra um comportamento misto. Em seu estágio inicial observa-se uma progressão parabólica, porém, aproximadamente após 10 minutos de ensaio, ocorre a mudança para um comportamento linear. Esta alteração sugere que a característica protetora inicialmente apresentada pelo material (cinética parabólica) não é mantida. Para esta liga (AA3004) o intervalo de fusão é compreendido entre 629 a 654°C.

A comparação dos comportamentos observados a partir da figura 5.3 revela uma cinética superior para a liga da tampa em ambas as temperaturas de ensaio. Este resultado está relacionado ao maior teor de magnésio, que é mais reativo que o alumínio.

O dado de maior interesse prático refere-se ao grande desvio mostrado na oxidação a 800°C da liga do corpo das latas de alumínio. O material do corpo representa 75% do total em massa das latas, sendo seu comportamento determinante no rendimento do processo de refusão das mesmas. Desta forma, os valores obtidos são indicativos de que, durante o processo de reciclagem considerado, as temperaturas utilizadas devem evitar a permanência no patamar de 800°C.

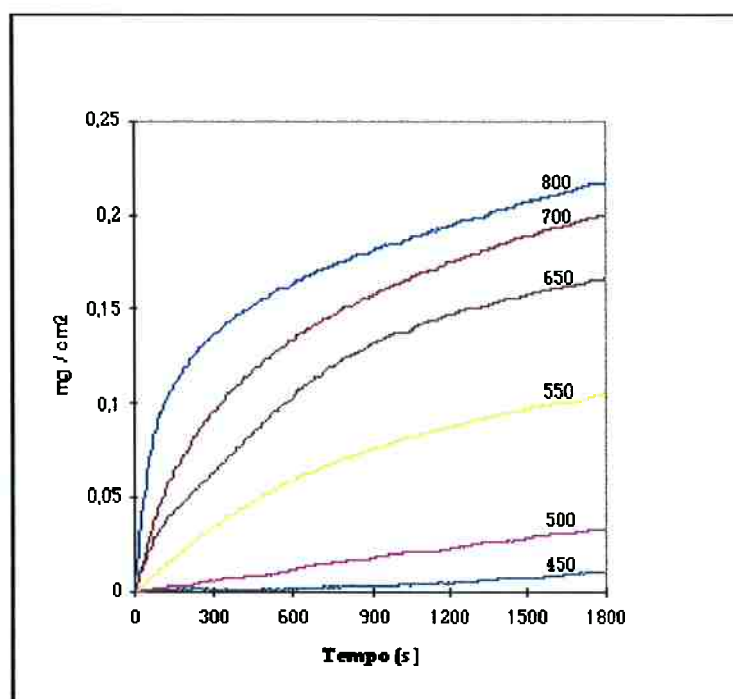


Figura 5.1: Taxa de oxidação da liga da tampa de latas de alumínio

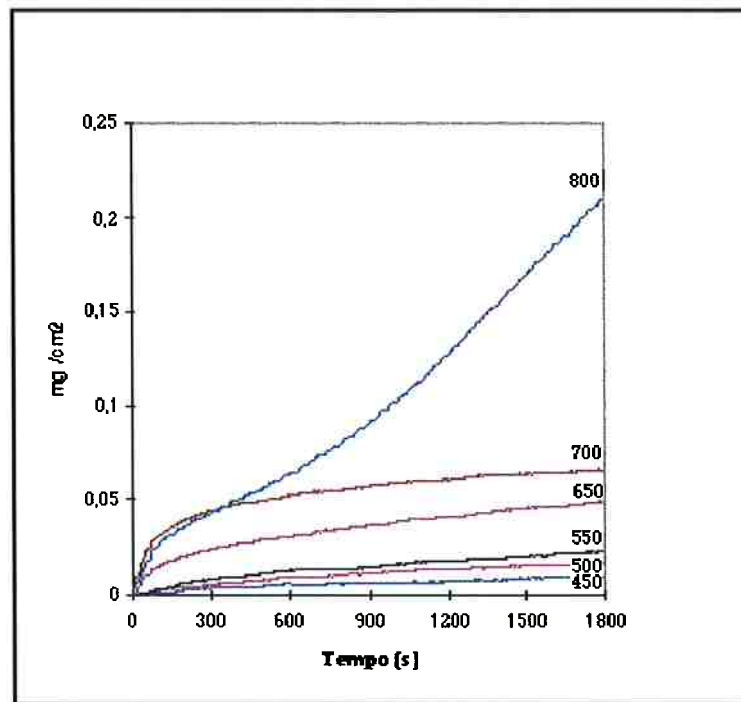


Figura 5.2: Taxa de oxidação da liga do corpo das latas de alumínio

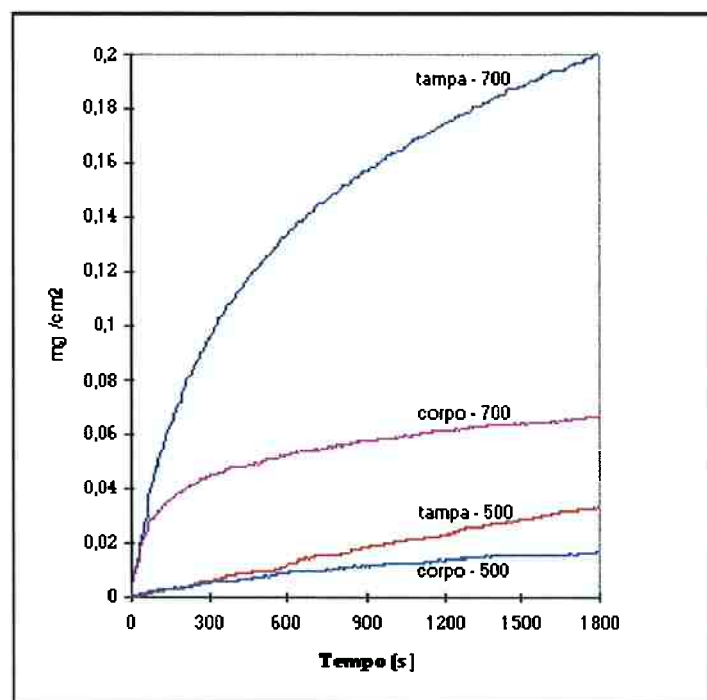


Figura 5.3: Comparação das taxas de oxidação das ligas do corpo e da tampa das latas de alumínio.

