

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)**

Artur Bressanelli Teixeira

**CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA SALINA ORIUNDA DE RECICLAGEM DE  
ALUMÍNIO PARA RECUPERAÇÃO DE *NaCl* e *KCl***

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2020

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)**

Artur Bressanelli Teixeira

**CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA SALINA ORIUNDA DE RECICLAGEM DE  
ALUMÍNIO PARA RECUPERAÇÃO DE *NaCl* e *KCl***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio.

Porto Alegre

2020

A dissertação **CARACTERIZAÇÃO DE ESCÓRIA SALINA ORIUNDA DE RECICLAGEM DE ALUMÍNIO PARA RECUPERAÇÃO DE NaCl e KCl** foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós- Graduação em Engenharias de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

---

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio (Orientador)

---

Prof. Dr. Afonso Reguly (Coordenador PPGE3M/UFRGS)

Aprovada em:

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Wesley Monteiro Ambrós (UFRGS)

---

Prof. Dr. Gelsa Edith Navarro Hidalgo (UFRGS)

---

Prof. Dr. Gabriel Meneghetti Faé Gomes (Sulina de Metais)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Reitor: Rui Vicente Oppemann  
Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho  
Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGE3M)**

Coordenador: Prof. Dr. Afonso Reguly

**FICHA CATALOGRÁFICA**

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que sempre esteve ao meu lado e que nunca deixou que eu abaixasse a cabeça diante de qualquer dificuldade que me ocorresse durante a minha caminhada.

A minha família, pai, mãe e irmã, que me garantiram condições psicológicas, físicas e financeiras para o término do projeto.

Aos profissionais do UFRGS, em especial aos profissionais do LAPROM que sempre me trataram com o máximo respeito e compreensão nas dificuldades que eu obtive durante a realização da minha pesquisa.

Aos colegas de laboratório e fora dele, que sempre me auxiliaram, me deram dicas e facilitações em diversos processos internos que eu não tinha conhecimento ao chegar sozinho na cidade de Porto Alegre e me acolheram como parte da equipe e da família quando necessário.

Agradecer em especial a Msc. Taís Oliveira que foi uma amiga sem tamanho na minha jornada em Porto Alegre, chegando ao ponto de morarmos juntos durante um desses anos que residi aqui, e me ajudando das mais diversas formas durante esse período.

Agradecer a professora Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo por ter me acolhido como uma mãe no momento em que eu mais precisei durante essa jornada. Agradecer por todos os conselhos, ensinamentos e abraços que foram dados com todo o coração e compaixão.

Ao Prof. Dr. Carlos Hoffman Sampaio, pelo aceite em ser orientador deste trabalho e por me conceder a possibilidade, apoio e liberdade e tranquilidade para realização do trabalho, sempre no intuito de ajudar no crescimento do profissional que me tornei no final da minha etapa aqui.

A empresa Sulina de Metais S/A pela sugestão do tema deste trabalho e disponibilização do material para as pesquisas realizadas.

## RESUMO

Este trabalho utilizou técnicas de cominuição, lavagem, evaporação, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raio-x (DRX), ASTM 512-89 e espectrometria de absorção atômica (AAS) a fim de caracterizar as escórias salinas e permitir definição do processo de recuperação dos sais. As análises químicas permitiram a observação das características da amostra de material bruto e após o processamento para separação e recuperação. Após análise dos processos de cominuição e lavagem, o líquido gerado foi evaporado e os materiais cristalizados após o processo foram analisados. Durante a caracterização da escória ainda em seu estado bruto foi possível observar com análise de MEV-EDS a predominância de alumínio (Al), oxigênio (O), cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K) como elementos químicos presentes. Parte dos elementos se apresentam na escória salina como alumina ( $Al_2O_3$ ), e sais de acordo com as análises de DRX. Os testes de lixiviação demonstraram que a lavagem realizada com 20% de sólidos em polpa (relação de peso sólido/líquido de 1:4), com o material britado no britador de rolos - 2,8mm (7 *mesh*) se mostra ideal para a liberação dos sais, possibilitando a lixiviação de 98,8 % dos sais presentes na escória, com 2 h de agitação, a 25 °C, com água convencional de distribuição. O processo de lavagem gerou um material sólido livre de sais, abaixo dos limites de detecção do MEV-EDS, com uma redução das fases salinas presentes de acordo com o DRX, e rico em óxidos de alumínio e ferro. Os testes químicos de MEV e EDS realizados no material cristalizado, demonstraram as presenças dos elementos, tais como: cloro (Cl), sódio (Na), potássio (K), se apresentando em forma de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl) durante análise de DRX, confirmando a lixiviação dos sais da escória. O trabalho permitiu a definição de rota de recuperação dos sais e geração de um resíduo menos tóxico e de menor volume.

**Palavras-Chave: Escória Salina; Recuperação; Sais; Caracterização; Reutilização.**

## ABSTRACT

This work used techniques of comminution, washing, evaporation, scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS), x-ray diffraction (XRD), ASTM 512-89 and atomic absorption spectrometry (AAS) in order to characterize the salt slag and allow definition of the salt recovery process. The chemical analyzes allowed the observation of the characteristics of the sample of raw material and after processing for separation and recovery. After analysis of the comminution and washing processes, the generated liquid was evaporated and the crystallized materials after the process were analyzed. During the characterization of the slag still in its raw state it was possible to observe with SEM-EDS analysis the predominance of aluminum (Al), oxygen (O), chlorine (Cl), sodium (Na) and potassium (K) as chemical elements present. Such elements are present in saline slag as alumina ( $Al_2O_3$ ), and salts according to XRD analysis. Leaching tests have shown that washing with 20% pulp solids (1: 4 solid / liquid weight ratio) with crushed material in the -2.8 mm (7 mesh) roller crusher is ideal for release of salts, allowing the leaching of 98.8 % of the salts present in the slag, with 2 h of stirring, at 25 °C, with conventional distribution water. The washing process generated a salt free material below the detection limits of the SEM-EDS, with a reduction in the salt phases present according to the XRD, with aluminium and iron oxides. The chemical tests of SEM and EDS performed in the crystallized material, showed the unique presence of the elements, chlorine (Cl), sodium (Na), potassium (K), presenting in the form of potassium chloride (KCl) and sodium chloride (NaCl) during XRD analysis confirming the leaching of slag salts. The work allowed the definition of the salt recovery route and the generation of a less toxic and smaller volume residue.

**Keywords: Saline slag; Recovery; Salts; Characterization; Reuse**

## SUMÁRIO

### INTRODUÇÃO

<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1. OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2. OBJETIVO ESPECÍFICO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. RECICLAGEM DE ALUMÍNIO E GERAÇÃO DE ESCÓRIAS SALINAS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2. CARACTERÍSTICAS DAS ESCÓRIAS SALINAS</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3. BENEFICIAMENTOS DAS ESCÓRIAS SALINAS E RECUPERAÇÃO DOS SAIS NA INDÚSTRIA</b> .....	<b>24</b>
<b>2.4. TRATAMENTO MINERAL</b> .....	<b>30</b>
2.4.1. Amostragem .....	30
2.4.2. Cominuição .....	32
<b>2.5. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL</b> .....	<b>35</b>
2.5.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	36
2.5.2. Difratomia de Energia Dispersiva (DRX) .....	37
2.5.3. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) .....	38
2.5.4. Análise de Cloretos Lixiviáveis .....	39
2.5.4.1. Determinação de Cloretos Lixiviáveis – Norma ASTM 512-89 .....	40
2.5.4.1.1. Titulação Argentométrica do Nitrato de Prata .....	41
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1. OBTENÇÃO DO MATERIAL DE ESTUDO</b> .....	<b>43</b>
<b>3.2. MATERIAIS</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3. METODOLOGIA</b> .....	<b>46</b>
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>49</b>
<b>4.1. PROCESSO DE COMINUIÇÃO</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2. DETERMINAÇÃO DE CLORETOS E PROCESSO DE LAVAGEM DO MATERIAL</b> .....	<b>49</b>
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL</b> .....	<b>55</b>
4.3.1. Análise de Microscopia Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) .....	55
4.3.2. Análise de Difratomia de Raios-X (DRX).....	60

4.4.3. Análises Quantitativas: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e ASTM 512-89 .....	63
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>65</b>
TRABALHOS FUTUROS	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

## ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1: Bloco de escória salina obtido após resfriamento.....	19
Figura 2: Fluxograma do Processo Geral (Seco/Úmido) de Beneficiamento da Escória Salina .....	27
Figura 3: Rota de beneficiamento de escórias salinas .....	28
Figura 4: Fluxograma de tratamento de minérios .....	31
Figura 5: Modelo esquemático do funcionamento da técnica de Espectrometria por Energia Dispersiva .....	37
Figura 6: Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica .....	39
Figura 7: Quarteador tipo Jones utilizado para fracionamento das amostras .....	44
Figura 8: Fluxograma de etapas realizadas para a obtenção das amostras .....	45
Figura 9: Imagem das alíquotas geradas após os processos de cominuição. (a) Material Britado no Britador de Mandíbulas (-19 mm), (b) Material Britado no Britador de Rolos (- 2,8 mm), (c) Material Moído no Moínho de Bolas (-0,5 mm) .....	49
Figura 10: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -19 mm – Água Convencional de Distribuição .....	51
Figura 11: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -19 mm – Água Destilada .....	51
Figura 12: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -2,8mm – Água Convencional de Distribuição .....	52
Figura 13: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -2,8mm – Água Destilada .....	53
Figura 14: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -0,5mm – Água Convencional de Distribuição .....	54
Figura 15: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -0,5mm – Água Destilada .....	54
Figura 16: (a) Imagem de microscópio da escória (ampliado 3000x) bruto, (b) Interpretação do EDS dos elementos observados na amostra, (c) Legenda da disposição dos elementos na escória .....	57
Figura 17: (a) Imagem de microscópio da escória (ampliado 1000x) após o processo	

de lavagem, (b) Interpretação do EDS dos elementos observados na amostra, (c) Legenda da disposição dos elementos na escória .....	58
Figura 18 (a) Imagem de microscópio do material cristalizado (ampliado 2000x), (b) Interpretação do EDS dos elementos observados na amostra, (c) Legenda da disposição dos elementos na escória .....	59
Figura 19: Difrátograma da escória salina bruta .....	60
Figura 20: Difrátograma da escória salina após o processo de lavagem .....	61
Figura 21: Difrátograma do material cristalizado .....	62
Tabela 1: Relação de impactos ambientais em um cenário de reciclagem .....	15
Tabela 2: Relação de fases cristalográficas identificadas na escória salina.....	21
Tabela 3: Classificação dos estágios de britagem .....	33
Tabela 4: Materiais carregados no alto forno para geração do lote 182/1.....	43
Tabela 5: Tabela determinação de cloretos lixiviáveis do material .....	50
Tabela 6: Aproximação semiquantitativa das fases cristalográficas identificadas ...	60
Tabela 7: Aproximação semiquantitativa das fases cristalográficas identificadas ...	61
Tabela 8: Aproximação semiquantitativa das fases cristalográficas identificadas ...	62
Tabela 9: Relação quantitativa de alumínio (Al), sódio (Na) e potássio (K) do material bruto e após o processo de britagem com o britador de rolos (-2,8mm) com 20% de sólidos em polpa e duas horas de lavagem .....	63
Tabela 10: Relação quantitativa de sódio (Na), potássio (K) e cloro (Cl) do material cristalizado após a evaporação da água do líquido de lavagem .....	64

## INTRODUÇÃO

Observando a crescente demanda de bens de consumo demonstrado pela população, o mercado passa por uma adaptação dos meios de obtenção de matérias-primas para fabricação de bens duráveis. Tendo em vista as dificuldades ambientais, econômicas e de processo durante a obtenção de ligas metálicas a partir de seu minério, a reciclagem de materiais pós-consumo tem de mostrado como uma saída promissora para a obtenção de matéria-prima de forma mais viável. No que tange à obtenção do alumínio metálico, em relação ao processo de obtenção deste de forma primária, o processo de reciclagem de materiais aluminíferos, gasta entre 5-20 % da energia necessária para a obtenção deste no processo primário, além de reduzir o volume de gases tóxicos gerados e materiais para descarte (Schlesinger, 2007). Justificado pela viabilidade econômica do processo e a possibilidade de o alumínio ser reciclado inúmeras vezes sem perder as suas propriedades, a indústria secundária do alumínio recicla diversos produtos pós-consumo (sucata metálica), como: latas de alumínio, painéis, peças de automóveis, entre outros (Kammer, 1999). Durante o processo de reciclagem, a sucata é fundida e o metal é purificado após a adição de sais escorificantes (NaCl e KCl), propiciando a recuperação do alumínio metálico presente, livre de impurezas. Durante o processo um rejeito é gerado, este, denominado de escória salina. A escória salina se apresenta como um material tóxico, rico em sais e óxidos, que demanda considerações ambientais quanto a sua destinação, podendo afetar diversos ecossistemas em caso de despejo ou manejo inadequado.

A composição média das escórias salinas é descrita por Gil (2005) como: 3–9% de alumínio metálico (Al); 20-50% de óxidos ( $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$  e  $MgO$ ); 50–75% de produtos não metálicos (KCl e NaCl) e outros compostos ( $Al_4C_3$ ,  $Al_2S_3$ ,  $Si_3P_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2S$  e criolita), a composição das escórias podem variar de acordo com o pré-tratamento do material carregado ao forno, estocagem e condições de isolamento do material. Analisando a composição do rejeito que é gerado durante a reciclagem do alumínio, são testados processos a fim de recuperar os compostos presentes nas escórias, como os sais, metais e óxidos presentes, e reduzir os impactos ambientais presentes na geração do material. Técnicas de redução de volume gerado, recuperação do alumínio e dos sais, redução de custos do projeto, minimização da toxicidade do rejeito final e mitigação dos impactos ambientais são discutidas.

De acordo com a NBR-10004/2004, os resíduos que apresentam compostos reativos são enquadrados em perigosos Classe 1, demandando aterros e análises específicas a sua destinação. Por ser um resíduo com alto teor de sais e alta reatividade com água, a destinação inadequada das escórias salinas pode acarretar diversos impactos ambientais, além de ser um material perigoso tornando o descarte deste, custoso ou inviável.

Graziano et al. (1996) avaliaram que o processo de lavagem e recuperação dos sais durante o beneficiamento das escórias salinas é o ponto mais custoso do processo devido ao grande volume de água que é utilizado e a energia necessária para a separação dos sais da água. Estudos sobre o volume de água a ser utilizado durante a lavagem e a recuperação dos sais do processo de reciclagem são discutidos a fim de reduzir o custo e utilização de água.

Considerando o custo do processo e a possibilidade de recuperação dos sais presentes na escória, o presente trabalho foi proposto a fim de analisar o processo de recuperação dos sais da escória, analisando o potencial de utilização do processo de lixiviação para recuperação dos sais do material e as características dos materiais gerados após o processo. O material definido como bruto foi caracterizado e posteriormente foram realizados testes de britagem, moagem e lixiviação a fim de possibilitar a análise do processo de lixiviação dos sais presentes. Posteriormente o efluente gerado foi evaporado e os sais cristalizados foram analisados verificando as características do material e a possibilidade de reutilização. Foram utilizadas análises de difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectrometria de absorção atômica (AAS) para caracterização química quantitativa e qualitativa dos materiais. Os testes permitiram analisar o processo de lavagem do material bem como a recuperação dos sais presentes na escória reduzindo os impactos ambientais causados pela deposição do material e os custos de energia, material e de água utilizado durante o processo.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 Geral**

Verificar o potencial de aplicação do processo de lixiviação para extração de sais de escórias salinas oriundas do processo de reciclagem do alumínio.

### **1.2. Específico**

1. Liberar e recuperar os sais presentes nas escórias, gerando um resíduo final livre de sais.

2. Caracterizar quimicamente a escória salina e os materiais gerados após o processo de lixiviação do material

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RECICLAGEM DE ALUMÍNIO E GERAÇÃO DE ESCÓRIAS SALINAS

A reciclagem do alumínio a partir de materiais em final de ciclo de uso tem se mostrado cada vez mais uma fonte viável de obtenção de matéria-prima para fabricação de bens duráveis, além de se mostrar como uma ferramenta de gestão ambiental no que tange à redução de custos dos processos industriais e impactos ambientais. A importância da reciclagem do alumínio se dá principalmente por ser um material que não perde a sua qualidade no produto final após o processo ao qual é submetido. Além de que, o processo de reciclagem utiliza entre 5 - 20% da energia utilizada durante o processo primário, e o volume de rejeito gerado é menor (Kammer, 1999 e Schlesinger, 2007).

A Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) e a Associação Brasileira de Fabricantes de Latas Recicláveis (ABRALATAS) demonstram em pesquisas que no ano de 2014 o país reciclou 289,5 mil toneladas de latas de alumínio de um total de 294,2 mil toneladas disponíveis no mercado, assim, a taxa de reciclagem de latas de alumínio atingiu 98,4 %, mantendo o Brasil como líder mundial desde 2001. As associações também demonstram as vantagens quanto ao consumo de energia, água, minério e geração de gás carbônico durante o processo de reciclagem de alumínio quando comparados com a obtenção do material a partir de seus minérios (tabela 1).

Tabela 1: Relação de impactos ambientais em um cenário de reciclagem.

Reciclagem de alumínio (%)	Emissão de CO <sub>2</sub>	Consumo de energia	Consumo de água	Consumo de Bauxita
0%	100%	100%	100%	100%
50%	-35%	-36%	-33%	-47%
98%	-70%	-71%	-65%	-93%

Fonte: ABAL, 2019

A tabela 1, disponibilizada pela ABAL, evidencia as vantagens da reciclagem do alumínio quando comparado com a obtenção do metal a partir do seu mineral. A tabela demonstra a redução de 70% em emissões de CO<sub>2</sub>, 71% em consumo de energia, 65% de consumo de água e 93% do consumo de bauxita. Os números

justificam ambientalmente e economicamente a reciclagem do alumínio, o que faz o crescimento da utilização da reciclagem como forma de obtenção de ligas de alumínio.

Somente em 2014, a coleta de latas de bebidas de alumínio injetou R\$ 845 milhões na economia do país, contribuindo para gerar renda e empregos para milhares de catadores. Além disso, a atividade de reciclagem consome apenas 5% da energia elétrica, quando comparada ao processo de produção de metal primário, representando uma economia de 4,25 GWh/ano de energia (ABAL, 2019). Milhões de toneladas de escória salina são produzidas a cada ano, este número tende a se elevar com o aumento do uso de alumínio, particularmente o alumínio reciclado (Tsakiridis, 2012).

