

Jorge Alberto Soares Tenório

**Aspectos Fundamentais e Tecnológicos do
Processo de Reciclagem de Latas de Alumínio**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Professor Livre
Docente junto ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

São Paulo - 1996

"Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna."

S. João 3.16

**Dedico este trabalho
à Rosa Maria, minha esposa
e à Maria Cláudia, minha filha**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar marcado os meus sinceros agradecimentos a algumas pessoas que muito contribuíram para a execução deste trabalho.

Ao Grande Deus por ter-me permitido executar este trabalho, apesar da minha deficiência visual.

Ao Fábio Delgado pela sua grande participação, pelas sugestões, pelo senso crítico e pela amizade.

Ao Alexandre Martins Barros pelo seu empenho, lealdade e pela amizade.

À Rosa Maria e Maria Cláudia pelo apoio nas horas difíceis, pela revisão do texto e pela ajuda na redação e impressão do trabalho

Ao Fábio Marchini pela sua valorosa participação nos primeiros passos deste trabalho.

Ao Danilo Augusto pela sua sempre presente ajuda em todas as etapas deste trabalho.

Ao Roberto Kazuo Nakahema pela contribuição em uma das fases deste trabalho.

Ao Cedric Hernalsteens e à Denise Croce Romano Espinosa; pela amizade e pela ajuda no acabamento deste trabalho.

Ao amigo Aroldo José Mourisco pelos referências recuperadas no exterior.

Ao Prof. Dr. Henrique Kahn e à Gabriela Campos Fronzaglia pelos ensaios de difração de raios-X.

Ao Henrique Akira Ishii pela ajuda e pela amizade.

Ao Professor Erberto Francisco Gentile pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao Marcelo de Castro Rebello pela ajuda no abstract e pela amizade.

Aos meus pais Maria Salete e José Batista pelo incentivo.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar os aspectos fundamentais e tecnológicos envolvidos no processo de reciclagem de latas de alumínio. Para tanto, foram pesquisados os seguintes itens: oxidação e remoção dos revestimentos orgânicos das ligas que compõem as latas, refusão de latas variando-se a temperatura, tipo de fluxo e presença de materiais orgânicos na superfície das latas, interação sal/drosses e efeito da adição de NaF na viscosidade do fluxo salino. Os ensaios foram executados em escala de laboratório, usando balança termogravimétrica, fornos poços, microscopia óptica e de varredura, difração de raios-X e dispositivo para medição de viscosidade pelo método do corpo cadente. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura causa um aumento na velocidade de oxidação dos materiais da tampa e do corpo das latas. Temperaturas de 800°C devem ser evitadas, pois há um elevado acréscimo na taxa de oxidação da liga do corpo. A oxidação da liga do corpo e da tampa promove a formação de $MgO \cdot Al_2O_3$ e MgO , respectivamente. O aumento da temperatura de refusão causa uma diminuição no rendimento do processo. A agitação, a presença de cloretos na carga e o de fluoretos no fluxo aumentam o rendimento. As drosses produzidas são compostas basicamente de Al , MgO , $MgO \cdot Al_2O_3$ e $Al(OH)_3$, sendo constituídas por cadeias ramificadas de óxidos que retém o alumínio. O sal atua no sentido de atacar os contornos de grão dos óxidos, promovendo a liberação e o coalescimento do alumínio. A adição de NaF ao fluxo causa uma diminuição em 30% na viscosidade do fluxo. Assim, os efeitos das adições de fluoretos são aumentar a velocidade de ataque dos óxidos e diminuir a viscosidade do fluxo.

ABSTRACT

The present work aims to study both fundamental and technological aspects related to aluminum UBC's - Used Beverage Cans - recycling. The followings topics were investigated: oxidation and delacquering, cans remelting at different temperatures, salt/dross interaction and effect of NaF addition on salt flux viscosity. Tests were done at laboratory assembling, utilizing thermogravimetry, pit furnace, optical and electronical (SEM) microscopy, X-ray diffractometry and a device for measuring viscosity by falling body method. Results showed that higher temperatures cause oxidation kinetics to increase for both alloys. Temperatures of 800°C should be avoided, since it give rise to a marked increase of the oxidation rate (at least for the alloy used as the body of the cans). Alloys high-temperature oxidation form MgO.Al₂O₃ (body can) and MgO (lid can). The increase of remelting temperature provokes yield drop. Mechanical agitation, presence of chlorides in the load as well as of fluorides in the flux causes yield increase. Dross produced are composed of Al, MgO, MgO.Al₂O₃ and Al(OH)₃. These phases are branched chain of oxides which absorb Al whereas salt attacks the oxides' grain boundaries, causing Al release and coalescence. Addition of NaF to the flux diminishes the flux viscosity in 30%. The effect of fluorides addition are to increase the attack velocity to the oxides and to drop the flux viscosity.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÍNDICE.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
1. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	1
1.1. ALUMÍNIO- PRODUÇÃO E PERFIL DO CONSUMO	1
1.2. RECICLAGEM DE ALUMÍNIO- IMPACTO AMBIENTAL E ENERGÉTICO	4
1.3. METALURGIA SECUNDÁRIA DO ALUMÍNIO.....	8
1.3.1. <i>Reciclagem ou Refusão de Sucatas</i>	9
1.3.2. <i>Recuperação do Alumínio Contido nas Drosses</i>	11
1.3.2.1. Principais Compostos Presentes nas Drosses.....	12
1.3.2.2. Fusão Assistida por Fluxos Salinos	15
1.3.2.2.1. Eliminação do Sal.	18
1.3.2.3. Aspectos Fundamentais do Processamento com Fluxo Salino....	19
1.3.2.3.1. Diagramas de Equilíbrio Envolvendo Cloretos e Fluoretos. ..	19
1.3.2.3.2. Tensão interfacial.	23
1.3.2.3.3. Coalescimento de Alumínio no Fluxo.	24
1.3.2.3.4. Interação Sal/Óxido	28
1.3.2.4. Processos Sem Uso de Fluxo Salino.	29
1.3.2.4.1. Processo com Tocha a Plasma	30
1.3.2.4.2. Forno a Arco Elétrico	31
1.3.2.4.3. Fornos Rotativos Usando Queimadores com	
Enriquecimento em O ₂	33
1.3.2.4.4. Moagem e Classificação.....	33
1.3.3. <i>Tratamentos Preliminares</i>	35
2. OBJETIVOS	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1. CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO PRESENTES NAS LATAS	39
3.2. - EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO NA REMOÇÃO DOS REVESTIMENTOS	
ORGÂNICOS	42
3.3. - ENSAIOS DE REFUSÃO DE LATAS- EFEITO DA AGITAÇÃO, ACABAMENTO	
SUPERFICIAL E COMPOSIÇÃO DOS FLUXOS.....	43
3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	52
3.5. INTERAÇÃO SAL-ÓXIDO	53
3.6. MICROSCOPIA.....	54
3.7. VISCOSIDADE.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO PRESENTES NAS LATAS;	59

4.2. EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO NA REMOÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS;	63
4.3. ENSAIOS DE REFUSÃO DE LATAS- EFEITO DA AGITAÇÃO, ACABAMENTO SUPERFICIAL E COMPOSIÇÃO DOS FLUXOS.....	71
4.3.1. <i>Efeito da Agitação (série A)</i>	71
4.3.2. <i>Efeito da Concentração de Cloretos (série C)</i>	72
4.3.3. <i>Efeito da Condição de Acabamento Superficial e da Concentração e Tipos de Fluoretos (séries FE e FB)</i>	74
4.4. INTERAÇÃO SAL-ÓXIDO/MICROSCOPIA	88
4.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	94
4.5.1. <i>Resultados de difração em amostras oxidadas</i>	94
4.5.2. <i>Resultados de difração em amostras de drosses</i>	96
4.6. VISCOSIDADE DE FLUXOS SALINOS.....	97
5. CONCLUSÕES.	100
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Consumo de Alumínio Primário por Setor ⁴	4
Figura 1.2- Evolução dos índices de reciclagem de diversos países ⁴	6
Figura 1.3- Esquema de forno rotativo para recuperação de alumínio a partir de drosses ou sucatas finas ¹⁶	18
Figura 1.4- Sistema NaCl-KCl ²²	20
Figura 1.5- Sistema NaCl-KCl-NaF ²³	21
Figura 1.6- Sistema NaCl-KCl-CaF ₂ ²³	22
Figura 1.7- Sistema Na ₃ AlF ₆ -CaF ₂ -Al ₂ O ₃ ²⁴	22
Figura 1.8 - Efeito das adições de fluoretos a misturas equimolares NaCl/KCl na tensão interfacial sal/alumínio ²⁷	23
Figura 1.9- Efeito da adição de fluoretos aos fluxos salinos no coalescimento do alumínio ³⁰	27
Figura 1.10- Esquema do processo com tocha a plasma ¹⁶	31
Figura 1.11- Esquema do processo DROSCAR ¹⁶	32
Figura 1.12- Esquema do processo ALUREC ³⁷	34
Figura 3.1- Balança Termogravimétrica Shimadzu TGA 50H.....	40
Figura 3.2- Acondicionamento da fita de Al no cadinho de alumina da balança termogravimétrica.....	41
Figura 3.3- Compactação das latas em prensa hidráulica.....	44
Figura 3.4- Relação de compactação das latas.....	44
Figura 3.5- Enfornamento das latas compactadas.....	45
Figura 3.6- Latas após a remoção dos revestimentos orgânicos.....	46
Figura 3.7- Forno poço usado nas refusões.....	47
Figura 3.8- Dispositivo montado para medir viscosidades de sais fundidos.....	57
Figura 4.1- Ensaio de oxidação da liga da tampa de latas de alumínio.....	61
Figura 4.2- Ensaio de oxidação da liga do corpo de latas de alumínio.....	62
Figura 4.3- Comparação dos comportamentos de oxidação da tampa e do corpo das latas de alumínio.....	62
Figura 4.4- Latas aquecidas a 650°C. Formação de camada de óxido que sustenta a parte metálica não oxidada.....	64
Figura 4.5- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 450°C.....	64

Figura 4.6- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 550°C.....	65
Figura 4.7- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 600°C.....	65
Figura 4.8- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 650°C.....	66
Figura 4.9- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 350°C.....	67
Figura 4.10- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 400°C.....	67
Figura 4.11- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 450°C.....	68
Figura 4.12- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 500°C.....	68
Figura 4.13- Tempos de remoção de tintas e vernizes para amostras do corpo e da tampa de latas.....	69
Figura 4.14- Efeito da agitação no rendimento de refusão de latas de alumínio.....	72
Figura 4.15- Efeito da concentração de fluxo salino no rendimento.....	74
Figura 4.16- Efeito da temperatura no rendimento de refusão de latas de alumínio com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.....	76
Figura 4.17- Efeito da adição de NaF ao fluxo de cloretos no rendimento de refusão de latas com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.....	77
Figura 4.18- Efeito da adição de KF ao fluxo de cloretos no rendimento de refusão de latas com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.....	77
Figura 4.18- Efeito da adição de KF ao fluxo de cloretos no rendimento de refusão de latas com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.....	78
Figura 4.20- Comparação do efeito da adição de fluoretos no rendimento de refusão de latas de alumínio onde houve remoção incompleta dos revestimentos orgânicos.....	79
Figura 4.21- Influência da temperatura no rendimento de refusão de latas com remoção otimizada de tintas e vernizes.....	82
Figura 4.22- Influência da temperatura e da concentração de NaF no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.....	82
Figura 4.23- Influência da concentração de KF no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.....	83
Figura 4.24- Influência da concentração de CaF ₂ no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.....	84

Figura 4.25- Influência da concentração de Na_3AlF_6 no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.....	84
Figura 4.26- Efeito da condição de remoção dos revestimentos orgânicos. Ensaio à 750°C usando adições de NaF ao fluxo.....	87
Figura 4.27- Imagem de elétrons secundários. Micrografia da drosse, aglomerado de partículas de óxido (escuras) e alumínio.....	91
Figura 4.28- Imagem de elétrons secundários. Após a remoção do alumínio observa-se que as partículas de óxido estão ligadas formando uma cadeia.....	91
Figura 4.29- Imagem de elétrons secundários. Fragmentos de óxido em drosse tratada com fluxo.....	92
Figura 4.30- Imagem de elétrons secundários. Formação de gotas de alumínio na drosse.....	92
Figura 4.31- Imagem de elétrons secundários. Aspecto da remoção da camada superficial oxidada.....	93
Figura 4.32- Imagem de elétrons secundários. Detalhe da figura anterior evidenciando o ataque aos contornos de grão do alumínio, após a remoção da camada de óxido.....	93
Figura 4.33- Espectro de difração de raios-X da liga AA 5182 oxidada por 30 minutos a 750°C . As fases presentes são Al e MgO.....	94
Figura 4.34- Espectro de difração de raios-X da liga AA 3004 oxidada por 30 minutos a 750°C . As fases detectadas foram Al e $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	95
Figura 4.35- Espectro de difração de raios-X de amostra de drosse proveniente do processamento a 800°C	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1- Principais Propriedades Físicas do Alumínio ³	2
Tabela 1.2- Principais Propriedades Mecânicas do Alumínio Puro ³	2
Tabela 1.3- Consumo de Produtos de Alumínio por Setor em 1994 ⁴ (Dados em 1000 t).....	3
Tabela 1.4- Produção Nacional de Alumínio Primário (1000 t) ³	3
Tabela 1.5 - Produção de alumínio primário e secundário (dados em 1000t) ⁵	5
Tabela 1.6- Evolução do suprimento e do consumo nacional ⁴	7
Tabela 1.7- Fontes de sucata e principais impurezas ⁵	10
Tabela 1.8- Composição química média das principais fontes de sucata ⁵ ...11	
Tabela 1.9- Compostos presentes em resíduos de tratamentos de drosses ¹⁴	14
Tabela 1.10- Efeito das adições de fluoretos no coalescimento ²⁹	26
Tabela 3.1- Composição química das ligas das latas ⁴⁷	38
Tabela 3.2- Ensaio para verificar o efeito da agitação no rendimento.....	48
Tabela 3.3- Ensaio para verificar o efeito da concentração de cloretos da carga no rendimento.....	49
Tabela 3.4- Ensaio com remoção parcial de tintas e vernizes.....	50
Tabela 3.5- Ensaio com remoção otimizada de tintas e vernizes.....	51
Tabela 4.1- Resultados dos ensaios para verificar o efeito da agitação no rendimento.....	71
Tabela 4.2- Resultados alcançados variando-se a concentração de fluxo na carga.....	73
Tabela 4.3- Resultados dos ensaios de refusão de latas onde foi feita a remoção parcial dos revestimentos orgânicos.....	75
Tabela 4.4- Resultados dos ensaios de refusão de latas onde foi feita a remoção otimizada dos revestimentos orgânicos.....	80

1.INTRODUÇÃO TEÓRICA.

1.1. Alumínio- Produção e Perfil do Consumo

O alumínio é o metal em maior abundância na crosta terrestre¹. O Bauxito é o minério base para a produção de alumínio metálico. O Bauxito é basicamente uma mistura de hidróxido de alumínio; óxido de ferro; hidróxidos e silicatos; carbonatos de magnésio, de cálcio e de ferro; quartzo; caulim; compostos de titânio e ainda pequenas frações de outros metais, entre eles: cálcio, sódio, potássio, cromo, zircônio, fósforo, gálio e vanádio². O hidróxido de alumínio é o principal composto do Bauxito e é, também, o que diferencia o Bauxito das argilas. Estas últimas são compostas principalmente de silicatos de alumínio hidratados.

O alumínio possui um conjunto de propriedades físicas, as quais estão indicadas na Tabela 1.1³.

O alumínio cristaliza no sistema cúbico de faces centradas, sendo caracterizado por um elevado alongamento, conforme indica a Tabela 1.1³.

Nota-se que o limite de resistência e o limite de escoamento do alumínio puro são bastante reduzidos, o que de certa forma diminui a sua aplicabilidade para fins estruturais. No entanto, as ligas de alumínio podem atingir limites de resistência superiores a 600 MPa após tratamento térmico³. Na Tabela 1.1 verifica-se que o peso específico do alumínio é de

aproximadamente um terço do peso específico do ferro ou do cobre, assim, este limite de resistência passa a representar um valor bastante considerável quando se comparam componentes mecânicos.

Tabela 1.1- Principais Propriedades Físicas do Alumínio³.

Propriedades	
Estrutura cristalina	CFC
Peso atômico	26,98154
Massa específica 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

Tabela 1.2- Principais Propriedades Mecânicas do Alumínio Puro³.

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

O alumínio possui, ainda, determinadas características que o tornam importante para uma série de aplicações. A boa resistência à corrosão, a baixa densidade, a alta condutibilidade elétrica, a boa condutibilidade térmica e o excelente aspecto estético são algumas das propriedades que transformam o alumínio no segundo metal mais utilizado.

Na Tabela 1.3⁴ são mostradas as principais aplicações do alumínio.

Tabela 1.3- Consumo de Produtos de Alumínio por Setor em 1994⁴

(Dados em 1000 t)

	Transportes	Construção	Embalagens	Bens de Consumo	Eleticidade	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 1.1⁴ mostra a relação percentual entre as áreas de aplicação do alumínio, com destaque para o setor de embalagens (incluindo as latas de bebidas descartáveis) que são o alvo deste estudo.

A produção de alumínio primário no mundo⁴ em 1993 foi de 19.200.000 t enquanto que a produção brasileira⁴ foi de 1.172.000 t, o que corresponde à 6,1% da produção mundial. As principais empresas instaladas no país, bem como sua produção no ano de 1994, estão indicadas na Tabela 1.4⁴.

Tabela 1.4- Produção Nacional de Alumínio Primário (1000 t)³.

Empresa	Produção
Albras	347,4
Alcan	72,1
Alcoa	283,6
Aluvale	49,7
Billiton	210,0
CBA	221,8

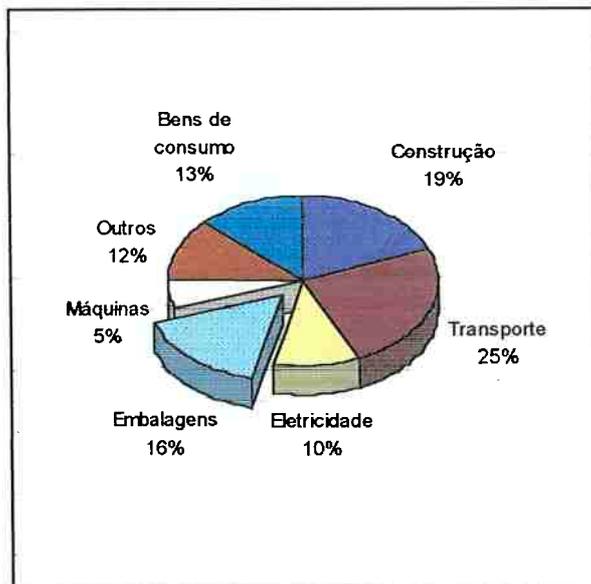


Figura 1.1- Consumo de Alumínio Primário por Setor⁴.

1.2. Reciclagem de Alumínio- Impacto Ambiental e Energético

A metalúrgia secundária do alumínio, como em todos processos de reciclagem, permite a economia de matérias primas minerais e de energia. Assim, consome-se 17000 kWh de energia elétrica para a produção de 1 tonelada de alumínio a partir do Bauxito, enquanto que a mesma tonelada de alumínio é produzida por reciclagem com um consumo de cerca de 750 kWh. Portanto, o alumínio reciclado substitui o alumínio primário com um ganho de 95%⁴.

Outro aspecto positivo da reciclagem do alumínio está ligado ao impacto ambiental. A produção de 1 tonelada de alumínio primário implica

no consumo de aproximadamente 4 toneladas de Bauxito e na produção de 2 toneladas de lama vermelha⁴, além da emissão de fluoretos. A atividade de mineração também causa distúrbios ao meio ambiente.

Desta maneira, o balanço energético totalmente favorável faz do alumínio um excelente produto para reciclagem. O alumínio leva, ainda, outra vantagem sobre os demais materiais por possuir um maior valor de mercado agregado à sucata.

Na Tabela 1.5⁵ está indicada a produção de alumínio primário e secundário de diversos países, no ano de 1993.

Tabela 1.5 - Produção de alumínio primário e secundário (dados em 1000t)⁵.

País	Primário	Secundário
USA	3694,8	2475,6
CEI	3330,0	364,0
Canadá	2308,9	86,0
Austrália	1345,4	40,0
Brasil	1172,0	81,8
Japão	18,3	1325,9
Produção mundial	18316,0	6296,0

Em 1994 existiam 20 fábricas de reciclagem em operação no Brasil, 70% delas localizadas no Estado de São Paulo⁵. O mercado de alumínio secundário neste ano foi de cerca de US\$ 150 milhões. A Tabela 1.6⁵ mostra a evolução da produção primária, secundária e do consumo interno. Em 1994, a produção de alumínio reciclado atingiu cerca de 91.000 toneladas, enquanto que o consumo doméstico foi de 466.500 toneladas.

Isso resulta em um índice de reciclagem de 20%, o qual pode ser considerado muito baixo.

O sistema de coleta de latas descartáveis de refrigerantes foi implantado no Brasil com grande sucesso pela LATASA- Latas de Alumínio S.A., único fabricante nacional deste tipo de embalagem. No Brasil a coleta de latas tem ajudado no orçamento de muitas famílias de baixo poder aquisitivo. Desta forma, os índices de reciclagem desta sucata tem apresentado um crescimento acentuado, como pode ser observado na Figura 1.2³, atingindo no Brasil no ano de 1994 a marca de 56%, o que representa a maior evolução entre os países tradicionalmente recicladores, como Japão e países europeus. Acredita-se que os níveis reais de reciclagem no Brasil sejam superiores a 75%, sendo esta diferença, 75 - 56%, correspondente à economia informal.

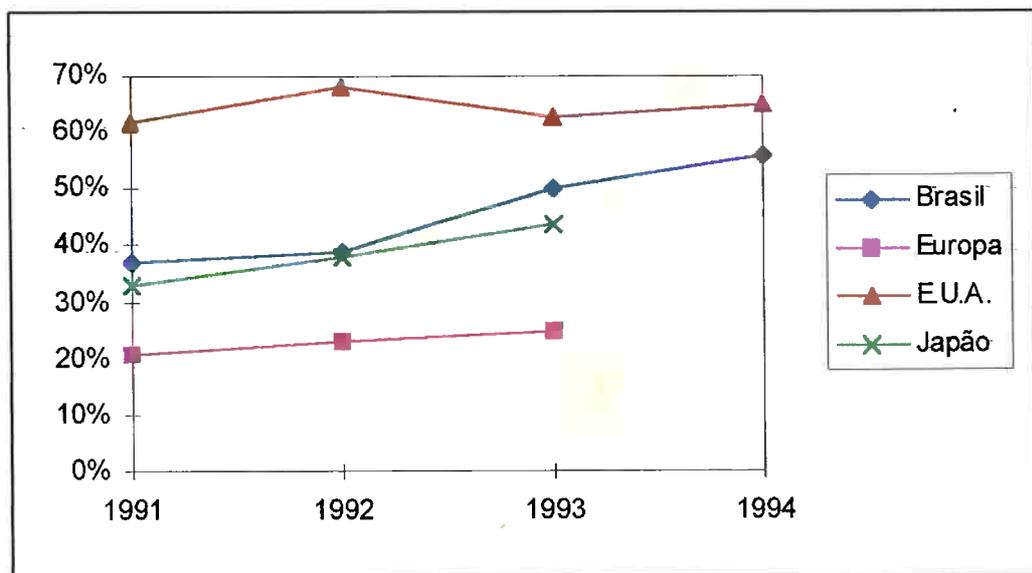


Figura 1.2- Evolução dos índices de reciclagem de diversos países⁴.

Tabela 1.6- Evolução do suprimento e do consumo nacional⁴.

Descrição	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94
-Produção primária	549,4	757,3	843,5	873,5	887,9	930,6	1139,6	1193,3	1172,0	1184,6
-Sucata recuperada ¹	52,7	60,6	65,9	66,8	66,6	65,0	66,4	67,1	76,8	91,0
-Importações										
Metal primário e ligas	2,6	1,4	2,3	0,1	2,5	2,6	2,2	1,3	6,5	7,0
Semi e manufaturados	3,8	2,2	6,3	7,3	9,3	13,5	17,4	18,4	26,1	47,7
Total do suprimento	608,5	821,5	918,0	947,7	966,3	1011,7	1225,6	1280,1	1281,4	1330,3
-Exportações										
Metal primário e ligas	179,1	323,5	430,9	514,9	470,3	592,0	787,6	817,5	799,6	777,9
Semi e manufaturados	36,0	33,5	26,0	41,6	54,5	47,4	41,9	55,1	73,4	98,3
-Ajustes	37,6	36,0	50,1	8,6	48,8	55,0	58,1	81,1	19,2	12,4
Consumo doméstico	355,8	428,5	411,0	382,6	392,7	317,3	338,0	326,4	389,2	466,5

¹ inclusive sucata importada
unidade: 1000 t.

1.3. Metalurgia Secundária do Alumínio

A metalurgia secundária do alumínio pode ser dividida em dois grupos principais: refusão de sucatas e tratamento de drosses.

As drosses são resultantes dos processos de fundição de alumínio. Devido a alta reatividade do alumínio com o oxigênio ocorre a formação de uma camada superficial de óxido, a qual separa o metal líquido da atmosfera oxidante, atuando assim como barreira para o processo de oxidação. As eventuais turbulências geradas pelo manuseio do banho líquido fazem com que haja a nova exposição do alumínio causando um aumento da camada de óxido⁵. A remoção posterior desta camada superior acarreta o arraste de alumínio juntamente com o óxido, gerando assim uma fase heterogênea chamada de drosse que é constituída basicamente de óxidos, alumínio e demais impurezas que se encontrem na superfície do banho líquido.

