

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Lixiviação de escórias de soldagem a arco
submerso visando à recuperação dos óxidos de
alumínio e titânio.”**

Autora: Raquel Annoni

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte – MG

Março de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Raquel Annoni

“LIXIVIAÇÃO DE ESCÓRIAS DE SOLDAGEM A ARCO SUBMERSO VISANDO
À RECUPERAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE TITÂNIO.”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2011

A todos que não tiveram a oportunidade
de estudar em universidades públicas.

AGRADECIMENTOS

Expresso aqui meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de forma direta ou indireta à execução deste trabalho, não existindo ordem de importância das pessoas, porque todas somaram nos diversos momentos ao longo desses dois anos.

Ao meu orientador Marcelo Mansur, por todo ensinamento, pela compreensão, amizade e atenção, pelo exemplo de trabalho e incentivo e por brilhantemente me orientar.

À UFMG, em especial a todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e do Departamento de Engenharia de Minas, pela oportunidade de aperfeiçoamento e por tornarem esse aprendizado possível.

À Prof. Virgínia Ciminelli, pelo incentivo e enorme oportunidade de crescimento pessoal e intelectual. A Christina Salvador, Cláudia Lima, Ilda Batista e Maria Sylvia Dantas, por todos ensinamentos, atenção e tempo despendido.

A todos os alunos do grupo de Hidrometalurgia, em especial a Adélia Moreira, Carolina Bittencourt, Clauson Souza, Douglas Moreira, Gabriela Cordeiro, Grazielle Duarte e Nilton Nagem, pelos muitos ensinamentos, pela ajuda, pelo convívio e por tornarem essa caminhada mais leve e interessante. Ao Daniel Majuste, pelas idéias e por estar sempre disposto a me ajudar.

Ao LAQ-DEMET, em especial a Roberta Froes e Izabella Martins, agradeço pelas análises, pela atenção, pelo convívio e pela compreensão.

Aos Professores Paulo Brandão, Luiz Cláudio Monteiro, Vicente Buono, Wander Vasconcelos e Dagoberto Santos e aos funcionários Alberto Afonso, Izabel Batista, Andréa Bicalho e Eduardo Nunes, pelo suporte, pelos ensinamentos e pela atenção despendida.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, em especial ao Roberto Lois, pelo suporte e enriquecimento do trabalho.

Aos colegas da UFMG, especialmente ao Marcos Ribeiro, pela amizade, por todo apoio, pelo convívio amigável e por compartilharem tantos bons momentos.

À ESAB, pelas análises e amostras, nas pessoas de José Roberto Domingues e Welerson Araújo. Em especial à Valéria Brugger e ao Cândido Bastos, por toda atenção

e por fazerem tudo com carinho e dedicação. Aos demais ex-colegas da ESAB, pela torcida e incentivo. À amiga Erika Braga, por toda ajuda, amizade e apreço.

Ao CNPq/CAPES, pelo custeio da pesquisa.

Ao INCT/Acqua, pelo custeio das passagens aéreas.

À Poliana Souza e João Brandão, pela ajuda e apoio.

Ao Prof. Tomáš Havlík, Prof. Andrea Miskufová, e toda equipe de funcionários e alunos de pós-graduação do Departamento de Metais Não-Ferrosos e Tratamento de Resíduos da Universidade Técnica de Košice, Eslováquia, pela grande contribuição a este trabalho, pela oportunidade de trabalhar nessa equipe e pela oportunidade de crescimento pessoal. A Vladimír Pencák, Tomáš Vincent, Hedviga Horváthová, Frantisek Kukurugya, Dusan Orac, Zita Takácová e Martina Laubertová, por me ensinarem tantas coisas e por cuidarem tão bem de mim. Em especial, à Martina Petraniková, por toda atenção, amizade, ajuda e tempo despendido.

À tia Amarílis e a minha dinda Rê, por fazerem com tanto carinho os desenhos e a revisão linguística.

Aos meus pais e irmão, pelo amor incondicional, pela torcida e pela contribuição financeira.

Aos familiares e amigos, pela compreensão, pelo incentivo e pela torcida.

Por fim, agradeço a Deus pelo milagre da vida e da renovação e por permitir que todos fizessem parte desta jornada.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	4
3. Revisão bibliográfica	5
3.1. Alumínio e titânio: aplicações e obtenção a partir de seus óxidos	5
3.2. Processo de soldagem e a escória de soldagem a arco submerso	9
3.2.1. Processo de soldagem a arco submerso	10
3.3. Tratamento hidrometalúrgico de resíduos contendo alumínio e/ou titânio	15
4. Metodologia	23
4.1. Reagentes	23
4.2. Métodos	24
4.2.1. Preparação das amostras	24
4.2.2. Caracterização das amostras	28
5. Resultados e Discussão	39
5.1. Coleta e preparação das amostras	39
5.2. Caracterização das amostras	40
5.2.1. Composição química	40
5.2.2. Composição mineralógica e morfológica	44
5.3. Estudo da Lixiviação das ESAS	64
5.3.1. Lixiviação em dois estágios	64
5.3.2. Lixiviação em estágio único	67
5.3.3. Lixiviação em estágio único em função do tempo	78
6. Conclusões	84
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	86
ANEXO 1	92
ANEXO 2	101
ANEXO 3	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma do processo Bayer, adaptado SAMPAIO <i>et al.</i> (2008).....	7
Figura 3.2: Soldagem a arco submerso adaptado (PARANHOS <i>et al.</i> , 1999 <i>apud</i> VIANA, 2007).	10
Figura 3.3: Escória neutra de soldagem a arco submerso.....	13
Figura 3.4: Concentrações de silício e alumínio nos sólidos finais <i>versus</i> concentração de hidróxido de sódio (relação sólido:líquido 1:10g/mL, 24h, 120°C, 450rpm) (MAZZOCCHITTI <i>et al.</i> , 2009).....	16
Figura 3.5: Concentração adimensional de Al^{+3} em solução X (Al^{3+}) <i>versus</i> tempo (amostras previamente sinterizadas a 1650°C, 25°C, solução ocasionalmente agitada) (CURKOVIC <i>et al.</i> , 2009).....	17
Figura 3.6: Eficiência da lixiviação <i>versus</i> concentração de HCl (90°C, 4h, razão sólido:líquido 1:5 peso/volume) (LASHEEN, 2005).	20
Figura 3.7: Especiação Ti^{+4} em meio clorídrico a 298K (CSERVENYÁK <i>et al.</i> , 1996).	21
Figura 4.1: Escória ácida após as etapas de britagem e moagem.	25
Figura 4.3: Moinho de disco (DEMIN/UFMG).....	27
Figura 4.4: Quarteador tipo Rifles (DEMIN/UFMG).....	27
Figura 4.5: Shaker New Brunswick: (a) vista externa, (b) vista interna (DEMET/UFMG).	32
Figura 4.6: Forno calcinador equipado com sistema de coleta de gases.	37
Figura 4.7: Aparato experimental utilizado na etapa de lixiviação estágio único em função do tempo: 1. Banho-maria; 2. Reator; 3. Agitador; 4. Amostrador; 5. Suporte..	37
Figura 4.8: Reatores em banho-maria equipados com sistema de agitação e sistema de resfriamento de gases.....	38
Figura 5.1: Composição mineralógica obtida por XRD para amostra (a) ácida 01 e (b) ácida 02.	45
Figura 5.2: Composição mineralógica obtida por XRD para amostra (a) neutra 01 e (b) neutra 02.	46
Figura 5.3: Seção transversal polida da amostra embutida em polímero escória ácida..	47
Figura 5.4: Amostra ácida (aumento de 50x).	48