Justificado pela redução do gasto energético e conseqüentemente de custos para a fabricação de ligas metálicas, o mercado vem se adaptando e absorvendo as tecnologias de reciclagem de alumínio. Schlesinger (2007) explica que o processo de reciclagem do alumínio, definido como um processo secundário de obtenção de ligas metálicas, pode ser até 80% menos oneroso que o processo de obtenção destes a partir dos seus minérios, definido como processo primário, principalmente porque os equipamentos requeridos durante o processo são mais baratos e com menos complexidade de operação. O mesmo autor mostra que o volume de rejeito gerado durante o processo secundário do alumínio pode ser 90% menor que durante o processo primário. Hwang et al. (2006) demonstra que na Europa, cerca de 95% das escórias salinas geradas são aterradas a um custo estimado de 80 milhões de euros. O autor ainda explica que no caso do Reino Unido, os custos relacionados à eliminação de resíduos estão em crescimento como resultado de uma regulação mais rigorosa e da tributação, a indústria tem que dispor de cerca de 200.000 toneladas de escória salina e escória branca.

Unlu & Drouet (2002) explicam o processo de formação da escoria salina em fornos rotativos durante a obtenção do alumínio a partir da reciclagem de materiais aluminífero em final de ciclo de vida (sucata). Os autores explicam que em um forno, o material metálico é induzido à fusão e uma mistura de sais é adicionada. O metal que está em contato com o ar deve formar uma camada de óxido de alumínio na sua superfície externa ao fundir-se. O sal fundido forma uma camada na superfície do banho e protege o metal líquido da atmosfera reativa, facilita a separação do metal, aumentando assim a recuperação do alumínio. Também aumenta a transferência de calor para o metal, evita a oxidação do metal e absorve contaminantes, como óxidos,

nitretos, carbonetos e outros compostos contidos na sucata ou produzidos por reações durante o processo de fusão. Schlesinger (2007) explica que quando o alumínio atinge o ponto de fusão, os óxidos e impurezas presentes no banho se deslocam à superfície juntamente com os sais fundidos, gerando uma segunda fase no banho que é chamada de escória salina. Moléculas de alumínio metálico se mantêm presentes na escória, onde, a concentração de alumínio total pode estar entre 15 - 80% dependendo das condições do processo. Os fornos rotativos são usados para fundir a sucata de alumínio bem como outros materiais contendo alumínio. As capacidades de fusão dos fornos variam entre 0,5 – 0,7 toneladas de sucata metálica por hora. A camada de sais consiste majoritariamente de NaCl e KCl e alguma adição de criolita ( $\text{CaF}_2$ ) (Xiao et al., 2005). As temperaturas de fusão se localizam em torno de 700-750 °C (Tsakiridis, 2012).

Tenório & Espinosa (2002) pesquisaram sobre a interação dos sais utilizados no processo de reciclagem de alumínio e concluíram que os óxidos dentro da escória exibem uma forma cristalina de rede longa e contínua onde o alumínio metálico se mantêm preso. Os compostos ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) presentes no material escorificante quebram esta rede e facilitam a coalescência do alumínio que decantam até o alumínio fundido.

Resíduos com mais de 45% de alumínio (Al) são chamados de “*skimming*” e materiais com menos de 45% de alumínio são considerados escórias. As escórias ainda podem ser separadas de duas formas, “escórias brancas” que são oriundas de fornos primários e “escória negra/salina” vinda dos fornos de fusão secundários. A escória branca deve conter entre 20–45% de alumínio metálico recuperável e é composto por um fino pó que escapa ao alumínio fundido. Normalmente, as escórias negras contêm cerca de 10-20% de alumínio metálico, 40-50% de mistura salina e 20-50% de óxidos metálicos. (Hwang et al. 2006).

Hwang et al. (2006) tem relatado que a composição básica de uma escória oriunda do processo de reciclagem de alumínio (escória salina) é constituída por cerca de 5-7% de alumínio metálico residual, 15-30% de óxido de alumínio, 30-50% de cloreto de sódio, e 15-30% de cloreto de potássio. Dependendo da sucata utilizada, podem apresentar sulfitos, fosfitos, carbetos e vários outros componentes químicos. Xiao et al., (2005) também descrevem as características da escória salina e dissertam que o material é basicamente um conglomerado de sais cristalizados, partículas não metálicas sólidas e partículas de metais. As partículas não metálicas consistem

majoritariamente de óxidos de alumínio e óxidos de elementos de liga como: Silício (Si), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Zinco (Zn),  $Al_4C_3$ , AlN e AlP.

Classificado como resíduos perigosos segundo o Catálogo Europeu de Resíduos Perigosos (EPA, 2002), identificado pelo código: 100.308, as escórias salinas são classificadas como altamente inflamável devido a formação de gases potencialmente perigosos, perigoso e reativo com água. Sendo este um resíduo perigoso, demanda beneficiamento e cuidados específicos à sua destinação segundo a legislação europeia. A Norma Brasileira de Regulamentação - NBR 10004/2004 utilizada para classificação de resíduos sólidos no Brasil, também classifica como perigosos os resíduos que apresentam inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade, enquadrando assim, as escórias salinas como resíduo perigoso - classe I. Considerando que este material é muito reativo e contém um grande volume de sais lixiviáveis, este pode contaminar lençóis aquáticos subterrâneos, o ar, e sua disposição em aterros sanitários não é uma opção livre de risco, demandando adequações prévias à destinação (Tsakiridis, 2012).

Analisando as características atribuídas as escórias salinas, Shinzato & Hypolito (2005) acreditam que os íons ( $Al^{3+}$ ,  $Fe_{(total)}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ ) podem ser lixiviados, das escórias de alumínio. Se dispostas diretamente no solo podem contaminar a camada superficial dos solos podendo afetar a qualidade das águas subterrâneas. Os componentes da escória salina reagem com a água e podem gerar reações exotérmicas e/ou gases com odores desagradáveis. Xiao et al. (2005) ainda descrevem que por causa dos resíduos solúveis e a geração de gases perigosos, a escória salina não pode ser simplesmente despejada em locais impróprios. A melhor opção parece ser a reciclagem dos sais, e reutilização dos resíduos finais

Tendo como base as especificidades contidas nas legislações relacionadas à destinação do material e os aspectos ambientais relativos ao material, despertou-se um interesse na caracterização e estudos sobre as escórias salinas, visando buscar novas rotas de beneficiamento, a fim de recuperar os materiais presentes e/ou gerar um resíduo final de menor volume e com menor toxicidade, podendo reduzir os custos de destinação do material e gerando valor no processo.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS DAS ESCÓRIAS SALINAS

Após a fusão do alumínio e recuperação do metal, a escória salina é usualmente obtida no formato de um grande bloco após resfriamento do material purgado do forno, onde as dimensões espaciais são determinadas a partir do refratário onde são depositados após sua purga (Gil & Korili, 2016).

Durante o trabalho de caracterização e concentração do alumínio em escórias salinas realizado por Oliveira (2018) na UFRGS, o material foi obtido em forma de um bloco (figura 1) e para possibilitar a amostragem e pesquisa ficou em caçamba por 4 dias para resfriamento. No trabalho foram retirados do forno 481 quilos de escória salina e esta foi amostrada.



Figura 1: Bloco de escória salina obtido após resfriamento.

Fonte: Oliveira (2018)

Graczyk et al. (1997) durante uma pesquisa pioneira visando conhecer as características químicas das escórias salinas e projetar uma rota de beneficiamento, estudaram métodos de determinação de sais lixiviáveis, haletos totais, alumínio metálico e composição elemental das escórias salinas a fim de caracterizar o material. Durante as análises de caracterização conduzidas, foram identificados 30 elementos

em suas parcelas totais com presenças majoritárias de alumínio (Al): 25,5%, magnésio (Mg): 6,69% e carbono (C): 3,60%, porém, no trabalho não foram realizados testes de identificação das fases mineralógicas presentes e com o patrocínio do departamento de energia do Estado Unidos foram realizadas outros trabalhos e análises econômicas e de processo para viabilização do beneficiamento das escórias salinas.

Também com o intuito de caracterizar escórias salinas, Bruckard & Woodcock (2007) estudaram duas escórias obtidas de empresas do setor secundário de alumínio da Austrália com o intuito de criar uma rota de beneficiamento para o material, recuperando o alumínio e os sais presentes e gerando um resíduo final com menor volume e menor toxicidade. Os dados da caracterização obtida da escória salina demonstraram a presença de 12 metais em maiores concentrações e as análises de difração de raios-X (DRX) mostraram a presença de 19 fases diferentes. A concentração de alumínio (cerca de 37%), a concentração de fluoretos (cerca de 5%), e a concentração de potássio (entre 3-4%) foram similares nas diferentes análises, porém, a concentração de nitrogênio (indicador de nitretos de alumínio) variou de 2% a 7% nas amostras. Concluindo as caracterizações do material, os autores afirmaram que as variações são previsíveis quando se trata de diferentes fontes de escória e quando se consideram práticas de operação e estocagem do material de forma diferente.

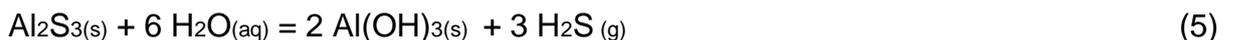
Visando a possibilidade de recuperação do alumínio metálico presente, foram pesquisadas rotas de recuperação do alumínio presentes no material. Daves et al. (2008) caracterizaram uma amostra de escória salina a fim de analisar posteriormente um processo de recuperação do alumínio total presente no material. A caracterização foi realizada utilizando a técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX) e demonstrou as presenças de oito elementos com concentração acima de 2% em peso e outros 11 elementos com concentrações abaixo de 1%. De acordo com a análise de DRX realizada pelos autores, foram identificadas 16 fases cristalográficas diferentes que estão descritas na tabela 2.

Tabela 2: Relação de fases cristalográficas identificadas na escória salina

Fases cristalográficas presentes			
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato de Cálcio	(Ca (AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )
Halita	NaCl	Oxinitreto de Alumínio	(Al <sub>5</sub> O <sub>6</sub> N)
Nitreto de Alumínio	AlN	Fluoreto de cálcio	(CaF <sub>2</sub> )
Elpasolita	K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>	Criolita	(Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )
Silvita	KCl	Ferro	(Fe)
Bayerita	Al(OH) <sub>3</sub>	Silício	(Si)
Diadolita	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	Sodalita	(Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ] <sub>2</sub> NaCl)
Alumínio	(Al)	Villiaumita	(NaF)

Fonte: Daves et al. 2008

Gil & Korili (2016) analisando escórias salinas e os processos atuais de beneficiamento, acreditam que conhecendo a composição do material que é rejeitado no forno de fundição e a atmosfera oxidante presentes em locais de estocagem, alguns componentes do rejeito são passíveis reagir com a água e produzir gases nocivos, sendo a neutralização ou beneficiamento destes compostos necessários. Totten & MacKenzie (2003) demonstraram de acordo com as equações (1-5), que carbetos, nitretos, fosfatos, alumínio metálico e sulfetos, podem rapidamente reagir em contato com a água, até mesmo com a mistura presente no ar, gerando gases nocivos.



A formação dos gases em contato com água interfere em processos dentro do beneficiamento das escórias, durante o processo de lavagem e manuseio do material estudado neste trabalho nota-se um cheiro característico. A escória salina mesmo em contato com o H<sub>2</sub>O presente no ar ambiente pode reagir, liberando gases como os demonstrados nas equações (1-5). Os gases apresentados são também

prejudiciais ao meio ambiente em detrimento ao volume de escória que é gerada e o consequente volume de gases que são passíveis de geração.

Xiao et al. (2005) explicaram a formação de compostos hidrolisáveis nas escórias salinas no interior dos fornos rotativos, onde os compostos são absorvidos pela escória durante o processo de fusão. Os carbonetos de alumínio ( $Al_4C_3$ ) são formados quando o alumínio líquido está em contato com moléculas de carbono dispersas no sistema, originárias dos contaminantes orgânicos presentes em tintas, revestimentos plásticos e componentes híbridos. Os mesmos autores acreditam que uma das origens do nitreto de alumínio (AlN) é durante o processo de refino primário do alumínio, onde é inserido nitrogênio no metal líquido. A escória contendo AlN é inserida no forno rotativo para o processo secundário de obtenção do alumínio. Fosfetos de alumínio (AlP) são formados com a reação do alumínio líquido com fosfetos introduzidos na alimentação, oriundos de produtos de alumínio que são cobertos com uma camada de fosfeto para proteção e aumento das propriedades adesivas.

As possíveis emissões gasosas oriundas das escórias salinas que resultam do contato com água, são de grande preocupação ambiental. Os componentes nas escórias reagem com a água e geram gases odoríferos, venenosos e/ou desagradáveis. Xiao et al. (2005) afirma que o alumínio metálico libera hidrogênio ( $H_2$ ) quando em contato com água; metano é produzido a partir da reação de carboneto ( $CH_4$ ); nitretos geram amônia ( $NH_3$ ); e fosfetos desenvolvem gás fosfina ( $PH_3$ ). Devido aos resíduos solúveis e à evolução perigosa de gases, a escória salina não pode ser simplesmente despejada a melhor forma de beneficiar as escórias salinas é reciclar o sal, utilizar os resíduos e recuperar os gases gerados (Reuter et al. 2004). Quando a escória salina está em contato com água ou umidade, gases perigosos ao meio ambiente são liberados, tais como:  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $H_2$  e  $H_2S$ . Quando em contato com o ar ambiente, existe sempre um odor característico originado da difusão das emissões de amônia e fosfatos.

Shinzato & Hypolito (2005) analisando os efeitos da disposição de escórias salinas diretamente em solos e corpos d'água em uma empresa localizada no Brasil, explicaram que os íons lixiviados das escórias de alumínio, dispostos diretamente no solo podem contaminar a camada superficial destes e afetar consequentemente a qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Além da contaminação do solo, em caso de destinação inadequada da escória. O efluente produzido pela lixiviação de

escórias salinas tem altas concentrações de, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e N-NH<sub>3</sub>, podendo reagir e elevar o pH, propiciando a precipitação de metais pesados. Calder & Stark (2010) em seu estudo apresentaram as reações do alumínio e suas possíveis interações em aterros sanitários destinados a resíduos sólidos urbanos, demonstrando as reações que ocorrem quando em contato com água ou com componentes que estejam presentes no processo diário de um aterro sanitário. Ao analisarem as possíveis reações, foi concluído que o descarte de resíduos de alumínio não deve ultrapassar 10% do volume diário de entrada de uma célula de aterro, pois reações exotérmicas com moléculas de alumínio podem afetar a estrutura do aterro.

Algumas empresas vêm analisando e implantando novas formas de manejo das escórias salinas, como a inserção de políticas e técnicas para redução da geração da escória, atualizando os processos de reciclagem do alumínio, o beneficiamento do rejeito gerado e o aterramento do material excedente ao processo, assim, mitigando o aspecto ambiental antes que este entre na cadeia de processo e reduzindo a necessidade de tratamento de material tóxico após geração. Localizada na Espanha, a empresa *Ibérica De Aleaciones Ligeras, Ltd., (IDALSA)* tem como principal aspecto de processo, técnicas de redução da geração de escória (que desde 2000 reduziram de 0,97 kg de escória salina por quilo de alumínio reciclado, para 0,55 kg de escória salina por quilo de alumínio reciclado em 2004). Tecnologias como o da oxidação, pré-tratamento do material a ser carregado no forno, uso de fornos rotativos com capacidades elevadas (permite menor utilização de fundentes salinos) e beneficiamento da escória salina permitiram uma redução de quase 50% da geração da escória no processo. (Gil, 2007)

Gil (2007) também pesquisou sobre os aspectos ambientais relacionados à célula de aterro criada pela empresa próxima a sua planta de fábrica para destinar o rejeito gerado após o processo de reciclagem do alumínio. Foram analisados desdobramentos sociais, ambientais e de operação da célula de aterro, localização e impacto de vizinhança, bem como os aspectos legais de operação da célula, foi realizado um estudo de impacto ambiental e foi concluído que o aterro tem impacto compatível e moderado de acordo com as exigências ambientais, viabilizando a utilização desta para disposição da escória gerada.

Tendo em vista o grande volume de escória salina que é gerado e a periculosidade do material, estudos no âmbito de beneficiamento da escória salina vêm sendo realizados a fim de reduzir o volume gerado, valorização e reinserção da

parcela não metálica em outros processos, redução do volume de água utilizado para a lavagem, recuperação e reutilização dos sais e neutralização do material a fim de permitir uma estocagem com menores valores de emissão de gases, lixívias e odores.

### **2.3 BENEFICIAMENTOS DAS ESCÓRIAS SALINAS E RECUPERAÇÃO DOS SAIS NA INDÚSTRIA**

As primeiras abordagens sobre tratamento e reciclagem de escória salina tinham como objetivo principal maximizar a recuperação do alumínio metálico presente no material e minimizar os custos do processo desta recuperação. Não havia estudos sobre técnicas de redução da geração das escórias, tratamento do material e meios de reduzir sua toxicidade ou o volume de material a ser destinado. Nos Estados Unidos, no início dos anos 90 o Departamento Nacional de Energia Americano (*United States Department of Energy - USDE*), começou a analisar os desdobramentos ambientais causados pelo acúmulo de escória salina gerada no processo de reciclagem do alumínio, Graziano et al. (1996) patrocinados pelo *USDE*, conduziram um estudo a fim de analisar economicamente as tecnologias de reciclagem de escória salina utilizadas até o momento por empresas de reciclagem da Europa e Estados Unidos e definir uma rota ideal de beneficiamento. O autor descreve um processo onde o material é cominuído e a concentração do alumínio é realizada com um processo de separação magnética, com o material concentrado retornando ao processo, o material remanescente segue para a lavagem, etapa mais custosa do processo para separação e recuperação dos sais.

Graziano et al. (1996) também dissertam que o objetivo da lavagem é a solubilização dos sais a fim de retirar o material lixiviável e hidrolisável que está presente na escória salina, sendo a lavagem uma das etapas mais custosas do processo devido ao grande volume de água empregado e energia necessária para separar os sais do líquido. O autor analisou o processo de lavagem com temperaturas de 25 °C e pressão a 1 atm, com o objetivo de lavar a escória com a maior eficiência possível utilizando o menor volume de água para assim gerar uma solução saturada em sais. A fim de elevar o valor de saturação do líquido de lavagem, a temperatura e a pressão foram elevadas a 250 °C e 51 atm respectivamente, podendo assim, gerar um líquido com o ponto saturação mais elevado, consumindo um volume menor de água e reduzindo custos de água no processo. Os autores concluíram que o processo de beneficiamento da escória salina não é economicamente viável e que a melhor

saída seria maximizar a recuperação do alumínio e sais presentes e dispor o material excedente em aterros sanitários apropriados. Os estudos concluíram que para elevar a viabilidade do processo deve-se obter um líquido com a maior concentração possível de sais, para reduzir o gasto com a lavagem, utilização de água e posterior evaporação do líquido e cristalização dos sais. Obtendo também uma fração não metálica livre de sais.