Como a oxidação é um fenômeno superficial, a menor espessura da matéria prima a ser fundida implica em uma mais intensa formação de óxido, uma vez que a relação área de superfície/volume torna-se maior.

A drosse é também popularmente chamada entre os fundidores de borra.

Assim, na metalurgia secundária do alumínio visa-se recuperar o alumínio contido em sucatas e drosses bem como dar uma destinação aos sub-produtos destas operações.

1.3.1. Reciclagem ou Refusão de Sucatas

A refusão de sucatas é normalmente feita em fornos rotativos ou, em menor escala, em fornos a cadinho e nesta operação são eventualmente usados fluxos protetores e eliminadores de inclusões⁶. O volume deste fluxos não ultrapassa 2% do volume da carga, passando o metal fundido para o lingotamento ou para fornos de manutenção e a drosse é armazenada em recipientes de aço ao lado dos fornos. Exceto quando se trabalha com sucatas de baixa espessura (por exemplo cavacos, latas de bebidas ou papel alumínio) não é comum o uso de frações de sais fundidos acima de 2%.

As temperaturas envolvidas nos processos de fundição de alumínio estão na faixa de 700 a 800°C, o mesmo vale para a recuperação do alumínio contido em drosses.

Na reciclagem de sucatas de baixa espessura existe uma formação de drosse mais intensa, assim nestes casos os procedimentos são semelhantes aos utilizados na recuperação de alumínio a partir de drosses.

Na Tabela 1.7⁵ abaixo são apresentadas as principais fontes de sucata de alumínio juntamente com as impurezas físicas mais comuns a cada tipo.

A seguir, tem-se na Tabela 1.8 a composição química das ligas de alumínio encontradas nas respectivas sucatas⁵ (sem contaminações - teores médios)

Tabela 1.7- Fontes de sucata e principais impurezas⁵.

Sucata	Impurezas Físicas
Cabos	Fe, Zn, Cu e orgânicos
Estamparia	Vernizes, tintas e orgânicos
Perfis	Fe, Cu, plásticos
Chapas	Fe, óxidos, terra
Papel alumínio	Óleos, restos de alimentos, papel
Cavacos	Óleos, Fe, Zn, Cu, Si
Persianas	Tintas
Bisnagas	Fe, tintas, plásticos
Radiadores	Fe, Sn, Pb, plásticos
Blocos de motores	Fe, Zn, Sb
Pistões	Fe, Cr, óleo, orgânicos
Latas de bebidas	Fe, Cu, Mg, tintas, vernizes

Tabela 1.8- Composição química média das principais fontes de sucata⁵.

Sucata	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ni	Ti
Cabos	0,2	0,02	0,26	0,08	0,01	0,03	0,003	0,008
Estamparia	0,12	0,13	0,4	0,004	0,008	0,005	0,001	0,004
Perfil	0,37	0,45	0,2	0,003	0,05	0,004	0,003	0,02
Chaparia	0,45	0,02	0,75	0,18	1,2	0,01	0,008	0,02
Panelas	0,11	0,04	0,5	0,009	0,002	0,02	0,005	0,02
Papel alumínio	0,15	0,02	0,4	0,05	0,02	0,008	0,001	0,004
Cavaco	0,3	0,26	0,3	0,02	0,05	0,02	0,004	0,02
Persianas	0,24	1,6	0,2	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01
Bisnagas	0,12	0,01	1,4	0,2	0,05	0,2	-	-
Cabeçotes	6	0,03	0,6	4,5	0,3	1,2	0,13	0,11
Pistões	0,11	0,8	0,45	2	0,01	0,2	0,9	0,02
Telhas	0,2	0,29	0,58	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02
Latas de bebidas	0,3	4	0,4	0,2	1	0,25	0,01	0,02

1.3.2. Recuperação do Alumínio Contido nas Drosses

As drosses, conforme descrito anteriormente, são consequência dos processos de fundição de alumínio. Normalmente são produzidos de 15 a 25 kg de drosses por tonelada de alumínio fundido⁶.

A literatura⁵ classifica a drosses em 3 tipos:

- Drosses branca "*white dross*": proveniente da metalurgia primária, plantas de extrusão, plantas de laminação e fundições. O que caracteriza estas drosses é a ausência de fluxos salinos e o fato de terem uma coloração

clara, branca ou cinza. Estas drosses podem conter de 15 a 70 % de alumínio na forma metálica⁶.

- Drosse preta "*black dross*": é resultante da metalurgia secundária onde há o uso de fluxos salinos. Caracteriza-se pela coloração escura.
- Drosse secundária "*saltcake*": é resultado da recuperação do alumínio proveniente de drosses brancas e pretas. Caracteriza-se pela elevada concentração de sal e pela coloração escura. Contém de 1 a 7% de alumínio na forma metálica.

Na realidade existe pouca diferença entre as drosses escura e secundária.

No Brasil não é feito este tipo de distinção entre as drosses, sendo necessário citar a fonte da drosse. É prática comum entre os produtores, tanto primários quanto secundários, denominar a drosse por borra. Assim, não existem traduções consagradas para os termos "*white dross*", "*black dross*" e "*saltcake*".

1.3.2.1. Principais Compostos Presentes nas Drosses

Além do alumínio, cujas concentrações podem estar na faixa de 5 a 90%⁸, alguns outros compostos podem estar presentes neste sistema.

Stewart¹⁰ sugeriu que as seguintes fases podem estar presentes na drosse: Al_2O_3 , AlN , AlC , 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 Mg pode haver a reação com os fluoretos¹¹, formando-se o composto MgF_2 que é termodinamicamente mais estável. Foi sugerido⁶ que o MgF_2 é um produto de reação entre o KF ou NaF presentes no fluxo e o Mg da liga, pois estes são termodinamicamente menos estáveis. Assim, deve-se tentar compensar estas perdas ou aplicar-se outro tipo de fluxo.

A presença de Mg na liga, dependendo de sua concentração, pode levar à formação de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ¹² na drosse, tornando a mesma com coloração escura.

Unger & Beckman¹³ estudando o processamento de drosses encontraram os seguintes compostos presentes no resíduo lavado: Al_2O_3 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ti})\text{Al}_2\text{O}_4$, $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$, AlN , $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, Al_4C_3 , SiO_2 , $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$, Na_4SiFe , CaF_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e outros compostos com concentrações inferiores a 1%.

Hryn et alii.¹⁴ realizou um levantamento dos compostos presentes nos produtos provenientes de diversas indústrias do setor de tratamento de drosses dos EUA, tendo chegado aos dados listados na Tabela 1.9¹⁴ a seguir:

Tabela 1.9- Compostos presentes em resíduos de tratamentos de drosses¹⁴.

Composto	Latas	2XXX e 7XXX	3XXX	5XXX	6XXX
Al ₂ O ₃	+	+	+	+	+
Espinélio	+	+	+	+	+
MgO	+	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al(OH) ₃	+	+	+	+	+
Fase amorfa	+	+	+	+	+
AlN		-	-	-	-
Outras em baixas concentrações			SiO ₂ CaF ₂		SiO ₂ CaF ₂

onde:

+ em grandes concentrações

- em pequenas concentrações

n.d. não detectado

O hidróxido de alumínio não é um produto natural do processamento do alumínio ou de drosses, mas é o resultado da reação do alumínio com a água alcalina. A alcalinidade da água deve-se à presença de AlN na drosse¹⁴.

A recuperação de alumínio a partir de drosses ou a partir de sucatas de baixa espessura é feita em condição de proteção da carga contra o oxigênio. Assim, podemos dividir os processos em duas classes:

1- Fusão assistida por fluxos salinos.

2- Fusão sem fluxos salinos.

O principal sub-produto destes processamentos é uma nova drosse com baixos teores de alumínio, entre 1 e 7%^{9,14}, com ou sem a presença de sais. No caso da fusão assistida por fluxos salinos é necessária uma etapa de remoção dos sais antes da destinação final da drosse. A seguir serão descritos os aspectos fundamentais destas duas classes de processos, bem como as principais formas de destinação dos sub-produtos destas operações.

1.3.2.2. Fusão Assistida por Fluxos Salinos

A função primária dos fluxos salinos é a de atuar como barreira para o prosseguimento do processo de oxidação superficial do alumínio. Assim, os processos de recuperação do alumínio disponível em drosses ou recuperação de sucatas de baixa espessura assistidos por fluxos salinos são efetuados em fornos rotativos, os quais possuem capacidade de processamento entre 1 e 10 t de drosse ou alumínio por hora. Estes fornos usam como fonte de calor a queima de um combustível. O combustível queimado depende muito da oferta local do mesmo.

Os fornos rotativos são empregados por permitirem a constante agitação da carga, o que causa um aumento no rendimento do processo⁷.

A quantidade de fluxo salino, adicionado no início do aquecimento, varia entre 20 a 65% da carga^{11,13}.

Os fluxos devem ter os seguintes requisitos:

- ponto de fusão inferior ao do alumínio;
- baixa viscosidade;
- facilmente separáveis do banho líquido;
- não devem reagir com o metal;
- não devem introduzir contaminantes ao metal;
- não devem ser higroscópicos;
- baixa pressão de vapor;
- baixo custo;
- serem recicláveis a um baixo custo.

As principais funções dos fluxos salinos são:

- proteger o metal fundido contra a oxidação;
- ajudar na remoção da camada superficial de óxido formada no alumínio (previamente ou durante o aquecimento no forno rotativo) a ser recuperado;

- promover o coalescimento das gotas de alumínio;
- manter os óxidos em suspensão.

Os fluxos salinos são constituídos de misturas de NaCl e KCl, sendo mais comumente empregadas misturas equimolares por constituírem a composição eutética deste sistema. Além destes cloretos, fluoretos também podem ser adicionados aos fluxos. Os principais fluoretos utilizados são: criolita, NaF, KF, CaF₂ e MgF₂¹².

A Figura 1.3¹⁶ mostra um esquema de um forno rotativo. As principais vantagens do processamento em fornos rotativos com fluxos salinos são: uso de combustível fóssil, facilidade de operação e baixo investimento. A principal desvantagem está na produção de um sub-produto que contém sal e que necessita de um tratamento. Os processos alternativos ao forno rotativo visam obter rendimentos comparáveis ou superiores aos alcançados pelos fornos rotativos porém sem a presença de sal na drossa. Estes processos geram também uma menor quantidade de fumos, conforme será visto posteriormente.

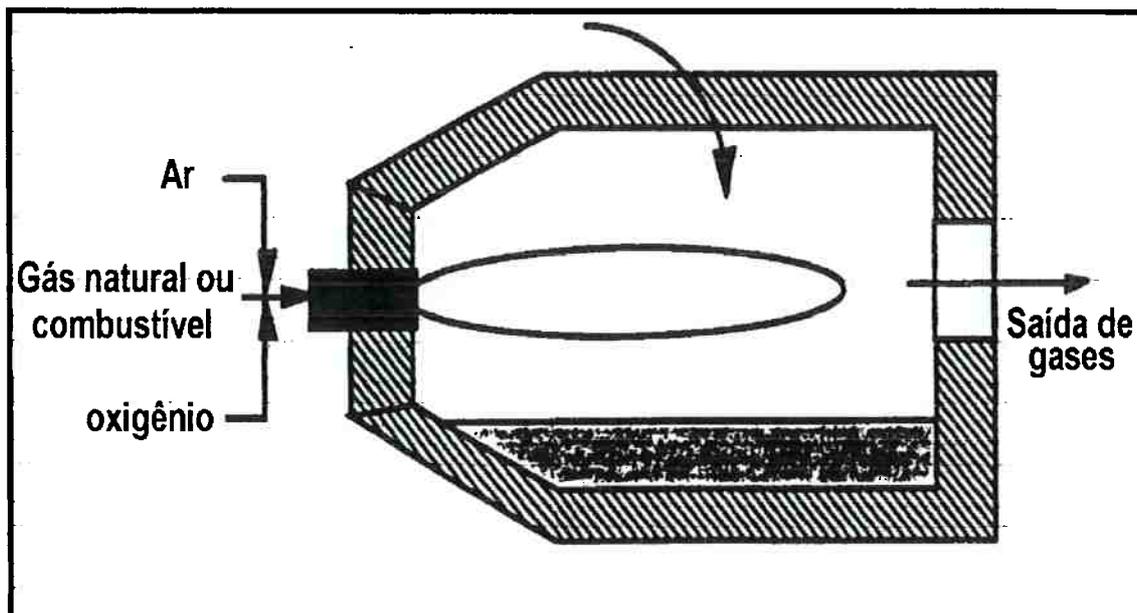


Figura 1.3- Esquema de forno rotativo para recuperação de alumínio a partir de drosses ou sucatas finas¹⁶.

1.3.2.2.1. Eliminação do Sal.

A drossa resultante do processamento com fluxos salinos necessita de uma disposição final. Os teores de sais solúveis presentes fazem com que a mesma necessite de um processamento para a redução desses sais aos limites aceitáveis pela legislação ambiental da região.

O processamento deste material envolve etapas de moagem, lixiviação com água, decantação, filtragem e evaporação da água para retirada dos sais¹⁷⁻²¹.

Durante a lixiviação com água ocorre a evolução de gases com odor desagradável. Estes gases formados podem ser¹⁷:

- Hidrogênio: $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3/2 \text{H}_2$
- Amônia: $\text{AlN} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$
- Metano: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{CH}_4$
- Fosfina: $\text{AlP} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{PH}_3$
- Hidróxido de enxofre: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{S}$.

1.3.2.3. Aspectos Fundamentais do Processamento com Fluxo Salino.

Os principais aspectos fundamentais apontados pela literatura relativos ao processamento assistido por fluxos salinos são os diagramas de fases entre cloretos e fluoretos, a tensão interfacial metal/sal, o poder de coalescimento dos fluxos e a interação entre o alumínio e o sal.

1.3.2.3.1. Diagramas de Equilíbrio Envolvendo Cloretos e Fluoretos.

- **Sistema NaCl-KCl**

O sistema NaCl-KCl é a base para os processos que usam fluxo salino. O NaCl possui temperatura de fusão de 802°C, enquanto que para o KCl a temperatura de fusão é 775°C. O sistema é isomorfo com ponto de mínimo na temperatura de 667°C e composição 49,3 mol % de KCl, conforme mostra a Figura 1.4²².

Os processos de refusão de drosses ou de sucatas finas comumente usam misturas equimolares de NaCl e KCl devido à proximidade do ponto de mínimo, por atenderem a um dos requisitos do fluxo que é o de ter ponto de fusão compatível com os processos de fundição de alumínio, ou seja, inferiores a 700°C.

O sistema apresenta uma linha de imiscibilidade no estado sólido.

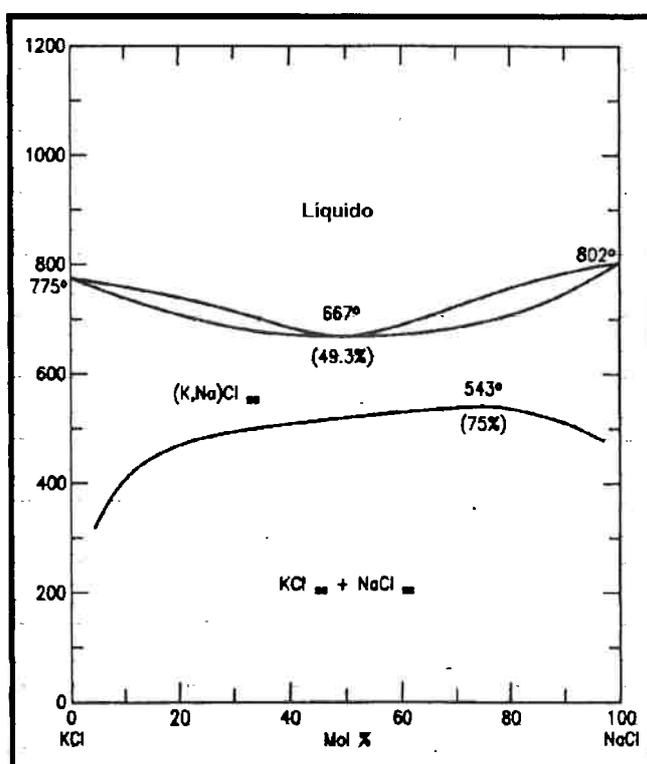


Figura 1.4- Sistema NaCl-KCl²².

- **Sistema NaCl-KCl-NaF**

A Figura 1.5²³ mostra o diagrama ternário NaCl-KCl-NaF. Adições de NaF diminuem o ponto de fusão das misturas equimolares NaCl + KCl, até atingir a reação eutética univariante (calha eutética).

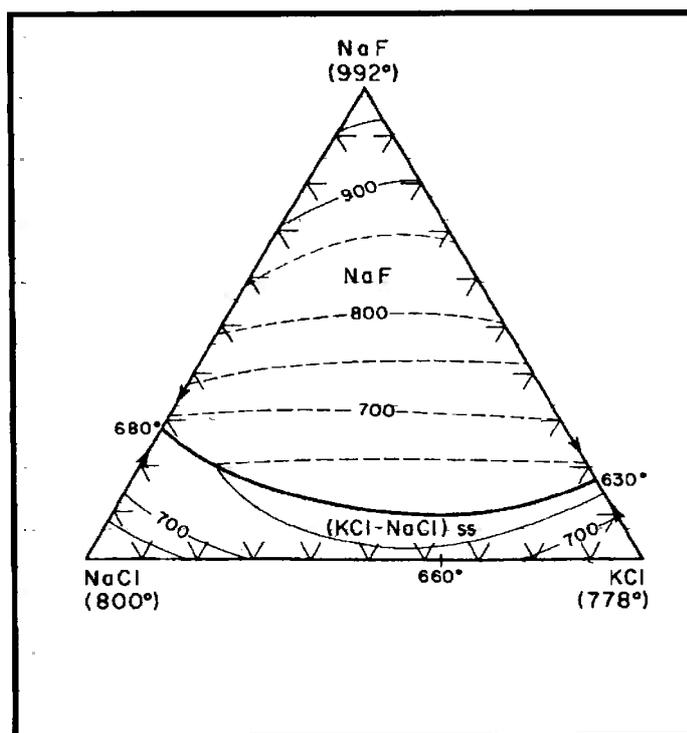


Figura 1.5- Sistema NaCl-KCl-NaF²³.

- **Sistema NaCl-KCl-CaF₂**

O diagrama ternário NaCl-KCl-CaF₂, apresentado na Figura 1.6²³, é bastante semelhante ao mostrado na figura anterior. O campo de cristalização primária da solução sólida NaCl/KCl é mais estreito.

- **Sistema Na₃AlF₆-CaF₂-Al₂O₃**

O diagrama ternário Na₃AlF₆-CaF₂-Al₂O₃, ilustrado na Figura 1.7²⁴, mostra uma extensa solubilidade da alumina no fluoreto de cálcio e na criolita. Há uma reação eutética invariante na temperatura de 867°C.

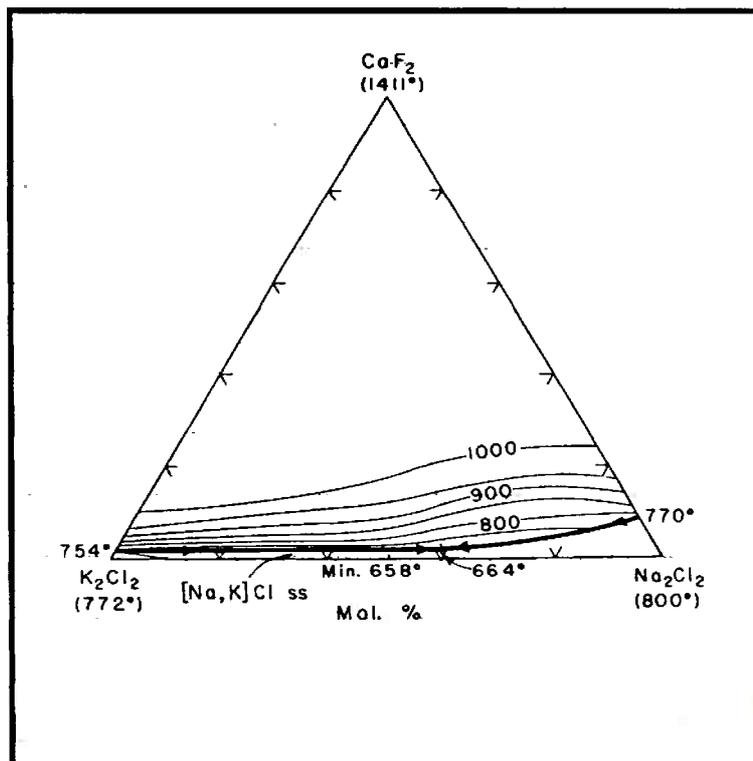


Figura 1.6- Sistema NaCl-KCl-CaF₂²³.

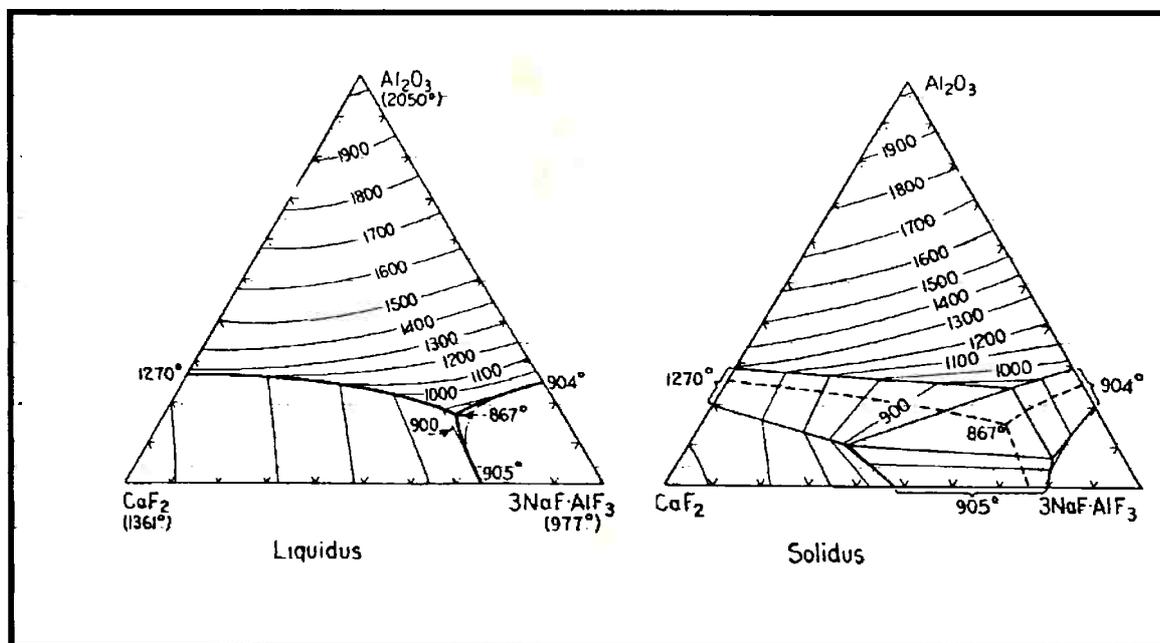


Figura 1.7- Sistema Na₃AlF₆-CaF₂-Al₂O₃²⁴.

1.3.2.3.2. Tensão interfacial.

O efeito das adições de fluoretos aos fluxos equimolares de NaCl+KCl nas medidas de tensão interfacial entre o alumínio líquido e os sais foi primeiramente estudado por Martin-Garin et alii.²⁵. Posteriormente, outros pesquisadores²⁶⁻²⁸ complementaram estes estudos usando uma maior variedade de fluoretos e também verificando o efeito do Mg contido no alumínio. As adições de fluoretos até 10 mol % diminuem a tensão interfacial do alumínio com o fluxo²⁵⁻²⁸. Em termos de eficiência crescente tem-se²⁷



Alguns destes resultados estão apontados na Figura 1.8²⁷ abaixo.

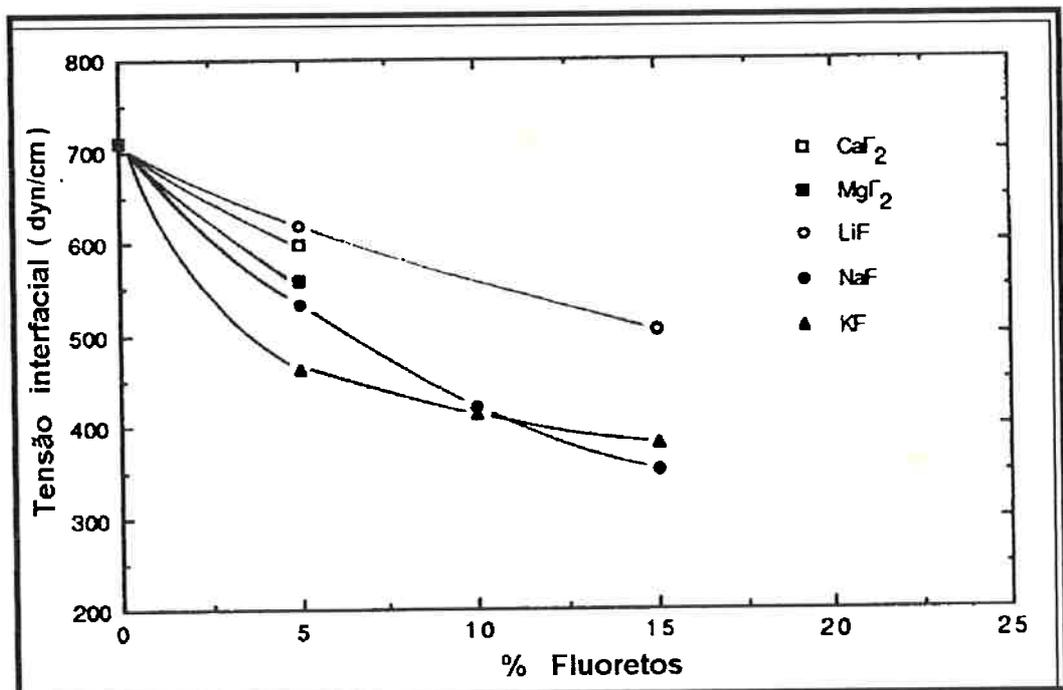


Figura 1.8 - Efeito das adições de fluoretos a misturas equimolares NaCl/KCl na tensão interfacial sal/alumínio²⁷.