Figura 5.5: Amostra ácida moída: (a) aumento 300x, (b) aumento 1000x.....	50
Figura 5.6: Amostra neutra moída: (a) aumento 50x, (b) aumento 500x.	52
Figura 5.7: Amostra ácida embutida sem tratamento mecânico prévio (aumento 20x).	54
Figura 5.8: Área inferior da escória ácida (aumento de 1000x).	56
Figura 5.9: Área central da escória ácida (aumento de 1000x).	56
Figura 5.10: Área superior da escória ácida (aumento de 1000x).	57
Figura 5.11: Escória ácida (aumento 1000x): (a) imagem original, (b) composição de Al (verde) e Ti (vermelho), (c) distribuição individual de Al, (d) distribuição individual de Ti.....	58
Figura 5.12: Distribuição de (a) silício e (b) cálcio (MEV-EDS, aumento 1000x).....	59
Figura 5.13: Distribuição de (a) magnésio e (b) manganês (MEV-EDS, aumento 1000x).	60
Figura 5.14: Distribuição de (a) ferro e (b) cromo (MEV-EDS, aumento 1000x).	60
Figura 5.15: Espectroscopia Raman, pontos sequenciais da região inferior da escória ácida embutida em polímero (Figura 5.7): (a) ponto mais inferior, (b) intermediário 1, (c) intermediário 2 e (d) último ponto da região inferior.....	62
Figura 5.16: Espectroscopia Raman, 03 pontos aleatórios nas regiões intermediária e superior da escória ácida embutida em polímero (Figura 5.7), correspondente a região de filetes brancos (indicada na Figura 5.11(a)).....	63
Figura 5.17: Efeito da granulometria (rosa = fração grossa, azul = fração fina) na extração de alumínio utilizando-se diferentes meios lixiviantes: (a) 1,5M; (b) 6,0M; (c) 1,5M; (d) 6,0M (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).....	68
Figura 5.18: Efeito da granulometria (rosa = fração grossa, azul = fração fina) na extração de titânio utilizando-se diferentes meios lixiviantes: (a) 1,5M; (b) 6,0M; (c) 1,5M; (d) 6,0M (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).....	69
Figura 5.19: Efeito da adição de H ₂ O ₂ na lixiviação de alumínio e titânio de escórias ácidas utilizando-se diferentes meios lixiviantes (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).....	71
Figura 5.20: Efeito da adição de H ₂ O ₂ na lixiviação de alumínio e titânio de escórias neutras utilizando-se diferentes meios lixiviantes (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).....	72

Figura 5.21: Efeito da adição de pó de ferro na lixiviação de alumínio e titânio de escórias ácidas e neutras com H_2SO_4 , em rosa sem adição e em azul com adição, (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).....	73
Figura 5.22: Efeito da concentração de ácido na lixiviação de alumínio e titânio de escórias ácidas utilizando-se diferentes meios lixiviantes (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).	74
Figura 5.23: Efeito da concentração de ácido na lixiviação de alumínio e titânio de escórias neutras utilizando-se diferentes meios lixiviantes (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).	75
Figura 5.24: Efeito da relação sólido:líquido na extração de (a) alumínio e (b) titânio. (Escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , 80°C).	78
Figura 5.25: Efeito da relação sólido:líquido na extração de (a) alumínio (b) titânio (escória ácida 01 moídas por 30 minutos 6M H_2SO_4 , 80°C).	79
Figura 5.26: Efeito da granulometria na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , 80°C, razão sólido:líquido 1:40g/mL).	80
Figura 5.27: Efeito da granulometria na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , 80°C, razão sólido:líquido 1:10g/mL).	80
Figura 5.28: Efeito da temperatura na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , razão sólido:líquido 1:40g/mL).	81
Figura 5.29: Efeito da adição de NaCl+C e adição de NaCl+Fe na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , razão sólido:líquido 1:40g/mL). ..	81
Figura 5.30: Efeito da fusão com NaCl+C e fusão com NaCl+Fe na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , razão sólido:líquido 1:40g/mL, 80°C).	82

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Composição química típica de escórias de soldagem a arco submerso (VIANA <i>et al.</i> , 2006).....	14
Tabela III.2: Solubilidade de óxidos em meios alcalinos e ácidos (PERRY e GREEN, 2007).....	14
Tabela III.3: Resumo das melhores condições operacionais encontradas para a lixiviação de alumínio a partir de materiais diversos.	18
Tabela III.4: Resumo das melhores condições operacionais encontradas na lixiviação de sólidos diversos contendo dióxido de titânio.....	22
Tabela IV.1: Descrição dos reagentes empregados no trabalho.	24
Tabela IV.2: Fatores operacionais investigados na lixiviação ácida em único estágio. .	33
Tabela IV.3: Fatores operacionais investigados na lixiviação ácida.	35
Tabela V.1: Resumo dos resultados da etapa de preparação das amostras de escórias ácida e neutra.	39
Tabela V.2: Análise semiquantitativa das ESAS ácidas e neutras por XRF (UFMG). ..	41
Tabela V.3: Análise quantitativa das ESAS obtida por XRF (ESAB).	42
Tabela V.4: Composição química das amostras obtida por ICP-EOS (DEMET/UFMG).	43
Tabela V.5: Composição química comparativa das análises realizadas por diferentes métodos analíticos.....	43
Tabela V.6: Composição química da amostra ácida obtida por EDS para os pontos mostrados na Figura 5.4.....	49
Tabela V.7: Composição química da amostra ácida obtida por EDS para os pontos mostrados nas Figuras 5.5(a)-(b).	51
Tabela V.8: Composição química da amostra neutra obtida por EDS para os pontos mostrados nas Figuras 5.6(a)-(b).	53
Tabela V.9: Composição química (elementos principais) da amostra ácida embutida obtida por EDS para os pontos mostrados na Figura 5.6.....	55
Tabela V.10: Ensaio de lixiviação básica (t = 24h, agitação = 250rpm, T = 55°C, relação sólido:líquido = 1:10g/mL).	65

Tabela V.11: Ensaio de lixiviação ácida (t = 24h, agitação = 250rpm, T = 55°C, relação sólido:líquido = 1:10g/mL).....	65
Tabela V.12: Extração total de Al nas lixiviações básica e ácida (t = 24h, agitação = 250rpm, T = 55°C, relação sólido:líquido = 1:10g/mL).	66
Tabela V.13: Melhores resultados de extração de alumínio e titânio.	76
Tabela V.14: Composição química dos sólidos finais (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C, 6M H ₂ SO ₄ com adição de H ₂ O ₂).	77

LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectrofotometria de absorção atômica
ASTM	American Society Testing and Materials
AWS	American Welding Society
ESAS	Escórias de soldagem a arco submerso
ICP-EOS	Espectroscopia de massa por ionização acoplada por plasma
SAW	Soldagem a arco submerso
SEM/EDS	Microscopia eletrônica de varredura equipada com espectrometria de dispersão de energia
XRD	Difração por raios X
XRF	Fluorescência de raios X

RESUMO

Atualmente, mais de 10 mil toneladas de escórias de soldagem a arco submerso (ESAS) são geradas por ano no Brasil. Esse resíduo, normalmente qualificado como ácido, neutro ou básico, a depender da composição do fluxo utilizado no processo de soldagem, é classificado como resíduo classe II, não-inerte, sendo normalmente disposto em aterros sanitários. Não há até o momento um processo de reciclagem para esse resíduo, que pode, como paliativo, e de acordo com pesquisas encontradas na literatura, ser reaproveitado para fabricação de novos fluxos ou incorporado a materiais de construção. Porém, sua reutilização como matéria-prima para fabricação de novos fluxos, além de difícil implementação em escala industrial, não apresenta expressiva vantagem econômica, uma vez que as matérias-primas mais caras dos fluxos não podem mais ser encontradas nas escórias. Ademais, tanto a disposição em aterro quanto a sua incorporação em outros materiais implicam perda de seus valores metálicos. Como esse resíduo apresenta teores consideráveis de alumínio e de titânio, além de outros metais, vislumbra-se avaliar o uso de rotas hidrometalúrgicas para o seu tratamento. Assim, neste trabalho, foram avaliadas (i) a caracterização química, mineralógica e morfológica das ESAS e (ii) a lixiviação das ESAS, empregando-se diferentes estratégias de operação e variando-se parâmetros, como tipo e concentração de agente lixiviante (ácidos e básicos) e pré-tratamento por fusão, utilizando-se diferentes reagentes, temperatura, operação sequencial, presença de agentes oxidantes e redutores, dentre outros aspectos. Como resultado, pode-se dizer que as ESAS ácidas possuem aproximadamente 14% de Al e 10% de Ti, enquanto as neutras possuem 12% de Al e 1% de Ti e são compostas muito provavelmente por óxidos simples e também por outras fases mais complexas, como espinélio. Os melhores resultados para extração do alumínio foram encontrados após 2h de reação, em solução de H₂SO₄ 6M, temperatura 80°C, relação sólido:líquido 1:40g/mL, escórias ácidas fundidas com NaCl+C, em que a recuperação foi de 80%. A melhor extração de titânio, em que 31% foram solubilizados, foi obtida após 2h de reação, em solução de H₂SO₄ 6M, temperatura 80°C, relação sólido:líquido 1:40g/mL e escórias ácidas fundidas com NaCl+Fe.

Palavras - Chave: escórias de soldagem a arco submerso, lixiviação, meio ambiente.

ABSTRACT

Nowadays, more than 10 thousand tons of submerged arc welding slags are produced by year in Brazil. This solid waste, generally qualified as acid, neutral or basic according to the welding flux used on the welding process, can be classified as a waste class II, non-inert, according to the Brazilian environmental laws, and it is frequently disposed in landfills. Until this moment, there is no applicable recycling process for this type of waste, and as a palliative way, according to research found on the literature, it can be reused as part of the raw material necessary for producing new welding fluxes or as constituents of building materials. However, this reuse as raw materials for new welding fluxes is very difficult to carry out in a real production plant and more than that, it does not represent an expressive economic saving since the most expensive raw materials for the welding flux production are not present in the slag. Moreover, both landfill disposal and the slag inclusion into building materials imply in metallic value loses. This waste has considerable amount of aluminum and titanium as well as other metals, suggesting the evaluation of hydrometallurgical routes for its treatment. So, the present research work aimed (i) the chemical, mineralogical and morphological characterization of the slags, and (ii) slag leaching using different strategies, varying parameters like type and concentration of the leaching agent (acid and basic), fusion as pre-treatment with different reagents, temperature, sequential operation, addition of oxidizing and reductant agents and others. Evaluating the results it was found that acid submerged arc welding slags have approximately 14% of Al and 10% of Ti, while neutral ones have 12% of Al and 1% of Ti and they are possibly formed by simple oxides and also by other more complex phases, like spinels. The best aluminum extraction were achieved after 2h of leaching, H₂SO₄ 6M solution, 80°C temperature, solid:liquid ratio 1:40g/mL, when 80% of the aluminum was recovered. The best titanium extraction was 31% and it was achieved after 2h of leaching, H₂SO₄ 6M solution, 80°C temperature, solid:liquid ratio 1:40g/mL.

Key words: welding flux slag, leaching, environment.

1. Introdução

O processo de soldagem a arco submerso é amplamente utilizado em indústrias mecânico-metalúrgicas na confecção de tubos, vasos de pressão, aquecedores, trocadores de calor, navios, tanques e peças automotivas, dentre muitas outras aplicações (VIANA *et al.*, 2008). Esse processo gera um resíduo denominado “escória de soldagem a arco submerso” (ESAS), que pode ser qualificado como ácido, neutro ou básico, a depender do fluxo que o gerou. Segundo VIANA (2007), esse resíduo é classificado como classe II, não-inerte, por apresentar, como resultado do teste de solubilização, teores de cromo total e de alumínio acima dos limites máximos prescritos pela norma NBR 10004 (2004). Mesmo não sendo um resíduo perigoso, sua disposição correta é onerosa, visto que o custo engloba tanto o transporte quanto a disposição em aterros sanitários. Assim, tal resíduo tem sido frequentemente disposto de forma inadequada, o que resulta em impacto ambiental negativo, já que a escória de soldagem não é biodegradável (MORETE *et al.*, 2006).

De acordo com DIAS *et al.* (2004) *apud* VIANA *et al.* (2006), foram geradas 6.000 t de ESAS no Brasil em 2002. Em 2008, esse valor saltou para 10.500 t, o que representa um aumento de 75% em seis anos. Avaliando-se sua composição química típica, verifica-se, nas escórias neutras e ácidas, a presença considerável de alumina (Al_2O_3) e de óxido de titânio (TiO_2) (VIANA *et al.*, 2006). Logo, a recuperação desses óxidos metálicos pode representar uma destinação ambientalmente menos agressiva, com possíveis vantagens econômicas, sendo essas as motivações para a pesquisa apresentada nesta Dissertação de Mestrado.

A reciclagem das ESAS é recente; poucas investigações foram encontradas na literatura a esse respeito (VIANA, 2007; DATTA *et al.*, 2008; SINGH *et al.*, 2009). Alguns trabalhos avaliaram a possibilidade de utilização direta da escória como matéria-prima na fabricação de novos fluxos e obtiveram bons resultados em escala laboratorial (DATTA *et al.*, 2008; SINGH *et al.*, 2009). Entretanto, a composição química dos consumíveis de soldagem deve seguir normas rigorosas, uma vez que influencia diretamente a qualidade da solda e suas propriedades. O uso das ESAS como matéria-prima na fabricação de novos fluxos em escala industrial, sem tratamento prévio, demandaria modernização, adaptação e maior controle de processo das indústrias fabricantes de consumíveis, além de controle rigoroso sobre a composição das ESAS,

que necessitariam de constante avaliação. Além disso, as matérias-primas mais caras utilizadas na fabricação de fluxos, que são as ferro-ligas, são consumidas durante a soldagem, e as escórias não possuem mais os constituintes capazes de substituí-las. Ademais, as indústrias fabricantes de consumíveis não são as grandes geradoras de ESAS, logo elas não necessitam arcar com as despesas de disposição final do rejeito.