Ensaio de difração de raio-X realizados com amostras da tampa das latas submetidas a testes de oxidação na faixa de 750 °C indicaram a formação de MgO (figura 5.4).

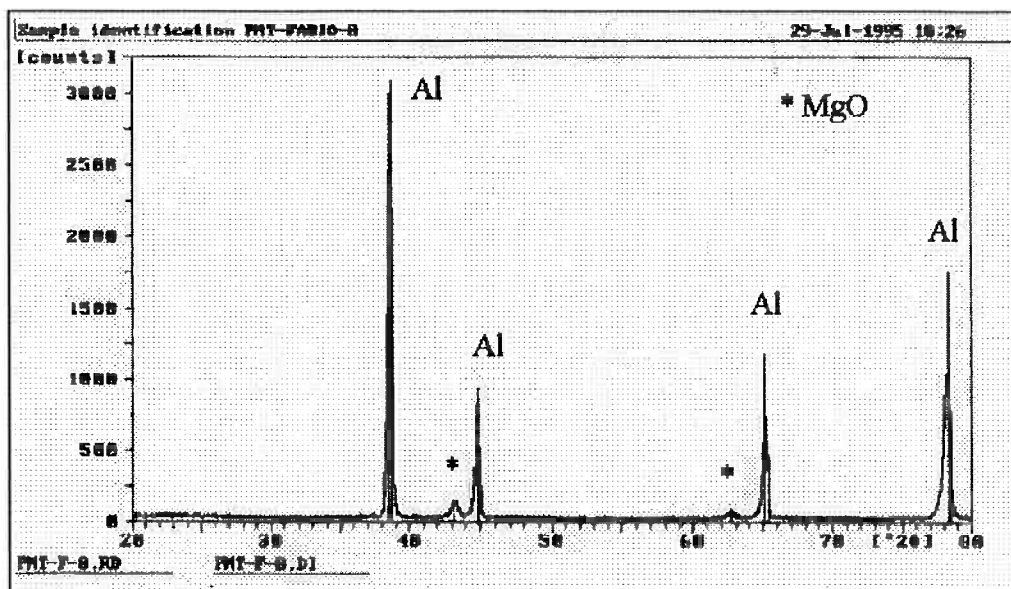


Figura 5.4: Difratoograma de amostra da liga da tampa das latas ensaiada a 750° C.

Ensaio semelhantes aos anteriores foram realizados a partir de amostras do corpo das latas. Os resultados encontrados para a faixa de 750 °C equivalem à formação de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ (figura 5.5).

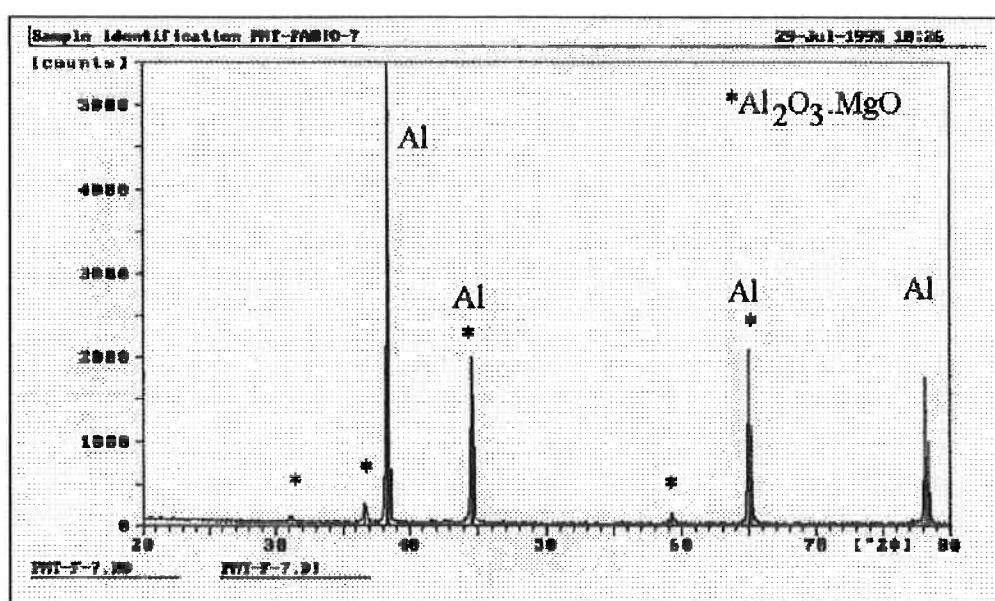


Figura 5.5: Difratoograma de amostra da liga do corpo das latas ensaiada a 750° C.

5.2 - Ensaios de queima das tintas e vernizes

5.2.1- Efeito da temperatura e do tempo na queima dos voláteis do corpo das latas

Os resultados desta etapa estão dispostos nas figuras 5.6 a 5.9, correspondentes às temperaturas de 450, 550, 600 e 650°C.

As figuras indicam que para temperaturas crescentes o tempo necessário para queima diminui, ou seja, para a temperatura de 450°C o tempo observado foi superior a 90 minutos, enquanto que para as temperaturas de 500, 600 e 650°C os tempos foram cada vez menores.