Segundo Ho & Sahai^{26,27} para adições de fluoretos a misturas equimolares de NaCl+KCl acima de 10 mol %, o NaF passa a ser 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 de 740 din/cm, enquanto que o valor da tensão interfacial entre a liga do corpo das latas (AA 3004) e a mistura equimolar NaCl+KCl é de 550 din/cm²⁷.

1.3.2.3.3. Coalescimento de Alumínio no Fluxo.

Entende-se como coalescimento (“coalescence”) como sendo a capacidade de junção e crescimento de gotículas de alumínio, inicialmente dispersas no fluxo, formando gotas maiores que teriam melhores condições de decantação e, portanto, de consolidarem uma poça sob o fluxo. A literatura^{28,29} aponta este efeito como sendo uma consequência da capacidade do fluxo em remover a camada superficial de óxido.

Peterson²⁹ observou o comportamento de fragmentos de alumínio adicionados a fluxos salinos fundidos a 750°C. Foi utilizado um cadinho de quartzo (transparente) e os fragmentos tinham dimensões entre 1 e 2 mm. Variou-se o tipo de fluoreto e cloreto adicionado a uma mistura de NaCl e KCl com mesma concentração em peso. Os resultados alcançados estão dispostos na Tabela 1.10²⁹.

Segundo estes dados, os cloretos tem pouca influência no coalescimento. Por outro lado, de uma forma geral, os fluoretos efetivamente aumentam o coalescimento, destacando-se os seguintes compostos: Na_3AlF_6 , AlF_3 , BaF_2 , KF e SrF_2 , os quais apresentaram tempos de coalescimento inferiores a 60 segundos.

A presença de impurezas no AlF_3 causou um aumento no tempo de coalescimento. A principal impureza encontrada neste composto foi a alumina. Assim, a presença de alumina, mesmo em baixas concentrações (0,65%), causou dificuldades no contato entre as gotículas de alumínio, dificultando o coalescimento. Sully et alii.³¹ estudaram o efeito da concentração de óxidos na viscosidade de sais fundidos, constatando que adições de óxidos acima de 10% causavam a diminuição do coalescimento do alumínio.

O trabalho de Ye & Sahai³⁰ descreve ensaios executados de forma análoga aos de Peterson²⁹, sendo que os principais resultados estão dispostos na Figura 1.9³⁰, para adições de 5% em peso de fluoretos a misturas equimolares de NaCl e KCl . Nota-se que as adições de NaF , KF , LiF e Na_3AlF_6 apresentaram resultados classificados²⁹ como excelentes.

Tabela 1.10- Efeito das adições de fluoretos no coalescimento²⁹.

Adição (5% em peso)	Coalescimento	Tempo de coalescimento(s)
nenhuma	nenhum	---
criolita	completo	30
CaF ₂	moderado	222
NaF	completo	> 270
AlF ₃ (87% pureza)	moderado	> 60
MgCl ₂	nenhum	---
CaCl ₂	nenhum	---
MgF ₂	moderado	> 300
LiF	completo	?
NaAlF ₄	quase completo	24
LiF	completo	114
AlF ₃	quase completo	36
LiCl	pobre	> 600
AlCl ₃	pobre	> 600
CaF ₂	moderado	216
KF	completo	41
SrF ₂	quase completo	52
BaF ₂	quase completo	37
Na ₂ SiF ₆	quase completo	?
KAlF ₄	pouco	---
NaI	nenhum	---
NaBr	pobre	---
BaCl ₂	nenhum	---
Na ₂ CO ₃	nenhum	---
Na ₂ SiO ₄	nenhum	---

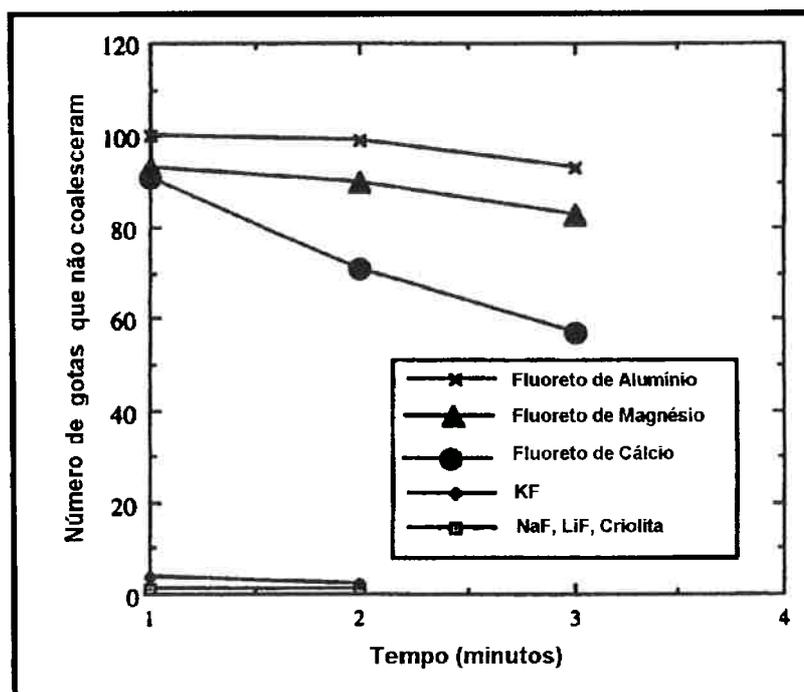


Figura 1.9- Efeito da adição de fluoretos aos fluxos salinos no coalescimento do alumínio³⁰.

Nota-se que nestes dois estudos o NaF, o LiF e o AlF_3 receberam avaliações conflitantes. Adições de KF e de Na_3AlF_6 em ambos os estudos apresentaram excelente desempenho.

Ye & Sahai³⁰ mostraram ainda que o estado de oxidação superficial influencia na capacidade de coalescimento dos fluxos. Assim, para ligas contendo teores crescentes de Mg mostrou-se que o fluxo contendo apenas NaCl e KCl atua até a concentração de 1% Mg. Em ligas com teores de Mg a partir de 2%, o fluxo sem fluoretos não consegue romper a camada oxidada. Adições de 1,5% NaF foram suficientes para romper a camada oxidada.

Aumentando-se a espessura da camada oxidada, pelo aquecimento prévio das amostras ao ar, o fluxo contendo apenas cloretos não conseguiu romper esta camada, mesmo quando não havia Mg presente na liga, enquanto que a adição de 1,5% NaF só foi capaz de retirar a camada de óxido para ligas com até 1%Mg³⁰.

1.3.2.3.4. Interação Sal/Óxido

A literatura apresenta poucos dados acerca da solubilidade de óxidos de alumínio em sais fundidos^{14,15}. Na₃AlF₆ pode dissolver até 12% Al₂O₃ em peso à temperatura de 955°C; NaF pode dissolver cerca de 5% Al₂O₃ a 985°C; enquanto CaF₂ pode dissolver 25% Al₂O₃ a 1275°C. Adições de NaCl à criolita causam uma acentuada queda na solubilidade da alumina na criolita. Enquanto que a solubilidade da alumina em cloretos é praticamente nula, adições de NaF aumentam a solubilidade da alumina. Assim sendo, pouco se pode afirmar a respeito do efeito da solubilidade da alumina nos fluxos, nos processos de reciclagem de alumínio.

Embora se acredite que os fluxos salinos promovam a remoção da camada de óxido, muito pouco é conhecido sobre este mecanismo. West apud Ye & Sahai³⁰ sugere que os fluoretos presentes no sal fundido atacam a camada de óxido permitindo o acesso dos íons cloreto à interface metal/óxido. O descolamento da camada de óxido é atribuído à formação de cloreto de alumínio, que nesta temperatura seria volátil. Sully et alii.³¹

sugerem que a remoção da camada de óxido deve-se às forças de tensão interfacial entre o metal líquido e a camada de óxido. Esta teoria foi retomada por Ho & Sahai²⁷. Posteriormente Ho & Sahai²⁶ mostraram que pelos dados disponíveis o critério $\gamma_{\text{metal/sal}} + \gamma_{\text{óxido/sal}} < \gamma_{\text{metal/óxido}}$ não pode ser atendido.

Van Linden & Stewart¹¹ sugerem que a camada de óxido é intensamente molhada pelo sal, seguindo-se então da provável dissolução dos contornos pelo sal, o que levaria à desagregação da camada de óxido.

Maason & Taghiei³² 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 . Johnston & Peterson¹² mostraram que baixos rendimentos podem ser um efeito da concentração de Mg na liga ou alta concentração de espinélio na drossa.

1.3.2.4. Processos Sem Uso de Fluxo Salino.

Devido às crescentes restrições ambientais com relação ao destino das drossas contendo sais, no final da década passada e nesta década estão sendo desenvolvidos processos alternativos ao processamento em

foros rotativos com fluxos salinos. Estes processos baseiam-se na redução do potencial de oxigênio do forno, visando assim diminuir as perdas por oxidação. As principais técnicas que estão sendo desenvolvidas são a fusão em foros rotativos aquecidos por tocha a plasma³³⁻³⁵, fusão em foros a arco elétrico^{16,36} e fusão com aquecimento por queimadores que operam com gás enriquecido em oxigênio^{37,38}.

1.3.2.4.1. Processo com Tocha a Plasma

Este processo³³⁻³⁵ vem sendo desenvolvido desde 1991 pela Alcan. Atualmente existem duas plantas que produzem cerca de 150.000 t de alumínio por ano. O processo é basicamente executado em um forno rotativo aquecido por uma tocha a plasma. O gás utilizado é o ar, podendo ser também usado nitrogênio, porém com um aumento no consumo energético. A Figura 1.10 mostra esquematicamente este processo¹⁶.

As principais vantagens sobre o processo convencional são:

- não há adição de sal à drossa,
- melhor transferência de calor,
- menor quantidade de gases gerados.

Por outro lado as principais desvantagens são:

- uso de energia elétrica,
- necessidade de pessoal especializado para operação e manutenção do sistema.

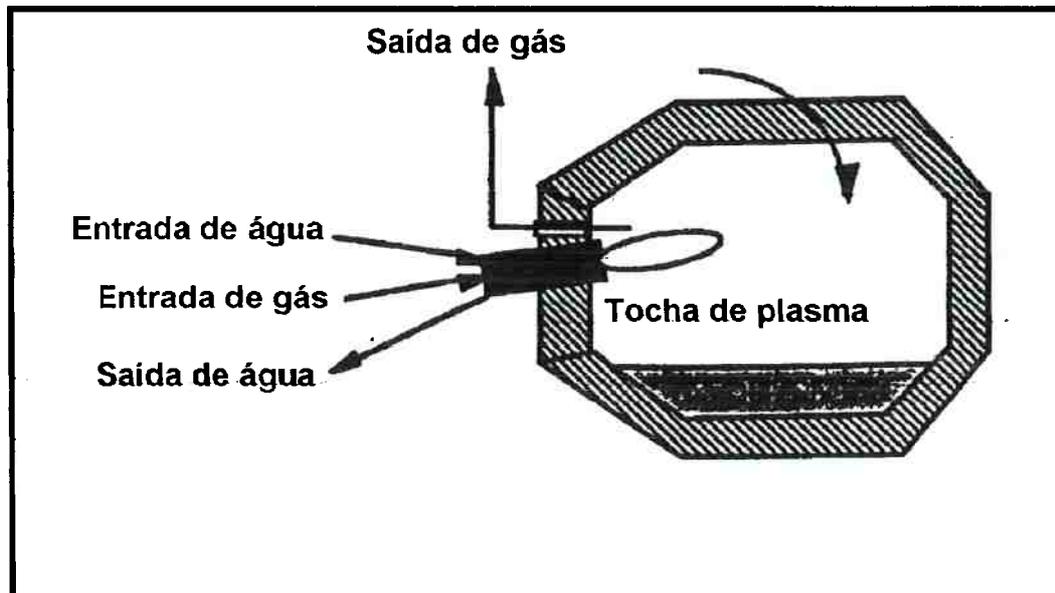


Figura 1.10- Esquema do processo com tocha a plasma¹⁶.

1.3.2.4.2. Forno a Arco Elétrico

A partir de 1992 Hydro-Quebec^{16,36} iniciou o desenvolvimento do processo de recuperação de alumínio contido em drosses usando forno elétrico, onde o aquecimento é promovido por arco elétrico. O esquema de operação deste forno está mostrado na Figura 1.11¹⁶.

Trata-se de um forno rotativo contendo eletrodos de grafite. É feita purga de argônio para a estabilização do arco e também para criar uma atmosfera inerte.

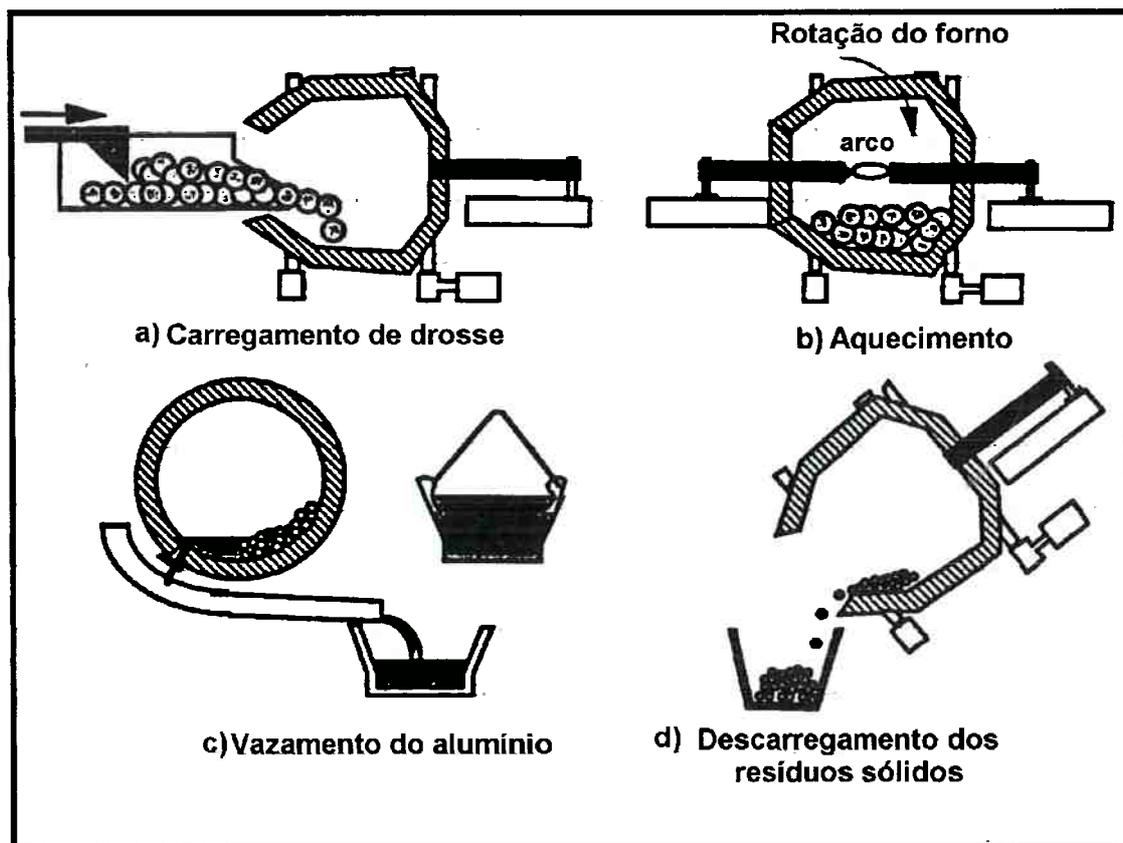


Figura 1.11- Esquema do processo DROSCAR¹⁶

Segundo a literatura¹⁶ a principal vantagem deste equipamento sobre o forno a plasma está na menor geração de efluentes gasosos. Apenas 3 m³ de gás por tonelada de drosse são gerados, enquanto que 30 e 300 m³ são produzidos nos processos a plasma e convencional, respectivamente.

1.3.2.4.3. Fornos Rotativos Usando Queimadores com Enriquecimento em O_2 .

O mais recente processo, alternativo ao processo convencional, é o processo ALUREC^{37,38} o qual vem sendo desenvolvido pela AGA desde 1994. Trata-se de um processo que utiliza um forno rotativo idêntico ao convencional, sem o uso de fluxo salino. O aquecimento é feito através de combustíveis fósseis (óleo ou gás), porém não é usado ar, mas sim oxigênio como comburente.

Assim, com a otimização do processo de combustão, o volume de gases gerados é cerca de 25% do volume gerado no processo tradicional.

Como não é usado ar não há a formação de nitreto de alumínio e nem de NO_x . A literatura^{37,38} aponta um rendimento 5% superior ao alcançado pelo processo convencional. A Figura 1.12³⁷ mostra esquematicamente este processo.

1.3.2.4.4. Moagem e Classificação

Outra alternativa empregada para se evitar o uso de fluxos salinos consiste na moagem e classificação de drosses que não contenham sais⁴¹.

Este processo consiste no carregamento de drosses em moinho de bolas. Após a moagem é feita a classificação dos resíduos em faixas granulométricas. A fração com granulometria superior a 4mm é rica em alumínio metálico, cerca de 85%, sendo a mesma enviada para a refusão. A fração entre 1 e 4 mm contém aproximadamente 70% de alumínio na forma metálica. Este material é vendido aos fabricantes de pós exotérmicos. A fração inferior a 1mm contém ainda cerca de 25% de alumínio. Esta fração é vendida como cobertura isolante para processos de lingotamento em siderúrgicas³⁹.

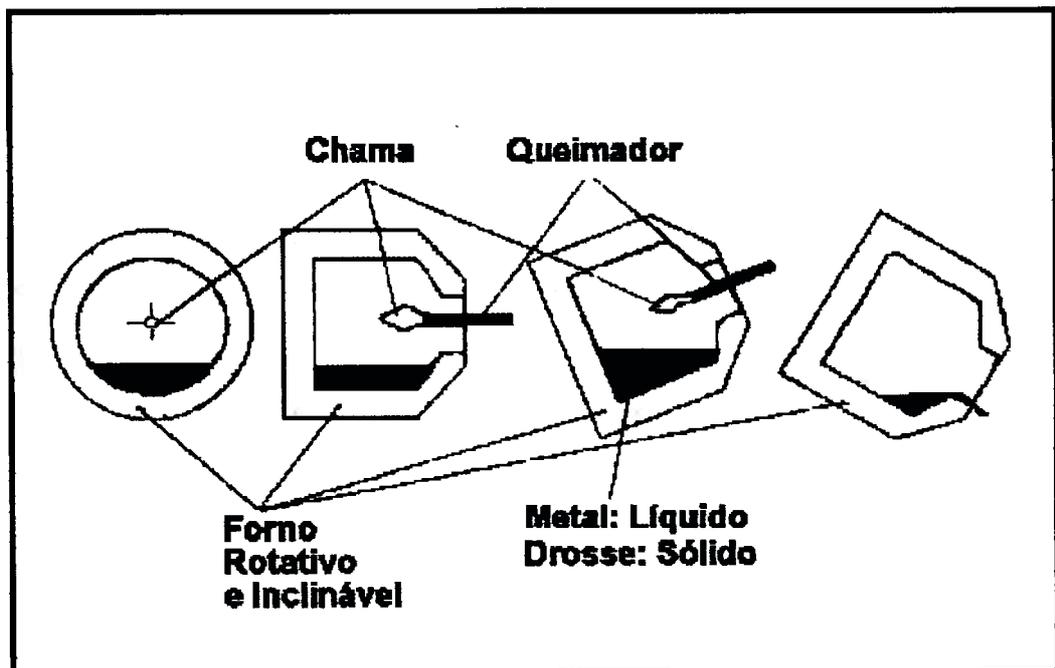


Figura 1.12- Esquema do processo ALUREC³⁷.

Processamento análogo a este é empregado antes da lixiviação com água de drosses contendo fluoretos. Nestes casos a fração superior retorna para a fusão, enquanto que a fração inferior segue para a lixiviação^{17,18}.

✕ 1.3.3. Tratamentos Preliminares

A sucata de alumínio freqüentemente encontra-se contaminada, na maioria das vezes com ligas ferrosas, ou impregnada com compostos orgânicos. Assim, é necessário, nesses casos, efetuar-se etapas de remoção destes contaminantes.

Muitas vezes o problema é solucionado fazendo a simples separação manual dos componentes, para tanto as fundições usam os próprios forneiros que possuem bom conhecimento das feições das sucatas.

Quando a produção é relativamente alta a separação manual fica inviável, nestes casos são necessários investimentos em técnicas de moagem e de separação física⁴⁰⁻⁴¹; como por exemplo a separação magnética, seguidas de compactação.

Nas sucatas de embalagens de alumínio de refrigerantes e de bebidas existe a presença de tintas e vernizes, entre 2 a 3%⁴² da massa total, que são aplicados, nas partes interna e externa, para proteção e identificação do produto (marcas). Estes revestimentos são constituídos basicamente por resinas orgânicas (vinil, epoxi, acrílicas) e por pigmentos⁴².

Além destes compostos no interior das latas podem haver ainda resíduos que são basicamente água e açúcar. A soma destes compostos está em média entre 4-5% da massa total da sucata de latas⁴⁰.

Foi demonstrado^{6,43} que a presença de compostos orgânicos nas sucatas pode causar a diminuição do rendimento de recuperação em até 10%⁴³.

Assim sendo, existem instalações onde é feita uma etapa preliminar de secagem e remoção de tintas e vernizes^{40-42,44-47}. Esta etapa deve efetuar a remoção destes materiais sem, contudo, provocar a oxidação do alumínio e sem emitir poluentes. É executado um processo de aquecimento das latas, na faixa de temperaturas entre 500 e 600°C^{40,41,44-47}, havendo pirólise e oxidação parciais destes revestimentos. As concentrações de oxigênio no gás admitido estão na faixa de 6 a 8%⁴⁴. Os gases que saem do forno são posteriormente incinerados para diminuir as emissões de compostos orgânicos voláteis e de CO₂^{40,44,46}.

2. OBJETIVOS.

Esta tese tem por objetivo estudar os seguintes aspectos fundamentais e tecnológicos do processo de reciclagem de latas de alumínio:

- Estudar o efeito da temperatura na oxidação das ligas que compõem o corpo e a tampa das latas de alumínio, bem como identificar as principais fases decorrentes da oxidação, para as temperaturas de 700, 750 e 800°C.
- Estudar o efeito da temperatura no processo de remoção térmica dos revestimentos orgânicos aplicados à tampa e ao corpo das latas de bebidas.
- Em testes de refusão, estudar os efeitos da agitação, adições de misturas equimolares de NaCl e KCl, adições de fluoretos (NaF, KF, CaF₂ e Na₃AlF₆) e o efeito da presença dos revestimentos orgânicos no rendimento, para as temperaturas de 700 a 800°C.
- Estudar por microscopia o processo de interação do sal com a drossa e com a camada de óxido superficialmente formada.
- Caracterizar as fases presentes nas drossas resultantes dos processos de refusão.
- Estudar o efeito da adição de 10% NaF na viscosidade do fluxo constituído por uma mistura equimolar de NaCl e KCl, para uma temperatura dentro da faixa de 700 a 800°C.

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

Este trabalho estuda, em escala de laboratório, aspectos relativos à tecnologia de reciclagem de latas de alumínio, fabricadas com duas ligas de diferentes composições químicas, 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 estão indicadas na Tabela 3.1⁴⁷:

Tabela 3.1- Composição química das ligas das latas⁴⁷

	% Mg	%Mn	%Si (máx.)	%Fe (máx.)
<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

A massa total da parte metálica é distribuída em 75% da liga que compõe o corpo e os restantes 25% do material da tampa⁴⁷. São aplicados às superfícies internas e externas do corpo e da tampa 4 a 5 revestimentos, cujas composições e quantidades dependem da bebida e das condições estéticas da marca. Estes revestimentos são, de uma forma geral, resinas orgânicas do tipo: vinil, epoxy e acrílicas. Em média 2,3% do peso das latas é devido a estas resinas⁴².

3.1. Cinética de oxidação das ligas de alumínio presentes nas latas

Um dos métodos mais práticos e confiáveis⁴⁸ de determinação da curva cinética de uma reação de oxidação é através do uso de uma balança termogravimétrica, ligada por uma interface 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 de ganho de massa em função do tempo.

Foi utilizada uma balança termogravimétrica Shimadzu TGA 50H (Figura 3.1) 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 .

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 com lixas de granulometria 600 e processadas da seguinte forma:

- Lavagem com detergente;
- Enrolamento em forma de espiral (para reduzir o espaço ocupado no interior da balança termogravimétrica);

- Limpeza com o auxílio de um aparelho de ultra-som;
- Secagem.