Com o objetivo de aperfeiçoar os processos de beneficiamento das escórias salinas, tendo em visto o processo de lavagem como a etapa mais custosa do processo, Davies et al. (2008) analisou em seu trabalho a eficiência de lixiviação das escórias em diferentes meios, variando a composição do líquido lixiviante e as temperaturas do processo. Foram realizados testes em temperatura ambiente (25 °C) e em temperaturas elevadas (60 °C), a fim de observar a relação de dissolução dos compostos em diferentes temperaturas. Foram realizadas análises com água convencional e com um meio lixiviante com concentração de 16% de NaOH em ambas as temperaturas de lavagem, a fim de analisar a lixiviação em tais condições. Foi utilizada no projeto uma densidade de polpa de 30 % (relação de 3:7). Todos os testes tiveram agitação com duração de 4 horas, com o material britado abaixo de 2 mm. Durante a extração realizada o peso total da amostra variou de 14% com lixiviação do material em temperatura ambiente e sem aditivos ao meio líquido, até 33 % com a lixiviação alcalina a 60 °C. A extração de cloretos variou de 89% a 99% com os mesmos testes, pois os cloretos estão presentes como cloreto de sódio e potássio, que são solúveis facilmente em água a qualquer temperatura. O trabalho concluiu que 90% do cloro, 55% do sódio, e 45% do potássio podem ser extraídos por lixiviação aquosa simples, com um material menor que 2 mm, durante uma hora de agitação a uma temperatura de 25 °C.

O processo operado pela empresa *Befesa Escórias Salinas AS*, permite a recuperação do alumínio livre e dos sais presentes, gerando um coproduto composto majoritariamente de óxidos de alumínio que é comercializado. Tsakiridis (2012) descreve que primeira etapa do processo desenvolvido pela empresa é composta por britagem mecânica, o processo de britagem promove a liberação dos sais e facilita o processo de dissolução desses durante o processo de lavagem que é realizado com água e também libera o alumínio presente na escória durante a redução das partículas. A lavagem é realizada em um reator e as duas fases da mistura são separadas após filtragem a vácuo. A recuperação dos sais se dá com evaporação

parcial do líquido, obtendo assim uma solução supersaturada, onde os sais começam a cristalizar, e subseqüente condensação do vapor para reaproveitamento da água. Em um secador rotativo, os sais e/ou o material não metálico podem ser secos a fim de evaporação da água presente e redução do peso total. Os sais podem ser reutilizados no processo como escorificantes, e o material não metálico devido sua concentração de óxido de alumínio pode ser reaproveitado.

Gil & Korili (2016) comparando os processos utilizados atualmente no beneficiamento das escórias salinas descreveram o processo seco/úmido como um processo geral de beneficiamento de escórias salinas (Figura 2). A escória salina no processo descrito na figura 2 entra em forma de blocos e é direcionado para o processo de cominuição, onde o material tem sua granulometria reduzida possibilitando a separação dos componentes, posteriormente o material é selecionado a seco por uma peneira seletiva, possibilitando assim, a separação e recuperação da parcela concentrada em alumínio do material. O material não concentrado é direcionado a lavagem para dissolução e separação dos sais, gerando uma polpa. Após a lavagem, a escória é direcionada a filtragem e espessamento onde a parcela sólida é separada da parcela líquida. Os sais são recuperados com a evaporação do líquido de lavagem. Durante o processo existe a possibilidade de recuperação dos gases gerados e queima desses para recuperação de energia, e a água evaporada pode ser condensada e recirculada ao processo. O processo gera três diferentes materiais (material concentrado em alumínio, material lavado e sais) passíveis de serem recirculados ao processo, demandando análises de caracterização e adequação dos mesmos.

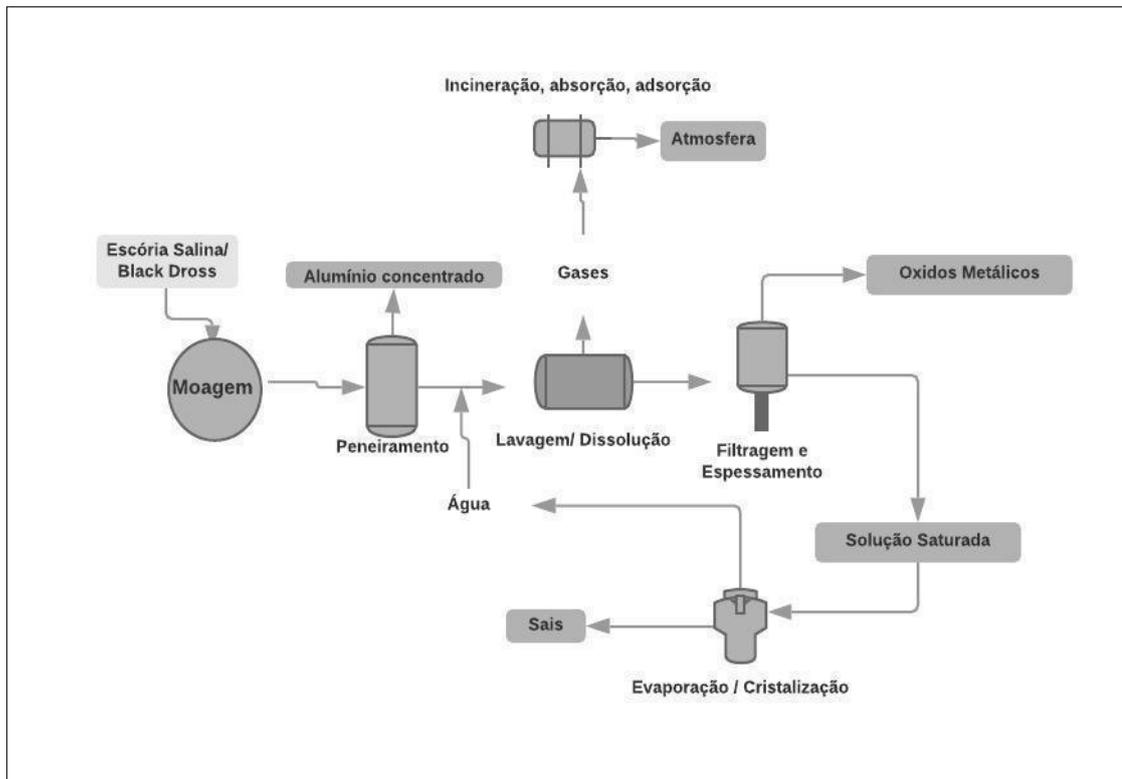


Figura 2: Fluxograma do Processo Geral (Seco/Úmido) de Beneficiamento da Escória Salina  
 Fonte: Adaptado A. Gil e S.A. Korili (2016)

Shinzato & Hypolito (2005) descreveram o beneficiamento utilizado por algumas empresas no Brasil que consistem em um método simples de tratamento da escória. O processo consiste na britagem do material com martelos verticais para liberar a parcela metálica presente. A seguir há um peneiramento seletivo usando uma peneira de 20 mesh (0,85 mm) para concentrar a fração rica em alumínio na fração mais grossa +20 mesh (0,85 mm). O material remanescente -20 mesh (0,85 mm) é lavado com água em um lavador rotativo. Durante a etapa de lavagem um efluente rico em sais é gerado. A polpa é direcionada a um tanque de decantação, onde será separado o líquido salino dos materiais sólidos não lixiviáveis. O material não metálico após a separação é destinado a aterro e o líquido é evaporado para recuperação e destinação dos sais. Bruckard & Woodcock (2007) analisando escórias salinas oriundas de empresas australianas, propuseram uma rota integrada de beneficiamento da escória salina (Figura 3). O processo de concentração do alumínio presente na escória, se dá com o resfriamento e britagem da escória em um circuito fechado, com peneiras de aberturas de 20 mm e 10 mm. Os materiais acima de +20

mm geralmente são mais concentrados em alumínio e são recirculados ao forno rotativo. O material com granulometria entre +10 e -20 mm são redirecionados ao britador afim se serem passantes em -10 mm. O material menor de 10 mm é moído a úmido em um circuito aberto com o objetivo de achatar qualquer partícula de alumínio presente e reduzir a granulometria do material não metálico. O material lavado é peneirado e as partículas com granulometria superior a +150 µm é majoritariamente alumínio, que também pode ser recirculado ao forno rotativo. O líquido utilizado durante a britagem a úmido do material é direcionado a um evaporador para recuperação dos sais, e os óxidos secos (-150 µm) são direcionados a aterros sanitários.

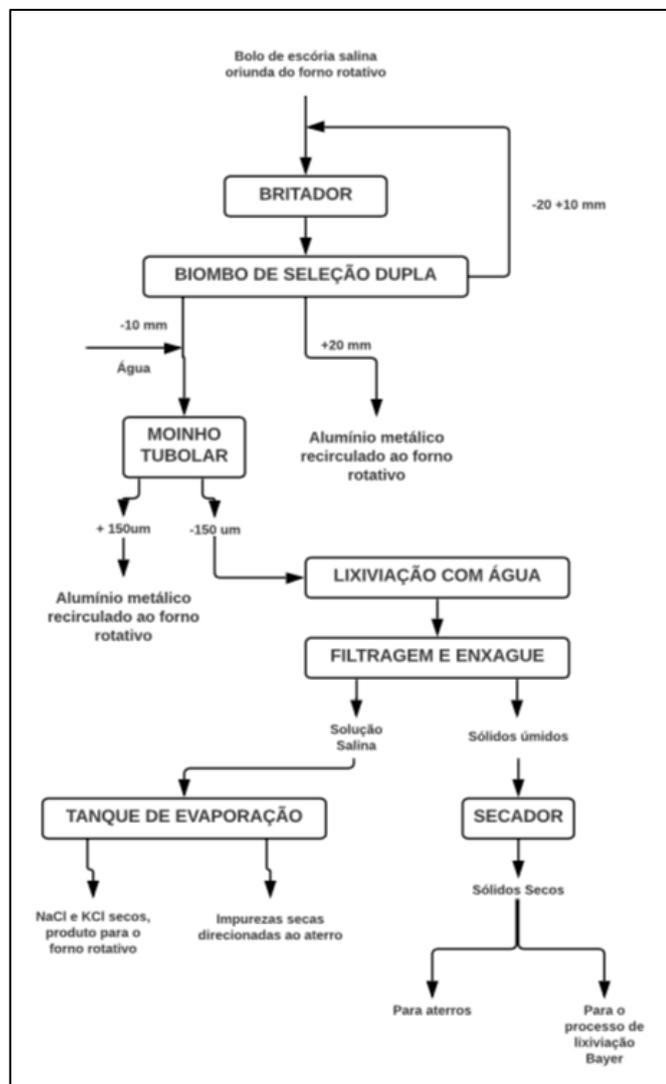


Figura 3: Rota de beneficiamento de escórias salinas

Fonte: Adaptado de Bruckard & Woodcock (2007)

A recuperação do alumínio no processo demonstrado, apresenta diversas etapas. A principal diferença do processo proposto se dá com a separação do material em três cortes granulométricos diferentes e a moagem secundária do material ser realizada com a presença de água no sistema, permitindo a separação do alumínio de forma seca no peneiramento inicial e de forma úmida após moagem e separação secundária. O processo gera três materiais diferentes, um concentrado em alumínio, os sais secos que podem ser reciclados ao forno, e um material rico em óxidos, que pode, segundo Bruckard & Woodcock (2007) ter seu alumínio recuperado com a reinserção deste material no ciclo de obtenção de alumínio primário.

A recuperação, reutilização e reinserção de produtos presentes nas escórias salinas dependem de processos que permitam a recuperação de produtos com certo grau de pureza, como acontece com a recirculação dos sais recuperados das escórias e com os óxidos metálicos obtidos após a lixiviação do material que dependem de um baixo nível de sais para se enquadrarem em algumas especificações. Assim, processos de lixiviação, térmicos e de enquadramento dos materiais gerados são propostos a fim de possibilitar a reutilização dos materiais presentes passíveis de recuperação. O material é considerado livre de sais quando o teor de sal é inferior a 2% em peso (Hryn et al. 1995). A recuperação e recirculação de materiais presentes nas escórias têm como principal objetivo a redução do volume de material a ser destinado e consequente custo com a destinação. Tendo em vista a inviabilidade do processo de reciclagem da escória, como demonstrado por Grazianno et al. (1996) a geração de novos produtos a partir da escória salina é discutida para elevação do valor agregado do processo.

David & Kopac (2012) verificando possíveis coprodutos e interações químicas que podem ocorrer durante o processo de beneficiamento da escória, analisaram a produção de hidrogênio durante a etapa de britagem e lavagem da escória com diferentes processos de cominuição e lixiviação do material. Os autores concluíram que a escória de alumínio é facilmente hidrolisável e que pode ser beneficiado com o processo de lixiviação básico, sendo possível em um sistema fechado de captação a geração de hidrogênio comercial. O trabalho concluiu a possibilidade da operação, e para elevar a taxa de liberação dos compostos e consequentemente a geração de hidrogênio, o material foi britado à  $-45\mu\text{m}$  e adicionado NaOH e KOH como catalisadores em uma reação de geração de hidrogênio. Owada et al. (2008) também descrevem um processo semelhante para geração “verde” de hidrogênio a partir de

escória de alumínio. O hidrogênio pode ser utilizado como matéria-prima em células a combustível. Além disso, a reação é exotérmica e o calor da reação pode ser usado para secar o hidróxido de alumínio presentes no sistema. A viabilidade econômica dos processos ainda não é conhecida atualmente. Gil et al. (2014) estudaram a utilização de escórias salinas tratadas com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , para a adsorção de metais pesados como:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas. No trabalho, os autores confirmaram a viabilidade da utilização da escoria salina ativada para a adsorção dos metais em um processo de tratamento de efluentes após o tratamento químico proposto.

Shinzato & Hypolito (2005) analisaram a substituição de partes do agregado do concreto por material não metálico obtido após a lixiviação das escórias salinas na fabricação de blocos de concreto, a fim de reduzir o volume de material a ser disposto e elevar o valor agregado dos materiais gerados após o processamento da escória, podendo direcionar partes do resíduo final. Tsakiridis et al. (2014) também estudaram a possibilidade de inserção do material obtido após lixiviação da escória salina em *clinker* de cimentos Portland. Os estudos concluíram que é possível utilizar o material lixiviado como material bruto na mistura de cimentos, possibilitando a redução do material a ser destinado a aterros. O processo de lavagem dos sólidos se mostra importante no processo devido à necessidade de um resíduo com baixo teor de impurezas como sais e nitritos durante a etapa de sinterização do material para reutilização.

## **2.4. TRATAMENTO MINERAL**

### **2.4.1. AMOSTRAGEM**

Luz et al. (2010) explicam que a amostragem é o conjunto de operações destinadas à obtenção de uma amostra representativa de uma dada população ou universo. Uma amostra é considerada representativa quando as propriedades do universo (teor dos diversos elementos, constituintes mineralógicos, massa específica, distribuição granulométrica, etc.) estimadas com base nessa amostra, inserem uma variabilidade estatisticamente aceitável. A importância da amostragem é ressaltada, principalmente, quando entra em jogo a avaliação de depósitos minerais, o controle de processos e a comercialização de produtos. Ressalte-se que uma amostragem mal conduzida pode resultar em prejuízos ou em distorções de resultados com técnicas

imprevisíveis. A amostragem é, sem dúvida, uma das operações mais complexas e passíveis de introduzir erros, deparadas pelas indústrias da mineração e metalurgia.

A amostragem como explicado por Sampaio et al. (2007) é usualmente baseada em quatro etapas. Os autores dividem o processo de amostragem como: (I) elaboração do plano de amostragem; (II) obtenção da amostra; (III) preparação da amostra e (IV) determinação de um parâmetro de qualidade, conforme esquema demonstrado na Figura 4. Os processos de elaboração do plano e obtenção da amostra consistem na definição da qualidade das operações posteriores, bem como, a sequência de operações e o número de amostras a serem coletadas. A preparação da amostra trata do conjunto de operações necessárias à adequação da amostra ao método de determinação do parâmetro de qualidade. Dentre os processos utilizados podem ser citados, a secagem, a redução granulométrica e o quarteamento. Após os processos realizados e as amostras definidas, são realizadas as análises, podendo ser aferidos diversos parâmetros.

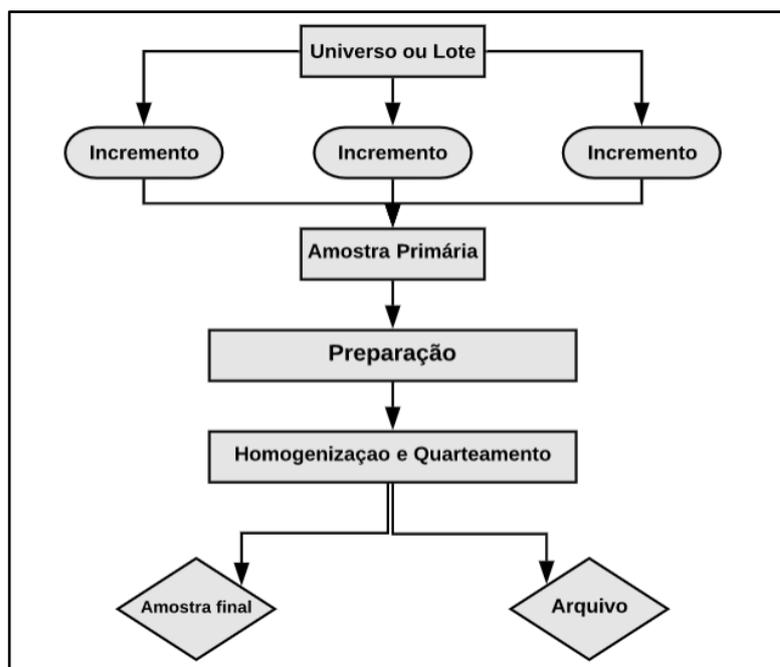


Figura 4: Fluxograma de tratamento de minérios.

Fonte: Adaptado de Sampaio *et al.* (2007)

Erros no processo de amostragem podem trazer discrepâncias no que diz respeito a representatividade da amostra. Analisar em totalidade a abrangência e especificidades do material e a escolha dos pontos de amostragem é essencial para

a geração da amostra primária representativa ao material estudado. A geração da amostra final se dá com processos de homogeneização e quarteamento que dividem em partes iguais as amostras gerando amostras de mesma característica, facilitando o manuseio e a elaboração do plano de experimentações e de pesquisa. Para estudos com escórias salinas existe a possibilidade de utilização de todo um lote purgado do forno, facilitando o processo de geração da escória primária, sendo necessário apenas o processo de adequação granulométrica do material, homogeneização e quarteamento, para a realização das análises.