Outros trabalhos encontrados na literatura propõem incorporar as ESAS em outros materiais, sem qualquer tipo de tratamento prévio ou segregação de seus constituintes. MORETE *et al.* (2006) avaliaram as propriedades físico-químicas de corpos cerâmicos incorporados com escória de soldagem. Já VIANA *et al.* (2006, 2008) avaliaram a possibilidade de reaproveitamento de escórias de soldagem na construção civil, na fabricação de cimento e de blocos de concreto. Nesses trabalhos, verificou-se que a presença das ESAS aumenta a resistência mecânica dos produtos finais. VIANA (2007) também concluiu, experimentalmente, que as ESAS podem substituir o agregado miúdo (areia) na produção de argamassas de múltiplo uso, aquelas empregadas no assentamento de alvenaria de vedação e de revestimento de paredes e tetos, e ainda como revestimento de pisos e contrapisos. Apesar das vantagens encontradas, tais aplicações envolvem somente a incorporação desse resíduo em outros produtos com valor agregado relativamente mais baixo, sem recuperar, de fato, seus componentes economicamente mais valiosos.

De acordo com a *London Metal Exchange*, a atual cotação do alumínio metálico é da ordem de US\$ 2.500,00/t, enquanto que a de titânio, no mercado brasileiro, gira em torno de US\$ 7.400,00/t (MINING INTELLIGENCE AND TECHNOLOGY, 2011). Assim, a recuperação dos óxidos de alumínio e de titânio presentes nas ESAS pode resultar em vantagens econômicas e ambientais, já que parte do resíduo seria reutilizada, diminuindo, pois, o volume de material a ser disposto em aterro. Vale ressaltar que não foi encontrada na literatura tentativa de tratamento desse resíduo visando à recuperação de quaisquer de seus elementos.

Ao mesmo tempo, processos hidrometalúrgicos vêm ocupando papel crescente na valoração de resíduos industriais, sendo aplicados principalmente no tratamento daqueles de composição mais complexa (MATJIE *et al.*, 2005a,b; LIU *et al.*, 2008). Dentre alguns exemplos de rotas hidrometalúrgicas desenvolvidas na UFMG, citam-se a separação de zinco, potássio e manganês presentes em pilhas alcalinas e de zinco-carbono (SALGADO *et al.*, 2003; VELOSO *et al.*, 2005), a recuperação de terras raras, níquel e cobalto presentes em baterias de níquel-metal-hidreto (RODRIGUES e

MANSUR, 2010), a separação de alumínio, cobalto, cobre e lítio contidos em baterias de íons de lítio (FERREIRA *et al.*, 2009), a remoção de zinco contido em lamelas de aciaria (CANTARINO *et al.*, 2009), a separação zinco-ferro presente em efluentes clorídricos de galvanoplastia (MANSUR *et al.*, 2008) e a remoção de mercúrio de lâmpadas fluorescentes (FÁBREGA, 2005). Em todos esses processos, a etapa crucial e que define qualquer rota hidrometalúrgica é a lixiviação do resíduo, a qual depende de parâmetros diversos, como tipo e concentração do agente lixiviante, temperatura, relação sólido:líquido e composição química das espécies na fase sólida, dentre outros.

Avaliando-se a solubilidade dos principais constituintes das ESAS, o Al_2O_3 pode ser solubilizado em meio alcalino, enquanto que os demais óxidos podem ser solubilizados em meio ácido, com exceção do TiO_2 (PERRY e GREEN, 2007). Partindo dessas constatações, é interessante pensar em uma rota hidrometalúrgica para obtenção dos óxidos de alumínio e de titânio por meio de duas etapas de lixiviação, uma básica e outra ácida. Porém, dadas as condições nas quais se geram tais escórias, normalmente sob condições extremamente oxidantes a elevadas temperaturas, é possível que as espécies de alumínio e titânio encontrem-se em fases químicas bastante refratárias à lixiviação sob pressão ambiente. Como operações de lixiviação sob pressão envolvem custos elevados, o que inviabilizaria seu uso no tratamento de resíduos, tem-se que a etapa de lixiviação das ESAS constitui o grande desafio para o desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica aplicada ao seu tratamento, sendo esse, portanto, o foco principal do presente trabalho.

2. Objetivos

A presente dissertação teve como objetivo principal avaliar a etapa de lixiviação, sob condições atmosféricas, aplicada ao tratamento de escórias de soldagem a arco submerso (ESAS), visando à recuperação hidrometalúrgica dos óxidos de alumínio e de titânio. Para tal, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Caracterização química, mineralógica e morfológica do resíduo em questão.
- Avaliação de diferentes estratégias para a lixiviação de escórias de soldagem a arco submerso.

A intenção desta pesquisa foi a obtenção de uma metodologia tecnologicamente capaz de reduzir o impacto ambiental gerado pelas escórias de soldagem a arco submerso, aliada ao reaproveitamento de metais presentes no resíduo, que possam vir a ser utilizados como fontes de matéria-prima secundária em outras aplicações. Com isso, pode-se contribuir para a diminuição da necessidade por metais estratégicos oriundos da mineração, visto que esses poderiam ser reciclados a partir de resíduos industriais.

3. Revisão bibliográfica

A revisão da literatura é apresentada neste capítulo. Na seção 3.1, as aplicações do alumínio e titânio, assim como dos seus respectivos óxidos, são tratadas, evidenciando ainda seus métodos de obtenção convencionais. Em seguida, na seção 3.2, uma breve revisão sobre o método de soldagem a arco submerso é realizada, focando na geração da escória, classificação e composição típica. Por fim, na seção 3.3, os processos para o tratamento hidrometalúrgico aplicados a resíduos e materiais diversos contendo alumínio e titânio são apresentados, com ênfase na etapa de lixiviação empregando-se agentes lixiviantes diversos. Vale comentar que não foi encontrado na literatura trabalho com foco semelhante ao da presente pesquisa aplicada às escórias de soldagem a arco submerso.