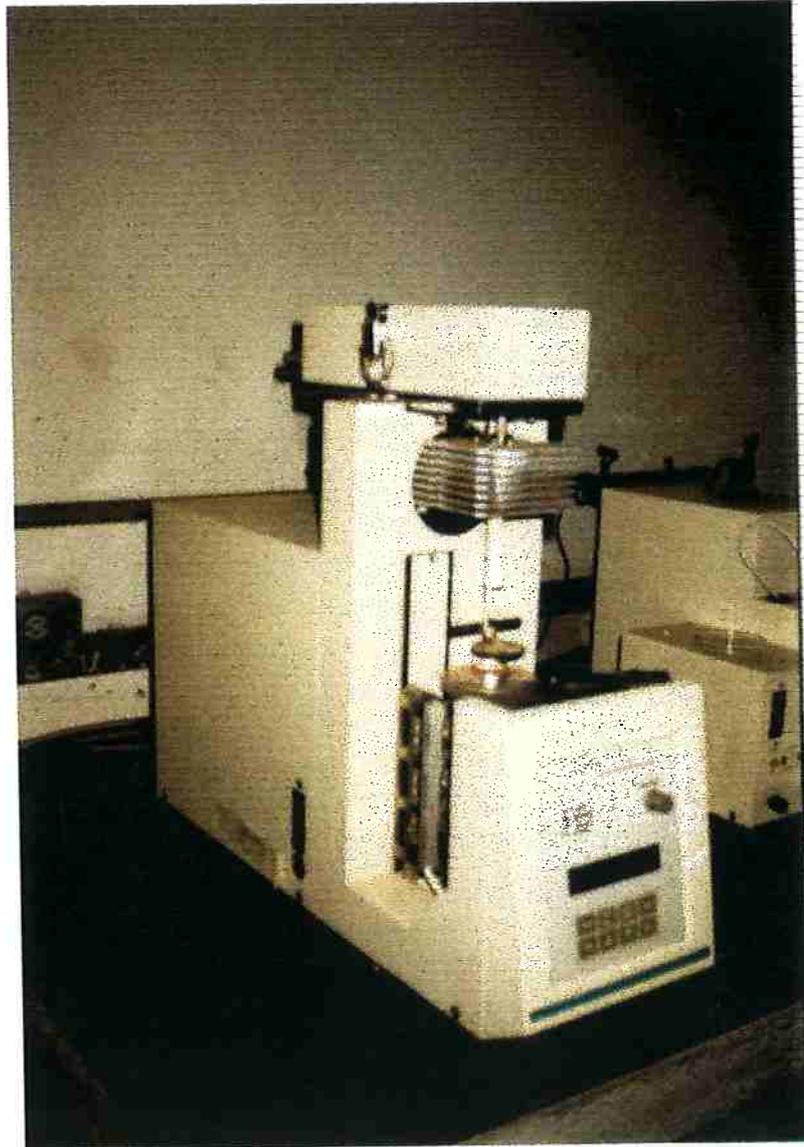


Figura 3.1- Balança Termogravimétrica Shimadzu TGA 50H.

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 de acabamento 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 de acabamentos superficiais diferentes⁴⁹.

Para que as tiras pudessem ser acomodadas no cadinho de alumina da balança termogravimétrica, estas foram enroladas em espiral (Figura 3.2), a fim de propiciar uma maior relação área superficial/volume das amostras (a precisão do ensaio é proporcional a esta relação).

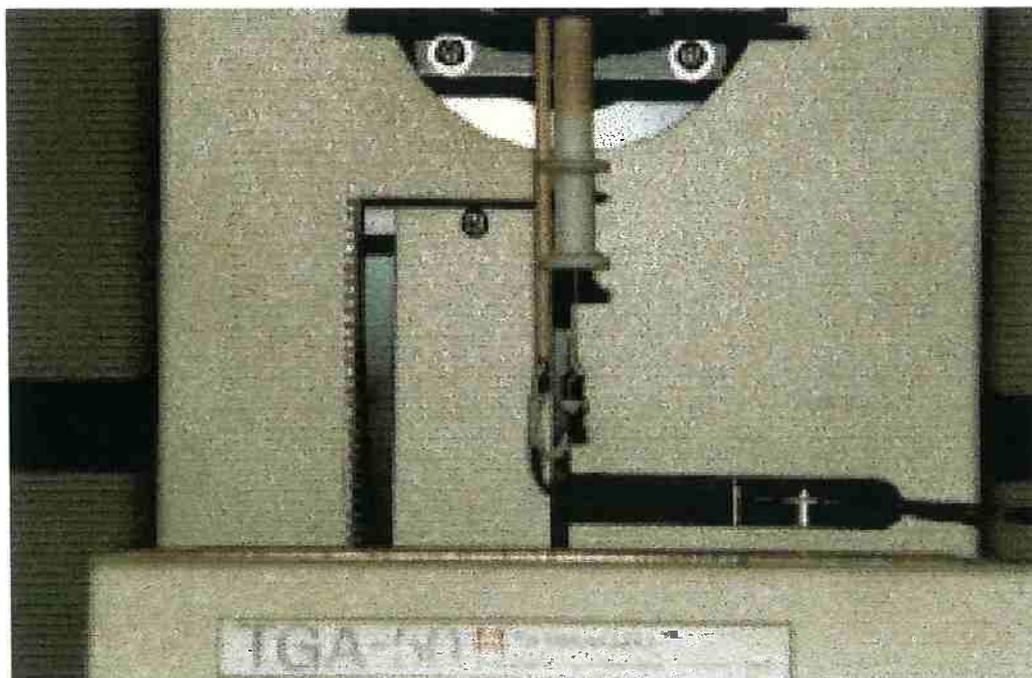


Figura 3.2- Acondicionamento da fita de Al no cadinho de alumina da balança termogravimétrica.

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 .

3.2.- Efeito da temperatura e do tempo na remoção dos revestimentos orgânicos

Antes de ocorrer o processamento da sucata composta por latas de alumínio é necessário que se faça a remoção dos revestimentos orgânicos 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 remoção dos revestimentos orgânicos 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 remoção dos revestimentos orgânicos) em função do tempo.

Foram tomadas amostras de cerca de $5,0 \text{ cm}^2$ de área do corpo das latas, e de suas tampas, como já ocorrera na etapa anterior, obviamente

sem o prévio lixamento. Novamente a seqüência 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 amostras do corpo e 350 a 500°C para amostras da tampa, com incrementos de 50°C.

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

3.3.- Ensaio de Refusão de Latas- Efeito da agitação, acabamento superficial e composição dos fluxos.

Anteriormente à fusão, as latas foram compactadas na direção longitudinal, sofrendo redução na altura da ordem de 1/7, com o auxílio de uma prensa hidráulica, conforme ilustram as Figuras 3.3 e 3.4. A compactação foi realizada visando otimizar a carga nos fornos de remoção de tintas e vernizes. As latas compactadas foram colocadas em fornos tipo mufla com o auxílio de uma retorta de aço, conforme Figura 3.5.

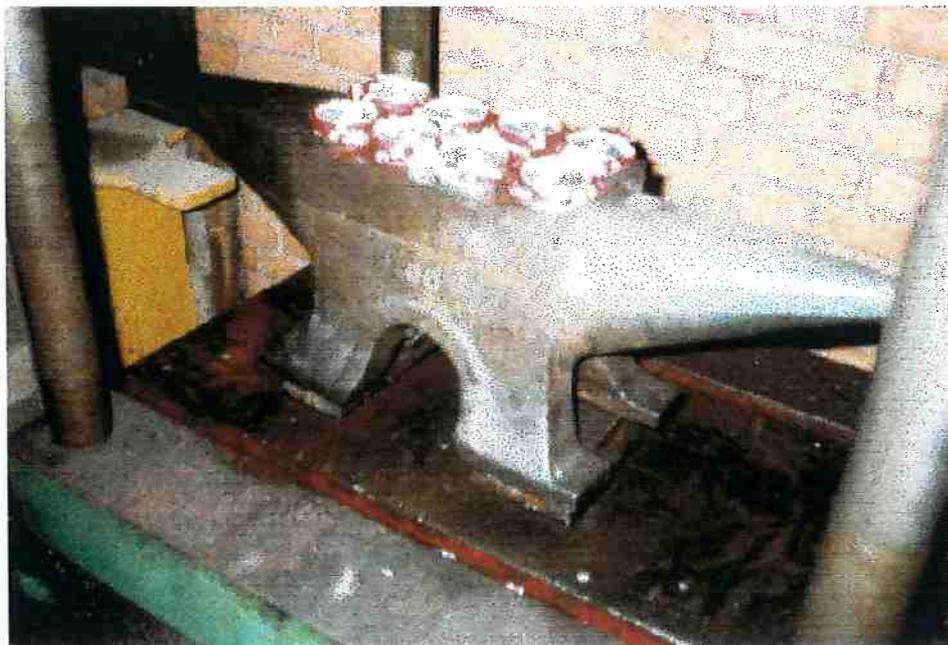


Figura 3.3- Compactação das latas em prensa hidráulica

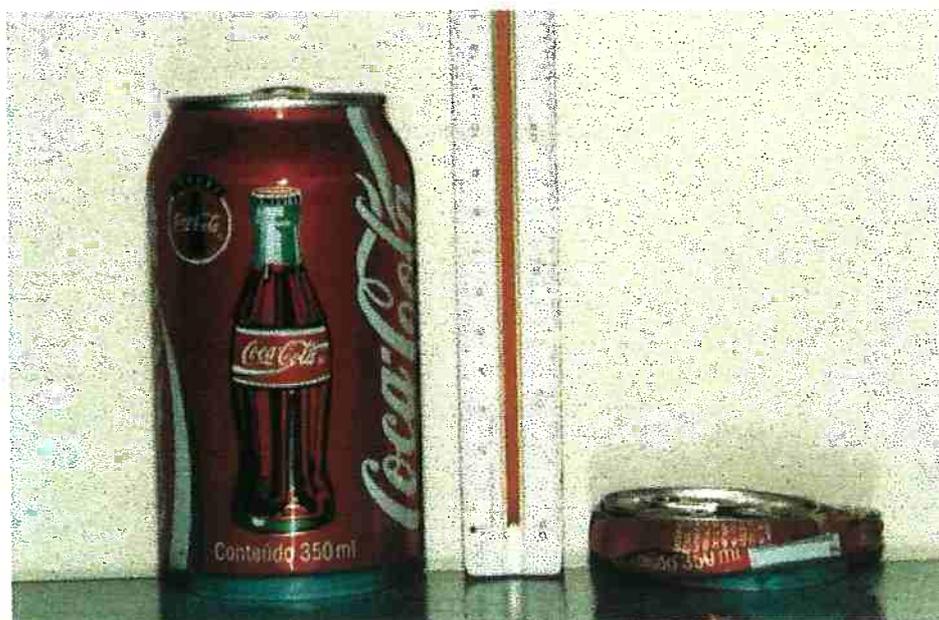


Figura 3.4- Relação de compactação das latas

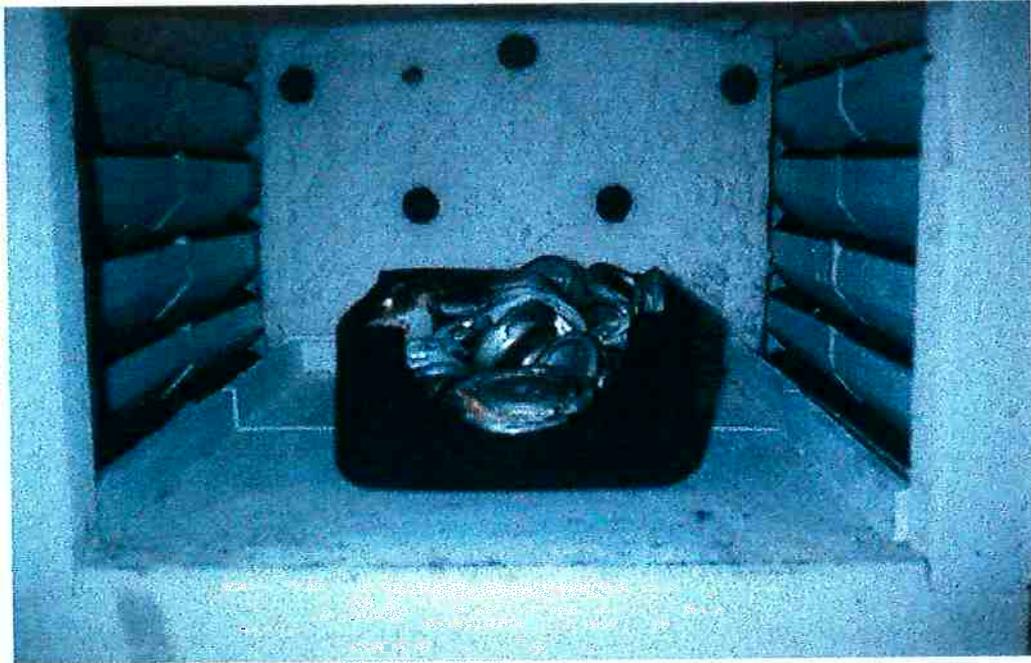


Figura 3.5- Enfornamento das latas compactadas.

Realizada a etapa de remoção dos revestimentos orgânicos, as latas completamente isentas de tinta (Figura 3.6) foram novamente compactadas (até a relação 1/10) a fim de possibilitar um enfornamento mais rápido. Esta compactação permitiu uma diminuição dos tempos de fusão da carga. A Figura 3.7 mostra os fornos tipo poço empregados neste estudo.

Em todos os ensaios de refusão foi utilizada uma massa de cerca de 2,5kg de latas, as quais foram pesadas após a remoção dos revestimentos orgânicos. Nos ensaios com adições de fluxo salino foi executada primeiro a fusão dos mesmos, seguida pela imersão gradativa das latas. Em todos os ensaios, exceto nos especificados, foi feita agitação da drosse, depois da fusão de toda a carga, com o auxílio de uma barra de grafite. Em todos os ensaios foram empregados cadinhos de grafite.

Os sais usados neste estudo são de grau P.A., e foram adquiridos de fornecedores de reagentes químicos para laboratório, exceto a criolita, preparada a partir dos reagentes AlF_3 e NaF , de pureza comercial, comumente usados por produtores de alumínio primário.

Os rendimentos (η) alcançados são o resultado da seguinte relação:

$$\eta = (m_{obtida}) * 100 / (m_{carregada})$$

onde:

m_{obtida} é a massa de alumínio lingotada. O lingote foi produzido após a remoção da drosse com uma escumadeira, seguida do vazamento em lingoteira cilíndrica.

$m_{carregada}$ é a massa de alumínio carregada no forno após a remoção parcial ou otimizada dos revestimentos orgânicos.

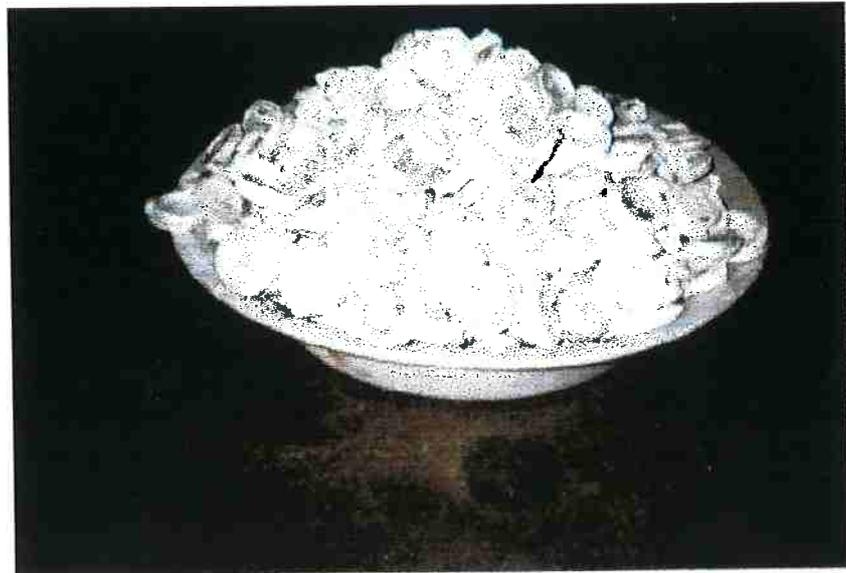


Figura 3.6- Latas após a remoção dos revestimentos orgânicos.



Figura 3.7- Forno poço usado nas refusões

- **Efeito da Agitação (série A)**

Realizaram-se ensaios de refusão de latas com e sem agitação da drossa, verificando-se também o efeito da adição de fluxos salinos constituídos por misturas equimolares de NaCl + KCl. Estes ensaios foram executados à 780°C e estão mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Ensaios para verificar o efeito da agitação no rendimento.

Ensaio	Fluxo	Agitação	Teor de fluxo na carga(%)
A-1	sem	sem	0,0
A-2	sem	com	0,0
A-3	NaCl + KCl	sem	3,6
A-4	NaCl + KCl	com	3,6
A-5	NaCl + KCl	sem	8,2
A-6	NaCl + KCl	com	8,2

- **Efeito da Concentração de Cloretos (série C).**

Corridas com adições de 0 a 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. O valor percentual acima descrito significa que, por exemplo, 20% da carga foi constituída por fluxos e o restante por latas. Este ensaios estão apresentados na Tabela 3.3. A temperatura de execução destes ensaios foi de 780°C.

- **Efeito da Condição de Acabamento Superficial e da Concentração e Tipos de Fluoretos (séries FE e FB)**

Foram realizados ensaios de refusão de latas de alumínio variando-se a condição superficial das mesmas, ou seja, as temperaturas e os tempos de remoção dos revestimentos orgânicos foram diferentes.

Tabela 3.3- Ensaios para verificar o efeito da concentração de cloretos da carga no rendimento.

Ensaio	Teor de fluxo na carga (%)
C-7	0,5
C-8	1,0
C-9	2,4
C-10	5,0
C-11	5,0
C-12	8,2
C-13	8,2
C-14	10,0
C-15	12,0
C-16	13,0
C-17	15,0

No primeiro grupo (FE) as latas apresentaram um produto superficial escuro (E), resultante da remoção incompleta dos revestimentos orgânicos. A remoção dos revestimentos orgânicos foi realizada a 400°C por 25 minutos.

No segundo grupo (FB) as latas apresentaram coloração branca (B), conforme mostra a Figura 3.6, indicando a remoção mais efetiva dos revestimentos orgânicos. O tratamento adotado foi a 420°C durante 60 minutos. Foram também utilizadas latas com esta condição superficial nos ensaios para se verificar o efeito da agitação e da concentração de cloretos na carga.

As Tabelas 3.4 e 3.5 apontam os ensaios desta etapa. Em ambos os grupos de ensaios a quantidade de fluxo foi de 5% da carga. Os valores de concentração referem-se aos teores de fluoretos contidos no fluxo, sendo a

base constituída por uma mistura equimolar de NaCl + KCl. Assim sendo, para o ensaio FE-19, da Tabela 3.4, a carga foi composta por 95% de latas e 5% de fluxo salino. A composição do fluxo empregado foi de 90% mistura equimolar NaCl/KCl e 10% NaF. A sigla TFF significa teor de fluoreto no fluxo.

Tabela 3.4- Ensaio com remoção parcial de tintas e vernizes.

Ensaio	Fluoreto	TFF (%)	Temperatura (°C)
FE-18	NaF	0	700
FE-19	NaF	10	700
FE-20	NaF	0	750
FE-21	NaF	2,5	750
FE-22	NaF	5	750
FE-23	NaF	10	750
FE-24	NaF	15	750
FE-25	NaF	20	750
FE-26	NaF	0	800
FE-27	NaF	10	800
FE-28	KF	2,5	750
FE-29	KF	5	750
FE-30	KF	10	750
FE-31	KF	15	750
FE-32	KF	20	750
FE-33	CaF ₂	2,5	750
FE-34	CaF ₂	5	750
FE-35	CaF ₂	10	750
FE-36	CaF ₂	15	750
FE-37	CaF ₂	20	750

Tabela 3.5- Ensaio com remoção otimizada de tintas e vernizes.

Ensaio	Fluoreto	TFF(%)	Temperatura °C
FB-38	NaF	0	700
FB-39	NaF	2,5	700
FB-40	NaF	5	700
FB-41	NaF	10	700
FB-42	NaF	15	700
FB-43	NaF	20	700
FB-44	NaF	0	750
FB-45	NaF	2,5	750
FB-46	NaF	5	750
FB-47	NaF	10	750
FB-48	NaF	15	750
FB-49	NaF	20	750
FB-50	NaF	0	800
FB-51	NaF	2,5	800
FB-52	NaF	5	800
FB-53	NaF	10	800
FB-54	NaF	15	800
FB-55	NaF	20	800
FB-56	KF	2,5	750
FB-57	KF	5	750
FB-58	KF	10	750
FB-59	KF	15	750
FB-60	KF	20	750
FB-61	CaF ₂	2,5	750
FB-62	CaF ₂	5	750
FB-63	CaF ₂	10	750
FB-64	CaF ₂	15	750
FB-65	CaF ₂	20	750
FB-66	Na ₃ AlF ₆	2,5	750
FB-67	Na ₃ AlF ₆	5	750
FB-68	Na ₃ AlF ₆	10	750
FB-69	Na ₃ AlF ₆	15	750
FB-70	Na ₃ AlF ₆	20	750

3.4. Difratometria de Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi empregada como método de identificação de fases, tanto para os ensaios de oxidação, quanto para as drosses obtidas no item anterior.

Para identificação das fases foi utilizado um difratômetro vertical PHILIPS com radiação incidente de Cu-K α . No caso das amostras provenientes dos ensaios de oxidação, as mesmas eram planas e continham a camada de óxido superficial. No caso das drosses, as amostras eram constituídas por pós previamente moídos em almofariz e as partículas de alumínio de dimensões superiores a 0,15 mm foram separadas por peneiramento.

Obtém-se como resposta um espectro contendo picos ou raias de difração para os ângulos para os quais existe interferência construtiva. Conhecendo-se o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e com o auxílio da Lei de Bragg é possível determinar os espaçamentos interplanares (d) das reflexões (hkl) correspondentes às fases atingidas pelo feixe. Fazendo-se a comparação destes valores de espaçamento interplanares com os espaçamentos listados em cartões padronizados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards- J.C.P.D.S. é possível identificar-se a presença de uma fase na amostra⁵⁰.

A técnica de difração de raios-X não tem resolução para fases presentes com fração volumétrica inferior a 5%⁵¹.

Foram submetidas à difração de raios-X amostras retiradas do corpo e da tampa das latas, resultantes de ensaios de oxidação nas temperaturas de 700, 750 e 800°C por 30 minutos.

Procedeu-se da mesma forma para amostras de drosses resultantes de processamentos nas mesmas temperaturas acima citadas. Estas amostras foram previamente lavadas com água corrente para a remoção do sal presente.

3.5. Interação Sal-Óxido

Foram executadas algumas séries de experimentos, com o objetivo de se examinar a interação entre os óxidos e os fluxos salinos.

Inicialmente foram separadas amostras das drosses, resultantes dos ensaios de refusão. Estas drosses foram introduzidas em cadinhos de quartzo e colocadas em uma mufla previamente aquecida a 700°C. Após a homogeneização da temperatura do cadinho, introduziu-se no mesmo a mistura do sal fundido para reagir com a drosse. Os ensaios foram repetidos, variando-se o tempo para a interrupção da reação. O sal

empregado consistiu de uma mistura equimolar de NaCl+KCl, a qual foi pré fundida em cadinho de SiC, em uma mufla a 800°C.

Em uma segunda série de ensaios foram tomadas chapas de alumínio, retiradas do corpo de latas de bebidas, as quais foram previamente decapadas. Estas chapas decapadas foram então aquecidas em forno mufla a 700°C e sobre as mesmas foram colocadas gotículas, separadamente fundidas, de fluxo salino.

A terceira etapa consistiu na confecção de uma “drosse sintética”, ou seja, uma mistura mecânica feita a frio de pós de alumina e alumínio. Esta mistura foi acomodada em uma navícula de alumina e colocada em um forno tubular a 700°C. O forno tubular era aberto em ambas as extremidades permitindo, assim, a observação da amostra no seu interior. Após cerca de 10 minutos foi repousado sobre a mistura um cubo de sal. A reação foi acompanhada visualmente. Este procedimento também foi realizado empregando-se amostras de drosses provenientes do ensaio sem cloretos.

3.6. Microscopia

As amostras obtidas nos teste de refusão e na primeira e segunda etapa dos experimentos de interação óxido/sal, foram observadas em lupa, em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura auxiliado por EDS.

Em alguns casos foram realizados ataques seletivos para a remoção das fases visando facilitar a interpretação das estruturas. O sal foi removido por simples lavagem, enquanto que para a remoção do alumínio foram empregados dois ataques, o primeiro com solução aquosa de 10% em volume de cloreto cúprico, seguido de ataque com solução aquosa com 20% em volume de HNO₃.

3.7. Viscosidade

Foram executados ensaios com objetivo de analisar o efeito da adição de fluoretos na viscosidade do fluxo salino.

O método empregado foi o do corpo em queda⁵² "falling body method". Este método consiste em medir a velocidade de queda de uma esfera em um líquido incompressível. O método baseia-se na Lei de Stokes e supõe que o movimento de queda é resultante da ação da gravidade. A viscosidade é dada por:

$$\eta = 2 * r_e^2 * g * (\rho_e - \rho_l) / (9 * v_e)$$

onde:

η é a viscosidade,

r_e é o raio da esfera,

g é a aceleração da gravidade,

ρ_e é a densidade da esfera,

ρ_l é a densidade do líquido,

v_e é a velocidade da esfera.

O dispositivo montado consistiu de um forno tubular, com diâmetro interno de 7,5 cm e comprimento de 75 cm, colocado na posição vertical. Neste forno foram colocados dois tubos de quartzo de 20 mm de diâmetro interno. Os tubos tiveram a extremidade inferior previamente fechada. No primeiro tubo foi introduzida uma mistura equimolar de NaCl e KCl, enquanto que no segundo tubo foi colocada uma mistura de 10% NaF, sendo o restante constituído pela mistura equimolar de NaCl e KCl. A temperatura no sal fundido, em ambos os casos, foi de 710°C. A Figura 3.8 mostra uma fotografia deste esquema. As esferas empregadas foram de alumínio.

A velocidade de queda das esferas foi tomada pelo tempo transcorrido entre duas marcas colocadas no forno.

Estes ensaios não permitem obter o valor real da viscosidade destes fluidos, pois há a necessidade da determinação de um fator de correção a partir de um fluido com viscosidade conhecida. Todavia, permitem fazer uma comparação entre a viscosidade do fluxo salino sem fluoretos e do fluxo com fluoretos, no caso o NaF.

Os resultados alcançados são a média de 5 determinações.