#### **2.4.2 COMINUIÇÃO**

Sampaio & Tavares (2002) explicaram que o processo de liberação de componentes em minérios para conseguir uma eficiência na separação de componentes de um dado material, dependerá do processo de concentração e também das características de liberação inerentes a cada minério. Os autores explicam que a separação ideal entre os minerais de interesse e os de ganga se dá quando ambos se encontram perfeitamente liberados e que por outro lado a liberação incompleta impõe limites de eficiência no processo de concentração. O grau de liberação é definido como a porcentagem de um dado mineral (ou composto) que se encontra na forma de partículas que contêm somente aquele mineral liberado. Partículas que contêm tanto minerais de interesse quanto os de ganga são denominadas mistas. A britagem, segundo Luz et al. (2010) é a operação que fragmenta os blocos obtidos na lavra, mas devido a diversos tipos de equipamentos, esta operação deve ser repetida diversas vezes em diversos equipamentos diferentes, até se obter um material adequado à fases posteriores do processo (alimentação da moagem). Os autores explicam que a moagem é a operação de fragmentação fina obtendo-se nesta um produto adequado à concentração ou a qualquer outro processo industrial. As operações de fragmentação e liberação dos minerais são responsáveis pela maior parte da energia requerida no processamento dos minerais.

Luz et al. (2010) explicam os estágios de britagem utilizados normalmente (tabela 3), e relatam que para haver uma liberação satisfatória do mineral valioso é necessário que o minério seja reduzido a uma granulometria suficientemente fina. Nestas condições a fragmentação desenvolve-se por meio de três estágios, isto é, grossa, intermediária e fina ou moagem. Nos dois primeiros estágios, a fragmentação é realizada em britadores e no último estágio, em moinhos. Não há rigidez ou

padronização quanto aos estágios de cominuição do material, estes variam de acordo com o material, origem e objetivos do processamento.

Tabela 3: Classificação dos estágios de britagem.

Estágios de Britagem	Tamanho Máximo de Alimentação (mm)	Tamanho Máximo de Produção (mm)
Britagem Primária	1000	100
Britagem Secundária	100	10
Britagem Terciária	10	1
Britagem Quaternária	5	0,8

Fonte: Adaptado de Luz et al. (2010)

No âmbito de reciclagem de escórias salinas, pesquisas são realizadas a fim de aprimorar os parâmetros utilizados durante o beneficiamento, como por exemplo, a cominuição necessária para liberação dos materiais de interesse no interior da escória. Tsakiridis (2012) explica que o alumínio se concentra na fração mais grosseira do material, enquanto os sais e a parcela não metálica se concentram na fração mais fina. Segundo o autor, isso acontece já que o alumínio apresenta um comportamento plástico quando submetido à pressão e se mantém com granulometria superior e os sais, que devido ao seu comportamento frágil adquirem granulometria menores. Esse comportamento possibilita a recirculação deste material ao processo de reciclagem de alumínio, elevando a recuperação do alumínio e reduzindo o volume do rejeito a ser destinado. Bruckard & Woodcock (2007) descreveram um processo de beneficiamento das escórias salinas e dissertam sobre a cominuição realizada no material. Durante o processo o bolo de sal frio do forno de fusão é triturado primeiro em circuito fechado com mesa de dupla abertura, a fim de propiciar a recuperação de materiais presentes nas escoras em diferentes cortes granulométricos, também concluindo a concentração do alumínio na parcela mais grossa do material e a liberação dos sais às parcelas mais finas do material.

Em geral, os minérios consistem em rochas resistentes, nas quais os grãos minerais encontram-se firmemente aderidos uns aos outros. A única maneira comercialmente empregada para a liberação destes materiais na indústria é a aplicação de grandes quantidades de energia mecânica em britadores e moinhos,

resultando na produção de partículas finas, as quais apresentam maior probabilidade de encontrarem-se liberadas. A facilidade (ou dificuldade) com que os minerais de interesse são liberados dos de ganga é determinada tanto pelas características morfológicas e mecânicas do material, quanto pelo modo de aplicação das cargas mecânicas e de propagação de fraturas (Sampaio & Tavares, 2002).

Durante o processo de britagem primária os britadores empregados são de grande porte e sempre operam em circuito aberto e sem o descarte (escalpe) da fração fina contida na alimentação. A britagem primária é realizada a seco e tem uma razão de redução em torno de 8:1. Para este estágio, principalmente são utilizados britadores de mandíbulas, britador giratório, britador de impacto e o de rolos dentado. O britador de mandíbulas é um dos equipamentos mais utilizados para fazer a britagem primária em blocos de elevadas dimensões/dureza e com grandes variações de tamanho na alimentação, devido seu funcionamento simples e possibilidade de utilização em diversos materiais. (Luz et al. 2010).

Luz et al. (2010) explicam o esquema de funcionamento dos britadores de mandíbula, o britador compõe-se basicamente de uma mandíbula fixa, e uma móvel ligada ao excêntrico (esta ligação pode ser feita direta ou indiretamente), que fornece o movimento de aproximação e afastamento entre essas. Desta maneira, o bloco de material alimentado na boca do britador vai descendo entre as mandíbulas, enquanto recebe o impacto responsável pela fragmentação. Os autores também explicam que a britagem secundária tem como objetivo, na maioria dos casos, a redução granulométrica do material para o processo de moagem. O descarte prévio da fração fina na alimentação, com a finalidade de aumentar a capacidade de produção, é comum durante esta etapa de britagem. Esta operação é chamada “escalpe”. Os equipamentos normalmente utilizados são: britador cônico; britador de martelos e o britador de rolos. Durante o processo de britagem com o britador de rolos Luz et al. (2010) explica que a alimentação é feita lançando-se os blocos de minério entre os rolos cujo movimento faz com que os mesmos sejam forçados a passar pela distância fixada previamente por parafusos de ajuste. Esta ação promove a fragmentação dos blocos. Este tipo de britador possui uma forte limitação quanto à granulometria da alimentação, pois a mesma é limitada pela distância fixada entre os rolos e os diâmetros dos mesmos.

Como forma de adequação final do minério aos processos subsequentes a moagem é o último estágio do processo de fragmentação. Neste, as partículas são

reduzidas pela combinação de impacto, compressão, abrasão e atrito, a um tamanho adequado à liberação do mineral de interesse. Os equipamentos mais empregados na moagem são: moinho cilíndrico (barras, bolas ou seixos), moinho de martelos entre outros. Dentro de um moinho de bolas os corpos moedores são elevados pelo movimento da carcaça até um certo ponto de onde caem, seguindo uma trajetória parabólica, sobre as outras bolas que estão na parte inferior do cilindro e sobre o minério que ocupa os interstícios das bolas, podendo variar a velocidade de rotação do cilindro, tamanho e quantidade dos corpos moedores inseridos no processo de moagem adequando o processo a cada tipo de material.

## **2.5. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL**

NEUMANN et al. (2010) explicam que a caracterização de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece ao engenheiro os subsídios mineralógicos e texturais necessários ao correto dimensionamento da rota de processo, ou permite identificar, com precisão, ineficiências e perdas em processos existentes, possibilitando a otimização do rendimento global de uma planta. Neste caso, a caracterização mineralógica é melhor conhecida como mineralogia de processos. O autor ainda afirma que a caracterização mineralógica de um minério determina e quantifica toda a assembleia mineralógica, define quais são os minerais de interesse e de ganga, bem como quantifica a distribuição dos elementos úteis entre os minerais de minério, se mais de um. Além disso, estuda as texturas da rocha, definindo o tamanho de partícula necessário para liberação do(s) mineral(is) de interesse dos minerais de ganga, e ainda define diversas propriedades físicas e químicas destes minerais, gerando informações potencialmente úteis na definição das rotas de processamento.

Para definição de uma rota de beneficiamento para duas escórias salinas oriundas de processos de reciclagem de alumínio realizados na Austrália, Bruckard & Woodcock (2007) caracterizaram duas escórias salinas diferentes. Os autores utilizaram de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Emissão Atômica (ICP-OES), além de técnicas específicas para determinação quantitativas de alguns elementos como: carbono, cloro, nitrogênio e alumínio, presentes nas escórias salinas. As análises de caracterização permitiram os autores o entendimento mineralógico e químico do material permitindo definir uma rota

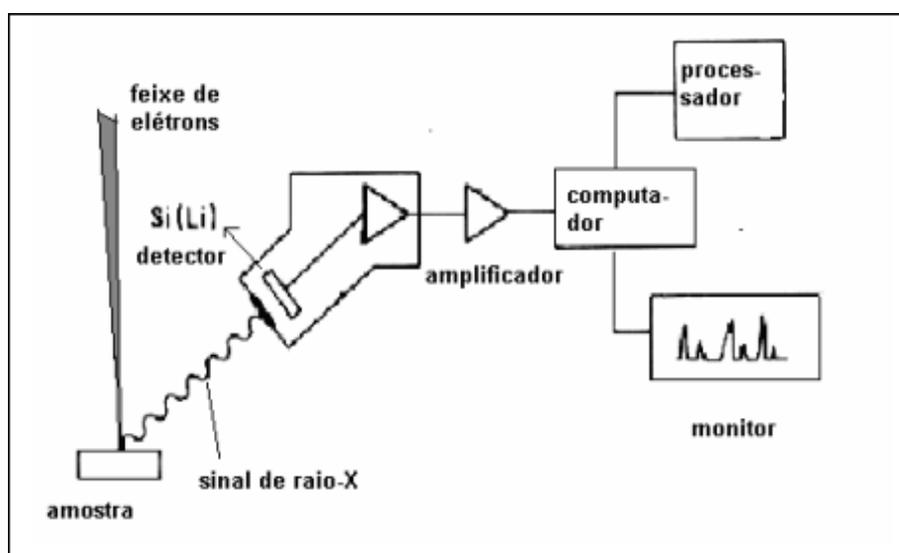
completa de beneficiamento das escórias salinas onde não são gerados resíduos a serem destinados.

### **2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)**

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) analisa o espectro de Raios-X emitido por uma amostra sólida bombardeada com um feixe de elétrons para obter uma análise química localizada. Todos os elementos com número atômico entre 4 (*Be*) a 92 (*U*) podem ser detectados, embora nem todos os equipamentos estejam equipados para a análise de elementos leves ( $Z < 10$ ). Análises qualitativas envolvem a identificação das linhas formadas no espectro (UCR, 2019). A zona analisada será, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estiver sendo realizada a análise no modo de varredura (formação de uma imagem), então, a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem (Dedavid et al. 2007).

A empresa *American Testing Services Ltd.* (2019) disserta que quando o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra, elétrons secundários são excitados e refletidos. A topografia observada pela análise dos elétrons após interação com a amostra, permite a formação da imagem CRT da superfície analisada. Um modelo de funcionamento da técnica é demonstrado na (Figura 5). A técnica de EDS considera que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação  $E = h\nu$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro atingem o detector de raios-x quase que simultaneamente. O processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo quase simultâneo (Dedavid et al. 2007).

Figura 5: Modelo esquemático do funcionamento da técnica de Espectrometria por Energia Dispersiva.



Fonte: Kestenbach & Filho (1994)

Liu & Chou (2013) caracterizaram uma amostra de escória salina a fim de estabilizar o material, permitindo a estocagem deste sem formação de gases. Os autores utilizaram as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análises qualitativas do estudo realizado.

### 2.5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Explicando a técnica de difração de raio-X (DRX), Khan (2009) disserta que os raios-x ao atingirem a amostra podem, sem perder energia, se espalhar elasticamente. O fóton de raios-x após a interação com material, o elétron presente muda sua trajetória e mantém a mesma fase e energia do fóton incidente. Observando o ponto de vista da física ondulatória, a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, assim cada elétron atua como centro de emissão de raios X. Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-x (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-x e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, e é regida pela equação:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ; Onde:  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, ( $n$ ) a um número inteiro (ordem de difração), ( $d$ ) à

distância interplanar da estrutura cristalina e  $(\theta)$  ao ângulo de incidência dos raios-x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Cullity (1956) demonstrou que experimentalmente a lei de Bragg pode ser utilizada de duas maneiras. Utilizando os raios-x de um comprimento conhecido ( $\lambda$ ) e medindo  $(\theta)$  é possível determinar a distância interplanar ( $d$ ) dentro do cristal, analisando este estruturalmente. Outra forma de análise é utilizar um cristal com espaçamento de planos conhecidos ( $d$ ), medir  $(\theta)$ , e assim determinar o tamanho de onda ( $\lambda$ ) utilizada. Bruckard & Woodcock (2007) utilizaram a técnica de DRX para definir as fases cristalográficas presentes na escória salina. Foram identificadas 11 diferentes fases cristalográficas no material permitindo a caracterização e compreensão das características químicas do material.

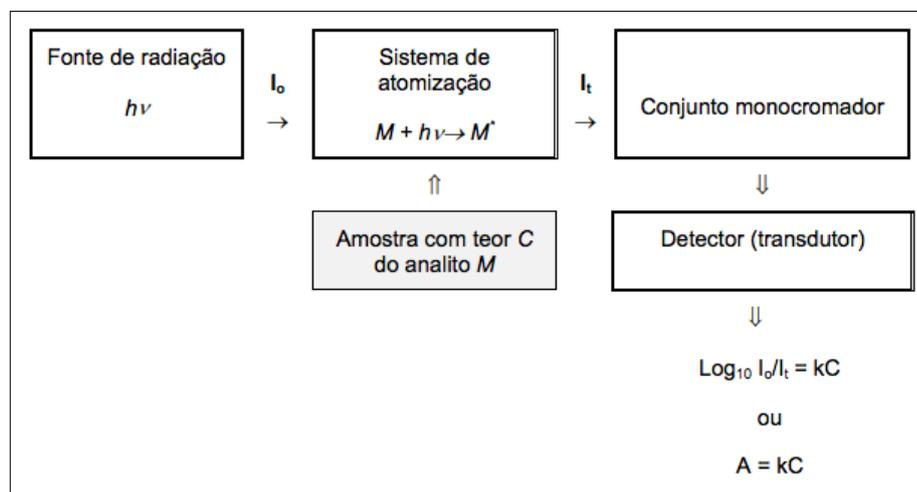
### **2.5.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)**

KRUG *et al.* (2004) explica o princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica. O autor explica que a técnica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. O autor explica que a espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*) utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos, ambientais, alimentos, materiais geológicos (rochas, minérios) e tecnológicos. Os tipos de atomizadores mais usados em AAS são a chama e o forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é a técnica mais utilizada para análises elementares em concentrações da ordem de mg/L, enquanto a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS - *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) é utilizada para determinações de baixas concentrações ( $\mu\text{g/L}$ ).

O espectrômetro de absorção atômica é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos presentes em soluções líquidas, gasosas e sólidas. Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador (Figura 6). Nos equipamentos mais antigos utilizam-se moduladores mecânicos (chopper), nos mais modernos a modulação é feita eletrônica ou mecanicamente. A atomização pode ser feita em chama, em tubo aquecido acoplado a sistema gerador de hidretos, em

sistema de geração de vapor a frio, e eletro termicamente em forno de grafite, ou outros sistemas alternativos.

Figura 6: Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.



#### 2.5.4. ANÁLISE DE CLORETOS LIXIVIÁVEIS

A Política Nacional do Meio Ambiente disposta na Lei nº 6.938/ 81, leva em consideração os efeitos que impactos ambientais geram e ratifica no Art. 2º que para efeito desta resolução as subdivisões de classificação das águas são determinadas de acordo com a salinidade quantificada no efluente: (a) águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5‰; (b) águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30‰; (c) águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30‰. A resolução CONAMA Nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, determinando parâmetros e observações quanto ao enquadramento em cada um dos usos predominantes das águas. A Resolução CONAMA 396/2008, define classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. A resolução estabelece padrões de qualidade para as águas de acordo com seus usos predominantes e determinou os valores máximos permitidos de cloreto para consumo humano, dessedentação animal, irrigação e recreação, são de respectivamente: 250 mg/L, 100 – 700 mg/L e 400 mg/L.

As diretrizes para enquadramento das águas de acordo com as concentrações de sais presentes abrem uma discussão sobre a disposição das escórias salinas. Por ser um material com alto teor de sais hidrolisáveis (KCl e NaCl) liberando íons cloretos (Cl<sup>-</sup>), potássio (K<sup>+</sup>) e (Na<sup>+</sup>) passíveis de contaminar águas superficiais e subterrâneas, este material demanda atenção sobre a disposição e a lixiviação dos sais presentes no material. Paz (2004) explica o ciclo hidrológico e disserta sobre a interação da precipitação pluviométrica com o solo da bacia hidrográfica e os materiais dispostos onde este se localiza. Processos como escoamento superficial, interceptação, retenção superficial, infiltração, evaporação e evapotranspiração, são explicados e evidenciam a importância da observação do que é disposto diretamente ao solo devido à interação da água com os sólidos presentes, podendo comprometer a qualidade de águas subterrâneas, superficiais e do solo por onde escoam, em caso de contato com materiais tóxicos ou passíveis de lixiviação. As características químicas das águas subterrâneas refletem os meios por onde elas infiltram, guardando uma estreita relação com os tipos de rochas drenadas e com os produtos das atividades humanas adquiridos ao longo de seu trajeto.

#### **2.5.4.1. DETERMINAÇÃO DE CLORETOS LIXIVIÁVEIS – NORMA ASTM 512-89**

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*), organização internacional que desenvolve e publica normativas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços em 1999 lançou a ASTM 512-89 – (*Standard Test Methods for Chloride Ion In Water*), norma que abrange métodos de determinação de cloretos (Cl<sup>-</sup>) em águas, águas residuais e salmouras. Os testes inclusos na norma são: (a) Titulação com Nitrato Mercúrico, (b) Titulação de Nitrato de Prata, (c) Eletrodo de ion-seletivo.

A determinação de cloretos com o método mercurimétrico pode ser usado para determinar cloretos em água com concentrações entre 8.0 to 250 mg/L Cl<sup>-</sup>, onde contaminantes como: cor, íons brometos, fluoretos e outros contaminantes não estejam presentes. Zinco, chumbo, níquel e íons ferrosos e cromatos afetam a titulação quando presente em concentrações até 100 mg/L o cobre é tolerável até 50 mg/L. O método titulométrico com nitrato de prata destina-se principalmente a água onde o teor de cloreto é maior que 5 mg/L e onde interferências como cor ou altas concentrações de íons de metais pesados tornam o método mercurimétrico impraticável. A titulação é sensível a contaminantes como brometos, iodetos e sulfatos

que são titulados juntamente com o cloreto. Ortofosfato e polifosfato interferem se presente em concentrações superiores a 250 e 25 mg/L, respectivamente. Sulfatos e cor ou turbidez devem ser eliminados do sistema de análise. Compostos que precipitam a pH 8,3 também podem causar erros por oclusão e inviabilizar a medição. O método de eletrodo de íon-seletivo é aplicável à medição de íon cloreto em águas naturais, água potável e águas residuais. O íon cloreto é medido potenciométricamente usando um eletrodo íon-seletivo de cloreto em conjunto com um duplo eletrodo de referência. Os potenciais são lidos usando um medidor de pH com uma escala de milivolts expandida ou um medidor de íons seletivos com escala de concentração direta para cloreto. Não há interferência até 500 mg/L de sulfatos, 1000 mg/L de brometos ou iodetos, um excesso de cem vezes de cianeto sobre cloreto ou de 1000 mg/L de amônia.