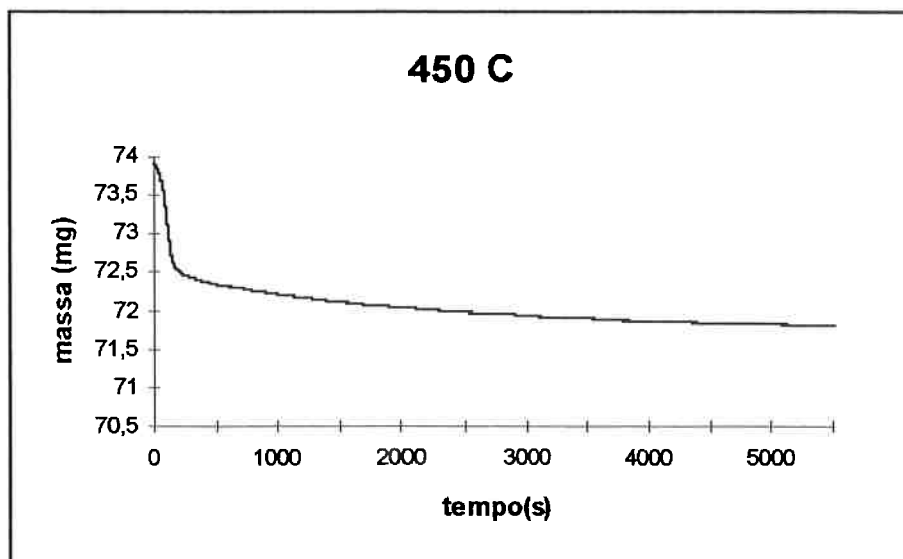


Figura 5.6: Ensaio termogravimétrico do corpo da lata a 450°C

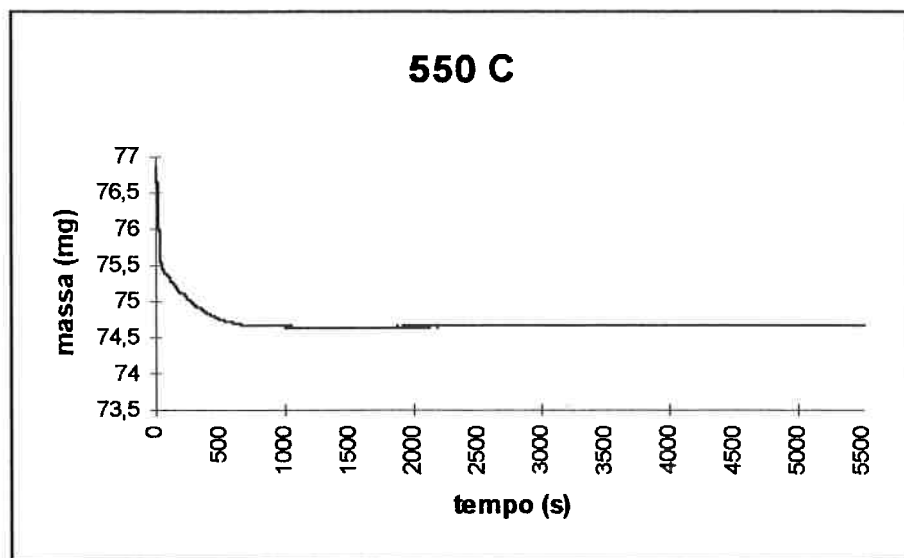


Figura 5.7: Ensaio termogravimétrico do corpo da lata a 550°C

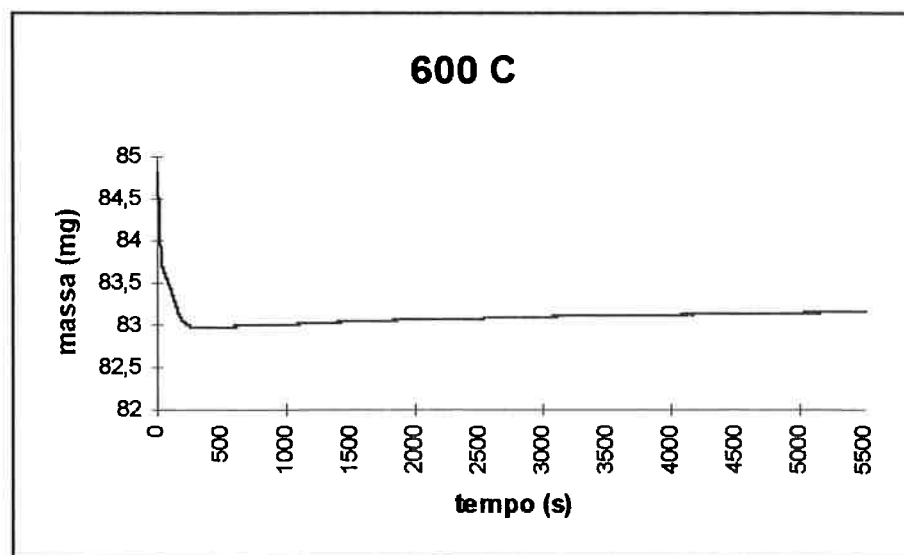


Figura 5.8: Ensaio termogravimétrico do corpo da lata a 600°C

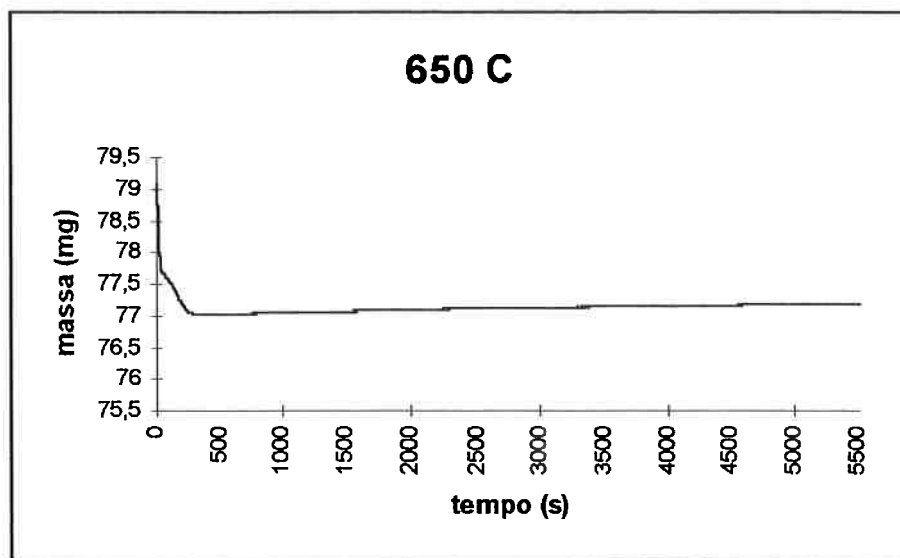


Figura 5.9: Ensaio termogravimétrico do corpo da lata a 650°C

5.2.2- Efeito da temperatura e do tempo na queima dos voláteis da tampa das latas