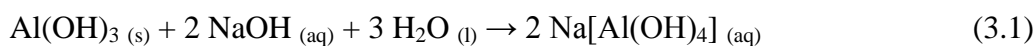
3.1. Alumínio e titânio: aplicações e obtenção a partir de seus óxidos

O alumínio é o metal não-ferroso mais consumido no mundo. Sua aplicação é bastante variada devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, destacando-se elevada resistência à corrosão, alta condutibilidade elétrica e térmica, além de seu baixo peso específico quando comparado a outros metais. Isto o torna preferido pela indústria aeronáutica e de transportes, por apresentar, ainda, elevada resistência mecânica quando metais de liga são adicionados. Já as indústrias petrolífera e química utilizam equipamentos de alumínio devido a sua alta resistência à corrosão e elevada condutividade térmica. É frequentemente utilizado como proteção em equipamentos eletrônicos por não ser magnético e por não produzir faíscas, sendo ainda aplicado na estocagem e transporte de substâncias inflamáveis ou explosivas. No setor de embalagens, a folha de alumínio se destaca como barreira à luz, sendo usada em utensílios domésticos e equipamentos da indústria alimentícia. É usado intensivamente no núcleo de reatores nucleares de baixa temperatura devido à sua baixa absorção de nêutrons. Ademais, ele é utilizado em todos os tipos de construção por ser visualmente agradável, resistente às intempéries e apresentar baixos requisitos de manutenção (ABAL, 2007). Por fim, o alumínio pode ser transformado por meio de processos metalúrgicos convencionais e seu ponto de fusão é inferior ao do aço.

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) destaca-se por sua dureza, resistência ao desgaste, além de estabilidade química e térmica. Em função das suas excelentes propriedades, é utilizado na fabricação de cerâmicas, vidros, moinhos, equipamentos para corte e rolamentos resistentes a altas temperaturas, além de outras aplicações nobres (CURKOVIC *et al.*, 2009).

A alumina é matéria-prima básica na fabricação do alumínio metálico. A fonte natural de alumina é a bauxita, composta de uma mistura impura de minerais de alumínio, sendo os mais importantes: gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), diásporo ($\alpha\text{-AlO(OH)}$) e boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$).

No clássico processo Bayer usado para obtenção da alumina, a bauxita é lixiviada por até 5 horas sob pressão (geralmente entre 4-8atm) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) à temperatura que varia entre 100-250°C, a depender das concentrações de cada um dos minerais de alumínio presentes na rocha. As formas minerais de alumínio presentes na rocha são solubilizadas, enquanto que as impurezas permanecem na fase sólida e formam a lama vermelha, resíduo do processo onde estão presentes geralmente ferro, titânio, sílica além do alumínio não solubilizado na etapa de digestão. A reação que descreve a etapa de lixiviação é:



Após a etapa de lixiviação, a polpa segue para o processo de redução em reatores sob pressão. Após espessamento e filtragem, a solução resultante é resfriada e o hidróxido de alumínio então solubilizado precipita sob a forma de um sólido branco, conhecido como hidrato. A etapa final do processo é a calcinação, em que o hidrato é calcinado a aproximadamente 1000°C, sendo obtida a alumina pura, de aspecto arenoso e branco (HABASHI, 1999; FERREIRA, 2007; SILVA FILHO *et al.*, 2007; SAMPAIO *et al.*, 2008). As etapas do processo encontram-se ilustradas na Figura 3.1.

A lama vermelha, resíduo gerado durante o processo, tem composição química variada dependendo da natureza da bauxita e das particularidades de cada planta industrial; normalmente contém ferro, titânio, sílica e alumínio. Uma característica importante é sua elevada alcalinidade, pH 10-13, que pode causar danos ao meio ambiente em caso de disposição inadequada. Os métodos de disposição podem ser divididos em úmidos, secos ou semi-secos, sendo os dois últimos os mais aplicados em função da menor dificuldade de operação, menor necessidade de área, menor geração de

lama e maior segurança. Pesquisas vêm sendo realizadas visando o reaproveitamento de ferro, titânio e outros materiais, mas não existem relatos sobre a prática dessas atividades em escala industrial em função dos custos (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

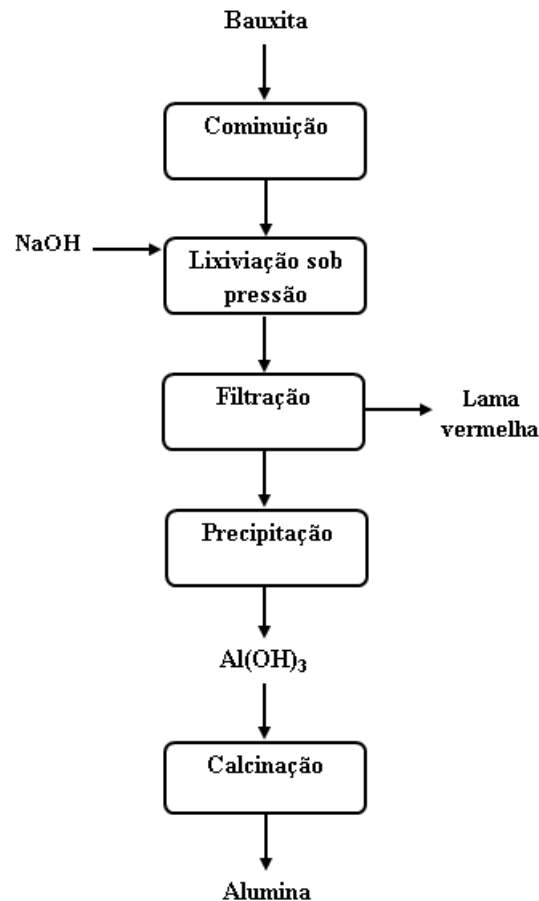


Figura 3.1: Fluxograma do processo Bayer, adaptado SAMPAIO *et al.* (2008).

O titânio foi descoberto em 1791 quando Willian Gregor fazia experimentos de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Este metal é pouco reativo em temperatura ambiente, mas forma compostos estáveis, duros e refratários quando aquecido. Ele é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, aos ácidos clorídricos e sulfúricos diluídos, e gases e soluções contendo cloro. Apresenta baixa densidade, elevada tenacidade, elevado ponto de fusão, grande resistência a corrosão, elevada resistência mecânica (comparável a do aço), estabilidade térmica, grande capacidade de dispersão e elevada brancura. Tais características fazem com que o titânio seja considerado um metal de importância estratégica. É utilizado em uma variedade de

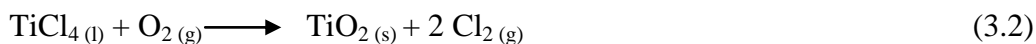
aplicações, especialmente aquelas em que é preciso um material resistente a situações adversas, como tubulações em água do mar e em artefatos da indústria aeroespacial.

O titânio ocorre na natureza na forma de combinações químicas, geralmente com oxigênio e ferro. A ocorrência da ilmenita (FeTiO_2) é mais frequente do que a do rutilo (TiO_2), sendo que as reservas de ilmenita mundialmente conhecidas são muito maiores que as reservas de rutilo (BALTAR *et al.*, 2008). No Brasil, os principais depósitos de TiO_2 estão localizados nos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio Grande do Sul, Paraíba e Minas Gerais, sendo os dois últimos os mais significativos. A produção nacional é insuficiente para atender o mercado nacional e concentra-se em duas empresas. Os principais produtores de minério de titânio são a África do Sul e Austrália (DAMASCENO, 2006).

No mercado há a demanda pelo titânio e também pelo dióxido de titânio. Entretanto, aproximadamente 90% dos concentrados de minerais de titânio produzidos no mundo são utilizados na produção do TiO_2 (BALTAR *et al.*, 2008). O dióxido de titânio, por sua vez, é o pigmento mais utilizado na manufatura de tintas, filtros, recobrimentos, plásticos, borracha, papel, fibras, embalagens de alimentos, cosméticos, entre outros (EL-HAZEK *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2007).