Figura 3.8- Dispositivo montado para medir viscosidades de sais fundidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Neste capítulo serão apresentados, analisados e discutidos os resultados referentes às seguintes fases deste trabalho:

- Cinética de oxidação das ligas de alumínio presentes nas latas;
- Efeito da temperatura e do tempo na remoção dos revestimentos orgânicos;
- Ensaio de Refusão de Latas- Efeito da agitação, acabamento superficial e composição dos fluxos;
 - Efeito da Agitação (série A),
 - Efeito da Concentração de Cloretos (série C),
 - Efeito da Condição de Acabamento Superficial e da Concentração e Tipos de Fluoretos (séries FE e FB),
- Interação Sal-Óxido/Microscopia,
- Difractometria de raios-X;
- Viscosidade dos fluxos salinos.

4.1. Cinética de oxidação das ligas de alumínio presentes nas latas;

Os resultados dos tratamentos de oxidação das ligas estudadas estão dispostos nas Figuras 4.1 a 4.3. A Figura 4.1 refere-se à cinética de oxidação da liga da tampa das latas (AA5182), a Figura 4.2 mostra o comportamento para o corpo (AA3004) e, na Figura 4.3 é feita uma comparação entre os valores obtidos para as duas ligas ensaiadas, nas temperaturas de 500 e 700°C.

A partir dos resultados apresentados, 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 4.1) 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.

Para a liga da tampa (AA5182) o intervalo de fusão está na faixa de 580 a 637°C⁴⁷. 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 4.2. O comportamento geral observado é semelhante aos encontrados para a tampa. A maior diferença encontra-se no 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°C⁴⁷.

A comparação dos comportamentos observados a partir da Figura 4.3 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.

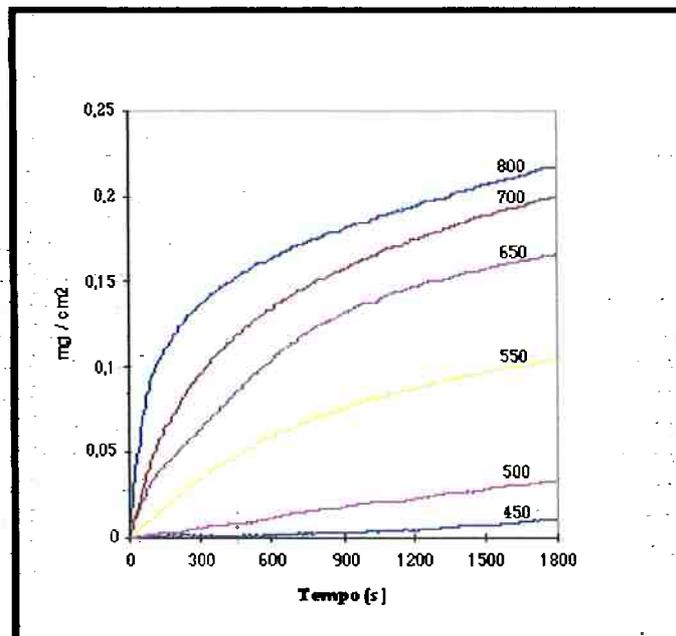


Figura 4.1- Ensaio de oxidação da liga da tampa de latas de alumínio.

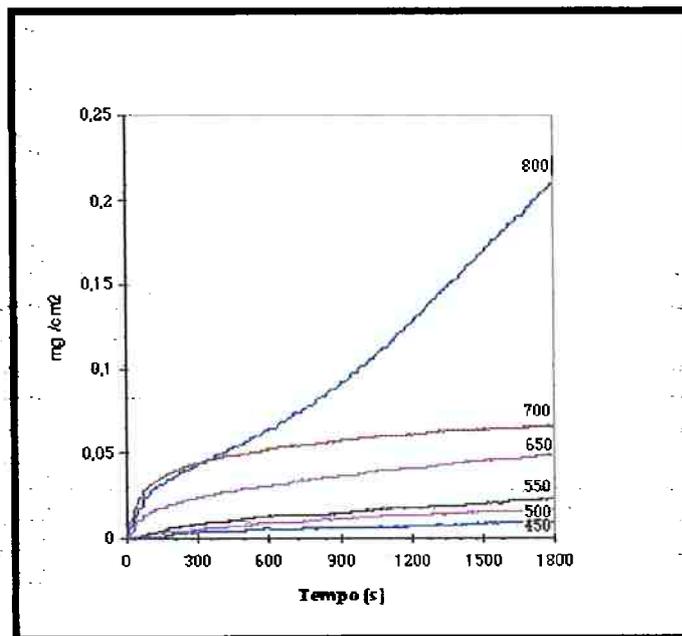


Figura 4.2- Ensaio de oxidação da liga do corpo de latas de alumínio.

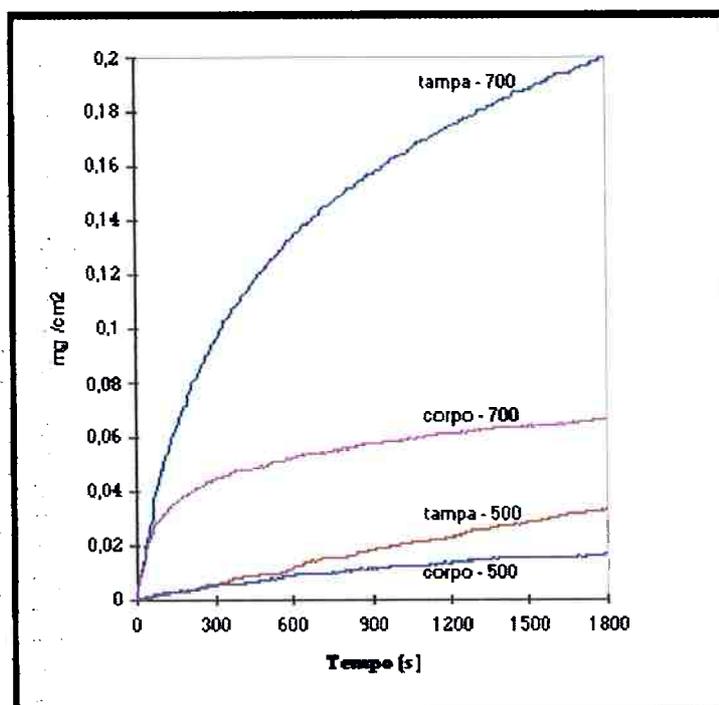


Figura 4.3- Comparação dos comportamentos de oxidação da tampa e do corpo das latas de alumínio.

Ao contrário do que se esperava inicialmente nos ensaios realizados a temperaturas acima de 650°C, ou seja acima do ponto de fusão das duas ligas, as bobinas metálicas permaneceram com a mesma forma. Esperava-se que houvesse a fusão das ligas e a conseqüente formação de uma poça fundida. O fato da não modificação da forma das bobinas, mesmo para a temperatura de 800°C, cerca de 200°C acima do ponto de fusão, mostra a resistência da camada de óxido e a sua capacidade de reter o alumínio.

A Figura 4.4 mostra uma foto de 3 latas, uma inteira e duas metades, que foram aquecidas em estufa até a temperatura de 650°C. As amostras foram colocadas no forno ainda frio, para que houvesse o aquecimento das mesmas junto com o aquecimento do forno, permitindo a oxidação das amostras antes de atingir a temperatura de fusão. Pode-se perceber que o óxido tem resistência para manter a forma original das latas. A 700°C as latas não permaneceram com o mesmo formato pois o amolecimento do óxido causou uma queda da parte superior, permanecendo só a parte inferior com o mesmo formato (até cerca de 3 cm de altura).

4.2.Efeito da temperatura e do tempo na remoção dos revestimentos orgânicos.

Os resultados alcançados usando amostras retiradas do corpo das latas estão dispostos nas Figuras 4.5 a 4.8, correspondentes às temperaturas de 450, 550, 600 e 650°C.

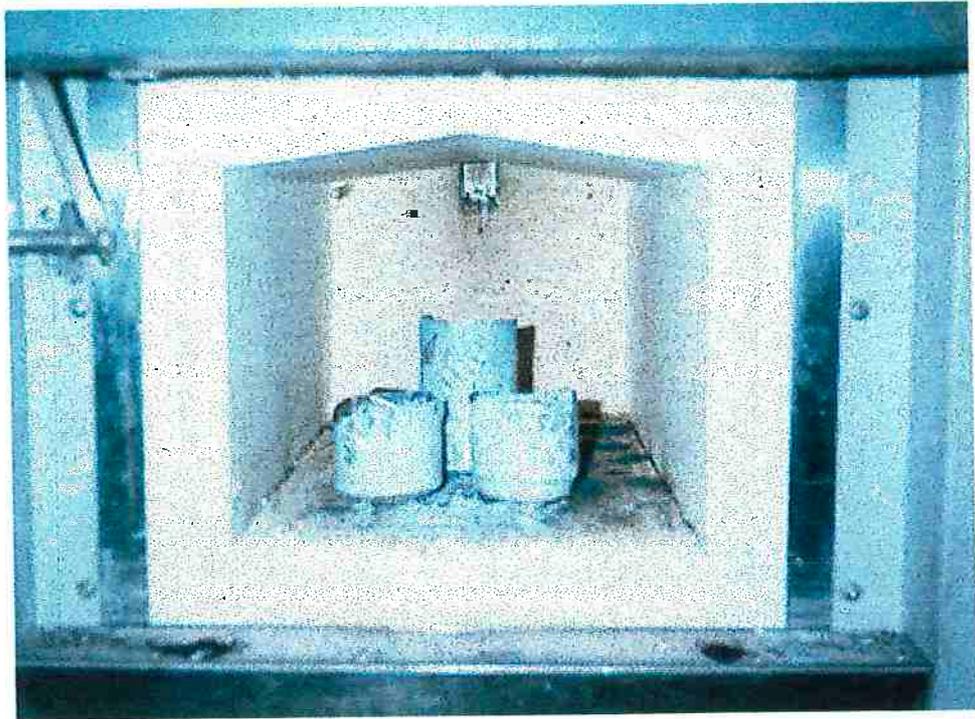


Figura 4.4- Latas aquecidas à 650°C. Formação de camada de óxido que sustenta a parte metálica não oxidada.

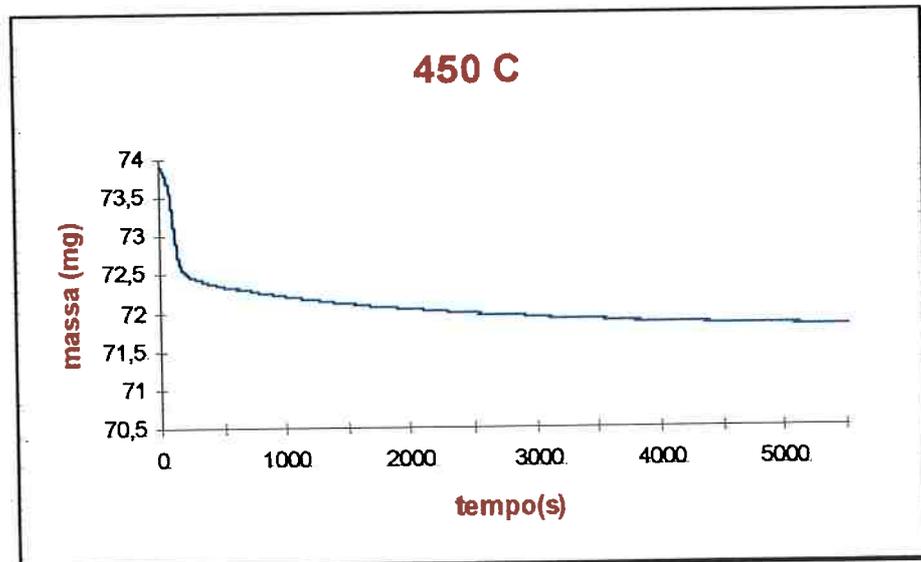


Figura 4.5- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 450°C.

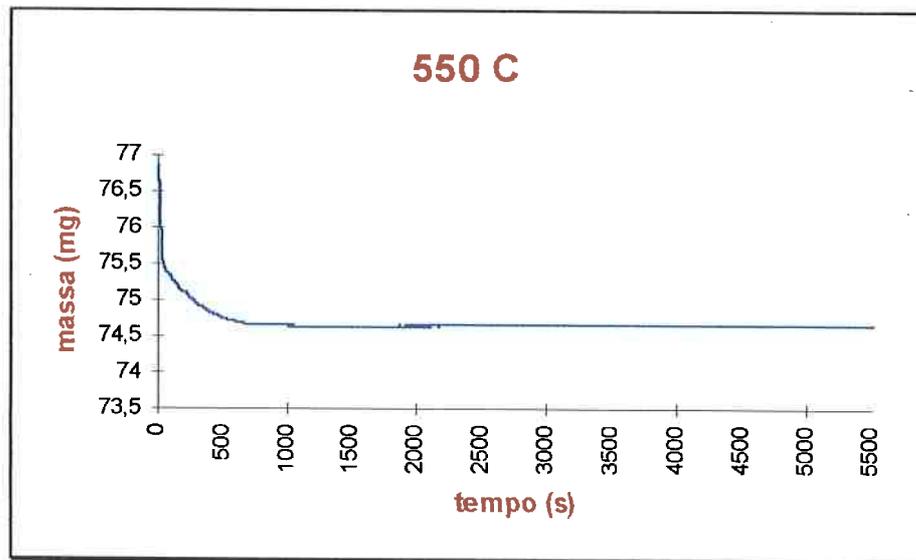


Figura 4.6- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 550°C.

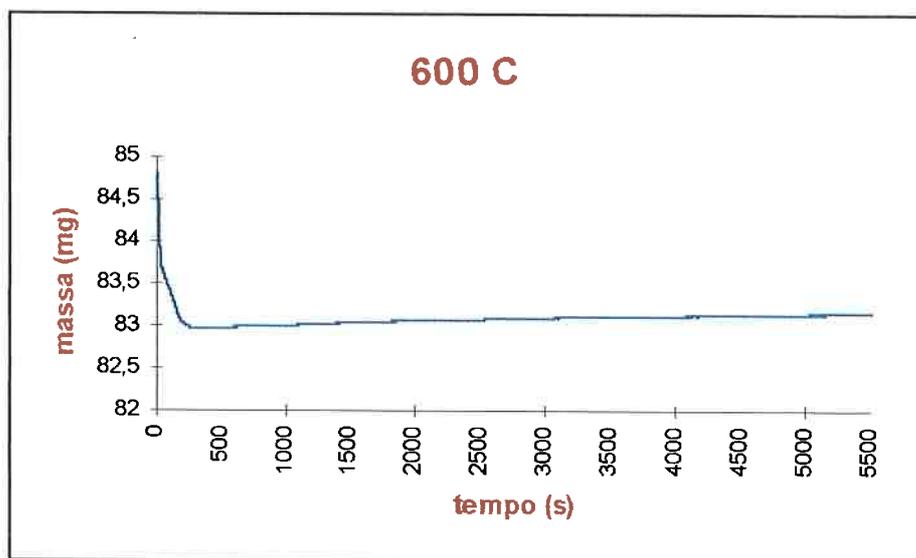


Figura 4.7- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 600°C.

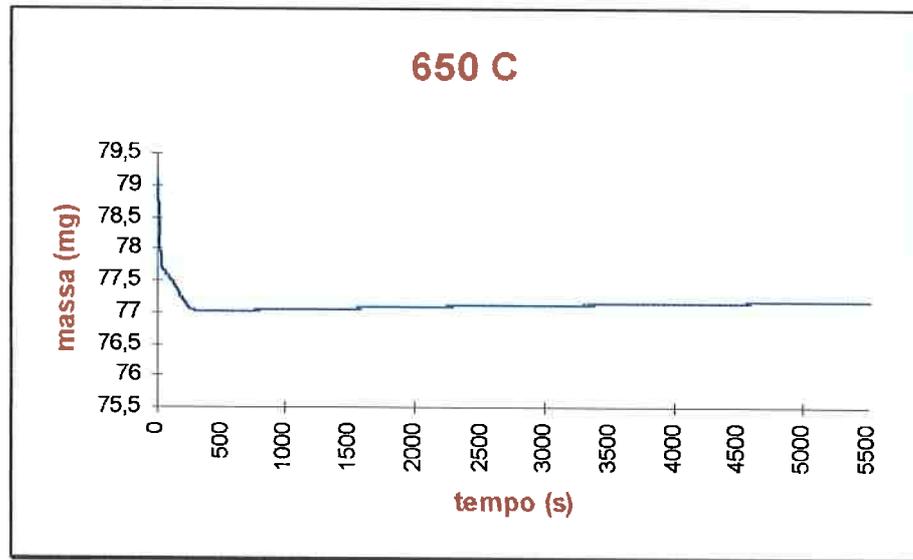


Figura 4.8- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada do corpo da lata a 650°C.

As figuras indicam que para temperaturas crescentes o tempo necessário para remoção de tintas e vernizes 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.

Os resultados referentes aos ensaios realizados com amostras da tampa das latas estão dispostos nas Figuras 4.9 a 4.12, correspondentes às temperaturas de 350, 400, 450 e 500°C.

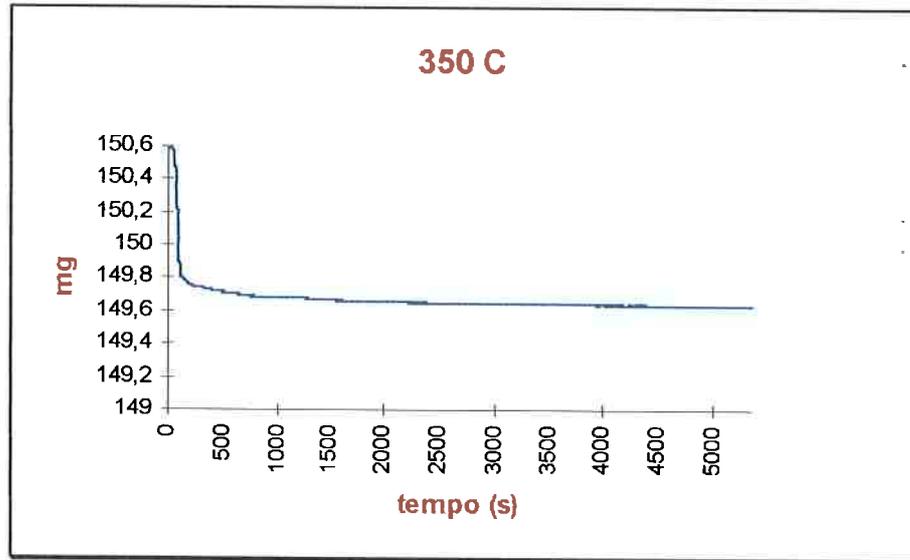


Figura 4.9- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 350°C.

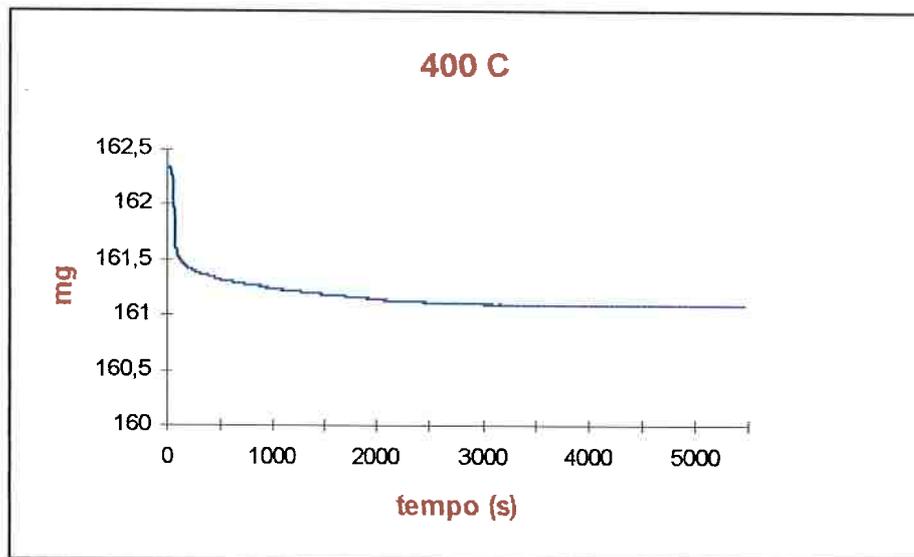


Figura 4.10- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 400°C.

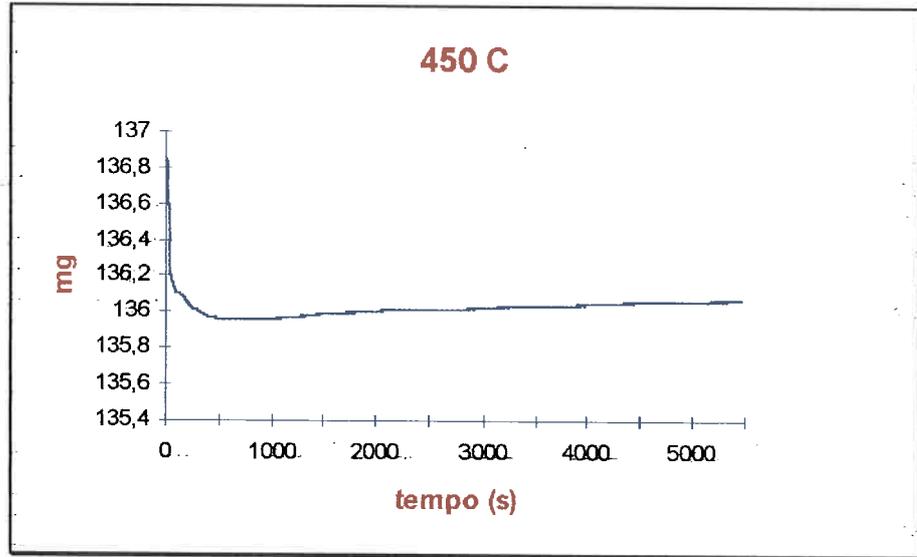


Figura 4.11- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 450°C.

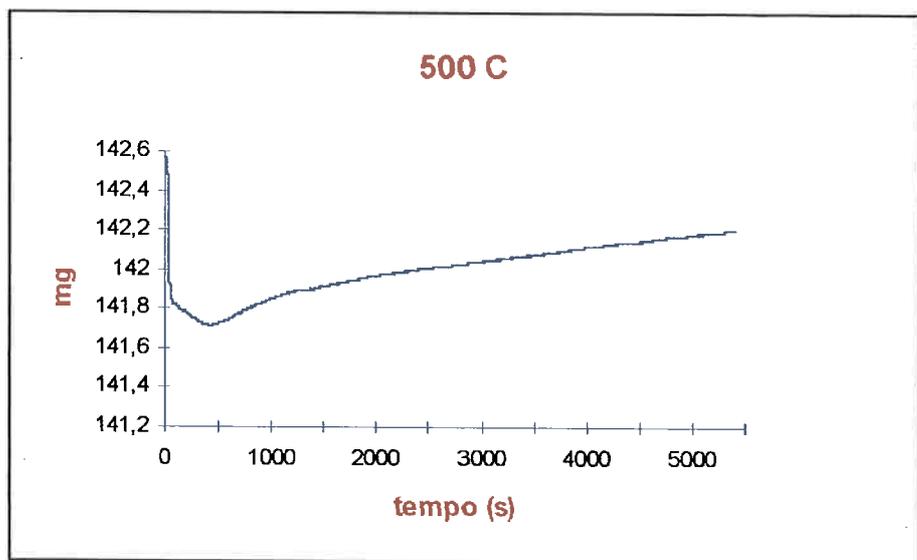


Figura 4.12- Ensaio termogravimétrico de amostra retirada da tampa da lata a 500°C.

Nos ensaios mostrados pode ser observado de forma qualitativa o aumento da oxidação das amostras com a variação da temperatura de remoção. 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 causariam a diminuição do rendimento durante a refusão.

Uma síntese dos resultados anteriores pode ser feita através de curvas que representam o tempo de eliminação de tintas e vernizes em função da temperatura adotada, sendo o tempo ideal de remoção aquele em que, 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 4.13 não existe um ponto no qual as curvas relativas à remoção de tintas e vernizes do corpo e da tampa se cruzem.

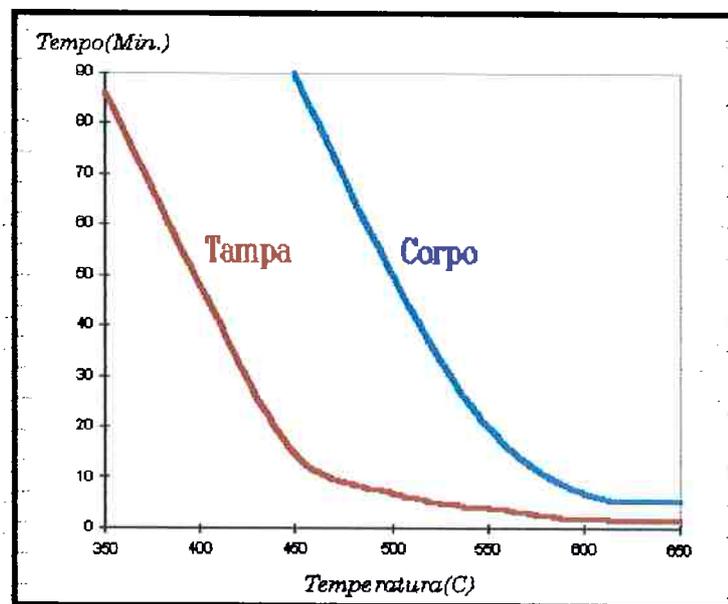


Figura 4.13- Tempos de remoção de tintas e vernizes para amostras do corpo e da tampa de latas.