#### **2.5.4.1.1. TITULAÇÃO ARGENTOMÉTRICA COM NITRATO DE PRATA.**

A norma ASTM 512-89 descreve o procedimento de determinação de cloretos com titulação do nitrato de prata em quatro passos (I – IV), até a determinação quantitativa da concentração de cloretos no efluente. (I) Inicialmente separa-se 50 mL ou menos da amostra, contendo não mais de 20 ou menos que 0,25 mg de íon cloreto (Cl<sup>-</sup>). Se houver íons sulfurados, adicione 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à amostra, misture e deixe repousar por 1 min. Dilua até aproximadamente 50 mL com água, se necessário e ajuste o pH a 8,3, usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+19) ou solução de NaOH (10 g/L). (II) Após a preparação do sistema e correção do pH, adiciona-se 1,0 mL da solução de indicadora de cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). Adiciona-se a solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) gota a gota, a partir de uma bureta de 25 mL até o aparecimento de uma cor vermelho tijolo (ou rosa). (III) Repita o procedimento (I) e (II), usando exatamente metade da amostra original diluída para 50 mL com água. (IV) Se o volume de titulante usado em (III) for metade do usado na titulação da alíquota inicial, prossiga com o cálculo. Caso contrário, interferências significativas estão presentes e deve ser utilizado outro método de determinação.

Skoog *et al* (2014) explica que este método de volumetria de precipitação foi desenvolvido pelo químico alemão Karl Friedrich Mohr (1806-1879) para a determinação de haletos (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>), tendo como titulante a solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>), e como indicador solução de cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). Durante a titulação os íons Ag<sup>+</sup> do titulante reagem com os íons Cl<sup>-</sup> da solução a ser titulada e

formam o cloreto de prata (AgCl), que possui menor solubilidade que o cromato de prata (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), assim o AgCl precipita primeiro com coloração branca (equação 6). Ao término da titulação, no ponto de viragem, o número de equivalência é dado, desta forma, todo cloreto presente reage com o cátion de prata no instante antes do número de equivalência. Após o ponto de equivalência, qualquer outro excesso de Ag<sup>+</sup> reage com o íon CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> formando o Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, este precipita com coloração vermelho tijolo (equação 7), fato que mostra o término da titulação.



Após o procedimento de titulação e a identificação do ponto de viragem, o cálculo da concentração de cloretos em miligrama por litro é obtida a partir da equação (8).

$$\text{Cloretos, mg/L} = [(V_1 - V_2) \times N \times 70906] / S \quad (8)$$

Onde:

V<sub>1</sub> = Solução de AgNO<sub>3</sub> adicionada na titulação da amostra preparada no primeiro passo (I), expresso em ml.

V<sub>2</sub> = Solução de AgNO<sub>3</sub> adicionada na titulação da amostra preparada no primeiro passo (II), expresso em ml.

N = normalidade da solução de AgNO<sub>3</sub> (0,025N).

S = amostra original dentro dos 50 ml titulados no primeiro passo (I), expresso em ml.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. OBTENÇÃO DO MATERIAL DE ESTUDO

O material de estudo foi obtido após a fusão do alumínio, a escória foi purgada do forno e permaneceu em uma caçamba por quatro dias para resfriamento, sendo obtido em formato de um bloco sólido, o material foi obtido em parceria com a empresa Sulina de Metais S.A., com a disponibilização do lote 182/1 para pesquisa. A Tabela 4 mostra os materiais que foram carregados no forno durante o processo de reciclagem do alumínio.

Tabela 4: Materiais carregados no alto forno para geração do lote 182/1

<b>Material Carregado no Forno de Fundição</b>
Radiador
Tramontina Preta
Estamparia
Cavaco
Bloco triturado
Cilindro Stihl
Borra
Lingote
Cloreto de sódio (NaCl)
Cloreto de potássio (KCl)

Fonte: Adaptado de Oliveira (2018)

O lote carregado no forno totaliza aproximadamente 14 toneladas de material, gerando 481 kilos de escória salina, utilizada nesse trabalho. A amostragem foi realizada *in loco*, com a separação dos 418 kg do material retirado do forno, após seu resfriamento em caçamba e disposição deste em lona preta para redução inicial do bloco facilitando o manuseio e transporte do material. O material após resfriamento se apresentou em forma de bloco sólido. O lote em sua totalidade foi transportado para o Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS (CT) e britado em equipamento de mandíbulas, modelo J58, marca Aço Planggs S.A, com abertura mínima de britagem de 19 mm

para adequação deste à amostragem, homogeneização e quarteamento posterior. Após a britagem, o material foi homogeneizado e quarteado com a técnica de pilhas alongadas de comprimento conhecido, gerando amostras de aproximadamente 5kg as quais foram armazenadas em recipiente hermeticamente fechado. O processo de amostragem e adequação do material descrito acima foi realizado por pessoal especializado dentro do CT durante a realização do trabalho de Oliveira (2018), onde a autora dissertou sobre a concentração do alumínio presente no mesmo material. Para a realização do trabalho que se segue foi disponibilizada uma amostra de 5kg de escória salina britadas no britador de mandíbulas (-19mm) e amostradas conforme explicado.

### 3.2. MATERIAIS

Após a disponibilização do materiais quarteamentos e homogeneizações posteriores foram realizados com quarteadores tipo Jones (figura 7) disponíveis no laboratório. Foi realizado o quarteamento na amostra disponibilizada gerando quatro amostras de aproximadamente 1,25 kg para realização dos testes subsequentes. Deste processo de quarteamento inicial, foi separada uma amostra bruta (processada no britador de mandíbulas -19 mm) denominada no trabalho como amostra 1.



Figura 7: Quarteador tipo Jones utilizado para fracionamento das amostras

A análise de cloreto total lixiviável presente na amostra antes do processamento foi realizada com a pulverização de uma amostra de escória em um

moinho pneumático disponível no LAPROM e posterior lavagem do material com agitador de bancada. A determinação de cloretos presentes no líquido de lavagem foi aferida de acordo com a norma ASTM – 512-89, utilizada para determinação de cloretos (Cl-), utilizando os materiais demandados na normativa. A lavagem foi realizada com quantidade de água destilada conhecida para aferição da concentração de cloretos adquiridas com a lavagem.

Para diferenciação granulométrica do material uma amostra de aproximadamente 1,25 Kg do material foi submetida a um britador de rolos da marca Maqbritt disponível no LAPROM, gerando um material denominado no trabalho de amostra 2. Se procedeu a preparação do material para se obter uma granulometria mais fina, esta foi obtida submetendo aproximadamente 1,25 kg do material ao processo em um moinho de bolas de cerâmica, gerando a última amostra analisada no trabalho, denominada de amostra 3. A figura 8 apresenta o fluxograma das etapas realizadas no trabalho para a obtenção das amostras estudadas.

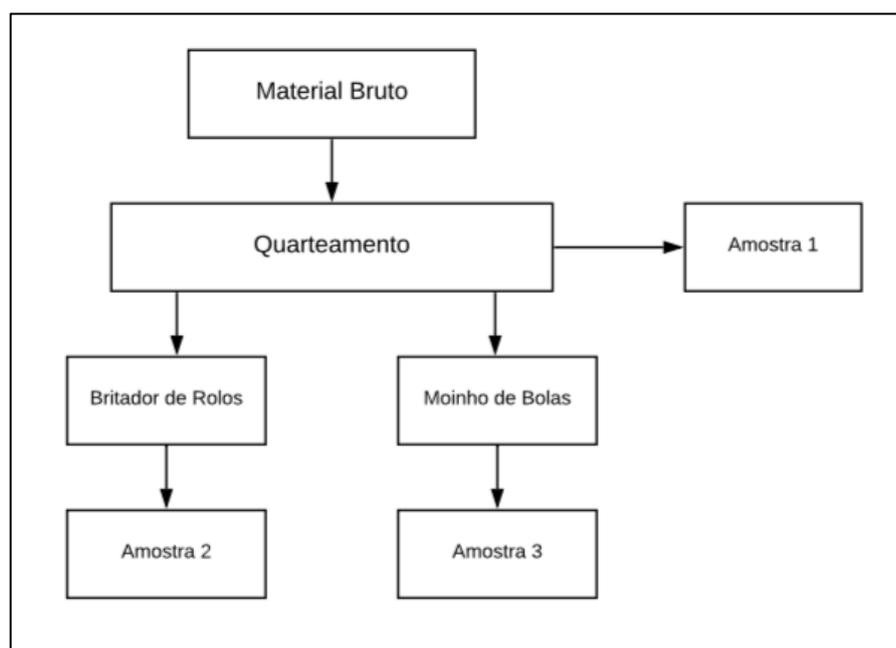


Figura 8: Fluxograma de etapas realizadas para a obtenção das amostras

As três amostras citadas previamente, após o processo de cominuição, foram quarteadas, gerando amostras de aproximadamente 50 g, facilitando o manuseio, e possibilitando a lavagem das mesmas em escala de bancada, estas, foram submetidas ao processo de lavagem com água destilada e com água convencional de

distribuição. A agitação foi realizada com um agitador de bancada, e com uma variação na densidade de polpa entre as lavagens. As fases (sólido/líquido) presentes na polpa foram separadas por filtragem e o líquido e os sólidos foram direcionados para estufa para evaporação da água presente e cristalização do material lixiviado.

Após análise dos testes de lavagem o material que apresentou melhor eficiência foi direcionado a análises laboratoriais de qualificação e quantificações dos compostos presentes em laboratórios especializados na UFRGS.

### **3.3. METODOLOGIA**

Após a separação da amostra 1, duas amostras obtidas após o quarteamento foram submetidas a processos de cominuição. A amostra 1, foi mantida com sua granulometria original, da qual foi disponibilizada, obtida a partir da britagem no aparelho de mandíbulas descrito acima. A amostra denominada como amostra 2 foi submetida ao processo de britagem com um britador de rolos da marca Maqbritt disponível no LAPROM com o objetivo de torna-lo 100% passante em 2,8 mm. A amostra denominada como amostra 3 foi submetida a um moinho de bolas de cerâmica com o objetivo de ser 100% passante em 0,5 mm, o material foi moído durante duas horas com escalpe da parcela granulométrica menor que 0,5 mm a cada meia hora, repetindo o ciclo quatro vezes, o fator de enchimento da célula do moinho foi de 35%.

Após o processo de cominuição, as três amostras geradas foram quarteadas utilizando um quarteador Jones, até a obtenção de amostras de aproximadamente 100 g. A análise de determinação de cloro lixiviável (Cl-) no material bruto foi realizada com a pulverização de uma amostra de aproximadamente 100 g do material até que este seja totalmente passante em 200 mesh (0,075 mm) a fim de liberar totalmente o material e possibilitar a lixiviação dos cloretos presentes. A pulverização foi realizada com um pulverizador orbital pneumático disponível no LAPROM. A amostra pulverizada foi quarteada gerando duas amostras de aproximadamente 50 g e posteriormente lavada com água destilada, com volume de água conhecido e a quantificação do cloro foi dada a partir das normas obtidas na ASTM 512-89.

Após os ensaios de cominuição e quarteamento, as três amostras obtidas (1, 2 e 3) foram submetidas ao processo de lavagem com água destilada e com água convencional de distribuição, a 25°C em ambos os casos, a fim de possibilitar a comparação dos resultados direcionando-os à indústria. Foram utilizadas três

diferentes densidades de sólidos em polpa para cada uma das amostras: 20% de sólidos em polpa (1:4 de sólido:líquido), 30% de sólidos em polpa (3:7 de sólido:líquido) e 40% de sólidos em polpa (2:3 de sólido:líquido).

Cada sistema de lavagem foi agitado por duas horas a 55 rpm, com amostras de aproximadamente 50 g, com um agitador de bancada. A cada meia hora foi extraído uma amostra de 1 ml do sistema para determinação de cloretos de acordo com a normal ASTM 512-89. Após o processo de lavagem o material foi filtrado, separando a parcela líquida da parcela sólida presentes na polpa. O líquido obtido foi direcionado para estufa permanecendo durante 24 h a 50 °C para evaporação total da água e cristalização do material lixiviado, a parcela sólida foi direcionada a estufa por 8 h a 50 °C para retirada da umidade remanescente a filtragem. Após as análises de eficiência do processo de lavagem, o material com maior eficiência, bem como o material cristalizado após a evaporação da água do líquido de lavagem foram direcionados a ensaios de caracterização qualitativos e quantitativos. Todos os testes de lavagem foram realizados em duplicata. A eficiência do processo de lixiviação foi calculada de acordo com a relação dos valores obtidos a partir das análises de cloreto do material pulverizado (considerado 100% de lixiviação) e da lixiviação dos materiais passantes pelos demais processos de cominuição.

Para se obter informações sobre a composição química do material em sua forma bruta e dos materiais gerados após o processamento, foi realizada a avaliação estrutural sob ponto de vista de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Tescan; modelo © 3, este conjunto é acoplado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da marca Oxford. Com essa técnica foram obtidas imagens da configuração superficial e disposição dos elementos no material. A caracterização mineralógica das fases presentes nas amostras foram realizadas no Instituto de Geociências na UFRGS, com a técnica de Difração de Raio X (DRX), em que foi utilizado um difratômetro de raios X marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 ( $\theta$ - $\theta$ ) equipado com tubo de ânodo fixo de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 30 mA no feixe primário e monocromador curvo de grafite no feixe secundário. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 5 a 80° 2 $\theta$  em passo de 0.05°/1s utilizando-se fendas de divergência e ante-espalhamento de 1° e 0.2 mm no detector. Para a estimativa quantitativa das concentrações dos elementos presentes nos materiais foram realizados testes de espectrometria de absorção atômica (AAS) utilizando a

metodologia de atomização por chama. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) localizada na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, onde foram analisados quantitativamente, sódio (Na), potássio (K). A seleção da amostra enviada para o laboratório se deu após a análise de lixiviação dos sais, sendo utilizada uma amostra bruta do processo de adequação granulométrico que obteve a maior eficiência de lixiviação.

O material cristalizado foi seco em estufa por oito horas a 50°C, para retirada da umidade e pesado, para posterior análise dos cloretos presentes no material segundo a normativa ASTM 512-89. A concentração de sódio (Na) e potássio (K) foram aferidas com a técnica de AAS.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. PROCESSO DE COMINUIÇÃO

As imagens das três amostras geradas após os processos de cominuição expostos são demonstradas na figura 9.

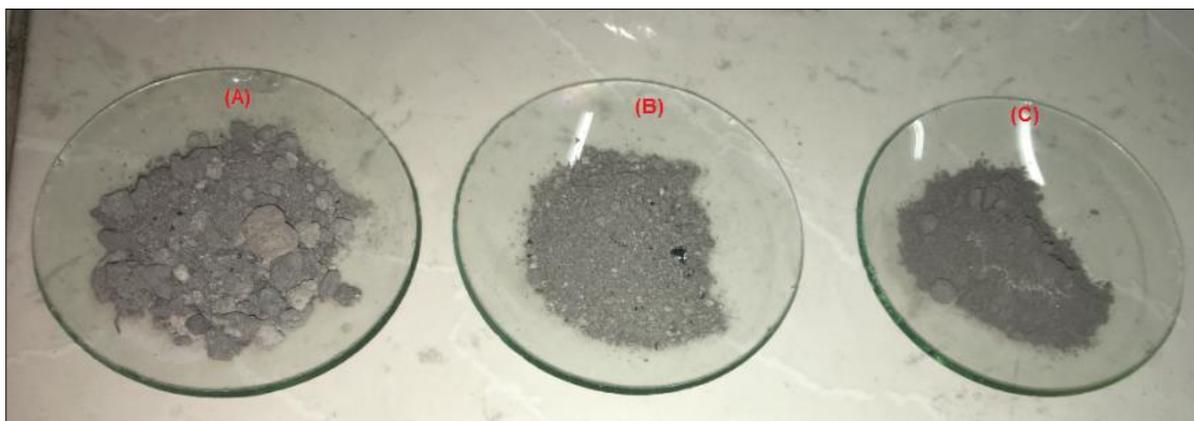


Figura 9: Imagem das amostras geradas após os processos de cominuição. (a) Material Britado no Britador de Mandíbulas (-19 mm), (b) Material Britado no Britador de Rolos (- 2,8 mm), (c) Material Moído no Moínho de Bolas (-0,5 mm)

- Amostra 1 (A): Após britado no britador de mandíbulas, material totalmente 100% passante na peneira de  $\frac{3}{4}$ " ASTM-USS, malha com 19 mm de abertura. Material com aspecto grosseiro, com granulometria heterogênea.
- Amostra 2 (B): Após britagem no britador de rolos, material 100% passante na peneira de 7 *mesh*, malha de 2,8 mm de abertura. Apresentando granulometria mais fina e homogênea.
- Amostra 3 (C): Após moagem com moinhos de bolas, material 100% passante na peneira de 32 *mesh*, malha de 0,5 mm de abertura. O material se mostrou suscetível ao processo de moagem, apresentando granulometria fina após o processo.

### 4.2. DETERMINAÇÃO DE CLORETOS E PROCESSO DE LAVAGEM DA ESCÓRIA

A determinação quantitativa da concentração de cloretos lixiviáveis presente no material foi realizada em duplicata a partir das instruções da norma ASTM 512-89. A tabela 5 demonstra os resultados obtidas à definição dos cloretos no material aferidas no processo de titulação. As quantificações realizadas aferiram a

concentração média de 13,62% de cloro lixiviável nas amostras com um desvio padrão de 0,1 entre as análises. Representando uma redução de 25,2% do peso total da amostra em média, considerando estequiometricamente a relação de 3:1 de NaCl:KCl.

Tabela 5: Tabela determinação de cloretos lixiviáveis do material

Pesos (g)	Concentração de Cloretos na Solução (g/L)	Peso de Cloro na Amostra (g)	Concentração de Cloro (%)	Desvio Padrão
55,4	15,4	7,7	13,9	0,1
54,7	16	7,2	13,3	

Partindo da concentração de cloretos lixiviáveis presente no material aferida acima, os testes de lavagem foram realizados e o cálculo de lixiviação do material foi realizado. A figura 10 demonstra os resultados obtidos a partir da lavagem da Amostra 1, britado no britador de mandíbulas, -19mm, com água convencional de distribuição. Os testes de lavagem demonstraram a lixiviação dos cloretos durante o período de agitação de 2 horas. O sistema com 20% e 30% de sólidos em polpa apresentaram eficiência de 85,6% e 84,6% respectivamente na lixiviação dos cloretos após as 2 h de agitação. A lavagem com 40% de sólidos em polpa não foi possível ser realizada devido a problemas de processo. A baixa coluna d'água presente no sistema com 40% de sólidos em polpa (2:3, sólido:líquido) e parcelas com granulometria grosseira do material impossibilitaram o funcionamento do agitador durante o processo. Após 2 h de lavagem, o material apresentou uma redução máxima de peso de 19,8%, durante o processo com 20% de polpa, gerando um efluente com concentração de 29,0 gCl-/L. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos a partir da lavagem da amostra 1 com água destilada.