O dióxido de titânio é produzido basicamente por dois processos: (i) processo sulfeto, quando a fonte do óxido a ser processada é a ilmenita ou a escória titanífera (um produto derivado do tratamento térmico da ilmenita com cerca de 70-80% de TiO_2), e o (ii) processo cloreto, quando a fonte a ser processada é o rutilo. O primeiro processo é o mais antigo, onde a ilmenita ou a escória reagem com ácido sulfúrico concentrado a 150-180°C, formando sulfatos de titânio, sulfato ferroso e sulfato férrico (reduzido a ferroso posteriormente). Após o resfriamento, sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) é removido por centrifugação. A solução rica em TiOSO_4 é hidrolisada com NaOH formando hidróxido de titânio, que é por sua vez precipitado, filtrado e calcinado (LASHEEN, 2005; BALTAR *et al.*, 2008).

O processo por cloretação é o mais utilizado atualmente. Cerca de 60% do dióxido de titânio produzido mundialmente provém de usinas de cloretação (BALTAR *et al.*, 2008). Em um reator de leito fluidizado, rutilo natural ou sintético reage com cloro formando tetracloreto de titânio (TiCl_4) volátil, que é condensado e filtrado. Posteriormente é oxidado com combustão de oxigênio a aproximadamente 1000°C para formar dióxido de titânio fino e cristalino. O produto é calcinado para remoção de cloretos residuais e o gás de cloro pode ser reciclado, de acordo com a reação (3.2):



O processo sulfeto é demorado e de custo elevado, enquanto o cloreto é economicamente mais interessante (LASHEEN, 2005; EL-HAZEK *et al.*, 2007). Ademais, o efluente gerado no processo cloreto varia com o tipo de matéria-prima de TiO_2 utilizado, sendo cerca de quatro vezes menor, em volume, que aquele produzido por meio do processo sulfeto (BALTAR *et al.*, 2008). Entretanto o rutilo natural está se tornando escasso, conseqüentemente mais caro, e outras formas de exploração da ilmenita vem sendo procuradas, sendo a maioria delas por rotas hidrometalúrgicas para remover as impurezas, mantendo o dióxido de titânio em fase sólida (SAMAL *et al.*, 2009). Pode-se dizer que os processos para obtenção do óxido de titânio são processos químicos sofisticados e, por isso, os preços do titânio são mais elevados do que de outros materiais estruturais como, por exemplo, o aço e o próprio alumínio (LYND, 1985 *apud* BALTAR *et al.*, 2008).

3.2. Processo de soldagem e a escória de soldagem a arco submerso

A soldagem é definida tradicionalmente como um processo de união. Hoje em dia, porém, muitos processos de soldagem ou variações deste são utilizados para deposição de um material sobre superfícies, visando a recuperação de peças desgastadas ou a formação de um revestimento com características específicas. Variados processos relacionados com os de soldagem são utilizados também para o corte de peças metálicas e, apesar de muito usados e estudados, ainda não foram precisamente definidos. A soldagem é hoje o principal processo utilizado na junção permanente de metais.

De fato, há muitos processos de soldagem para as mais variadas aplicações. Estes podem ser divididos em dois grandes grupos: o primeiro, onde a união ocorre devido à aplicação de altas pressões capazes de deformar a superfície dos metais promovendo a junção das partes, e o segundo, onde ocorre a soldagem por fusão das peças, na região a ser unida, produzindo a ligação destas na solidificação do metal fundido após resfriamento (MARQUES *et al.*, 2007). Uma revisão sobre os diversos processos pode ser encontrada em AWS (1991) e MARQUES *et al.* (2007), não sendo este o foco da

presente pesquisa. A seguir, descreve-se sucintamente o processo de soldagem a arco submerso, método pelo qual é gerado o resíduo tratado neste estudo.

3.2.1. Processo de soldagem a arco submerso

O processo de soldagem a arco submerso, sigla SAW (do inglês *Submerged arc welding*), é caracterizado pelo uso de uma mistura de óxidos metálicos na forma granular denominado fluxo, que submerge o arco elétrico formado entre a ponta de um eletrodo metálico contínuo (arame sólido ou tubular) e a peça a ser soldada. O fluxo é parcialmente fundido durante a soldagem, onde as temperaturas podem ser acima de 2000°C, juntamente com a peça e o arame e, ao se solidificarem, formam uma camada de escória que também se solidifica, sendo posteriormente descartada como um resíduo. Geralmente este processo é automático, mas pode ser também semi-automático. A eficiência de deposição é próxima a 100%. O processo de soldagem a arco submerso é ilustrado na Figura 3.2.

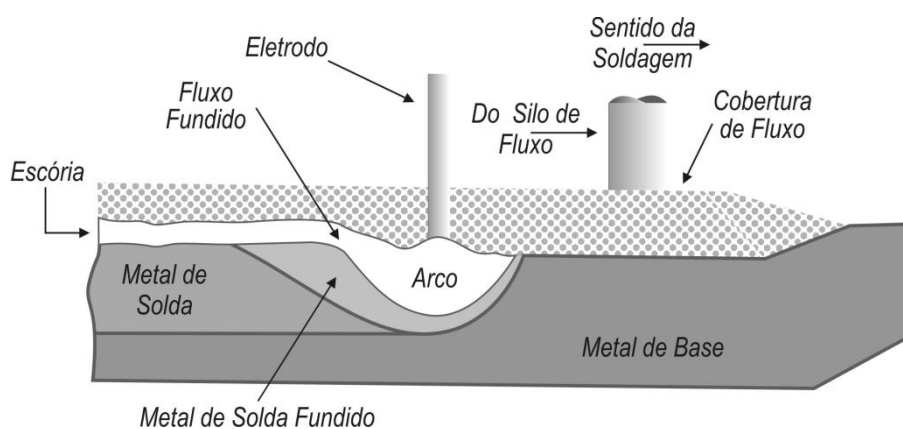


Figura 3.2: Soldagem a arco submerso adaptado (PARANHOS *et al.*, 1999 *apud* VIANA, 2007).

A soldagem a arco submerso é um processo estável, que gera poucos fumos de soldagem quando comparado a outros processos de soldagem e praticamente não apresenta respingos, resultando em cordões de acabamento homogêneo. Sua principal limitação é que só pode ocorrer na horizontal (MARQUES *et al.*, 2007). Mesmo com essa limitação, é vastamente utilizado para fabricação, manutenção e recuperação de peças metálicas, sendo muito empregado em estaleiros, caldeirarias de médio e grande

porte, mineradoras, siderúrgicas, fábricas de perfis e estruturas metálicas, entre outros. Tem suas maiores aplicações em peças de aço, particularmente aço-carbono, carbono-manganês e baixa liga. Outras aplicações importantes são a recuperação de peças desgastadas e deposição de revestimentos anticorrosivos ou antidesgaste. Exemplos de soldagem aplicada à manutenção: recuperação de cilindros de laminação, de moinhos, de rolos de lingotamento contínuo, de cones de alto-forno, entre outros.