O processo de remoção dos revestimentos orgânicos pode ser considerado como uma mistura de pirólise e combustão⁴². Os compostos orgânicos decompõem-se com o aquecimento gerando compostos de baixo peso molecular, em sua maioria voláteis, e um resíduo sólido com aspecto de alcatrão. Após a evolução destes compostos voláteis começa, então, a fase de combustão onde há a reação do oxigênio com o produto sólido aderido à superfície das latas.

O processo de reciclagem de latas de alumínio gera alguns resíduos, podendo-se considerar que os mais "preocupantes" são a drossa contendo sal e o gás de saída resultante do processo de remoção dos revestimentos orgânicos. A solução para o resíduo gasoso envolve a pós-combustão, a temperaturas mais elevadas^{45,46}.

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 remoção de tintas e vernizes, ser menos intenso o processo de oxidação no material da tampa da lata e bastante satisfatória a eliminação da tinta do corpo das mesmas.

4.3. Ensaios de Refusão de Latas- Efeito da agitação, acabamento superficial e composição dos fluxos.

4.3.1. Efeito da Agitação (série A).

Os resultados desta etapa estão apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1- Resultados dos ensaios para verificar o efeito da agitação no rendimento.

Ensaio	Fluxo	Agitação	Teor de fluxo na carga(%)	Rendimento
A-1	sem	sem	0,0	56
A-2	sem	com	0,0	79
A-3	NaCl + KCl	sem	3,6	82
A-4	NaCl + KCl	com	3,6	88
A-5	NaCl + KCl	sem	8,2	85
A-6	NaCl + KCl	com	8,2	89

Estes resultados evidenciam o efeito positivo da agitação no rendimento. Nos ensaios A-1 e A-2, realizados na ausência do fluxo salino, o aumento do rendimento, causado pela agitação da drosse, foi de 23%. Esta diferença decresce com o aumento da quantidade de fluxo na carga, conforme mostra a Figura 4.14. Para a corrida com 8,2% de fluxo na carga, o incremento causado pela agitação foi de 4%. Assim, o uso de fornos rotativos não implica apenas em uma otimização das condições de transferência térmica, mas também no aumento da agitação e, conseqüentemente, no aumento do rendimento.

Desta maneira, todos os ensaios subsequentes foram feitos com a agitação da drosse.

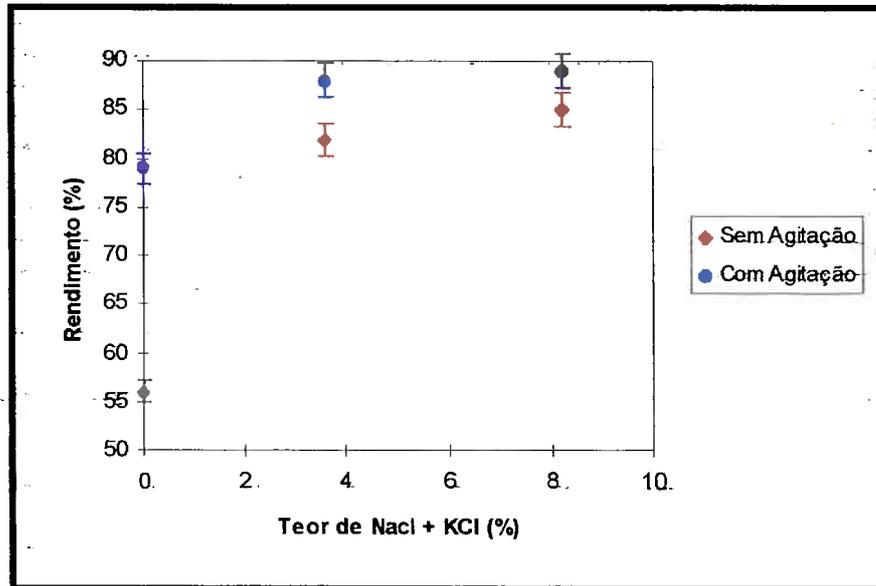


Figura 4.14- Efeito da agitação no rendimento de refusão de latas de alumínio.

4.3.2. Efeito da Concentração de Cloretos (série C).

Nesta segunda série realizou-se ensaios variando apenas a quantidade de fluxos na carga. Os fluxos eram compostos exclusivamente por misturas equimolares de NaCl + KCl. Estes resultados estão indicados na Tabela 4.2

Comparando-se os resultados do ensaio A-2, Tabela 4.1, com o resultado do ensaio C-7, Tabela 4.2, verifica-se que em ensaios com

agitação, o uso de apenas 0,5% de fluxo causa um incremento de 7% no rendimento. Analisando-se os ensaios sem agitação, com e sem fluxo salino, observa-se na Tabela 4.1, que o uso de 3,6% de fluxo salino na carga causa um aumento no rendimento de 26%, como mostram os ensaios A-1 e A-3.

Tabela 4.2- Resultados alcançados variando-se a concentração de fluxo na carga.

Ensaio	Teor de fluxo na carga (%)	Rendimento
C-7	0,5	86
C-8	1,0	85
C-9	2,4	87
C-10	5,0	85
C-11	5,0	87
C-12	8,2	93
C-13	8,2	88
C-14	10,0	91
C-15	12,0	90
C-16	13,0	89
C-17	15,0	92

Com os resultados A-2, A-4, da Tabela 4.1, e os resultados da Tabela 4.2 levantou-se a curva da Figura 4.15. Nota-se que o aumento do teor de fluxo salino causa um aumento no rendimento até a concentração de cerca de 5% de fluxo na carga, a partir deste valor o incremento no rendimento torna-se muito diminuído.

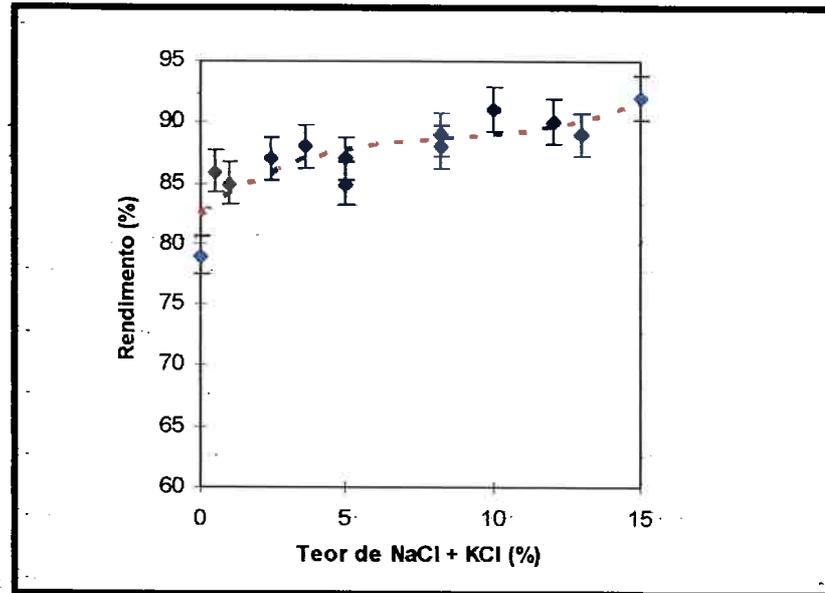


Figura 4.15- Efeito da concentração de fluxo salino no rendimento.

4.3.3. Efeito da Condição de Acabamento Superficial e da Concentração e Tipos de Fluoretos (séries FE e FB).

Neste conjunto de ensaios são estudados os efeitos das seguintes variáveis operacionais:

- Condição da remoção dos revestimentos orgânicos:

parcial

otimizada

- Temperatura de fusão,
- Tipo de fluoreto adicionado,
- Quantidade de fluoreto adicionado ao fluxo.

- **Ensaio com latas com remoção parcial de tintas e vernizes.**

Os resultados dos ensaios variando-se a concentração e o tipo de fluoreto para latas onde houve apenas a remoção parcial das tintas estão mostrados na Tabela 4.3. Em todas as corridas foi adicionado 5% de fluxo salino à carga. O valor TFF indicado na Tabela 4.3 refere-se ao teor de fluoreto no fluxo.

Tabela 4.3- Resultados dos ensaios de refusão de latas onde foi feita a remoção parcial dos revestimentos orgânicos.

Ensaio	Fluoreto	TFF (%)	Temperatura (°C)	Rendimento
FE-18	NaF	0	700	74
FE-19	NaF	10	700	79
FE-20	NaF	0	750	70
FE-21	NaF	2,5	750	83
FE-22	NaF	5	750	81
FE-23	NaF	10	750	78
FE-24	NaF	15	750	78
FE-25	NaF	20	750	79
FE-26	NaF	0	800	68
FE-27	NaF	10	800	73
FE-28	KF	2,5	750	76
FE-29	KF	5	750	78
FE-30	KF	10	750	76
FE-31	KF	15	750	73
FE-32	KF	20	750	76
FE-33	CaF ₂	2,5	750	73
FE-34	CaF ₂	5	750	73
FE-35	CaF ₂	10	750	71
FE-36	CaF ₂	15	750	70
FE-37	CaF ₂	20	750	68

Na Figura 4.16 , obtida à partir dos dados da Tabela 4.3, está indicado o efeito da temperatura no rendimento de refusão de latas. Nota-se

que o aumento da temperatura causa a diminuição do rendimento, tanto para os ensaios sem fluoreto (FE-18, FE-20 e FE-26) quanto para os ensaios com 10% de fluoretos no fluxo (FE-19, FE-23 e FE-27). Este fato deve ser atribuído à maior taxa de oxidação das ligas da lata com o aumento da temperatura. Como foi mostrado no capítulo 4.1, o aumento da temperatura causa o aumento da velocidade de oxidação, sendo este aumento mais pronunciado na temperatura de 800°C.

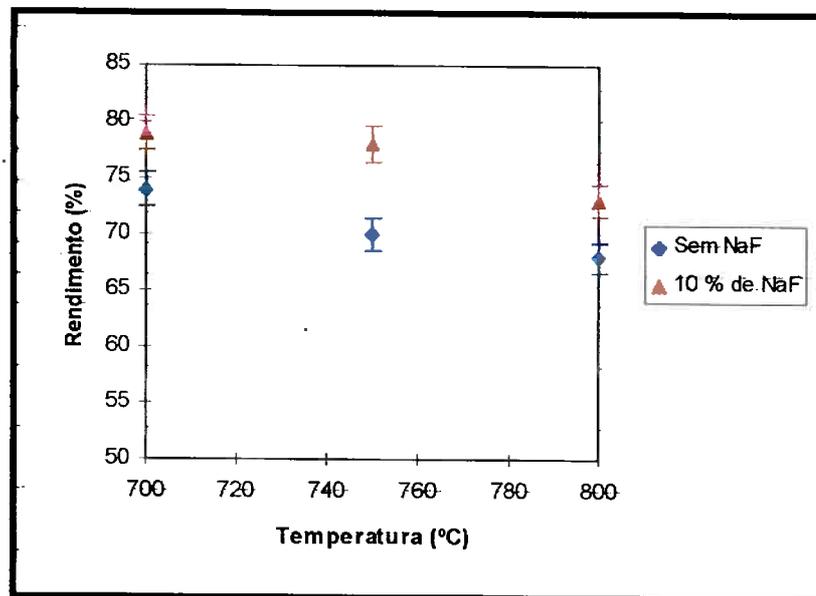


Figura 4.16- Efeito da temperatura no rendimento de refusão de latas de alumínio com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.

Nas Figuras 4.17 a 4.19 estão indicados respectivamente os efeitos do NaF, KF e CaF₂, adicionados à mistura equimolar de NaCl + KCl, no rendimento de refusão de latas de alumínio, com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.

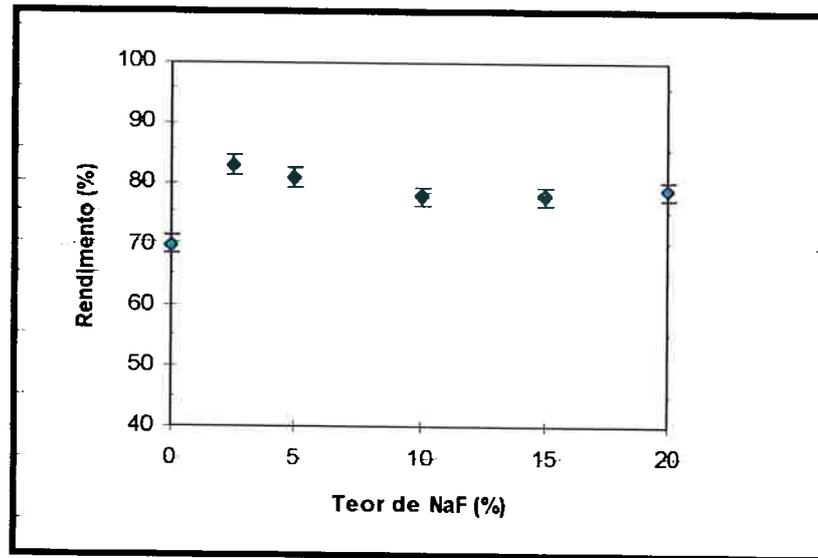


Figura 4.17- Efeito da adição de NaF ao fluxo de cloretos no rendimento de refusão de latas com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.

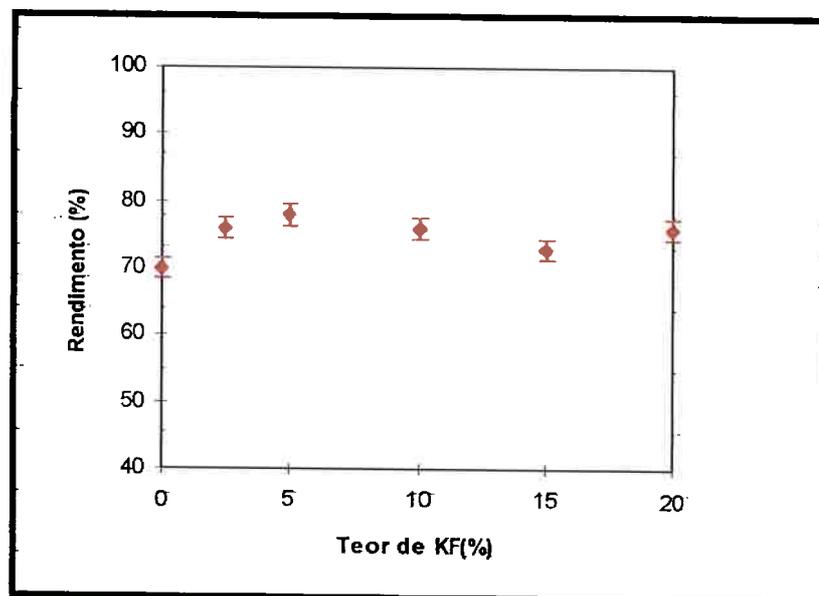


Figura 4.18- Efeito da adição de KF ao fluxo de cloretos no rendimento de refusão de latas com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.

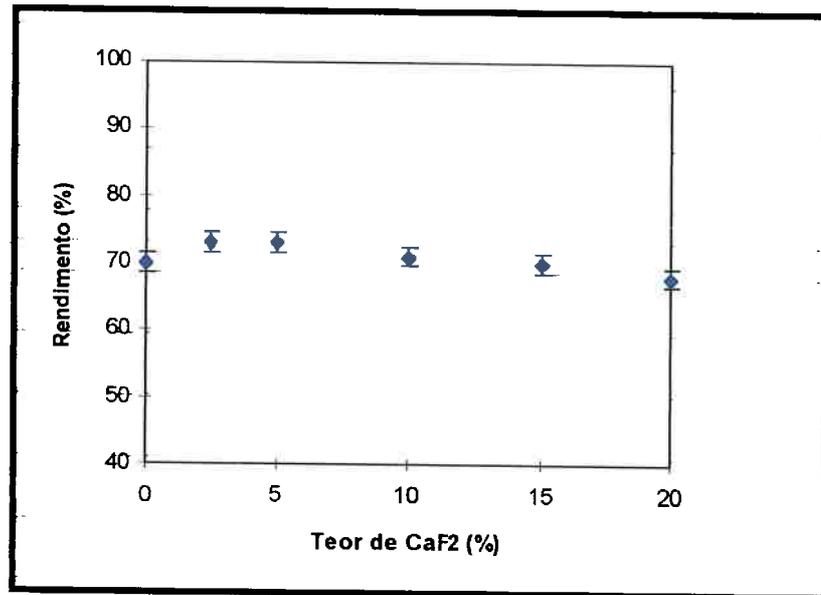


Figura 4.19- Efeito da adição de CaF_2 ao fluxo de cloretos no rendimento de refusão de latas com remoção parcial dos revestimentos orgânicos.

O uso de fluoretos causa um aumento no rendimento do processo. Para o ensaio sem adição de fluoretos, usando apenas 5% de cloretos adicionados à carga do forno, o rendimento foi de 70%. Verifica-se que, praticamente todos os ensaios com fluoretos na temperatura de 750°C alcançaram rendimentos superiores. Na Figura 4.16 pode-se verificar que nas 3 temperaturas houve um aumento do rendimento causado pela adição de 10% de NaF ao fluxo salino.

A análise das Figuras 4.17 a 4.19 mostra que o aumento do teor de fluoretos, acima de 2,5%, não causa aumento no rendimento, no caso da refusão de latas de alumínio onde foi feita a remoção parcial dos revestimentos orgânicos. Na Figura 4.20 verifica-se que as adições de NaF,

KF e CaF_2 ao fluxo salino resultaram em rendimentos muito próximos. A ordem crescente de resultados foi: $\text{CaF}_2 < \text{KF} < \text{NaF}$.

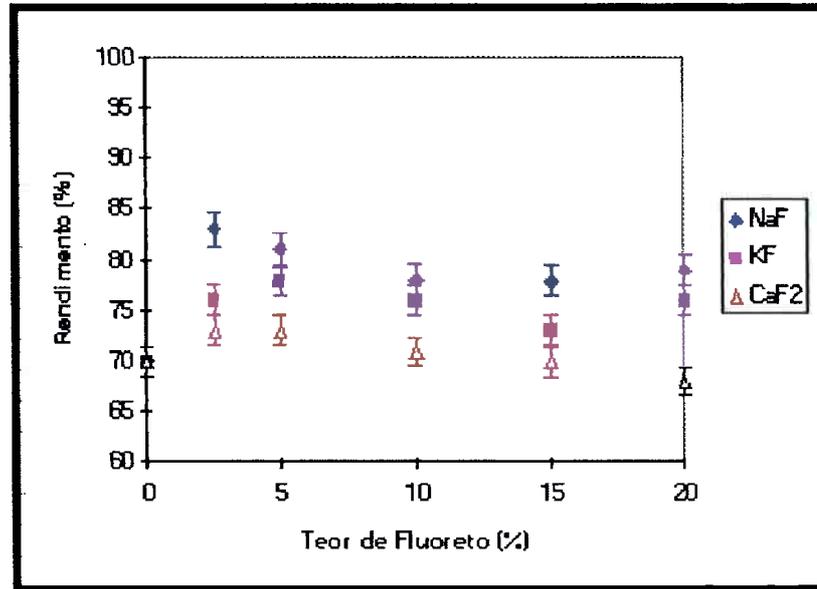


Figura 4.20- Comparação do efeito da adição de fluoretos no rendimento de refusão de latas de alumínio onde houve remoção incompleta dos revestimentos orgânicos.

- **Ensaio com latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.**

Os resultados dos ensaios com latas onde a remoção das tintas foi otimizada estão dispostos na Tabela 4.4. Como nos ensaios anteriores, a quantidade de fluxo salino usada foi de 5%, sendo TFF o teor de fluoretos no fluxo.

Tabela 4.4- Resultados dos ensaios de refusão de latas onde foi feita a remoção otimizada dos revestimentos orgânicos.

Ensaio	Fluoreto	TFF(%)	Temperatura °C	Rendimento
FB-38	NaF	0	700	89
FB-39	NaF	2,5	700	94
FB-40	NaF	5	700	94
FB-41	NaF	10	700	95
FB-42	NaF	15	700	94
FB-43	NaF	20	700	96
FB-44	NaF	0	750	88
FB-45	NaF	2,5	750	95
FB-46	NaF	5	750	95
FB-47	NaF	10	750	93
FB-48	NaF	15	750	96
FB-49	NaF	20	750	93
FB-50	NaF	0	800	87
FB-51	NaF	2,5	800	92
FB-52	NaF	5	800	92
FB-53	NaF	10	800	91
FB-54	NaF	15	800	92
FB-55	NaF	20	800	92
FB-56	KF	2,5	750	94
FB-57	KF	5	750	94
FB-58	KF	10	750	95
FB-59	KF	15	750	95
FB-60	KF	20	750	96
FB-61	CaF ₂	2,5	750	92
FB-62	CaF ₂	5	750	92
FB-63	CaF ₂	10	750	92
FB-64	CaF ₂	15	750	92
FB-65	CaF ₂	20	750	92
FB-66	Na ₃ AlF ₆	2,5	750	93
FB-67	Na ₃ AlF ₆	5	750	94
FB-68	Na ₃ AlF ₆	10	750	94
FB-69	Na ₃ AlF ₆	15	750	94
FB-70	Na ₃ AlF ₆	20	750	94

O efeito da temperatura no rendimento do processo está mostrado na Figura 4.21. Esta figura foi levantada com os resultados dos ensaios FB-38, FB-44 e FB-50. Verifica-se a queda do rendimento com o aumento da temperatura de refusão e este comportamento é igual ao observado nos ensaios anteriores, onde foram usadas latas de alumínio com remoção parcial de tintas e vernizes.

Conforme mencionado anteriormente, este efeito é atribuído à oxidação das ligas que compõem as latas, durante o processo de refusão. Ou seja, o aumento da temperatura causa uma maior taxa de oxidação do alumínio no forno antes da proteção pelo fluxo salino. Este efeito, por si só já explicaria a queda do rendimento pois há menos metal disponível. Por outro lado, a maior quantidade de óxido formado pode ainda vir a dificultar a ação do fluxo salino, bem como dificultar o coalescimento das gotículas de alumínio. Pois uma camada mais espessa de óxido é mais difícil de ser atacada pelo sal, enquanto que o coalescimento é dificultado devido à maior quantidade de partículas sólidas de óxido no fluxo, o que aumenta a viscosidade do mesmo.

A Figura 4.22 demonstra o desempenho de fluxos contendo diferentes adições de NaF em função da temperatura de refusão.

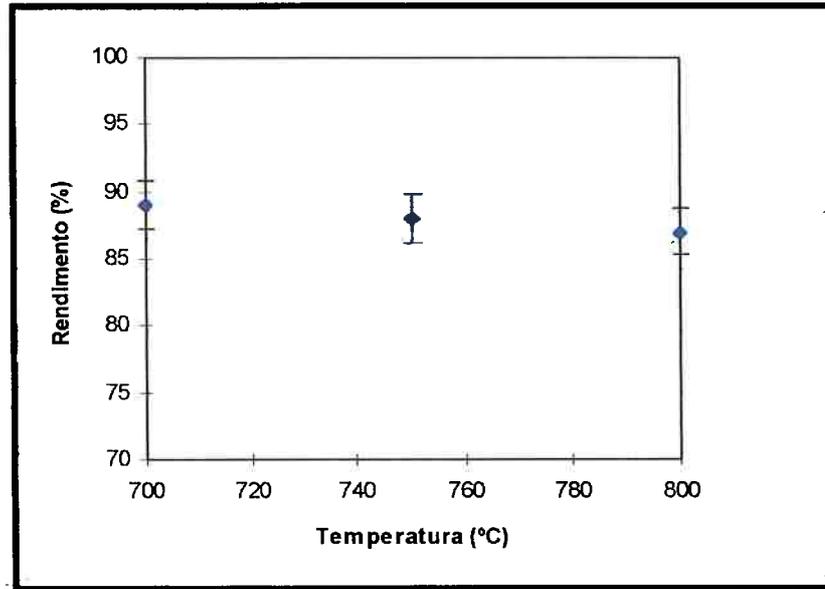


Figura 4.21- Influência da temperatura no rendimento de refusão de latas com remoção otimizada de tintas e vernizes.

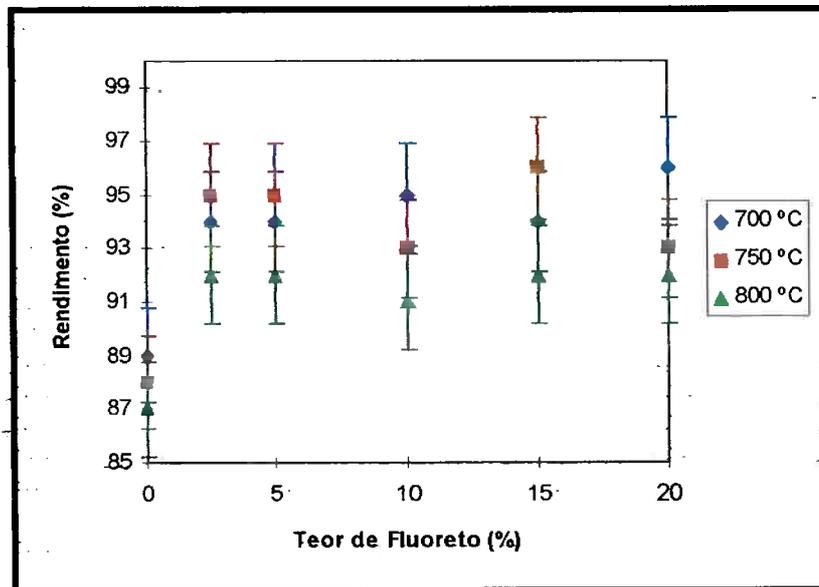


Figura 4.22- Influência da temperatura e da concentração de NaF no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizados.

Na temperatura de 800°C ocorreram, sistematicamente, os menores rendimentos.

O aumento do teor de NaF, a partir de 2,5%, não provoca alteração do rendimento em nenhuma das três temperaturas. O rendimento do ensaio FB-33, sem fluoreto, foi de 89%. Com a adição de apenas 2,5% de NaF ao fluxo o rendimento subiu para 94% (ensaio FB-34), mantendo-se nesta faixa até o teor de 20% de NaF. Assim, adições de NaF causam um acréscimo de 5% no rendimento de refusão.