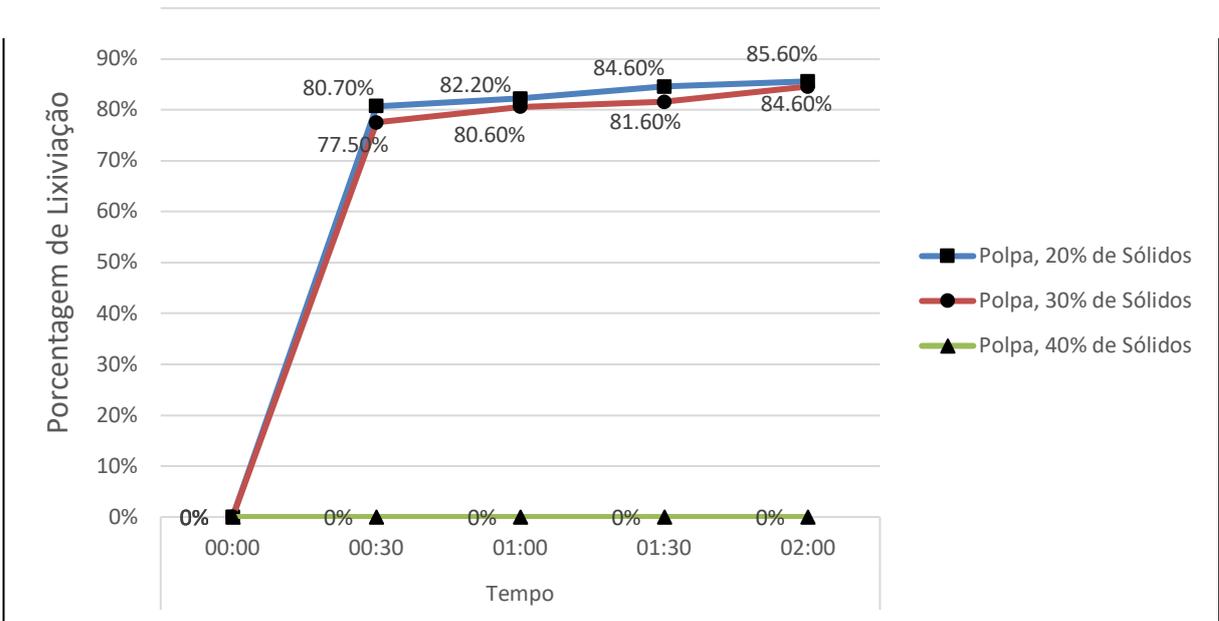


Figura 10: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -19 mm com Água Convencional de Distribuição

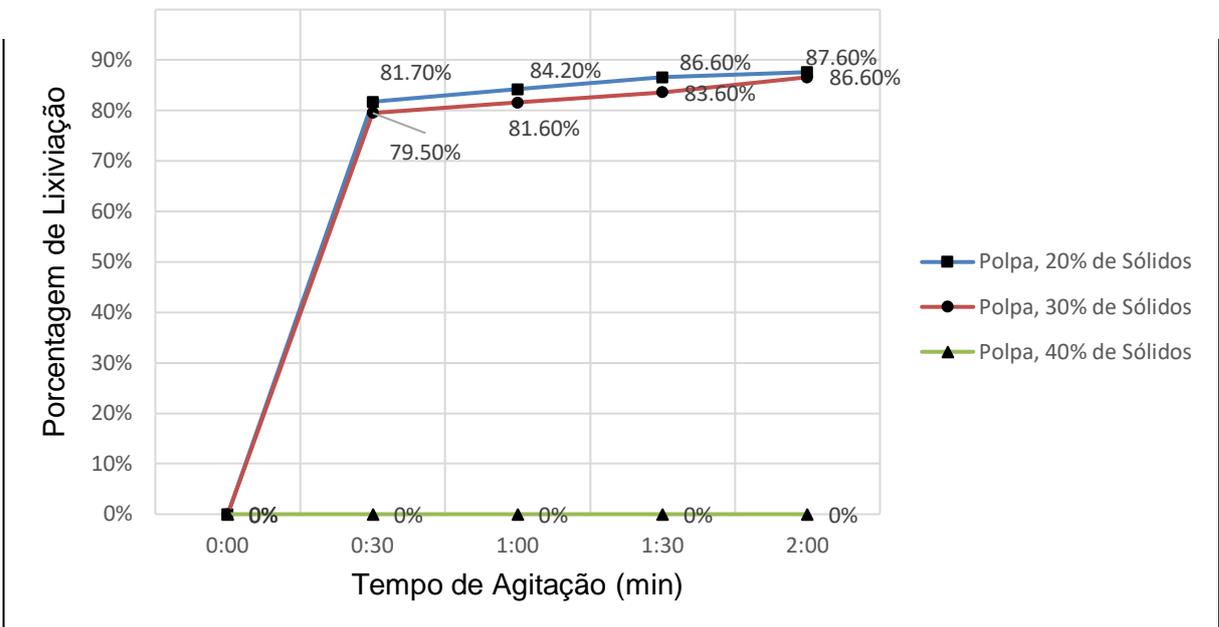


Figura 11: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -19 mm com Água Destilada

O material (amostra 1) se mostrou susceptível ao processo de lixiviação, apresentando valores próximos a 80% de lixiviação em meia hora de agitação e

aproximadamente 85% de eficiência ao final de duas horas de lavagem simples em temperatura ambiente. As lavagens realizadas com água destilada apresentaram eficiência minimamente superiores às lavagens realizadas com água convencional de distribuição.

A relação de lixiviação de cloretos da amostra 2, cominuído no britador de rolos e 100% passante em 2,8 mm, está apresentada na figura 12. O processo de britagem e lavagem apresentaram elevada eficiência na liberação dos sais da escória e na lixiviação dos sais durante a lavagem, demonstrando uma redução de peso máxima de 24,2% após processo de lavagem com 20% de sólidos em polpa após duas horas de agitação. O material lavado com as densidades de polpa de 20%, 30% e 40% apresentaram 95%, 92,2% e 86,1% de eficiência respectivamente após duas horas de lavagem. A figura 13 mostra os resultados obtidos com a lavagem da amostra 2 com água destilada. A lavagem com água destilada apresentou eficiência pouco superior a realizada com água convencional, não justificando o uso desta para a lavagem do material. O material (amostra 2) apresentou susceptibilidade ao processo de lixiviação dos cloretos presentes, apresentando eficiência próximo dos 90% em todas as densidades de polpa testadas.

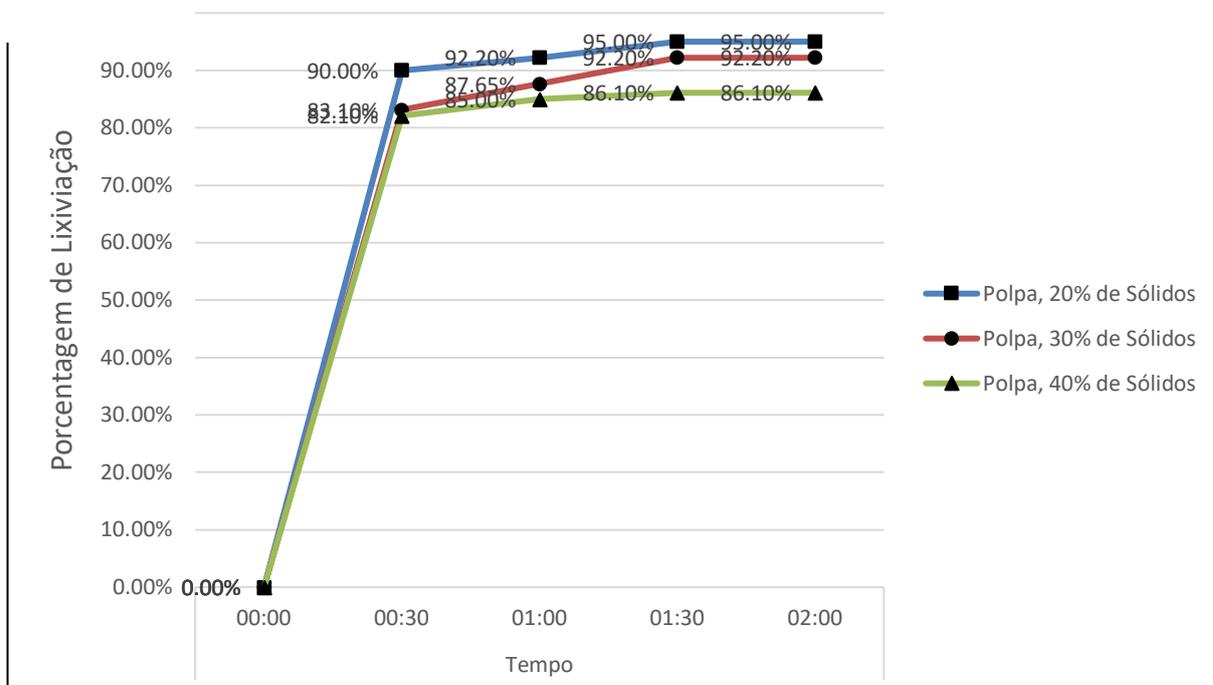


Figura 12: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material - 2,8mm - Água Convencional de Distribuição

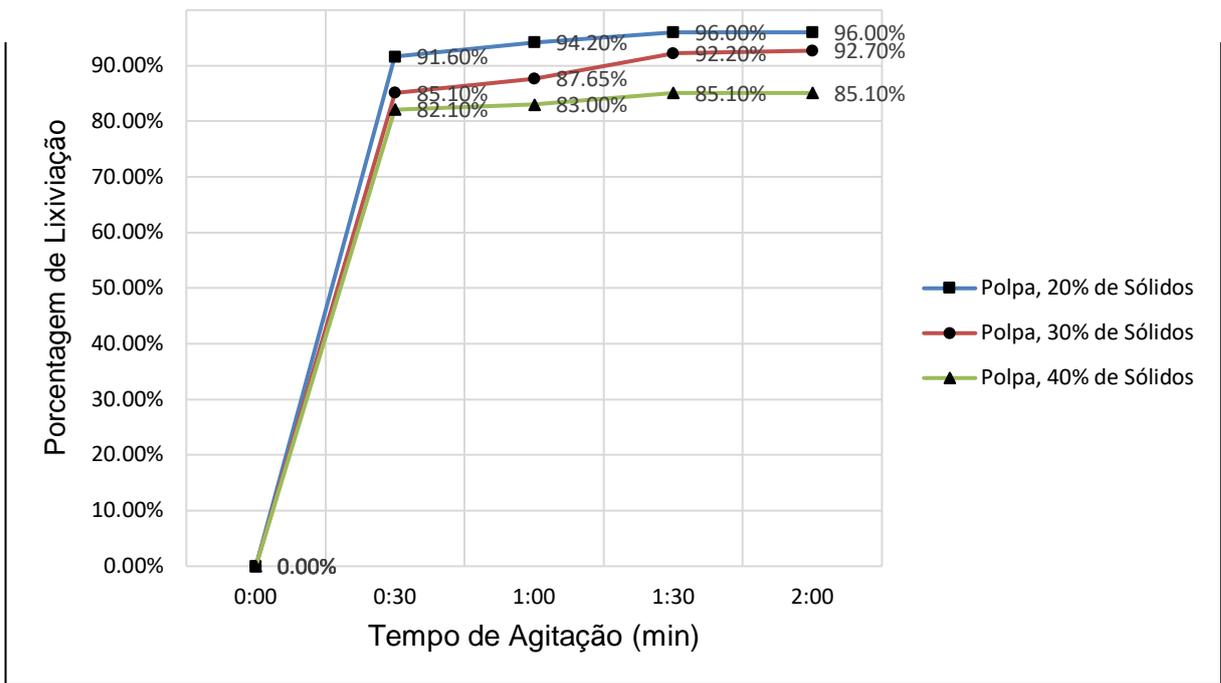


Figura 13: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material < 2,8mm - Água Destilada

O material (Amostra 3) passante pelo processo de moagem no moinho de bolas e 100% passante em 0,5 mm foi submetido ao processo de lavagem e a figura 14 mostra os valores de lixiviação dos cloretos de acordo com o tempo de agitação. O material apresentou alta liberação dos sais presentes, apresentando uma redução de peso após processo de lavagem de 24,7%, durante a lavagem com 20% de sólidos em polpa após duas horas de agitação. Os materiais lavados com 20%, 30% e 40% de sólidos em polpa apresentaram 95,8%, 95,2% e 90,9% de eficiência respectivamente. A Figura 15 mostra os resultados obtidos com a lavagem da amostra 2 com água destilada. A lavagem com água destilada apresentou eficiência pouco superior a realizada com água convencional de distribuição.

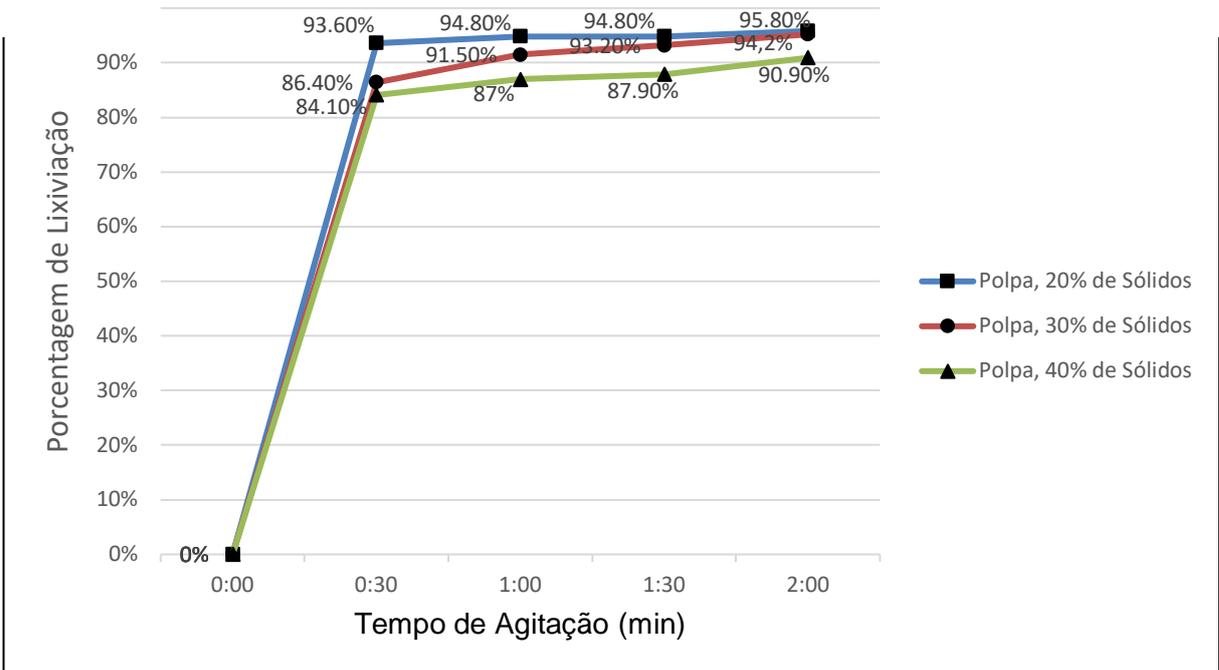


Figura 14: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -0,5mm – Água Convencional de Distribuição

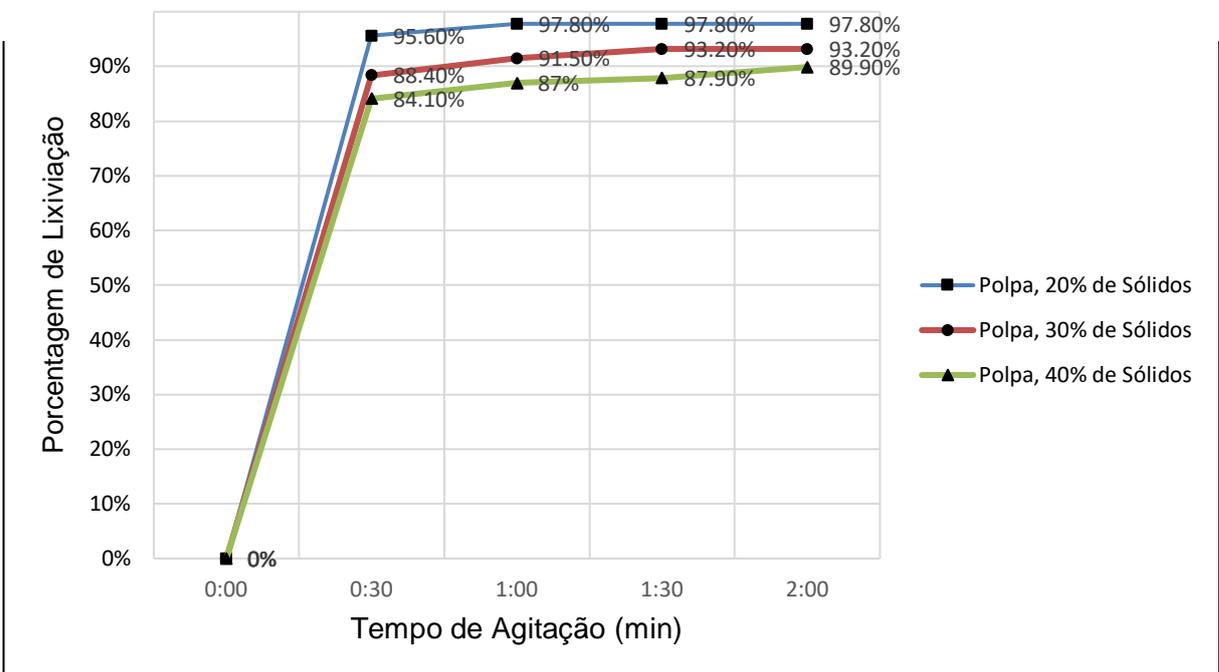


Figura 15: Gráfico da Lavagem e Lixiviação de Cloretos do Material -0,5mm – Água Destilada

Graziano et al. (1996), descreveram que para elevar o valor agregado do processo de beneficiamento das escórias salinas deve-se elevar o valor de saturação da água ao máximo, a fim de reduzir o consumo de água no processo, mantendo a

eficiência do processo. Os testes de lavagem com diferentes cortes granulométricos corroboram com o explicado por Luz et al., (2010), os autores relatam que para haver uma liberação satisfatória do mineral valioso é necessário que o minério seja reduzido a uma granulometria suficientemente fina. O material estudado apresentou facilidade na fragmentação, e os materiais com granulometrias inferiores se mostraram mais susceptíveis ao processo de lavagem e liberação dos sais. O processo com britador de rolos se mostrou suficiente para liberação dos sais e possibilitar sua lixiviação a partir da lavagem simples proposta.