Os fluxos, quanto ao seu processo de fabricação, podem ser aglomerados ou fundidos. No Brasil geralmente utilizam-se somente os aglomerados, que são compostos por uma mistura de óxidos e outros minerais, e quantidade variada de ferro-ligas. Utiliza-se também um ligante, geralmente o silicato de sódio.

As funções exercidas pelo fluxo são as seguintes: (i) Conduzir eletricidade na região do arco elétrico, possibilitando a ignição e estabilidade do arco; (ii) Formar a escória, protegendo a transferência metálica e a poça de fusão da ação da atmosfera; (iii) A escória formada e o fluxo têm a função de controlar a taxa de resfriamento da peça soldada; (iv) Promover a desoxidação da poça de fusão e adicionar metais de liga no metal de solda; e (v) Controlar a geometria e o acabamento do cordão de solda.

Para compreender as interações entre o metal de solda e o fluxo é necessário correlacionar as propriedades dos fluxos com a composição química e propriedades do metal de solda. Uma forma de prever as propriedades da solda é através do índice de basicidade (IB) do fluxo, que se baseia na quantidade relativa de óxidos básicos e ácidos que ele contém. Esse é um conceito empírico, calculado a partir da equação (3.3) (MARQUES *et al.*, 2007). Para este cálculo são consideradas as porcentagens em peso dos óxidos presentes no fluxo.

$$IB = \frac{CaO + MgO + SrO + Li_2O + K_2O + Na_2O + CaF_2 + \frac{MnO}{2} + \frac{FeO}{2}}{SiO_2 + \frac{Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2}{2}} \quad (3.3)$$

De acordo com o índice IB, os fluxos são classificados em ácidos ($IB < 1,0$), neutros ($1,0 \leq IB \leq 1,5$) ou básicos ($IB > 1,5$). A basicidade está diretamente relacionada ao teor de oxigênio no metal de solda. Espera-se que um fluxo básico produza uma solda com alta tenacidade e que um fluxo ácido produza uma solda com melhor acabamento e que apresente maior facilidade de remoção da escória.

Os fluxos podem ser ainda classificados como ativos, neutros ou ligados, de acordo com sua capacidade de modificar a composição química do metal de solda. Os primeiros exercem maior influência no metal de solda e exigem maior cuidado no controle dos parâmetros de soldagem. Os segundos influenciam de forma pouco expressiva a composição química do metal de solda. Os últimos são aqueles capazes de acrescentar outros elementos de liga, que normalmente não estariam presentes como, por exemplo, cromo, níquel, molibdênio, cobre, entre outros, ao metal de solda (MARQUES *et al.*, 2007).

No Brasil existem poucos fabricantes de fluxos para soldagem, que são indústrias fabricantes de consumíveis para soldagem, geralmente produtores e ou revendedores de fluxos, eletrodos revestidos, arames tubulares e arames sólidos. Em 2008, foram consumidos 157.500 toneladas de consumíveis de soldagem, indicando um aumento de 86% em relação à estimativa para 2004 apresentada por GROENNER (2007).

É importante lembrar que o processo de soldagem a arco submerso é quase sempre automatizado e normalmente a geração de resíduos em um mesmo local fixo é considerável. Outro ponto importante é que as escórias dificilmente são contaminadas ou sujas durante o processo, principalmente porque as máquinas de soldagem a arco submerso encontram-se dentro de locais fechados e dificilmente ao ar livre. Isso já não ocorre, por exemplo, em outros processos de soldagem onde a operação é manual e por meio de máquinas portáteis, que podem ser transportados para áreas externas, locais abertos, campo, entre outros, onde por certo existiriam contaminantes para a escória, o que dificultaria bastante sua reutilização bem como sua coleta.

3.2.2. Escória de soldagem a arco submerso (ESAS)

As escórias geradas no processo de soldagem a arco submerso (ESAS) também podem ser classificadas em três tipos, ácidas, neutras ou básicas, pois têm uma relação direta com o fluxo utilizado na soldagem que as gerou.

Na Figura 3.3 é apresentada uma escória neutra típica. Observa-se que o resíduo não é homogêneo. Ele apresenta uma camada interna lisa, que estava em contato direto com o cordão de solda, e uma camada rugosa, onde estão aderidos grãos de fluxo que não solidificaram totalmente durante a soldagem. A escória se quebra com relativa facilidade e pode ser cominuída com auxílio de um britador. A cor pode variar dependendo do tipo de aço soldado, do tipo de arame e do tipo de fluxo utilizado na

soldagem. As cores geralmente vão de cinza claro até cinza escuro. A largura e a espessura das escórias também podem variar, a depender da velocidade do processo de soldagem e do tamanho do *stick-out*, que é a distância do arame até a peça a ser soldada. Estas pequenas variações não impedem a execução do processamento a ser proposto neste trabalho, entretanto pequenas variações em sua composição são esperadas em função da diferença existente entre suas partes.



Figura 3.3: Escória neutra de soldagem a arco submerso.

Composições típicas de escórias neutras, básicas e ácidas são mostradas na Tabela III.1. Quanto aos teores de óxido de alumínio e de titânio, pode-se dizer que as escórias neutra e ácida apresentam os maiores teores nestes metais. As bauxitas naturais possuem geralmente 50-60% de alumina, entretanto de acordo com HIND *et al.* (1999), bauxitas contendo 60% de alumina disponível são relativamente raras e minerais contendo 50% de alumina disponível são consideradas de excelente qualidade. Na natureza, o titânio é mais comumente encontrado na forma de ilmenita, que pode conter entre 40-80% de TiO_2 . A composição dos concentrados de minerais varia entre 45-67% de TiO_2 (LASHEEN, 2008). Os minerais mais ricos em TiO_2 são também mais raros.

Na Tabela III.2 é apresentada a solubilidade de alguns óxidos metálicos listados na Tabela III.1 em meios alcalinos e ácidos. Como pode ser observado na Tabela III.2, dos óxidos presentes na escória (mostrados na Tabela III.1), somente o Al_2O_3 pode ser solubilizado em meio alcalino. Por outro lado, os demais óxidos presentes no material se solubilizam em meio ácido sulfúrico, exceto o TiO_2 (PERRY e GREEN, 2007).

Tabela III.1: Composição química típica de escórias de soldagem a arco submerso
(VIANA *et al.*, 2006).

Constituintes (%)		Escória Neutra		Escória Ácida		Escória Básica	
Al ₂ O ₃	Al	27,61	14,62	34,10	18,21	13,87	7,34
CaO		19,58		15,07		42,13	
SiO ₂		15,12		18,71		14,36	
MgO		14,70		-		23,77	
MnO		9,11		13,48		1,42	
ZrO ₂		4,46		0,31		0,01	
Fe ₂ O ₃		3,56		5,66		1,16	
P ₂ O ₅		2,87		-		-	
TiO ₂	Ti	1,09	0,94	9,60	8,30	0,12	0,10
K ₂ O		0,41		0,84		2,33	
HfO ₂		0,20		-		-	
SrO		0,02		0,02		-	
V ₂ O ₅		-		0,50		-	
NbO		-		0,04		-	
Outros		1,28		1,67		0,84	

Tabela III.2: Solubilidade de óxidos em meios alcalinos e ácidos (PERRY e GREEN, 2007).