Os resultados desta etapa estão dispostos nas figuras 5.10 a 5.13, correspondentes às temperaturas de 350, 400, 450 e 500°C.

Nos ensaios mostrados pode ser observada de forma qualitativa o aumento da oxidação das amostras com a variação da temperatura de queima, o que acentua o compromisso entre o rendimento metálico do processo de reciclagem e a queima da tinta das latas. O correto controle das variáveis tempo e temperatura influi de forma decisiva na otimização do rendimento por reduzir as perdas por oxidação; além de garantir a eliminação de substâncias que aumentariam o volume da borra.

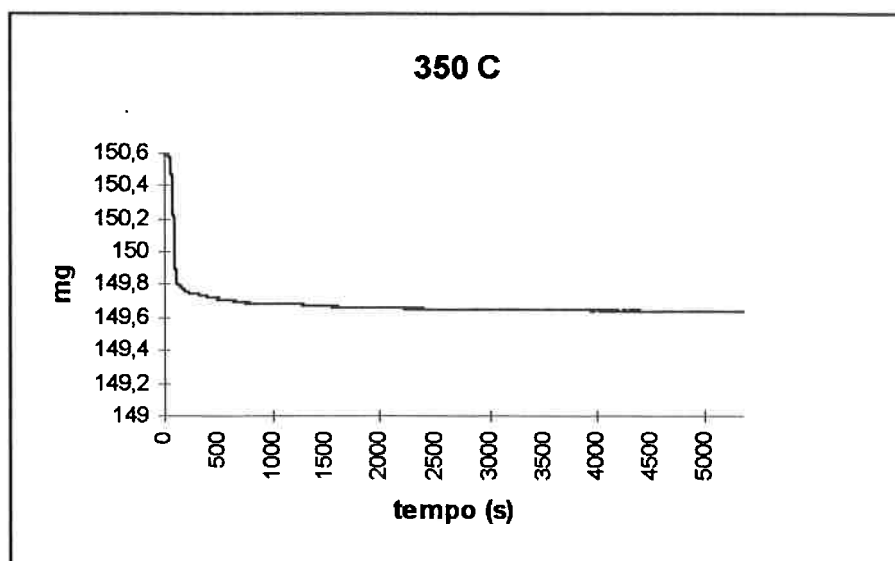


Figura 5.10: Ensaio termogravimétrico da tampa da lata a 350°C

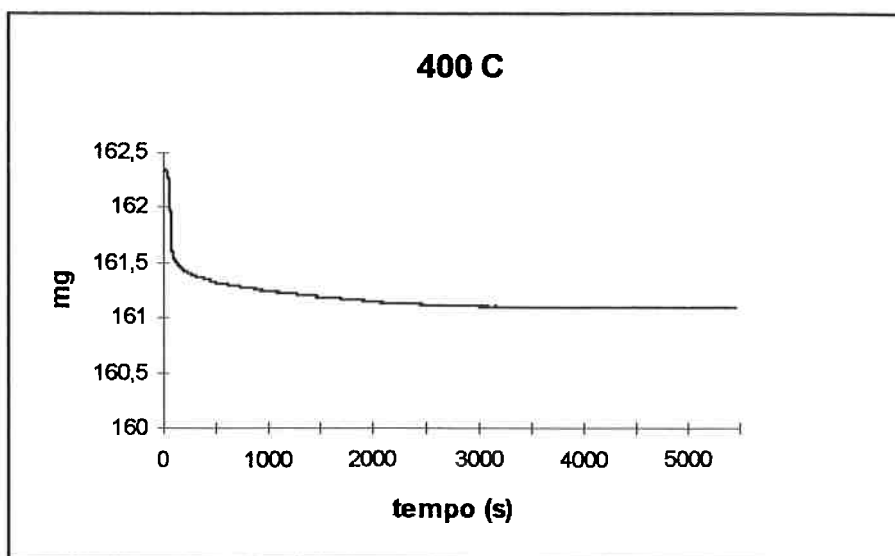


Figura 5.11: Ensaio termogravimétrico da tampa da lata a 400°C

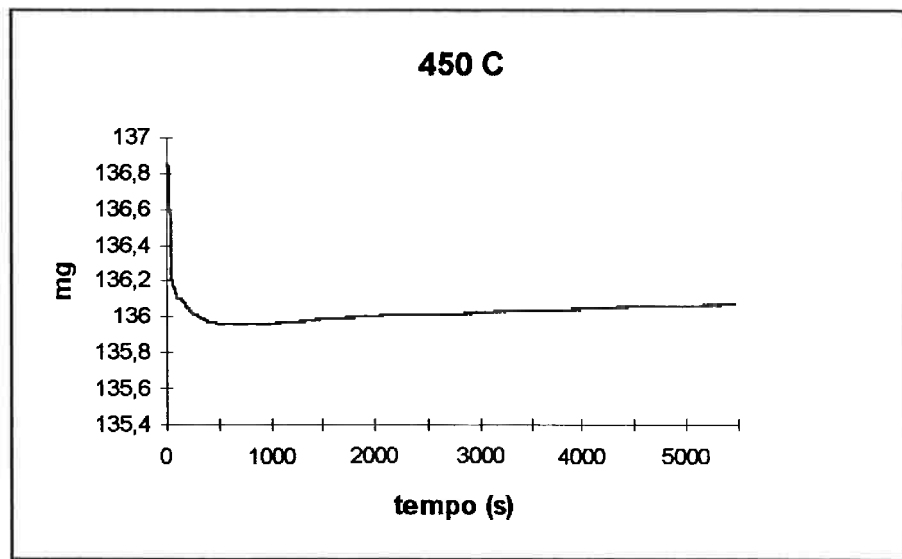


Figura 5.12: Ensaio termogravimétrico da tampa da lata a 450°C

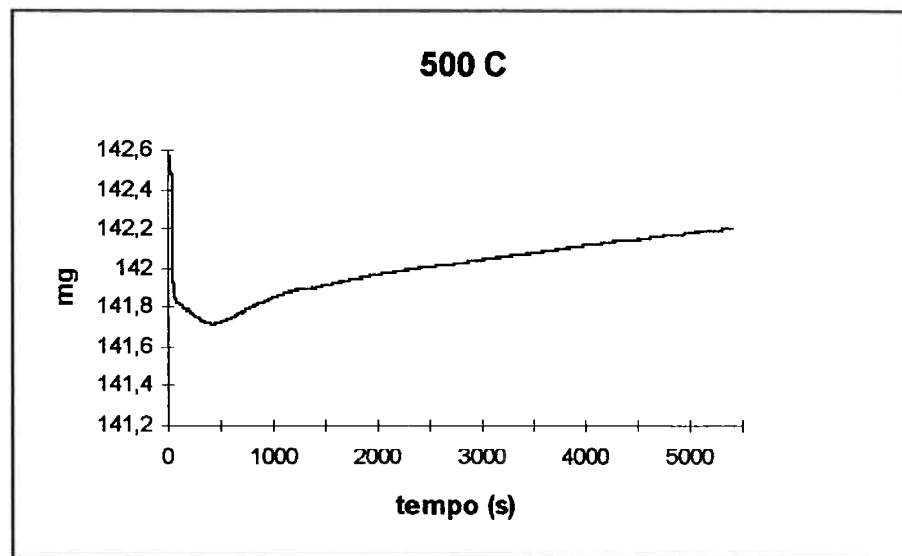


Figura 5.13: Ensaio termogravimétrico da tampa da lata a 500°C

Uma síntese dos resultados anteriores pode ser feita através de curvas que representem o tempo de queima de voláteis em função da temperatura adotada, sendo o tempo ideal de queima aquele no qual em uma dada temperatura deixe de ocorrer a diminuição da massa da amostra. Ensaios complementares foram realizados para a tampa a 600 e 650 °C.