A partir da análise de eficiência e de volume de água utilizado, o material (Amostra 2) 100% passante pelo processo de britagem com o britador de rolos -2,8 mm, lavado com 30% de sólidos em polpa e 2 h de agitação se mostra com a melhor relação (eficiência / volume de água) de lixiviação permitindo a lixiviação de 94,2% dos cloretos presentes na amostra com água convencional de distribuição. Gerando um efluente com 54,9 g/L de cloretos (Cl-) dissolvidos. Não justificando a necessidade de um processo de moagem para liberação e posterior recuperação dos sais presentes no material devido a baixa diferença de eficiência nos processos de lavagem com diferentes granulometrias.

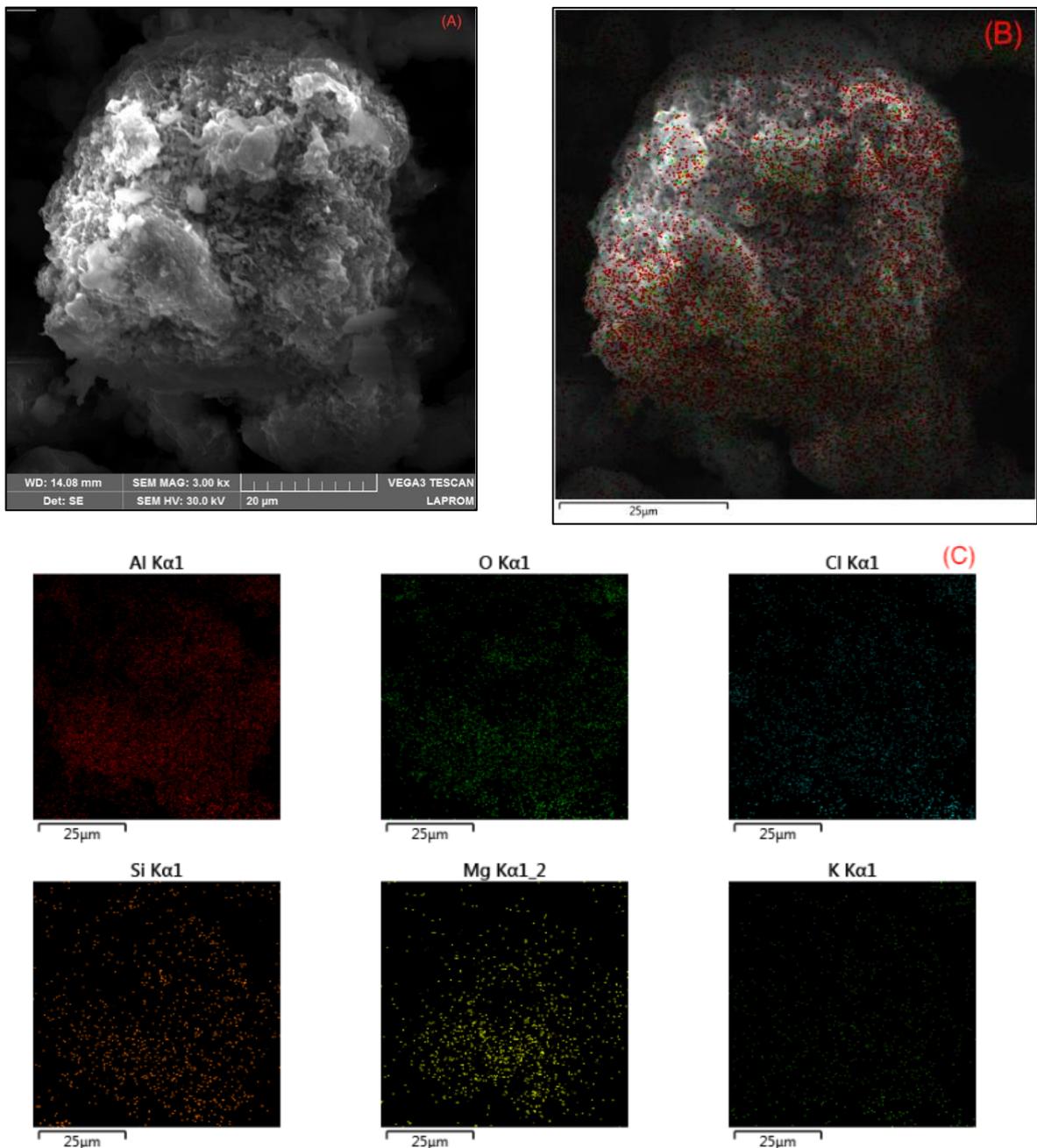
A amostra 2, após o processo de lavagem com água convencional e 30% de sólidos em polpa, foi direcionada à estufa para secagem e posteriormente foi caracterizado quimicamente. O líquido salino gerado após a filtração foi direcionado a estufa para evaporação da água, e os sais cristalizados também foram direcionados a caracterização.

### **4.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL**

#### **4.3.1. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)**

Para caracterização qualitativa da escória, foram realizadas análises de microscopia eletrônica combinado com espectroscopia de energia dispersiva nas amostras de escória em seu estado bruto e após o processo de lavagem com 30% de sólidos em polpa, bem como no material cristalizado após evaporação da água do líquido de lavagem. Nas amostras de escória em seu estado bruto, foram detectados os seguintes elementos químicos: alumínio (Al), oxigênio (O), cloro (Cl), potássio (K), cobre (Cu), zinco (Zn), ferro (Fe), silício (Si), magnésio (Mg), prata (Ag).

A (Figura 16 (a)) foi obtida a partir da análise de MEV da escória ainda em seu estado bruto (antes do processo de lavagem) passando pelo processo de britagem com o britador de rolos (<2,8 mm), e as imagens (Figura 16 (b) e (c)) foram obtidas a partir das análises de EDS do mesmo material. O material não apresenta forma ou tamanhos homogêneos, apresentando predominância de alumínio (Al) e oxigênio (O), representativo do alumínio em forma de óxido no material (alumina –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o material apresenta também cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K), representativo dos sais lixiviáveis ( $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ ) presentes no material se apresentando de forma homogênea em toda a superfície da amostra. Foram detectados outros elementos como: ferro (Fe), silício (Si), magnésio (Mg) e cálcio (Ca).



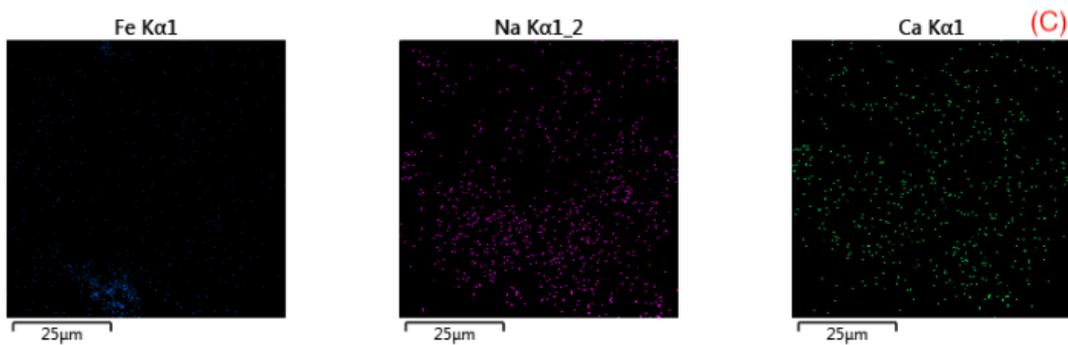
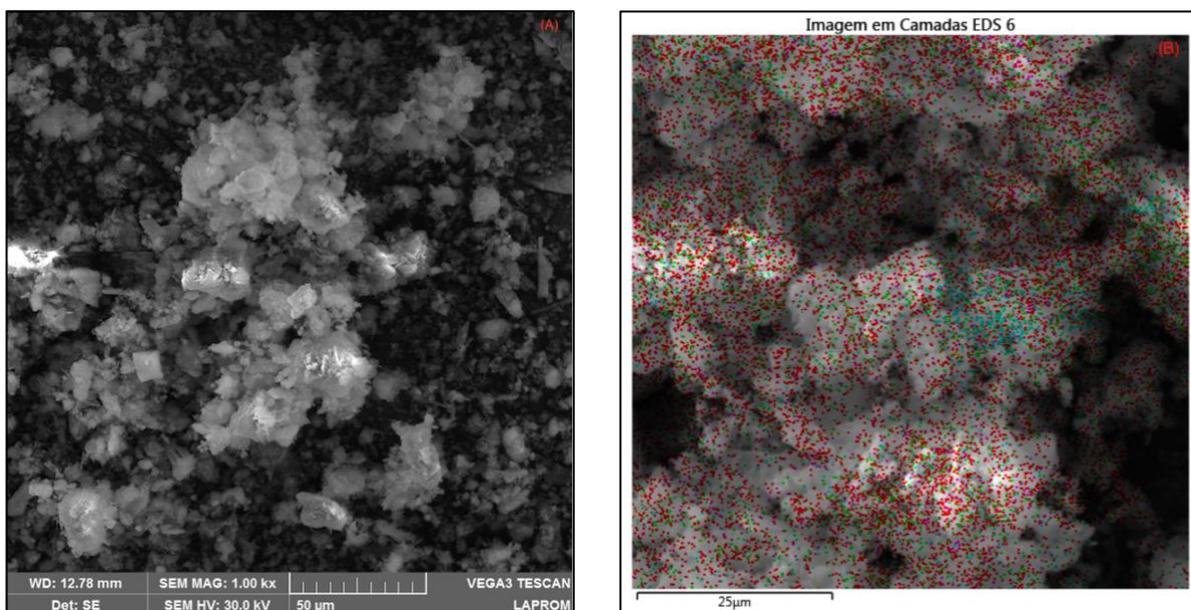


Figura 16: (a) Imagem de microscópio da escória bruta (ampliada 3000x) bruta, (b) Interpretação do EDS dos elementos observados na amostra, (c) Legenda da disposição dos elementos na escória

A figura 17 (a) foi obtida a partir da análise de MEV da escória passante pelo processo de britagem de rolos (-2,8 mm) após o processo de lavagem com 30% de sólidos em polpa e duas horas de agitação. As imagens (figura 17 (b) e (c)) foram obtidas a partir das análises de EDS do mesmo material. O material apresentou predominância de oxigênio (O) e alumínio (Al) e não foram detectados cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K) ficando abaixo dos limites de detecção do aparelho, a não detecção dos elementos pode ser justificado pela lixiviação dos sais presentes. É possível observar a sobreposição do alumínio e oxigênio, apresentando um resíduo final após lavagem com predominância de óxidos metálicos. Outros elementos como: ferro (Fe), silício (Si), magnésio (Mg), cobre (Cu) e cálcio (Ca) também foram detectados na amostra após o processamento.



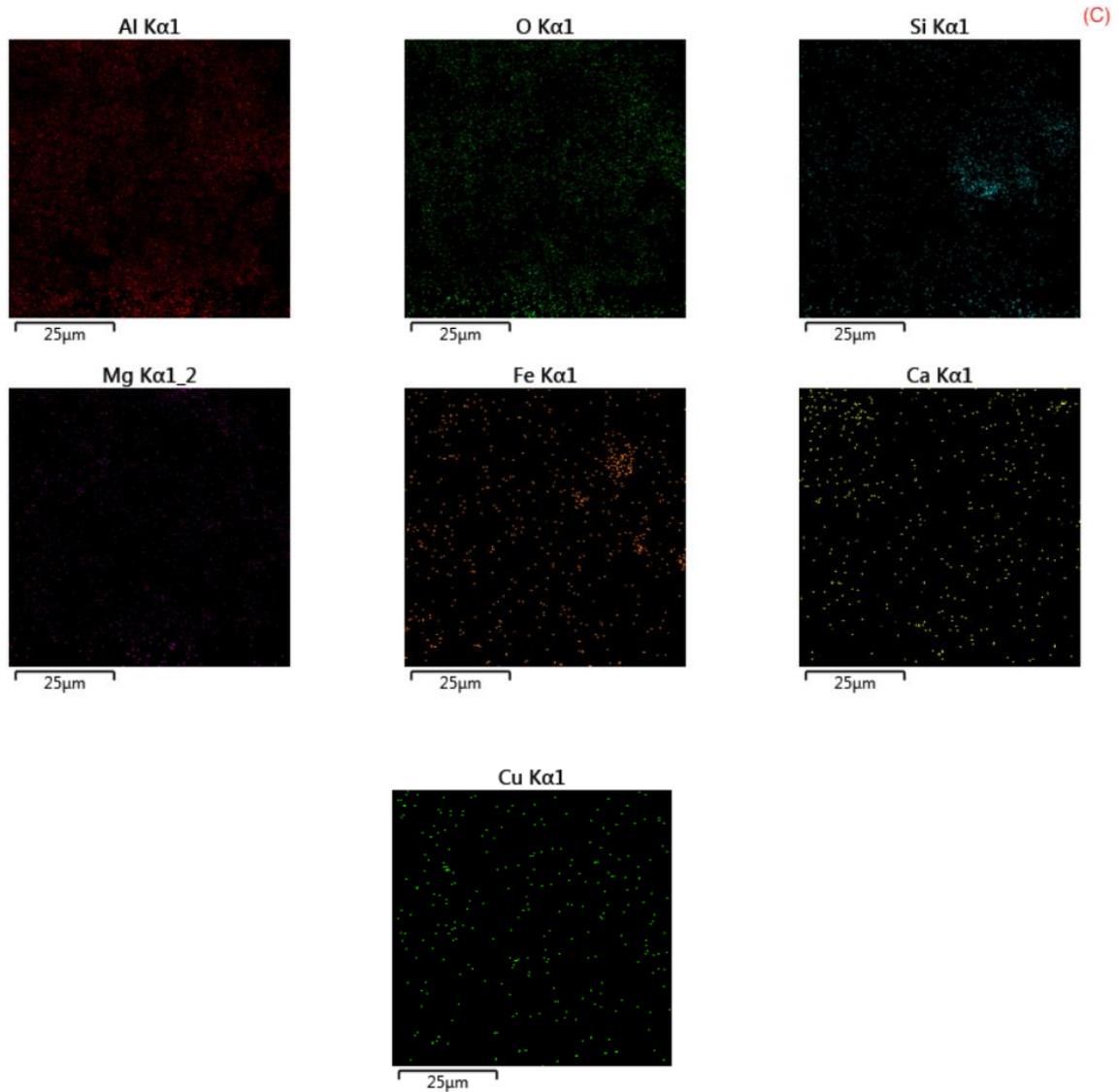


Figura 17: (a) Imagem de microscópio da escória (ampliado 1000x) após o processo de lavagem, (b) Interpretação do EDS dos elementos observados na amostra, (c) Legenda da disposição dos elementos na escória

A figura 18 (a) foi obtida a partir da análise de MEV do material cristalizado após evaporação da água do líquido de lavagem e as imagens (Figura 18 (b) e (c)) foram obtidas a partir das análises de EDS do mesmo material. O material apresentou forma espacial cúbica, características dos sais, e foram detectados apenas os elementos cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K) na composição na análise de EDS.

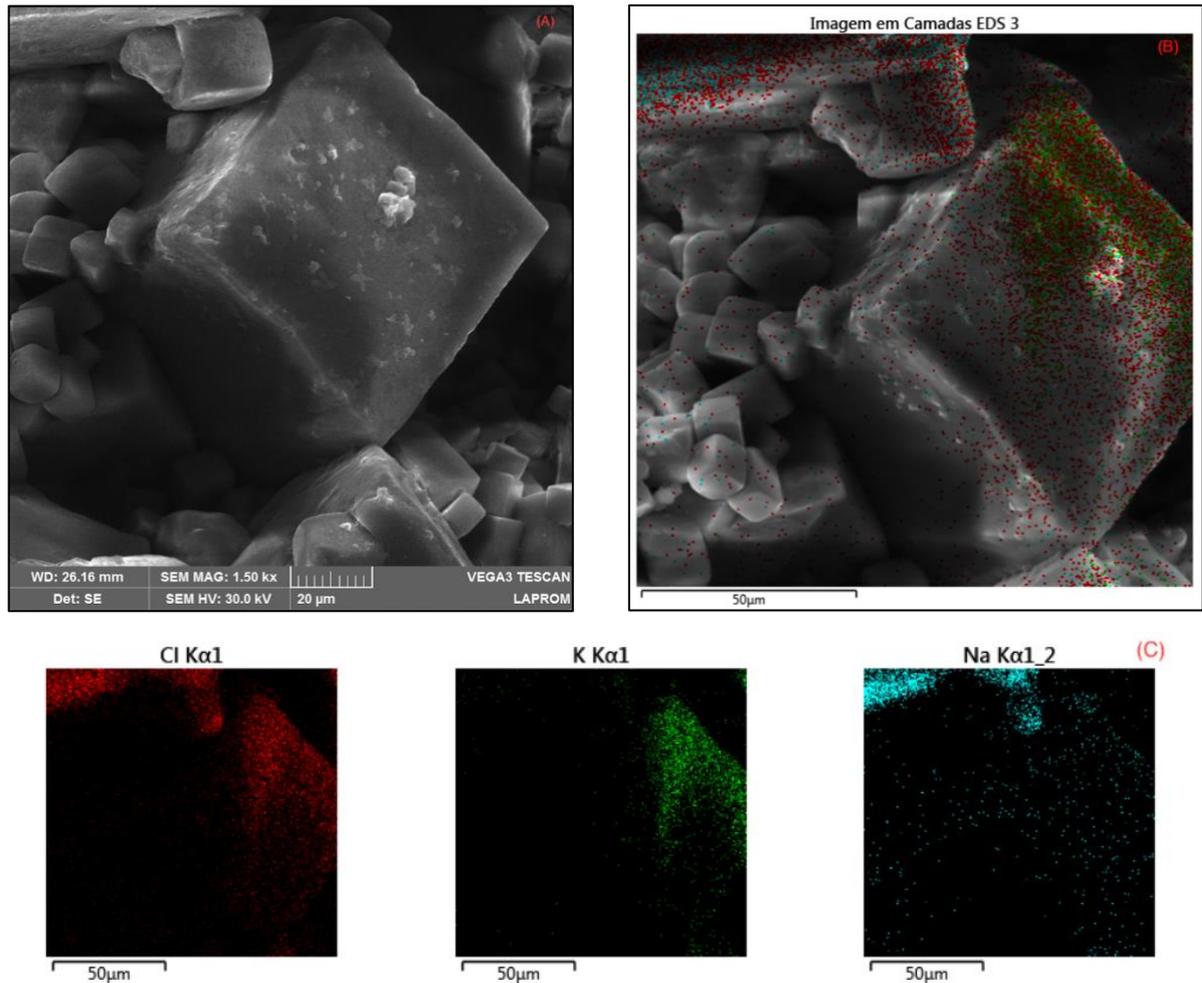


Figura 18: (a) Imagem de microscópio do material cristalizado (ampliado 2000x), (b) Interpretação do EDS dos elementos observados na amostra, (c) Legenda da disposição dos elementos na escória

A redução dos elementos cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K) na composição do material após o processo de lavagem à abaixo dos limites de detecção do EDS demonstram a lixiviação dos sais como demonstrado durante os testes de lavagem e lixiviação dos sais, que apresentaram uma eficiência de 92,2% de lixiviação dos compostos. A análise realizada no material cristalizado confirma a lixiviação única dos sais adicionados no processo de reciclagem do alumínio e não havendo detecção de outros elementos em menores quantidades o material cristalizado é passível de análise para reutilização no processo de reciclagem, sendo este, passível de ser reciclado em processo, reduzindo o volume de material a ser destinado a aterros e reduzindo custos de material para o processo de reciclagem do alumínio.