As Figuras 4.23 a 4.25 representam, respectivamente, a influência dos teores de KF, CaF₂ e Na₃AlF₆ no rendimento do processo para ensaios a 750°C.

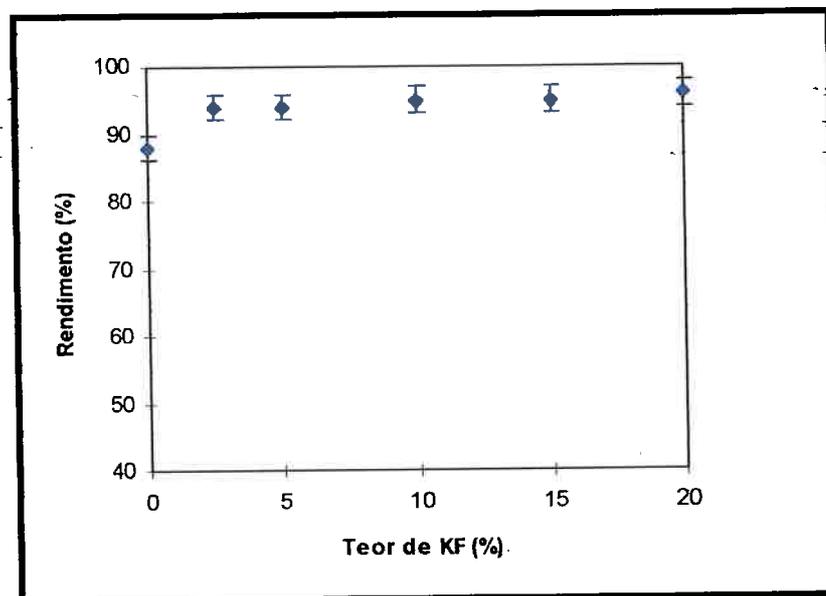


Figura 4.23- Influência da concentração de KF no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.

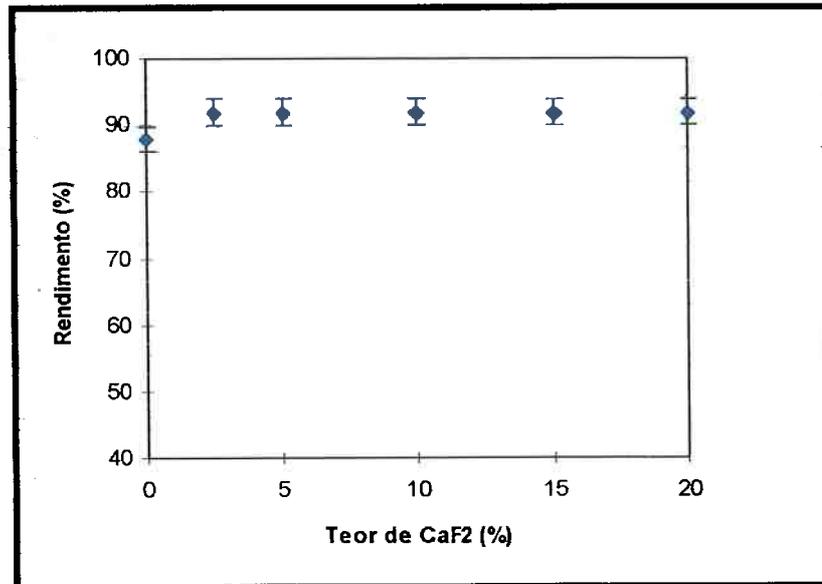


Figura 4.24- Influência da concentração de CaF_2 no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.

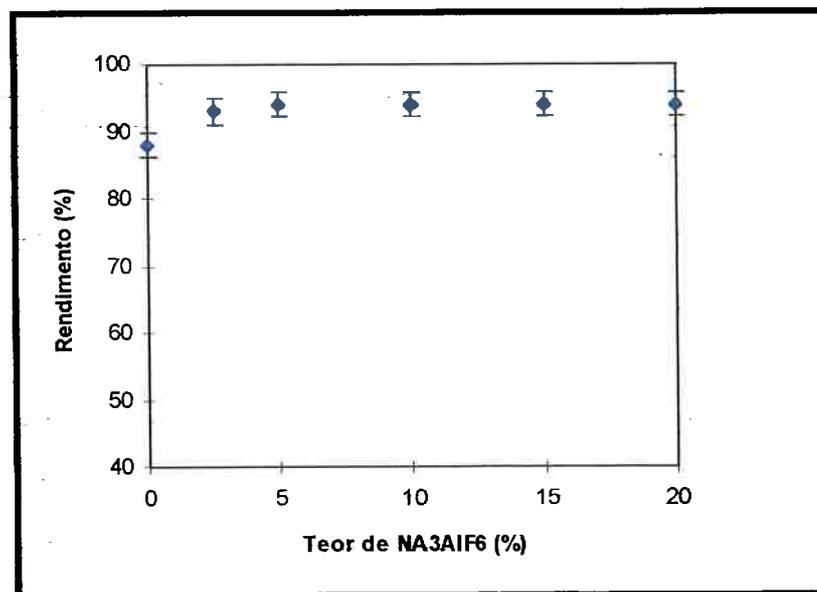


Figura 4.25- Influência da concentração de Na_3AlF_6 no rendimento de refusão de latas com remoção de tintas e vernizes otimizada.

Os resultados mostram que o aumento do teor de KF, a partir de 2,5%, no fluxo salino aumenta ligeiramente os rendimentos de refusão. Os

rendimentos de refusão para o CaF_2 são de 92%, mantendo-se constantes nesse valor para teores até 20% .

Os rendimentos das adições de criolita ao fluxo salino estão na faixa de 94%, mantendo-se constante para teores até 20%.

Foi verificado que a drosse formada nos ensaios realizados com o uso de KF no fluxo salino apresentava-se bastante “desprendida” do banho líquido, facilitando a sua remoção do banho, com pouco arraste de alumínio. Portanto, esses ensaios apresentaram uma maior facilidade operacional. Após o resfriamento da drosse foi possível notar que a mesma apresentou no seu aspecto partículas liberadas, ou seja, tinha aparência granular. Na remoção das drosses resultantes da refusão apenas com cloretos não foi possível uma separação tão fácil, havendo sempre o arraste de alumínio. O aspecto da drosse era mais “massivo”.

Desta forma, os rendimentos para o CaF_2 estão na faixa de 92%, para o Na_3AlF_6 na faixa de 94% e para o KF e NaF na faixa de 95%. De uma forma geral, adições de apenas 2,5% de fluoretos levam a um aumento em torno de 5% no rendimento de refusão, sendo que o mesmo comportamento foi observado para os ensaios onde as tintas e vernizes das latas foram apenas parcialmente removidos.

Van Linden & Stewart¹¹ obtiveram melhores resultados com adições de NaF e KF do que com CaF_2 , o que está de acordo com os resultados deste trabalho. Por outro lado, para a temperatura de 760°C, estes autores afirmam haver uma queda no rendimento para teores de CaF_2 à partir de

10%; para o NaF e o KF o rendimento fica constante à partir de 10%. Estes autores atribuíram o efeito dos fluoretos à diminuição na tensão interfacial do fluxo, porém os resultados da Figura 1.8 não mostram nenhuma mudança de comportamento a partir da concentração de 10% CaF₂.

Desta forma, este comportamento é muito semelhante ao observado neste estudo. A diferença nas concentrações à partir das quais não há mais acréscimo no rendimento pode ser explicada pela diferença dos volumes de matéria prima usados nos dois trabalhos, pois no trabalho de Van Linden & Stewart¹¹ estes eram cerca de dez vezes menores, portanto acredita-se que a precisão dos resultados alcançados neste trabalho seja superior.

Sob o aspecto operacional foi mais fácil a remoção da drosse quando se adicionou KF ao fluxo salino.

A criolita usada neste estudo é proveniente de reagentes comerciais, enquanto os demais fluoretos são de grau P.A. e a literatura mostra que pequenas quantidades de impurezas podem causar diminuição no rendimento. Assim, o desempenho da criolita pode ser considerado tão bom ou superior ao do KF e NaF.

Comparando-se os ensaios usando NaF, à 750°C, para latas com eliminação parcial e otimizada dos revestimentos orgânicos, Figura 4.26, nota-se que a remoção dos revestimentos orgânicos afeta significativamente o rendimento de refusão. A remoção incompleta dos revestimentos orgânicos, para o arranjo experimental montado, causou a diminuição de 15% no rendimento.

O produto escuro agregado à superfície das latas, que a literatura⁴⁵ aponta como sendo rico em carbono, age como uma barreira atrasando a ação do fluxo salino, causando desta forma a diminuição do rendimento. Outra causa da diminuição do rendimento deve-se ao fato que, após a separação da camada superficial, as gotículas teriam maior dificuldade de coalescerem devido à maior quantidade de partículas sólidas no fluxo. Ou seja; além das partículas de óxido existem as partículas do produto da remoção incompleta.

Nos ensaios onde houve remoção parcial dos compostos orgânicos verificou-se uma maior dispersão dos resultados, conforme mostram as Figuras 4.17 a 4.20. Esta dispersão está associada à não homogeneidade da carga, uma vez que as latas carregadas no forno não apresentavam visualmente a mesma coloração superficial.

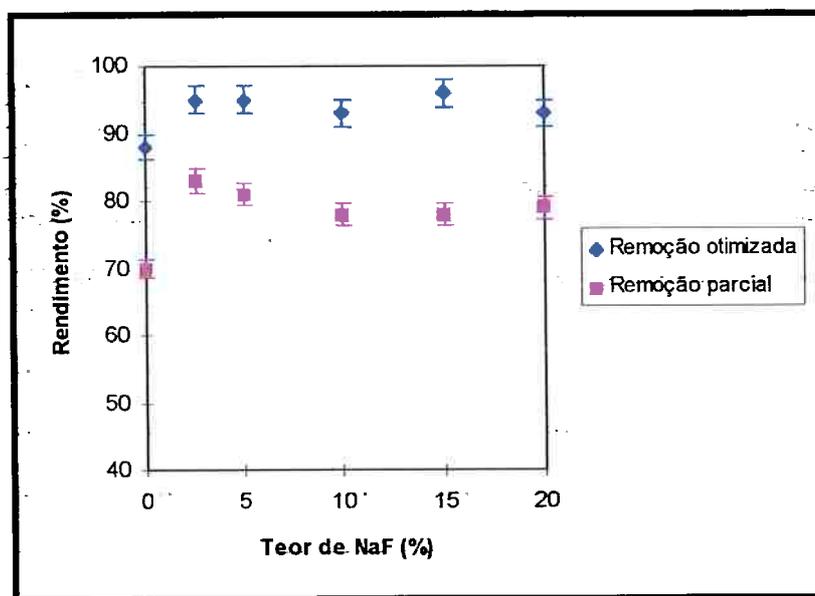


Figura 4.26- Efeito da condição de remoção dos revestimentos orgânicos.

Ensaios à 750°C usando adições de NaF ao fluxo.

4.4. Interação Sal-Óxido/Microscopia

A Figura 4.27 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 retido na drosse. Após os ataques seletivos para a remoção do alumínio, verificou-se que o óxido forma uma cadeia alongada com aspecto contínuo, como ilustra a Figura 4.28.

Pode-se verificar ainda que o óxido tem o aspecto de placas ligeiramente rugosas, desta forma esta estrutura possui uma grande superfície específica. Portanto, há um favorecimento na capacidade de retenção das 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 4.29.

O alumínio livre do aprisionamento da cadeia de óxido tende a coalescer, formando gotículas que procuram atravessar esta camada pastosa de sal e partículas de óxido. A Figura 4.30 ilustra a presença de gotículas já coalescidas encontradas na região inferior da camada de drosse, de dimensões entre 0,2 e 1mm.

A análise das chapas decapadas e posteriormente atacadas pelo fluxo salino mostrou que ocorre o ataque generalizado do óxido superficial, porém nota-se que o sal ataca mais rapidamente os contornos de grão do óxido superficial.

Na Figura 4.31 pode-se verificar o ataque generalizado da camada superficial e também o ataque aos contornos do óxido. Assim, os sais penetram mais rapidamente pelos contornos da camada oxidada superficial, havendo, então, a subsequente remoção do óxido.

O fluxo salino inicia o ataque dos contornos de grão do alumínio, conforme mostra a Figura 4.32, ficando, então, dispersas gotículas de alumínio no fluxo salino. Nestas figuras as faixas mais atacadas correspondem às posições onde houve o escorrimento das gotas de sal fundido que foram colocadas sobre a chapa de alumínio retirada do corpo da lata, que foi previamente oxidada. Nas posições onde as gotículas não escorreram o mesmo comportamento foi observado, porém com um ataque mais intenso nos contornos do alumínio.

É interessante fazer-se um paralelo com a oxidação a altas temperaturas, de metais formadores de camada protetora de óxido, em atmosferas contendo cloretos. Nestes casos foi proposto⁵³ que ocorre uma concentração de cloretos na interface óxido/metálico e que 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, fenômeno denominado "spallation". Assim, os

resultados acima indicam que um mecanismo muito semelhante atua no processo de interação entre o sal e os óxidos ou a drosse.

Durante a interação do sal com a "drosse sintética" foram observadas reações cuja característica principal era a emissão de feixes de luz ou fortes pontos luminosos provenientes da amostra. Tais pontos ficaram mais intensos e freqüentes quando se substituiu o pó de alumínio por um pó de liga Al-1,5%Mg. Estes eventos foram atribuídos à remoção do óxido da superfície das partículas de metal líquido. Com a descida do sal, a superfície do alumínio ficou exposta ao ar, havendo, então, a reação exotérmica de formação do óxido. Este comportamento reforça as hipóteses anteriormente feitas. Estes fenômenos foram também observados em ensaios análogos usando pedaços de drosses provenientes da fusão sem fluxo salino.

Desta maneira o fluxo salino atua no sentido de romper as cadeias alongadas e ramificadas de óxido, existentes nas drosses. O fluxo ataca preferencialmente os contornos de grão dos óxidos, causando a fragmentação dos mesmos e promovendo a liberação de gotículas de alumínio, as quais, "livres" da presença do óxido superficial, tendem a coalescer.

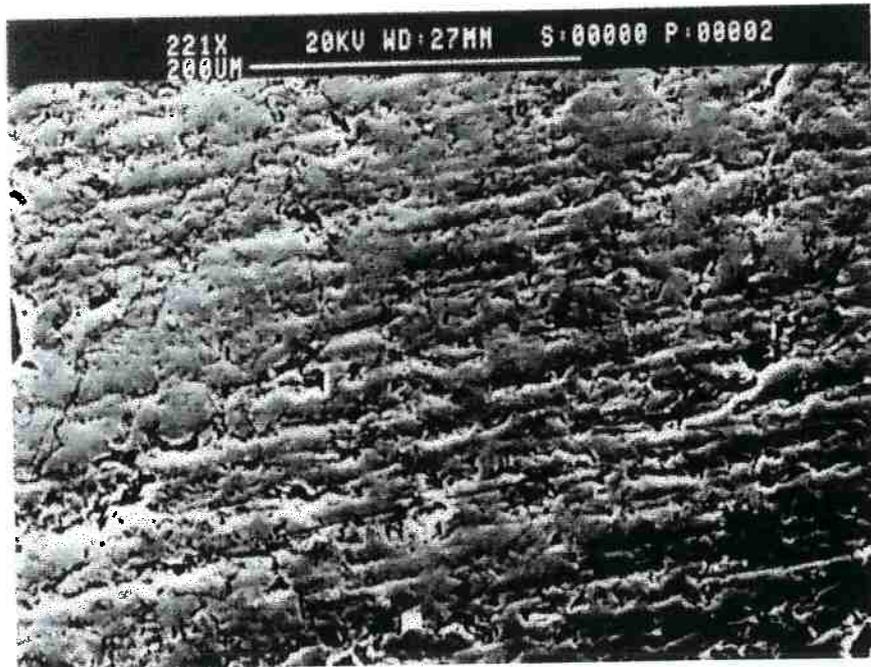


Figura 4.27- Imagem de elétrons secundários. Micrografia da drosse, aglomerado de partículas de óxido (escuras) e alumínio.

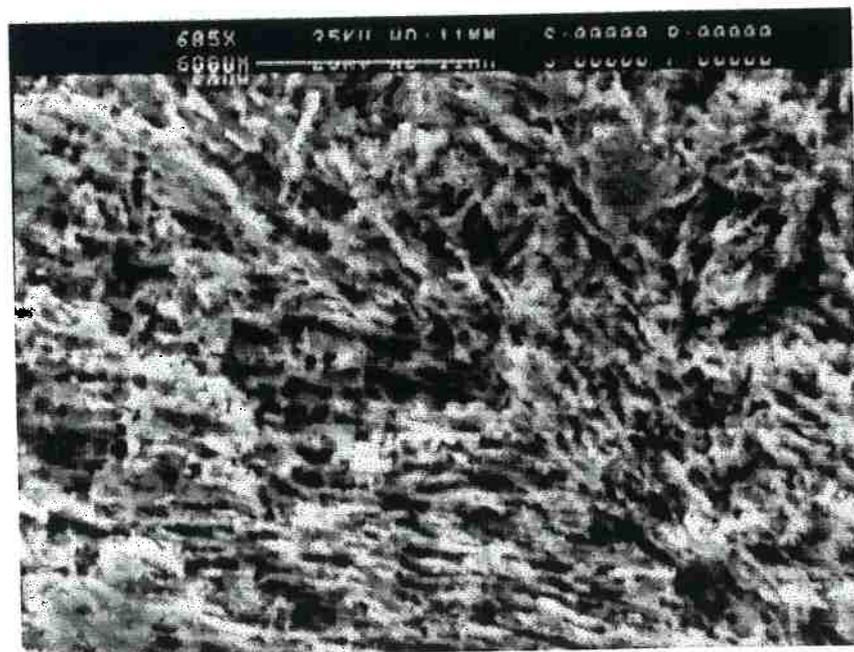


Figura 4.28- Imagem de elétrons secundários. Após a remoção do alumínio observa-se que as partículas de óxido estão ligadas formando uma cadeia.



Figura 4.29- Imagem de elétrons secundários. Fragmentos de óxido em drosse tratada com fluxo.

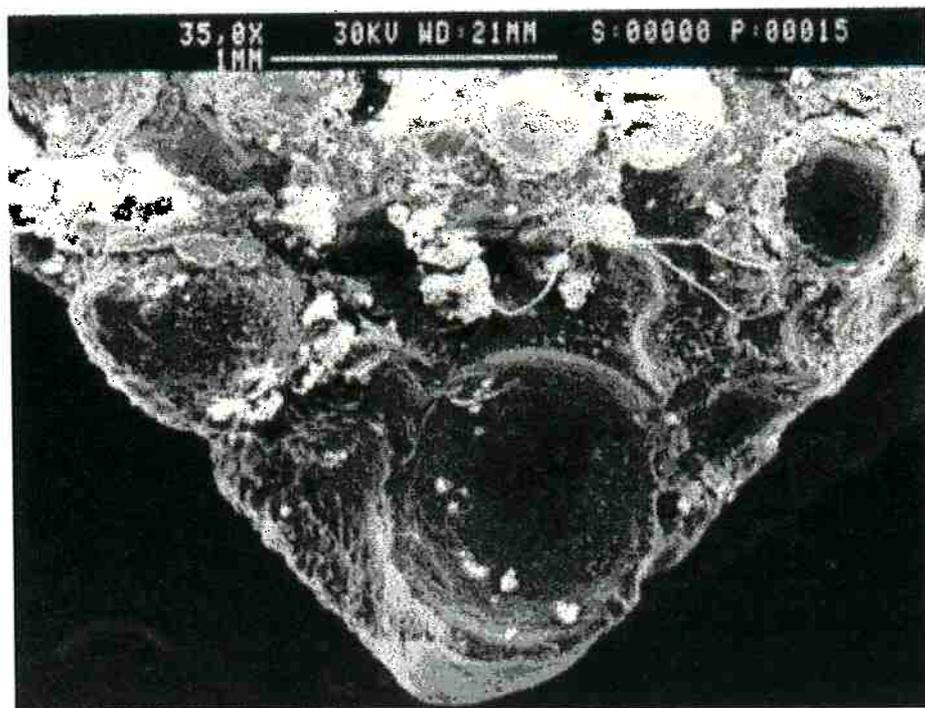


Figura 4.30- Imagem de elétrons secundários. Formação de gotas de alumínio na drosse.

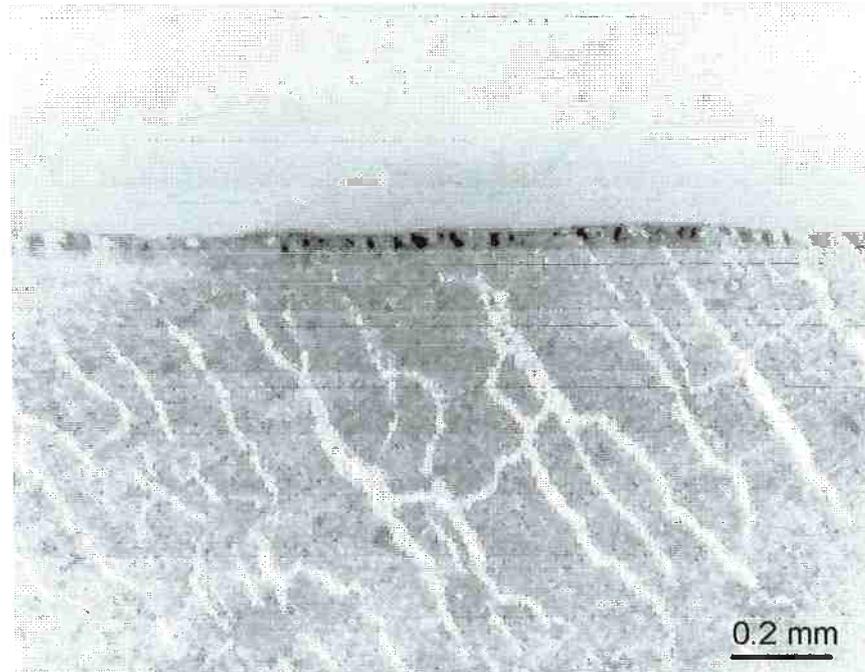


Figura 4.31- Imagem de elétrons secundários. Aspecto da remoção da camada superficial oxidada.

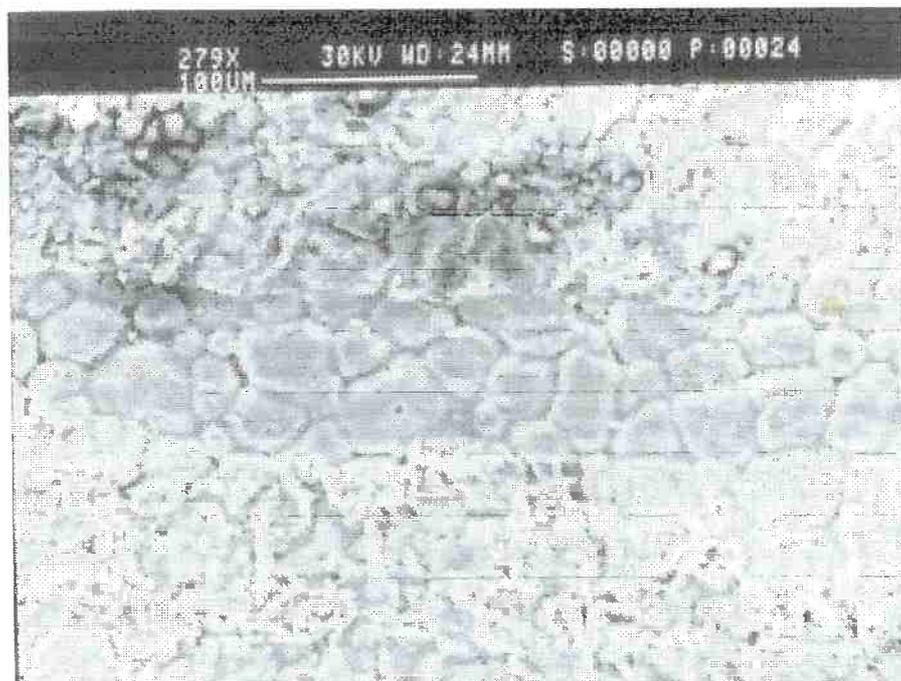


Figura 4.32- Imagem de elétrons secundários. Detalhe da figura anterior, evidenciando o ataque aos contornos de grão do alumínio, após a remoção da camada de óxido.

4.5. Difratometria de raios-X

4.5.1. Resultados de difração em amostras oxidadas.

Os difratogramas obtidos com as amostras da tampa das latas; liga AA 5182, mostraram a formação de MgO nas 3 temperaturas. O espectro de difração para a temperatura de 750°C está mostrado na Figura 4.33.

Para as amostras do corpo das latas, liga AA 3004, foi observada a formação de MgO.Al₂O₃. A Figura 4.34 ilustra o espectro desta liga a 750°C. Não foi detectada diferença entre o óxido formado nas 3 temperaturas, assim a mudança de comportamento de oxidação da liga da tampa a 800°C não deve ser atribuída a uma eventual mudança de óxido formado.