Como pode ser observado na figura 5.14 não existe um ponto no qual as curvas relativas à queima de voláteis do corpo e da tampa se cruzem.

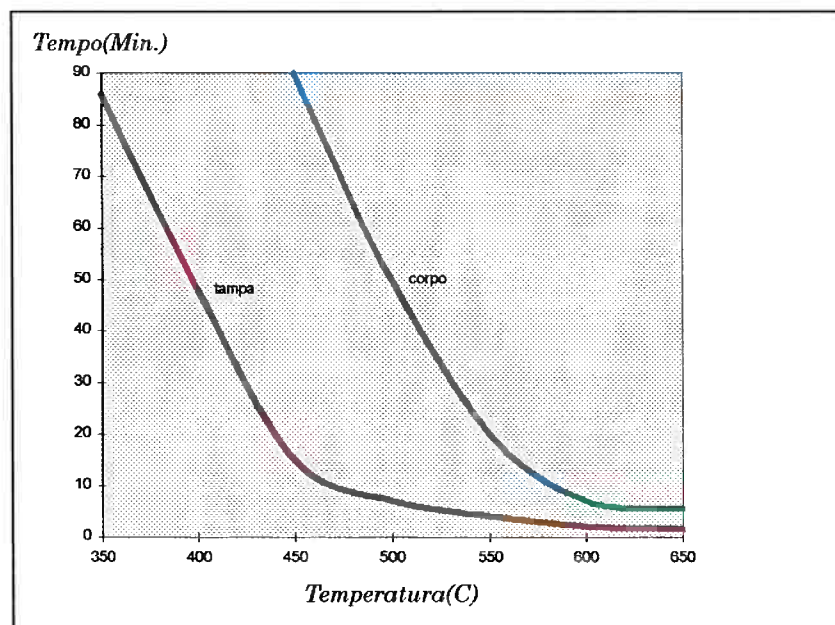


Figura 5.14: Tempo de queima em função da temperatura

Foram adotadas, como padronização para ensaios posteriores, temperaturas na faixa de 420 °C pelo período de uma hora, intervalo no qual pode-se notar pelos ensaios de queima, ser menos intenso o processo de oxidação no material da tampa da lata e bastante satisfatória a queima da tinta do corpo das mesmas.

5.2.3 - Estudo dos gases efluentes do processo de queima das latas

Os ensaios de espectrometria de massa, realizados com os gases provenientes da queima das tintas e vernizes das latas, nas condições experimentais descritas anteriormente, revelaram que o composto resultante do processo trata-se de um hidrocarboneto, com composição aproximada: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$ (*Dotriacontane*).

O composto em questão tem segundo o ensaio realizado 90% de probabilidade de ser o produto da reação de queima das tintas. O processo de volatilização pode ser entendido como uma “quebra” de cadeias poliméricas extensas, que gera compostos menores, que apresentam a formulação acima apresentada, ou algo muito próximo.

No caso específico do *Dotriacontane*, sabe-se que tal composto pode causar irritações no olhos e na pele, sendo necessária a precaução contra inalações de tal substância ⁽¹⁸⁾.