### 4.3.2. ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A tabela 6 e a figura 19 foram obtidas a partir da análise de DRX realizada no material ainda em estado bruto. A tabela 6 discrimina as fases presentes em ordem crescente de detecção, que foram observados com a análise dos picos de detecção apresentados no gráfico. Foi identificada com uma aproximação semiquantitativa das fases presentes a predominância de sais (KCl e NaCl) no material. O alumínio foi identificado na forma de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) corroborando com as análises realizadas com o MEV-EDS onde a disposição dos elementos oxigênio (O) e alumínio (Al) se mostravam sobrepostas. Foram identificados também o ferro em três diferentes fases  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ , Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Ferrita ( $\text{KFeO}_2$ ). O material apresentou acentuada sobreposição de picos, o que dificultou a interpretação dos resultados.

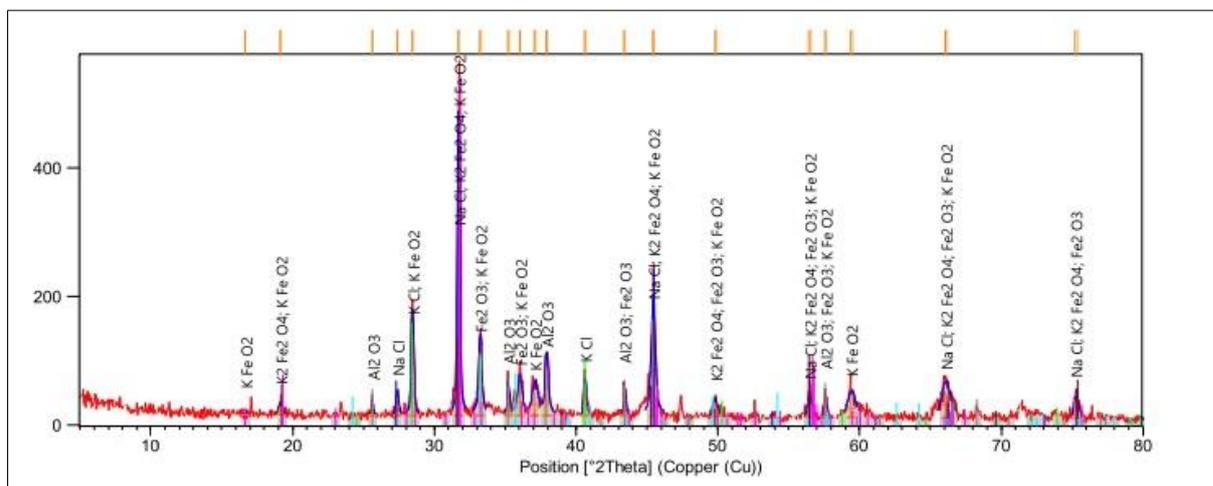


Figura 19: Difratograma da escória salina bruta

Tabela 6: Aproximação semi quantitativa das fases cristalográficas identificadas

Fase	Ficha Cristalográfica
NaCl	00-005-0628
KCl	01-072-1540
$\text{Al}_2\text{O}_3$	01-071-1241
$\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	00-002-0802
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	01-089-8103
$\text{KFeO}_2$	00-026-1319

A tabela 7 e a figura 20 foram obtidas a partir da análise de DRX realizada no material passante pelo processo de britagem com o britador de rolos (- 2,8 mm) após



A tabela 8 e a figura 21 foram obtidas a partir da análise de DRX realizada no material ainda em estado bruto. A tabela discrimina as fases presentes que foram observados com a análise dos picos de detecção apresentados no gráfico. Foi identificada com uma aproximação semiquantitativa, as seguintes fases: NaCl e KCl, comprovando a lixiviação e cristalização exclusivamente dos sais hidrolisáveis que estavam presentes no material.

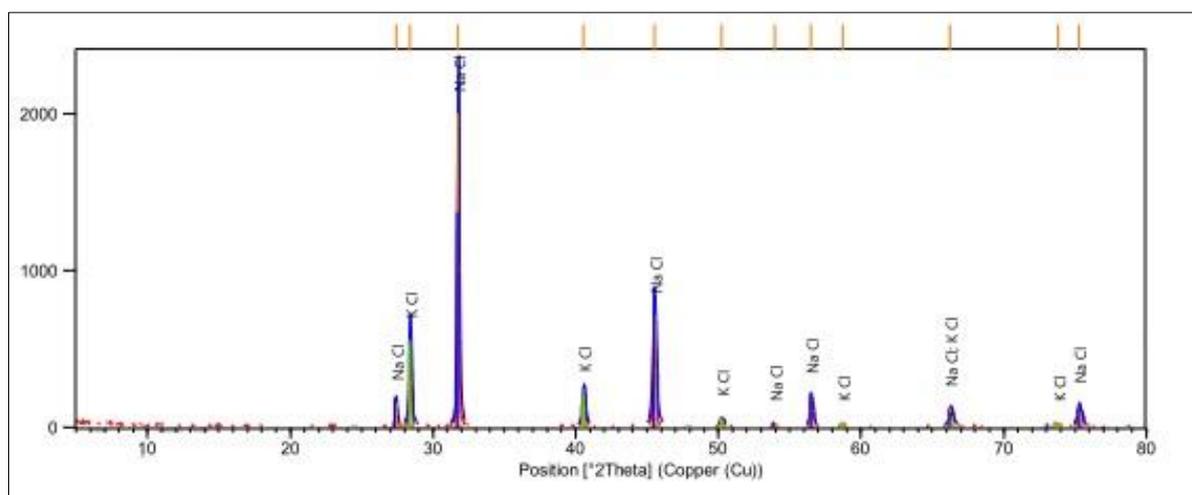


Figura 21: Difratograma do material cristalizado

Tabela 8: Aproximação semi quantitativa das fases cristalográficas identificadas no material cristalizado

Fase	Ficha Cristalográfica
NaCl	00-005-0628
KCl	00-041-1476

Os resultados de DRX observados a partir das análises realizadas concordam com as análises realizadas por Daves et al. (2008) onde os sais se apresentam na forma de NaCl e KCl, sendo o material composto basicamente de sais hidrolisáveis e óxidos metálicos diversos. A partir das análises de DRX é possível afirmar a não formação de gases durante o processo de lavagem do material pois o mesmo não apresentou compostos hidrolisáveis de alumínio ( $Al_4C_3$ , AlN, AlP, Al,  $Al_2S_3$ ) como descritos por Totten & MacKenzie (2003), nas análises das fases presentes no mesmo, se diferenciando dos dados obtidos por Daves et al. (2008). Bruckard & Woodcock (2007) dissertam que tais diferenças são compreensíveis na medida que

existe uma variação nos materiais que são carregados no forno durante o processo de fusão da sucata de alumínio e condições de estocagem do material.

#### **4.3.3. ANÁLISES QUANTITATIVAS: ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS) E ASTM 512-89.**

As análises de elementos totais presentes na amostra foram realizadas com a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), permitindo uma análise quantitativa de sódio (Na) e potássio (K). As concentrações de cloro do material após o processamento foram aferidas de acordo com a normativa ASTM 512-89. A tabela 9 apresenta os valores obtidos a partir das análises com o material bruto e do material britado com o britador de rolos (-2,8mm) e lavado com 30% de sólidos em polpa durante duas horas. O processo apresentou segundo as análises de AAS, uma eficiência de aproximadamente 90% na lixiviação dos sais, confirmando a eficiência quantificada do processo de lavagem proposto no trabalho.

Tabela 9: Relação quantitativa de cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K) do material bruto e após o processo de britagem com o britador de rolos (- 2,8mm) com 20% de sólidos em polpa e duas horas de lavagem

Material / Elementos	Potássio (K)	Sódio (Na)	Cloro (Cl)
Material Bruto	2,4%	3,4%	13,6%
Material Após Processamento	0,3%	0,4%	1,4%

Segundo o laboratório que realizou as análises, as amostras apresentaram dificuldades de decomposição para realização das análises apresentando material particulado ao final das análises. O desvio padrão relativo às análises do material bruto e após o processamento foram de 3,2% e 2,7% para potássio e sódio respectivamente no material bruto e 6,38% e 8,56% para potássio e sódio respectivamente no material após o processamento. Os testes permitem confirmar a geração de um resíduo com baixo teor de sais e rico em óxidos como demonstrado na análise de DRX.

A tabela 10 apresenta a relação de potássio (K), sódio (Na), e cloro (Cl) presente no material cristalizado após a evaporação da água do líquido de lavagem. Os resultados obtidos concordam com os resultados apresentados nos gráficos de

lavagem, nas análises de DRX e nas análises realizadas com o MEV-EDS, onde se identifica apenas as fases referentes aos sais (KCl e NaCl) presentes na escória.

Tabela 10: Relação quantitativa de sódio (Na), potássio (K) e cloro (Cl) do material cristalizado após a evaporação da água do líquido de lavagem

Material / Elementos	Potássio (K)	Sódio (Na)	Cloro (Cl)
Sais Cristalizados	7,8%	27,5%	49,5%

A análise realizada no material cristalizado demonstrou um material de elevada pureza, respeitando a relação de 3:1 entre NaCl e KCl que foi inserido no forno de fundição durante o processo de reciclagem do alumínio realizada pela empresa concedente do material. Autores como Bruckard & Woodcock (2007) defendem a reciclagem do material cristalizado como forma de reduzir o volume de material a ser destinado a aterros, bem como, reduzir custos de materiais utilizados durante o processo de reciclagem, gerando assim um material com menor periculosidade e com teor de sais abaixo de 2% considerado livre de sais segundo Hryn et al. (1995). Sendo o material gerado, livre de sais, este é passível de pesquisas posteriores para inserção em outros processos como o pesquisado por David & Kopac (2012) e Owada et al. (2008) de geração de hidrogênio para fins comerciais, ou inserção em clinker de cimentos Portland como descrito por Tsakiridis et al. (2014), gerando assim, um processo fechado de beneficiamento das escórias salinas, onde não há geração de resíduos a serem destinados.

## 5. CONCLUSÕES

- Os testes lixiviação do material permitem concluir que é possível recuperar os sais com eficiência acima de 90% do material com britagem simples em um britador de rolos, lavagem com água convencional de distribuição por duas horas, com 30% de sólidos em polpa, com o agitador trabalhando a 55 rpm e a uma temperatura ambiente de 25 °C.
- Os testes químicos permitem caracterizar o material ainda em sua forma bruta, este, apresentando a predominância do alumínio, oxigênio, sódio, potássio e cloro, tais elementos se mostrando de forma homogênea em toda a amostra bruta, em forma de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ ), Cloreto de Potássio ( $\text{KCl}$ ) e Ferrita ( $\text{KFeO}_2$ ). Apresentando segundo as análises de AAS: 2,42 g/g de potássio (K), 3,47 g/g de sódio (Na) e 13,63 g/g de cloro (Cl) aferido segundo a normativa ASTM.
- O material gerado após a lavagem, durante a análise de MEV-EDS não apresenta as presenças de potássio (K), sódio (Na), e cloro (Cl). Apresenta majoritariamente Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em sua composição final e apresenta segundo as análises de AAS: 0,31 g/g de potássio (K), 0,46 g/g de sódio (Na) e 1,4 g/g de cloro (Cl) aferido segundo a normativa ASTM.
- Os testes de britagem e lavagem do material também permitem a conclusão da possibilidade de recuperar os sais presente, onde este, após evaporação simples da água de lavagem podem ser recuperados.
- A caracterização dos sais cristalizados demonstra as presenças majoritárias de cloro (Cl), sódio (Na) e potássio (K) e a presença única de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ . Apresentando alta concentrações de potássio (K): 7,86%, sódio (Na): 27,5% e Cloro (Cl): 48,5%.

## TRABALHOS FUTUROS

- Análise da possibilidade de recirculação dos sais recuperados dentro do processo de reciclagem do alumínio.
- Estudo da instalação de uma planta piloto para recuperação dos sais presentes na escória salina.
- Estudo da recuperação da água evaporada para cristalização dos sais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL – Associação Brasileira de Alumínio - **Aluminum cans recycling hits new record and Brazil remains as the world leader** – Disponível em <<http://abal.org.br/en/noticia/aluminum-cans-recycling-hits-new-record-and-brazil-remains-as-the-world-leader/>> acessado em: 16 de setembro de 2019

ABNT NBR 10004; NORMA BRASILEIRA - **Resíduos sólidos** – Classificação. 2004  
*American Testing Services Ltd.*, **Introduction to Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS) and Spectral Mapping**. Disponível em: <<https://americantestingservices.com/introduction-energy-dispersive-x-ray-spectrometry-eds-spectral-mapping/>>. Acessado em: 1 de Jun de 2019

ASTM - American Society for Testing and Materials - **Standard Test Methods for Chloride Ion In Water** – ASTM - D 512 – 89; 1999.

Bruckard, W. J., Woodcock, J. T.; **Characterisation and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching**; Minerals Engineering; 20; 1376–1390; 2007.

Calder, G. V., Stark, T. D.; **Aluminum reactions and problems in municipal solid waste landfills**. Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Management; 14; 258-265, 2010.

Cullity. B. D; **Elements Of X-Ray Diffraction**; University of Notre Dame; Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956

David, E., Kopac, J.; **Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste**; Journal of Hazardous Materials; 209– 210; 501–509; 2012.

Davies, M., Smith, P., Bruckard, W.J. e Woodcock, J.T.; **Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion**, Minerals Engineering; 21 ; 605–612; 2008.

Davies, M., Smith, P., Bruckard, W.J., e Woodcock, J.T.; **Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion**, Minerals Engineering; 21; 605–612; 2008.

Dedavid. B. A, Gomes. C. I, Machado. G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras**; EDIPUCRS, 2007.

EPA - **European Waste Catalogue and Hazardous Waste List**, Environmental Protection Agency, Ireland, Valid from 1 de Janeiro de 2002.

Gil A., Albeniz S. e, Korili S.A; **Valorization of the saline slags generated during secondary aluminium melting processes as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions**, Chemical Engineering Journal, 251, 43–50, 2014.

Gil, A., Korili, S. A.; **Management and valorization of aluminum saline slags: Current status and future trends**; Chemical Engineering Journal 289, 74–84, 2016.

Gil, A.; **Management of Salt Cake Generated at Secondary Aluminum Melting Plants by Disposal in a Controlled Landfill: Characteristics of the Controlled Landfill and a Study of Environmental Impacts**; Environmental Engineering Science; 24 - 9, 2007.

Gil. A; **Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes**; Ind. Eng. Chem. Res. 44, 8852-8857; 2005

Graczyk, D. G., Essling, A. M., Huff, E. A.; Analytical, **Chemistry Of Aluminum Salt Cake**; Light Metals 1997; Proceedings of the 126th Annual Meeting of the Minerals, Metals, and Materials Society, Symposium on Aluminum Dross and Salt Cake Processing, 9- 13, 1997

Graziano, D., Hryn, J.N., e Daniels, E.J.; **The Economics of Salt Cake Recycling**, Annual Meeting of the Minerals, Metals, and Material Society, 1996.

Hryn. J.N, Daniels. E.J, Gurganus T.B, Tomaswick. K.M, **Products from saline slag residue-oxide**, em: P.B. Queneau, R.D. Peterson (Eds.), Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, pp. 905–916, 1995.

Hwang. J. Y, Huang. X, Xu. Z; **Recovery of metals from aluminium dross and salt cake**, J. Min. Mat. Charact. Eng. 5, 47–62, 2006.

Kammer. C; **Aluminum Handbook**. Fundamentals and Materials; Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH: Dusseldorf, Vol. 1; 1999.

Kestenbach. H. J; FILHO. W. J. B, **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo-SP. 1994.

KHAN, H.; **Técnicas de Caracterização de Materiais – Difração de Raios-X. Apostila Técnica.** Escola Politécnica-USP. São Paulo-SP. v. 2. dez. 2009.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica – Parte 1. Fundamentos e atomização com chama.** Apostila Técnica. Escola Politécnica-USP. São Paulo-SP. jun. 2004.

Liu, N. W., Chou, M. S.; **Degree of hazardous reduction of secondary aluminum dross using ferrous chloride.** J Hazard Toxic Radioact Waste 17; 120–124; 2013.

Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; S. C. A. França; **Tratamento de Minérios - CETEM - 5ª edição;** Rio de Janeiro, 2010.

NEUMANN, R.; SCHENEIDER, C.L.; NETO, A.A. **Tratamento de Minérios – Caracterização Tecnológica de Minérios .** Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). 5.ed, Rio de Janeiro-RJ. Ago. 2010. p. 85-139.

OLIVEIRA, T.R.C de; **Caracterização para o beneficiamento da escória oriunda do processo de reciclagem de alumínio.** Dissertação submetida ao Programa de Pós- graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica. Porto Alegre, 2018.

Reuter, M., Xiao, Y., and BOIN, U. **Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes.** VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

Sampaio, C. H., Tavares, L. M. M; **Beneficiamento Gravimétrico;** Rio de Janeiro, 2002.

Sampaio, J. A., França, S. C. A., Braga, P. F. A.; **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais;** CETEM-MCT - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia; Rio de Janeiro; 2007.

Schlesinger. M. E; **Aluminium Recycling;** LLC - Taylor & Francis Group; Rolla, MO, U.S.A. 2007.

Shinzato, M. C., Hypolito, R.; **Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents**; Waste Management; 25; 37–46; 2005.

Tenorio. J. A. S, Espinosa. D. C. R; **Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling**; Journal of Light Metals 2; 89–93; 2002.

Totten, G. E., MacKenzie, D. S.; **Handbook of aluminum: Alloy production and materials manufacturing**, Vol. 2, Marcel Dekker, Inc, New York, 2003.

Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., **Black Dross Leached Residue: An Alternative Raw Material for Portland Cement Clinker**; Waste Biomass Valor; 5; 973–983; 2014.

Tsakiridis. P. E; **Aluminium salt slag characterization and utilization– A review**; Journal of Hazardous Materials 217–218, 2012.

UCR – University of California, Riverside. **Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)**. Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis. Disponível em: <<https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf>>. Acesso em: 1 Jun. 2019.

Unlu. N, Drouet. M.G, **Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes**, Resour. Conserv. Recy. 36. 61–72, 2002.

Xiao. Y, Reuter. M. A, U. Boin; **Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment**, J. Environ. Sci. Health A 40, 1861–1875, 2005.