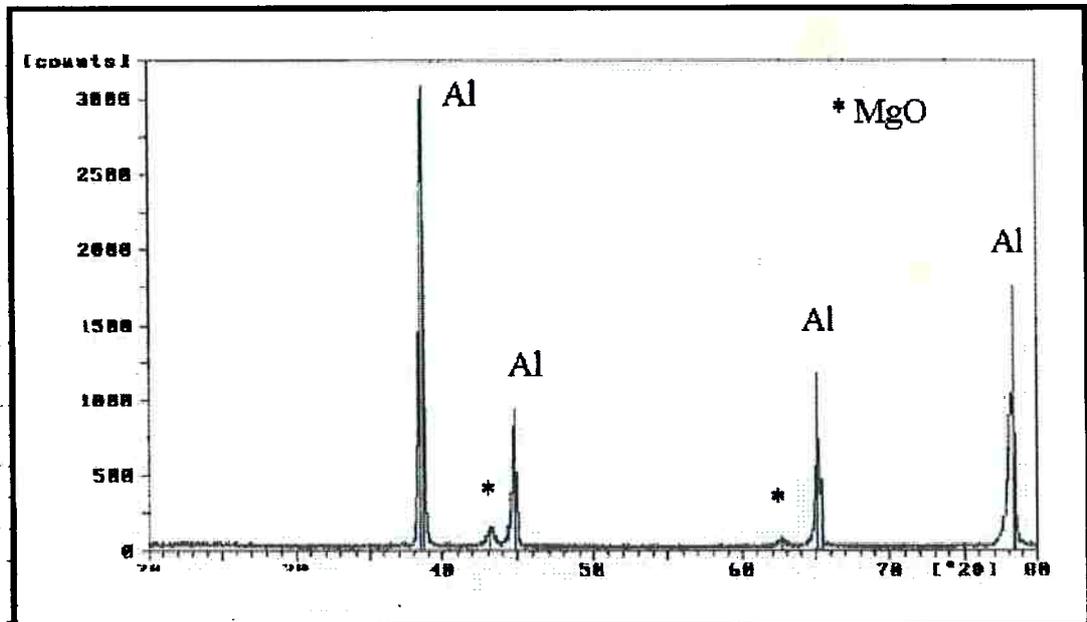


Figura 4.33- Espectro de difração de raios-X da liga AA 5182 oxidada por 30 minutos a 750°C. As fases presentes são Al e MgO.

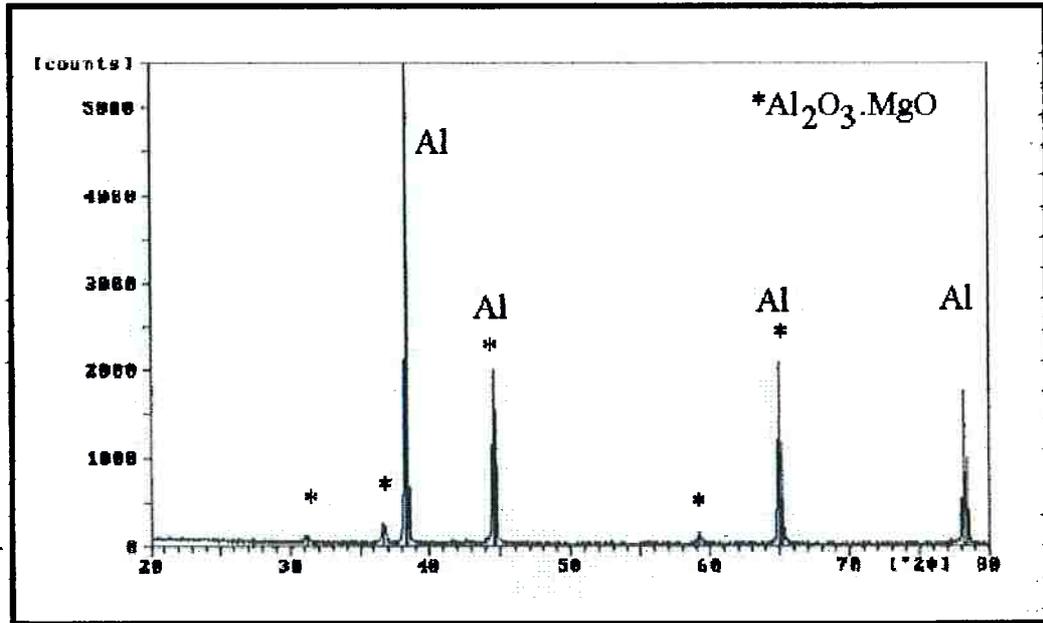


Figura 4.34- Espectro de difração de raios-X da liga AA 3004 oxidada por 30 minutos a 750°C. As fases detetadas foram Al e $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

A formação de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e de MgO respectivamente nas ligas do corpo e da tampa de latas, é explicada pela diferença de concentração de Mg nas ligas. Johnston & Peterson¹², estudando o efeito do Mg, contido na liga, na reciclagem de latas de bebidas, encontrou a fase $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. A presença desta fase causaria uma diminuição nos rendimentos devido à sua densidade ser maior do que a do Al_2O_3 ¹². Ye & Sahai³⁰ mostraram que em ligas contendo Mg é mais difícil o ataque da camada oxidada pelo fluxo salino, estes autores apontam ainda que esse caráter é proporcional à quantidade de Mg.

As observações de Johnston & Peterson¹² e as de Ye & Sahai³⁰ juntamente com os resultados alcançados no presente estudo indicam que a

composição do óxido influencia no rendimento, uma vez que o fluxo salino apresenta dificuldades crescentes para remover as camadas de Al_2O_3 , $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e MgO .

4.5.2. Resultados de difração em amostras de drosses.

Os difratogramas de raios-X das amostras das drosses, após a remoção dos sais, mostraram a presença das fases Al , $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Os ensaios foram realizados em amostras de drosses resultantes de processamentos a 700, 750 e 800°C. Os espectros obtidos foram muito semelhantes, sendo que a Figura 4.35 mostra o espectro de uma amostra proveniente do processamento a 800°C.

O MgO e o $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrados são provenientes do processo de oxidação das ligas de alumínio da tampa e do corpo das latas, portanto este resultado concorda com os resultados da etapa de oxidação. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ deve ser resultante da reação do alumínio com a água, conforme indicado no capítulo 1.3.2.2.1.

Apesar da literatura^{10,13,14,17} apontar o AIN como sendo um dos principais componentes das drosses, em nenhuma das diversas amostras analisadas foram encontrados picos que pudessem caracterizar a presença desta fase acima dos valores detectáveis pelo método, ou seja, acima de 5%.

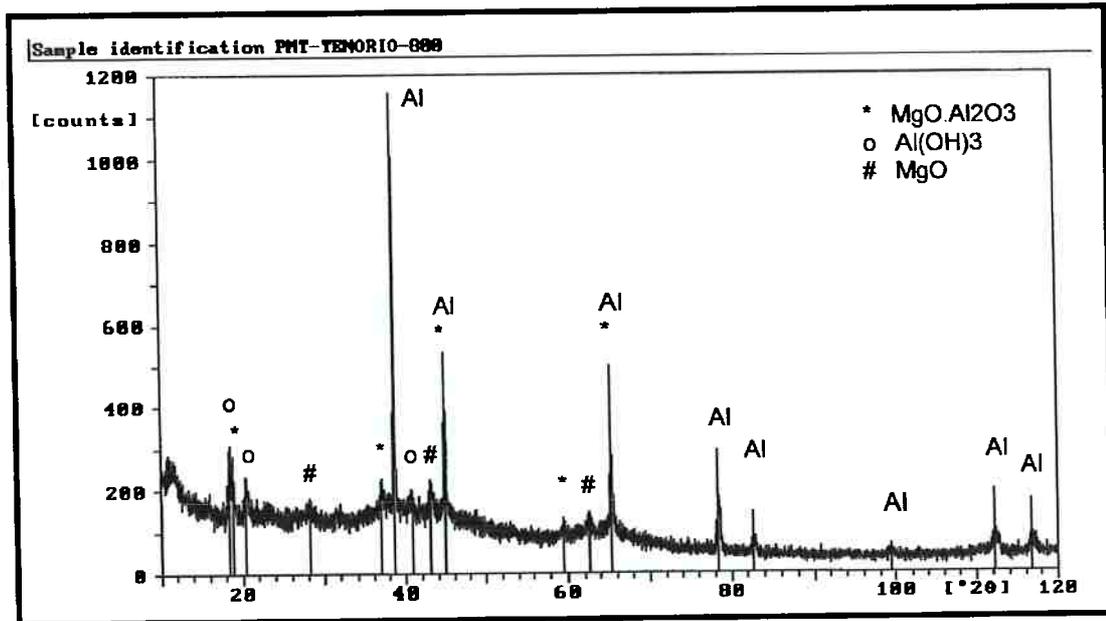


Figura 4.35- Espectro de difração de raios-X de amostra de drossa proveniente do processamento a 800°C.

4.6. Viscosidade de fluxos salinos

Os resultados das medidas de viscosidade (η) estão indicados na Tabela 4.5 abaixo.

Tabela 4.5- Resultados de medidas de viscosidade dos fluxos salinos.

Fluxo	η (Poise)	η ($\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}$)
NaCl/KCl equimolar	$0,25 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,4$
95% NaCl/KCl equimolar + 10% NaF	$0,18 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,2$

Estes resultados, embora não sejam valores reais devido à necessidade de correção por uma constante, mostram que a adição de NaF efetivamente diminui a viscosidade.

Esta diminuição da viscosidade explica, em parte, o acréscimo de rendimento causado pela adição de NaF, uma vez que o coalescimento das gotículas de alumínio depende não apenas da remoção da camada de óxido superficial, mas também da movimentação descendente das gotas de alumínio no fluxo.

O mesmo comportamento é esperado para os demais fluoretos.

Os efeitos na tensão interfacial parecem ter menor relevância, uma vez que as medidas de Ho & Sahai²⁷ mostram que a criolita é, dos fluoretos, a que exerce menor influência na tensão interfacial. Por outro lado, os resultados deste estudo e os de Peterson²⁹ mostram que a criolita efetivamente causa um aumento no rendimento.

No trabalho de Peterson²⁹ concluiu-se que a presença de partículas sólidas causa uma diminuição na velocidade de coalescimento, este resultado mostra claramente que além do problema da remoção da camada superficial de óxido, o coalescimento depende também da viscosidade do meio fluido. A diminuição do coalescimento causado por partículas de alumina também foi observada por Sully et alii.³¹

O trabalho de Ye & Sahai³⁰ deixa claro que os fluoretos aumentam a capacidade do fluxo de atacar e remover a camada de óxido superficial,

principalmente quando há presença de magnésio na liga. O magnésio, conforme mostrado neste trabalho, aumenta a taxa de oxidação do alumínio, o que implica no aumento da espessura da camada oxidada. O magnésio modifica também a composição da camada oxidada, conforme visto neste trabalho.

Apesar da literatura oferecer pouca informação sobre a solubilidade da alumina nos fluxos salinos à base de cloretos^{14,15}, sabe-se que a solubilidade da alumina nos cloretos é muito pequena comparada à solubilidade nos fluoretos, assim pode-se esperar que adições de fluoretos aumentem a solubilidade da alumina no fluxo. De uma forma qualitativa, nos ensaios onde se empregou uma navícula de alumina (ver capítulo 3.5), notou-se o ataque da mesma pelo sal.

Assim sendo, a ação dos fluoretos pode ser considerada como a soma da capacidade do fluoreto em atacar e dissolver os óxidos mais a diminuição da viscosidade do fluxo.

5. CONCLUSÕES.

As conclusões indicadas com ~~o~~ são consideradas pelo autor como sendo as mais importantes para a reciclagem de alumínio.

Para as condições experimentais deste trabalho os resultados alcançados permitem as seguintes conclusões:

Oxidação

1- Os ensaios de oxidação da liga da tampa revelam diferentes comportamentos relacionados às temperaturas utilizadas. Nas temperaturas de 450 e 500°C, a cinética tem comportamento linear. Entre 550 e 800°C, a cinética apresenta comportamento parabólico.

2- ~~o~~ A camada de óxido superficial formada na liga da tampa é constituída principalmente por MgO nas temperaturas de 700, 750 e 800°C.

3- Para a liga do corpo, com relação à oxidação, ocorre o mesmo comportamento da liga da tampa, ou seja, taxas de oxidação lineares até 550°C, a partir de 550°C o ganho de massa passou a ser parabólico até 750°C.

4- Para a temperatura de 800°C, para a liga do corpo das latas, há crescimento parabólico até os primeiros 10 minutos, a partir deste ponto inicia-se um processo de oxidação com velocidade linear, causando um ganho de massa muito acentuado. Assim, para esta liga deve-se evitar a reciclagem nesta temperatura.

5- A camada de óxido superficial formada na liga do corpo é constituída principalmente por MgO.Al₂O₃ nas temperaturas de 700, 750 e 800°C.

6- Não há correlação entre as temperaturas de fusão das ligas e o comportamento com relação à oxidação, ou seja, o comportamento parabólico, para as taxas de oxidação, não foi alterado quando as ligas estavam nos campos de estabilidade das fases sólido, líquido ou sólido + líquido.

Remoção térmica de revestimentos orgânicos.

7- Para temperaturas crescentes, nas amostras do corpo de latas, o tempo necessário para remoção de tintas e vernizes das superfícies interna e externa diminui, ou seja, na 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, ficando em 8 minutos para esta última temperatura.

8- O tempo necessário para a remoção das tintas e vernizes da tampa são inferiores aos necessários para a remoção destes compostos orgânicos do corpo, para uma mesma temperatura.

9- Após a retirada das tintas e vernizes inicia-se um processo de oxidação das ligas.

Ensaio de fusão de latas

10- A agitação da drossa, em condições controladas, causa um aumento no rendimento. Este aumento decresce com o uso de fluxos salinos, assim para fusão sem fluxo salino o incremento no rendimento está em cerca de 23%, usando 8,2% de fluxo salino contendo apenas cloretos o incremento causado pela agitação fica na ordem de 4%.

11- O uso da mistura equimolar de NaCl e KCl causa um aumento no rendimento. Este aumento é mais acentuado até cerca de 5% de fluxo

contido na carga, a partir desta concentração o incremento decresce. Destaca-se que o uso de apenas 0,5% de fluxo causa um incremento de 7% no rendimento, para fusões com agitação, enquanto que o uso de 3,6% de fluxo salino na carga causa um aumento no rendimento de 26%, para fusões sem agitação.

12- Verifica-se uma pequena queda do rendimento com o aumento da temperatura de refusão. Por exemplo, para as fusões usando apenas cloretos e latas onde houve a remoção otimizada dos revestimentos orgânicos a elevação da temperatura de 700 para 800°C causou uma diminuição de 2% no rendimento.

13- ✎ O aumento do teor de NaF no fluxo, a partir de 2,5%, não provoca alteração do rendimento em nenhuma das três temperaturas. O rendimento da fusão com adição de 5% de fluxo constituído apenas por cloretos, é de 89%. Com a adição de apenas 2,5% de NaF ao fluxo o rendimento sobe para 95% , mantendo-se nesta faixa até o teor de 20% de NaF.

14- ✎ O CaF_2 apresenta o mesmo comportamento do NaF. Os rendimentos de refusão para o CaF_2 são de 92%, mantendo-se constantes nesse valor para teores até 20% .

15- Na_3AlF_6 apresenta o mesmo comportamento do NaF e do CaF_2 . Os rendimentos das adições de criolita ao fluxo salino estão na faixa de 94%, mantendo-se constante para teores até 20%.

16- O aumento do teor de KF, a partir de 2,5%, no fluxo salino aumenta ligeiramente os rendimentos de refusão. De uma forma geral os rendimentos para adições de KF aos fluxos salinos estão na faixa de 95%.

17- Do ponto de vista operacional a adição de KF facilita a remoção da drossa por torná-la mais "desprendida" do banho líquido.

18- A remoção dos revestimentos orgânicos afeta significativamente o rendimento de refusão. A remoção incompleta dos revestimentos orgânicos, para o arranjo experimental montado, causou a diminuição de, em média, 15% no rendimento.

19- As drossas formadas nas refusões são constituídas pelas seguintes fases: Al, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$, para as temperaturas de 700, 750 e 800°C.

Interação Sal-Óxido/Microscopia

20- ✎ A drosse resultante de um processo de reciclagem sem tratamento com fluxo salino é constituída de um aglomerado de óxidos e uma fase aparentemente contínua que corresponde ao alumínio retido. O óxido forma cadeias alongadas com aspecto contínuo e com morfologia de placas rugosas.

21- ✎ O fluxo salino atua no sentido de romper as cadeias alongadas e ramificadas de óxido, existentes nas drosses. O fluxo ataca preferencialmente os contornos de grão dos óxidos, causando a fragmentação dos mesmos e promovendo a liberação de gotículas de alumínio, as quais tendem a coalescer.

Viscosidade

22- ✎ A adição de 10% de NaF à mistura equimolar de NaCl e KCl causa um decréscimo de 30% no valor da viscosidade. A ação dos fluoretos pode ser considerada como a soma da capacidade do fluoreto em atacar e dissolver os óxidos mais a diminuição da viscosidade do fluxo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

01-BRAY, J.L. **Non-ferrous production metallurgy.** New York, John Wiley & Sons, 1941. p. 29-30.

02-SEVRYUKOV, N.; KUZMIN, B. ; CHELISHCHEV, Y. **General metallurgy.** Traduzido por B. KUZNREEV. Moscow, Peace Publishers, s.d. p. 290-291.

03-FINARDI, J. **Metalografia dos metais não ferrosos.** Apostila do curso PMT 504. São Paulo, PMT-EPUSP, s.d. p. 142-178.
/Datilografado/

04-ANUÁRIO ESTATÍSTICO 1994. São Paulo, Associação Brasileira do Alumínio - ABAL, 1994.

05-CLEMENTE, A.J. **Reciclagem do Alumínio.** /Palestra apresentada à Associação Brasileira do Alumínio. 1993./

06-FRETI, S.; BORNAND, J.D.; BUXMANN, K. **Metallurgy of dross formation on Al melts.** Light Metals 1982, AIME, p.1003-16.

- 07-CREPEAU, P.N.; FENYES, M.L.; JEANNERET, J.L. Solid fluxing practices for aluminum melting. **MODERN CASTING**, July, p. 28-30, 1992.
- 08-KULIK, G.J.; DALEY, J.C. Aluminum dross processing in the 90's. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1990. p. 427-37.
- 09-KOGAN, M.; REED, G. Dross processing at commonwealth aluminum plant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLE AND SECONDARY RECOVERY OF METALS and FALL EXTRACTIVE AND PROCESS METALLURGY MEETING, Fort Lauderdale, 1985. **Proceedings**. AIME. p. 65-72.
- 10-ALUMINUM COMPANY OF AMERICA, Stewart, D.L. et al. **Salt-based melting process**. Int. Cl. C25C 3/06 US 5,057,194. Oct. 15, 1991.
- 11-VAN LINDEN, J.H.L.; STEWART JR., D.L. Molten salt flux composition effects in aluminum scrap remelting. **Light Metals 1988**, AIME, p. 391-98.

- 12- JOHNSTON, T.J.; PETERSON, R.D. The Role of Magnesium in Fluxing UBC. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLE AND SECONDARY RECOVERY OF METALS and FALL EXTRACTIVE AND PROCESS METALLURGY MEETING, Fort Lauderdale, 1985. **Proceedings**. AIME. p. 417-428.
- 13-UNGER, T.W.; BECKMANN, M. Salt slag processing for recycling. Light Metals 1992, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, p.1159-62.
- 14-HRYN, J.N. et al. Products from salt cake residue-oxide. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1995. p. 905-36.
- 15-ROSSEL, H. VAW recycling research centre. - recycling techniques for post-consumer packaging. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1995. p. 663-75.
- 16-DROUET, M.G. et al. A rotary arc furnace for aluminum dross processing. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF

- METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. **Proceedings.**
Warrendale, TMS, 1995. p. 803-12.
- 17- REYNOLDS, R.M.; OLPER, M. The ENGITEC system for treatment of salt slag from secondary aluminum smelters. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM - RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. **Proceedings.** Warrendale, TMS, 1990. p. 439-50.
- 18- VAN LINDEN, J.H.L. **Dross treatment.** Alcoa center, Alcoa technical center, Pennsylvania 15069. (Report MW/1551P)
- 19- ALUMINUM COMPANY OF AMERICA, Yerushalme et al. **Process for the recovery of values from secondary aluminum dross.** Int. Cl. B01F 1/00 US 5,198,200. Mar. 30, 1993.
- 20- YERUSHALMI, D. Production of aluminum oxide products (NMP) from secondary dross and saltcake treatment. Light Metals 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, p.1083-84.
- 21- CASSELLS, J.M. et al. Removal and reuse of aluminum dross solid waste. Light Metals 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, p.1075-81.

22-THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, INC. **Phase diahgrams for ceramists, vol.7.** Columbus, 1989. p. 206.

23-THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, INC. **Phase diahgrams for ceramists, vol.1.** 5th printing. Columbus, 1985. p. 482.

24-THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, INC. **Phase diahgrams for ceramists, vol.2.** 5th printing. Columbus, 1985. p. 409.

25-MARTIN-GARIN, L.; DINET, A.; HICTER, J.M. Liquid-liquid interfacial tension measurements applied to molten Al-halide systems. **Journal of Materials Science**, Vol. 14, p.2366-72, 1979.

26-HO, F.K.; SAHAI, Y. **Interfacial tension in molten aluminum and salt systems.** Light Metals. 1990, The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, p.717-720.

27-HO, F.K.; SAHAI, Y. Interfacial phenomena in molten aluminum and salt systems. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. **Proceedings.** Warrendale, TMS, 1990. p. 85-102.

28-ROY, R.R.; SAHAI, Y. Interfacial tension in molten aluminum alloys and salt systems. *Light Metals 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, p.1067-72.*

29-PETERSON, R.D. Effect of salt flux additives on aluminum droplet coalescence. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. Proceedings.** Warrendale, TMS, 1990. p. 69-84.

30-YE, J.; SAHAI, Y. Role of molten salt flux in melting of used beverage container (UBC) scrap. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. Proceedings.** Warrendale, TMS, 1995. p. 639-50.

31-SULLY, A.H.; HARDY, H.K.; HEAL, T.J. An investigation of thickening and metal entrapment in a light alloy melting flux. **Journal of the Institute of Metals**, Vol. 82, p.49-58, 1953-54.

32- MASSON, D.B.; TAGHIEI, M.M. Interfacial Reactions Between Aluminum Alloys and Salt Flux During Melting. **Materials Transactions**, vol. 6. p.411-422, June 1989.

- 33-KEMENY, F.L.; SOSINSKY, D.J.; SCHMITT, R.J. Development of a dc plasma-arc furnace for processing aluminum dross. *Light Metals 1992*; The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, p.1147-53.
- 34-LAVOIE, S.; DUBÉ, C.; DUBÉ, G. The ALCAN plasma dross treatment process, a new salt-free dross processing technology. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2.**, 1990. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1990. p. 451-62.
- 35-LAVOIE, S.; LACHANCE, J. Five years of industrial experience with the plasma dross treatment process. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3.**, 1995. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1995. p. 791-801.
- 36-DROUET, M.G. et al. Dross treatment in rotary arc furnace with graphite electrodes. **JOM**, May, p.26-27, 1994.
- 37-GRIPENBERG, H. et al. ALUREC - a new salt-free process for recovery of aluminum from dross and aluminum containing materials. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3.**, 1995. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1995. p. 819-27.

38-GRIPENBERG, H. % HAGENFELDT, P. Alurec- a new technology for salt free recovery melting (alumelt) and recycling of aluminum and dross: In: SEMINÁRIO DA INDÚSTRIA E TECNOLOGIA DO ALUMÍNIO, 5, 1985. **Anais**. São Paulo, ABAL, 1985. p.42-52.

39-MATSUDA, G.T.; ARAGAKI, L.; TAKANO, C. Unidade para reciclagem de borra de alumínio. In: SEMINÁRIO TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 4., São Paulo, 1993. **Anais**. São Paulo, ABAL, 1993 p.71-85.

40-KNUTSSON, L.; SJÖBERG, G. Aluminium can recycling in sweden. Light Metals. 1992, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, p.1137-41.

41-WOJCIECHOWSKI, J.; FUNDINE, W.F. A state-of-the art UBC recycling facility at IMSAMET's Idaho plant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1990. p. 215-20.

42-STEWART JR., D.L.; VAN LIDEN, J.H.L. Measurement of residual carbon on used beverage containers to monitor delacquering

effectiveness. *Light Metals* 1992, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991, p.1143-45.

43-STEWART, A.L.; MCGUBIN, J.G.; SULZER, J. Melting aluminum and aluminum alloys. **Light Metals Age**. p.13-15, dec. 1977.

44-NEWBERRY, V.; JENKINS, R.F. Advanced technology delacquering and melting at alcan rolled products, OSWEGO, New York. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., 1995. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1995. p. 685-701.

45-TROSCH, W. An integrated aluminum scrap delacquering and melting system: meeting strong enviromental requirements. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1990. p. 237-67.

46-MCAVOY, B.; MCNEISH, J.; STEVENS, W. The ALCAN decoater process for UBC decoating. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 2., 1990. **Proceedings**. Warrendale, TMS, 1990. p. 203-14.

47-BOWMAN, K.A. Alcoa's used beverage can (UBC) alloy separation process. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLE AND SECONDARY RECOVERY OF METALS and FALL EXTRACTIVE AND PROCESS METALLURGY MEETING, Fort Lauderdale, 1985. **Proceedings. AIME.** p. 429-443.

48-KOFSTAD, P. **High temperature corrosion.** London and New York, Elsevier, 1988. p.11-14.

49- FIELD, D. J.; SCAMANS, G. M.; BUTLER, E. T. The high temperature oxidation of Al-4.2 wt pct Mg alloy. **Metallurgical Transactions**, vol. 18A. p. 463- 472, march 1987.

50-SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA SEARCH MANUAL- Metals & Alloys. 1st ed. Pennsylvania. Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts. International Center for Diffraction Data. 1978, v.1 e 2.

51-PADILHA, A.F. ; AMBRÓSIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural.** Humus Editora Ltda. p.45-76.

52-VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE. **Schlackenatlas, Slag atlas.** Düsseldorf, Verlag Stahleisen M.B.H., 1981. p. 189-90.

53-KOFSTAD, P. **High temperature corrosion.** London and New York,
Elsevier, 1988. p. 502-506...