Tratando-se de hidrocarbonetos, é possível realizar-se uma queima dos gases provenientes do processo, reduzindo-os a CO_2 . Tal medida evitaria possíveis problemas de saúde provenientes do contato com os gases gerados durante a etapa de volatilização das tintas.

5.3 - Ensaios de refusão das latas de alumínio

Para comparar a eficiência dos diferentes fluxos salinos utilizados, adotou-se como definição de rendimento a relação entre a massa obtida após a refusão das latas e vazamento em ligoteira metálica (figura 5.15), e a massa total de latas “limpas” (isentas de tintas e vernizes) utilizadas em cada uma das corridas.



Figura 5.15: Lingote de alumínio proveniente da refusão das latas

5.3.1 - Fase 1: Ensaios de refusão com variação do teor total de fluxo salino

Foram feitos ensaios de refusão com a variação do teor de fluxo salino, constituído nesta etapa exclusivamente por uma mistura equimolar de NaCl / KCl. A porcentagem de fluxo utilizado nos ensaios representou de 5 a 15 % da carga processada, sendo mantida a

temperatura de refusão a 800 °C em todos os ensaios desta fase. Foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 5.1: Influência do teor de fluxo salino e da condição superficial no rendimento

TEOR DE SAL %	RENDIMENTO % (queima padronizada)	RENDIMENTO % (queima aleatória)
5	89	69
10	91	87
15	92	89

Pode ser observado que para maiores teores de fluxo ocorre um aumento do rendimento do processo de forma relativamente proporcional. Existe no entanto um limite, fixado por volta de 92% nas condições experimentais adotadas, relativo às perdas por oxidação ocorridas durante o processo. Nota-se claramente que a condição superficial das latas, conseguida através da queima dos voláteis é de fundamental importância no rendimento do processo.

5.3.2 - Fase2: Influência da temperatura, composição do fluxo e teor de fluoretos

O objetivo desta etapa experimental é relacionar a influência de três variáveis importantes do processo de reciclagem com utilização de fluxos salinos:

1. Temperatura de refusão;
2. Tipo de fluoreto utilizado;
3. Teor do fluoreto no fluxo.

Os resultados obtidos estão dispostos na tabela 5.2 a seguir.

Tabela 5.2: Rendimento do processo em função da temperatura, tipo e teor de fluoreto.

Ensaio	Fluoreto	%	T °C	Rendimento %
1	NaF	0	700	89
2	NaF	2.5	700	94
3	NaF	5	700	94
4	NaF	10	700	95
5	NaF	15	700	94
6	NaF	20	700	96
7	NaF	0	750	88
8	NaF	2.5	750	95
9	NaF	5	750	95
10	NaF	10	750	93
11	NaF	15	750	96
12	NaF	20	750	93
13	NaF	0	800	87
14	NaF	2.5	800	92
15	NaF	5	800	92
16	NaF	10	800	91
17	NaF	15	800	92
18	NaF	20	800	92
19	KF	2.5	750	94
20	KF	5	750	94
21	KF	10	750	95
22	KF	15	750	95
23	KF	20	750	96
24	CaF ₂	2.5	750	92
25	CaF ₂	5	750	92
26	CaF ₂	10	750	92
27	CaF ₂	15	750	92
28	CaF ₂	20	750	92
29	Na ₃ AlF ₆	2.5	750	93
30	Na ₃ AlF ₆	5	750	94
31	Na ₃ AlF ₆	10	750	94
32	Na ₃ AlF ₆	15	750	94
33	Na ₃ AlF ₆	20	750	94

A partir de tais resultados experimentais é possível estabelecer algumas correlações entre as variáveis em questão e o rendimento do processo.

Nos ensaios realizados com fluxo constituído exclusivamente pela mistura equimolar de NaCl / KCl (ensaios 1, 7 e 13) tornou-se clara a influência da temperatura no rendimento do processo, visto que em todos os casos o teor total de fluxo utilizado foi 5%. A figura 5.16 ilustra tal influência.

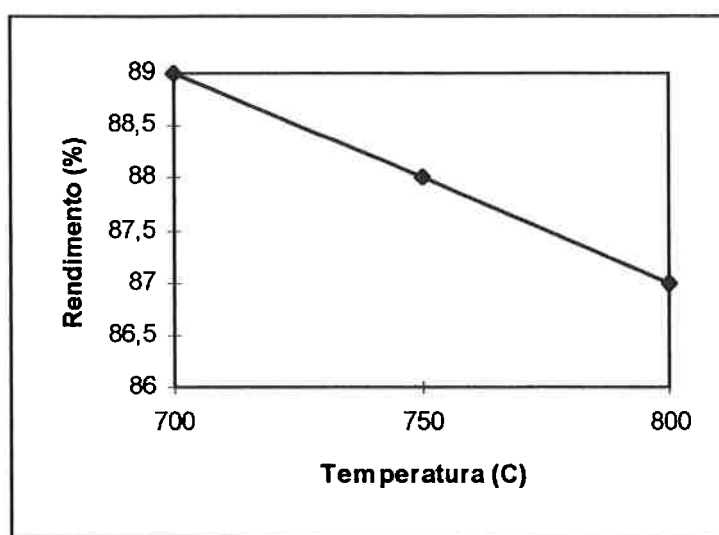


Figura 5.16: Influência da temperatura no rendimento (5% NaCl/KCl)

A figura 5.17 demonstra o desempenho de fluxos constituídos por NaCl / KCl com diferentes adições de NaF, em função da temperatura de refusão adotada.

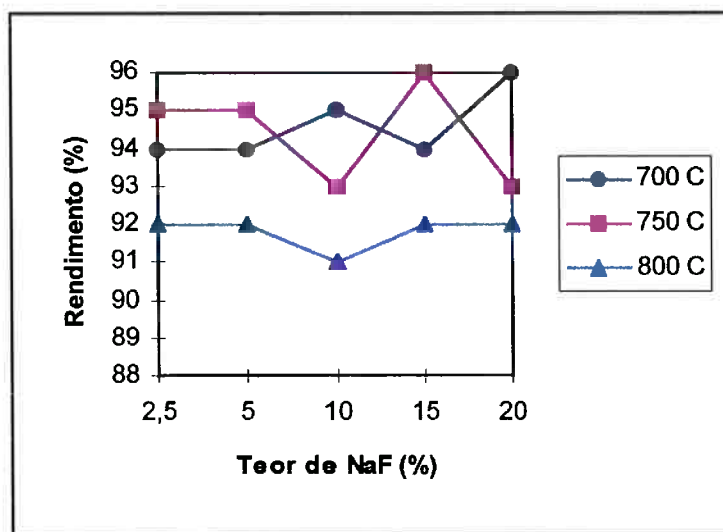


Figura 5.17: Influência da temperatura no rendimento (NaCl/KCl + NaF)

O desempenho do fluxo com adições de NaF é visivelmente relacionado à temperatura de refusão. Na temperatura de 800 °C houveram os menores rendimentos, estando este e fato relacionado a maior taxa de oxidação, como mostrado anteriormente.

As figuras 5.18, 5.19 e 5.20 representam a influência do teor de KF, CaF₂ e Na₃AlF₆ respectivamente, para ensaios realizados a 750 °C (ensaios 19 a 33).

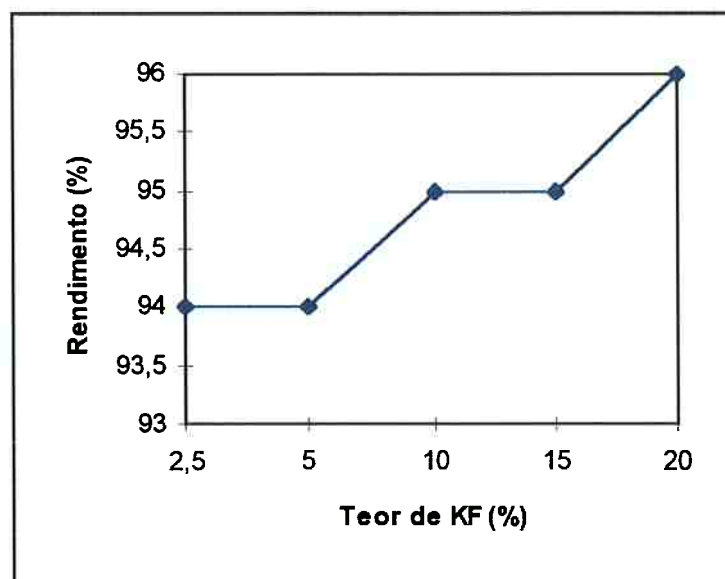


Figura 5.18: Influência do teor de KF no rendimento (NaCl/KCl + KF - 750° C)

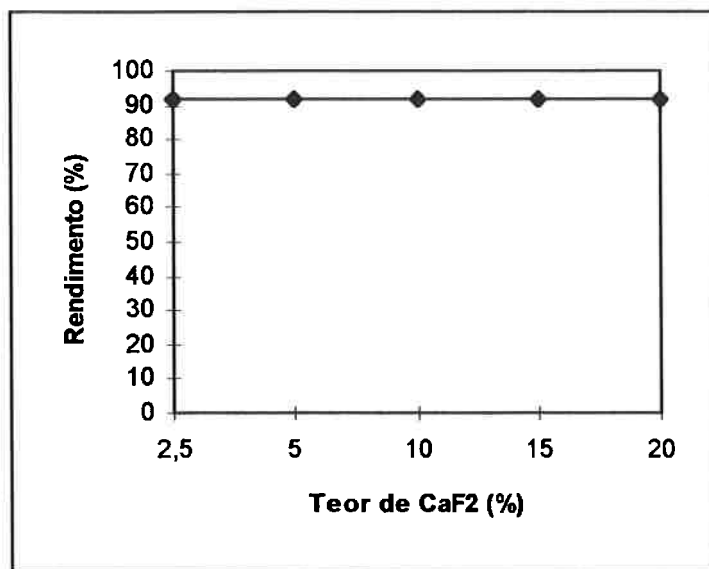


Figura 5.19: Influência do teor de CaF_2 no rendimento ($\text{NaCl/KCl} + \text{CaF}_2$ - 750°C)

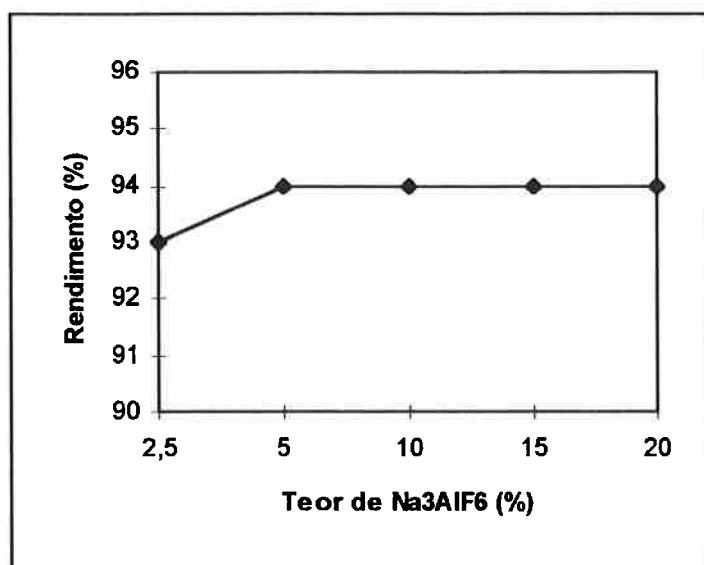


Figura 5.20: Influência do teor de Na_3AlF_6 no rendimento ($\text{NaCl/KCl} + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ - 750°C)

Os resultados indicam que na faixa de 750°C o aumento do teor de KF no fluxo salino melhora os rendimentos experimentais, enquanto que os valores de rendimento obtidos com a utilização de diferentes teores de CaF_2 e Na_3AlF_6 mantiveram-se constantes.

6 - CONCLUSÕES:

As taxas de oxidação do corpo e da tampa aumentam com o incremento da temperatura.

Para a liga do corpo (AA3004) na faixa de temperaturas de 450 a 550 °C o comportamento das curvas cinéticas é linear. A partir de 550 °C, a cinética de oxidação passa a apresentar comportamento parabólico, evidenciando a proteção conferida pelo óxido formado.

Na faixa de 800 °C ocorre um comportamento misto, onde a característica protetora inicialmente conferida pelos óxidos formados não é mantida.

Para a liga da tampa (AA5182) ocorre comportamento linear na faixa de 450 a 500 °C. A partir de 550 °C a cinética de oxidação passa a ser parabólica.

Nos ensaios realizados a 750 °C foi constatada, por ensaios de difração de raios-X, a formação de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ na liga do corpo e a formação de MgO na liga da tampa.

Os seguintes valores de temperatura e tempo de queima foram determinados para o corpo das latas: 450° C - 90 min.; 500° C - 50 min.; 550° C - 20 min.; 600° C - 7 min.; 650° C - 5,5 min..

Os seguintes valores de temperatura e tempo de queima foram determinados para a tampa das latas: 350° C - 86 min.; 400° C - 48 min.; 450° C - 15 min.; 500° C - 7 min.; 550° C - 4 min.; 600° C - 2 min.; 650° C - 1,5 min.

Nos ensaios de espectrometria de massa realizados com os gases efluentes da queima das latas foram encontrados apenas hidrocarbonetos com composição aproximada $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$ (*dotriacontane*), passíveis de serem queimados e reduzidos a CO_2 , após sua coleta em sistema de exaustão.

A temperatura e o tempo de queima da tinta das latas são fatores fundamentais para o rendimento do processo, visto que a condição inicial das latas a serem refundidas demonstrou exercer grande influência na atuação do fluxo salino, bem como no aumento do volume de borra produzido.

Adotou-se como padrão a queima do conjunto (lata e tampa) por uma hora na temperatura de 420° C. Com esta combinação foram obtidos os melhores resultados com relação à condição superficial das latas e consequentemente melhor rendimento metálico posterior.

Observou-se que para as mesmas condições de remoção de tinta, nas três faixas de temperatura nas quais foram realizadas as refusões (700, 750 e 800° C) a adição de apenas 2,5% de fluoretos no fluxo formado por NaCl / KCl é suficiente para elevar o

rendimento em pelo menos cinco pontos percentuais. O aumento do teor de fluoretos de 2,5 a 20% no fluxo salino teve uma influência discreta.

Foi constatado que a eficiência dos fluoretos utilizados para temperatura de refusão de 750 °C segue a ordem: $\text{CaF}_2 < \text{NaF} < \text{Na}_3\text{AlF}_6 < \text{KF}$

O rendimento metálico das refusões realizadas com adições de NaF a 800 °C é menor do que nas faixas de 700 - 750 °C com o mesmo tipo de fluxo. Tal fato deve-se às perdas por oxidação, muito acentuadas nesta temperatura (como comprovado nos ensaios termogravimétricos).

7 - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- 1) ANUÁRIO ESTATÍSTICO ABAL 1994. São paulo, ABAl, 1994
- 2) FINARDI, J. Apostila do curso de PMT 504. São Paulo, Dep. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, p.142-178, 1995.
- 3) VAN LINDEN, J. et. al.. Molten salt flux composition effects in aluminium scrap remelting. Light Metals. p. 391-398, 1988.
- 4) PONTIERIE, A. Reciclagem no Brasil. Revista do Alumínio. ABAL. p.14-16, junho 1992.
- 5) MATSUDA, G. T.; ARAGAKI, L.; TAKANO, C. Unidade Para Reciclagem de Borra de Alumínio. In: Seminário. Tecnologia da indústria do alumínio, 4., São Paulo, agosto 1993. Anais. São Paulo, ABAL, 1993. p 71-79
- 6) SULLY, A. H.; HEAL, T. J. J. Inst. Met. 82. (1953 - 1954), p 49-58.
- 7) HO, F. K.; SAHAI, Y. Light Metals. 1990, p 717-720.
- 8) HO, F. K.; SAHAI, Y. Recycling of Met. and Eng. Mat. 1990, p 85-103.
- 9) JOHNSON, T. J.; PETERSON, R. D. Recycle and Secondary Recovery of Metals. 1985, p 417-428.
- 10) STEWART JR., D. L. U. S. Patent nº 5,057,194.
- 11) MASSON, D. B.; TAGHIEI, M. M. Mater. Trans. JIM. 1989, p 411-422.
- 12) VEG VERLAG TECHNIK. Aluminium Handbuch, Berlin 1971.

- 13) TENÓRIO, J. A. S.; DELGADO F.; BARROS, A. M. Efeito das Variáveis Metalúrgicas no Processo de Reciclagem de Latas de Alumínio. In: Seminário. Tecnologia da indústria do alumínio, 5., São Paulo, agosto 1995. **Anais.** São Paulo, ABAL, 1995. p 53-68.
- 14) KOFSTAD, P. HIGH TEMPERATURE CORROSION. Elsevier, 1988.
p 502-06.
- 15) BIRKS, N.; MEIER, G. H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. 1983.
- 16) WAGNER, C. Z. Phys. Chem. 21. 25. (1933)
- 17) FIELD, D. J.; SCAMANS, G. M.; BUTLER, E. T. Met. Trans. 18A. p 463 - 472.
(1987)
- 18) LENGU, R. E. The Sigma Aldrich Library Of Chemical Safety Data. 2.ed., Milwaukee, Sigma Aldrich Corporation, 1988, p 1497.