Óxido	Solubilidade em meio alcalino	Solubilidade em meio ácido
Al ₂ O ₃	Levemente solúvel	Levemente solúvel
CaO	Insolúvel	Solúvel
SiO ₂	Insolúvel	Solúvel em HF
MgO	Insolúvel	Solúvel
MnO	-	Solúvel
ZrO ₂	-	Solúvel HCl e HF
Fe ₂ O ₃	-	Solúvel
P ₂ O ₅	-	Solúvel H ₂ SO ₄
TiO ₂	Insolúvel	Insolúvel

Com isso, é possível pensar em processos hidrometalúrgicos visando à recuperação seletiva de óxidos de alumínio e de titânio a partir da lixiviação da escória. É importante lembrar que muito provavelmente os metais não se encontram totalmente na forma de óxido puro, como apresentados na Tabela III.1, podendo estar ligados com quaisquer de seus constituintes em decorrência do processo de soldagem ocorrer em elevadas temperaturas e condições oxidantes.

3.3. Tratamento hidrometalúrgico de resíduos contendo alumínio e/ou titânio

Processos hidrometalúrgicos vêm sendo cada dia mais aplicados ao tratamento de resíduos. Diferentemente das rotas pirometalúrgicas, as hidrometalúrgicas se mostram mais adequadas ao tratamento de materiais com composição química complexa, como é o caso de resíduos industriais (CONARD, 1992). De uma maneira geral, tais rotas consistem de 3 etapas principais: (i) Adequação da matéria-prima visando maximizar a eficiência da etapa seguinte, realizada a depender das características físicas e químicas do material a ser tratado utilizando-se operações diversas como britagem, moagem, classificação, peneiramento, ustulação, fusão, entre outras; (ii) Lixiviação, que consiste na solubilização das espécies de interesse da matéria-prima tratada para uma solução aquosa adequada, e (iii) Purificação, que consiste na separação das espécies lixiviadas ou não, de modo a obter compostos ou espécies purificadas de maior valor agregado. O sucesso da rota hidrometalúrgica reside na eficiência da operação de lixiviação, que deve ser maximizada a depender do interesse específico, e depende de diversos parâmetros como: tipo e concentração do agente lixiviante usado, temperatura, relação sólido:líquido, fases presentes no sólido, etc. Maiores detalhes sobre a operação de lixiviação encontra-se disponível em textos técnicos clássicos como WADSWORTH (1993), HABASHI (1999) e HAVLÍK (2008).

Conforme comentado anteriormente, nenhum trabalho foi encontrado na literatura visando o tratamento dos metais contidos nas ESAS, incluindo sua lixiviação. Portanto, a seguir, são apresentados trabalhos sobre a lixiviação de outros materiais e/ou resíduos contendo alumínio e titânio.

A obtenção de alumínio a partir da lixiviação de resíduos diversos com NaOH tem sido demonstrada na literatura. FERREIRA *et al.* (2008) lixiviam alumínio de forma seletiva frente a cobre, cobalto e lítio, a partir de resíduos de baterias de lítio, em

temperaturas inferiores a 80°C e pressão ambiente. Verificou-se que o aumento na concentração de NaOH, associado ao aumento na temperatura, favorece a solubilização do alumínio, que pode ser totalmente removido do resíduo por lixiviação em estágios. Os demais metais retidos na fase sólida foram posteriormente lixiviados com ácido sulfúrico. MAZZOCCHITTI *et al.* (2009) solubilizaram alumínio e sílica de ilmenita via lixiviação sob pressão em solução de hidróxido de sódio, sem que as concentrações de titânio e ferro fossem alteradas. A relação sólido:líquido usada foi 1:10g/mL e as temperaturas de estudo variaram de 70 a 200°C, porém observou-se que acima de 150°C não houve aumento de solubilização de alumínio e sílica indicando que o equilíbrio foi atingido. As concentrações de hidróxido testadas variaram de 2,5 a 10M. Como pode ser visto na Figura 3.4, quanto maior a concentração de NaOH, menor a porcentagem de alumínio e silício no sólido final, embora o aumento na concentração de NaOH avaliado tenha implicado em pequenas variações na dissolução destes elementos. Neste trabalho, 88,8% do silício e 70,5% do alumínio foram solubilizados após 72h a 120°C, e 89,9% do silício e 71,5% do alumínio foram solubilizados após uma hora a 200°C.

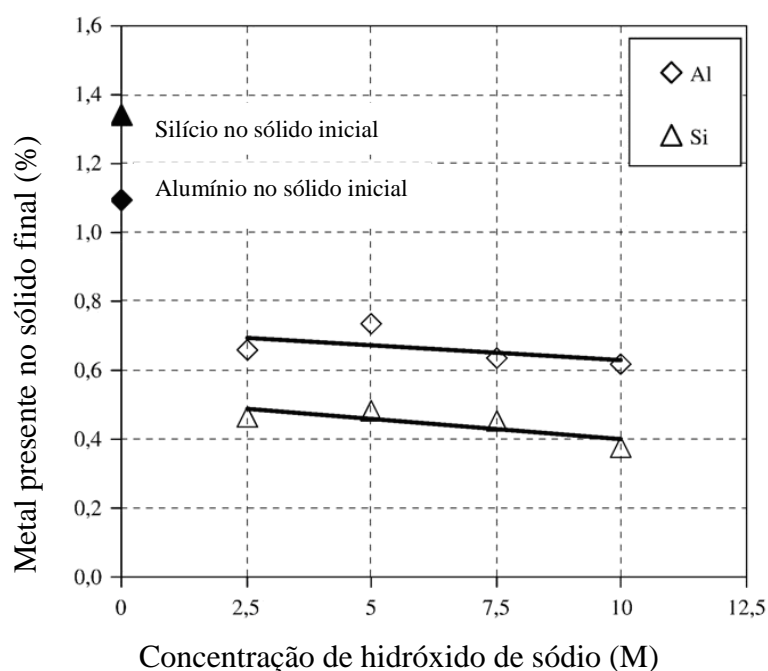


Figura 3.4: Concentrações de silício e alumínio nos sólidos finais *versus* concentração de hidróxido de sódio (relação sólido:líquido 1:10g/mL, 24h, 120°C, 450rpm) (MAZZOCCHITTI *et al.*, 2009).

CURKOVIC *et al.* (2009) investigaram a lixiviação de Al_2O_3 de alta pureza, em temperatura ambiente, por 10 dias, usando diferentes concentrações de solução de HCl. Observou-se que quanto menor a concentração da solução ácida, maior a quantidade do íon Al^{3+} dissolvido em solução, como pode ser visto na Figura 3.5. Os autores não apresentaram explicação para este comportamento, e concluíram que o dióxido de alumínio alfa, material que compõe a alumina cerâmica, é resistente à solução de HCl, o que pode ser explicado por sua estrutura. Verificaram também que quanto maior o tempo de contato, maior a solubilização de alumínio. A seguinte ordem de solubilização foi observada: $\text{Ca} > \text{Si} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Al}$.

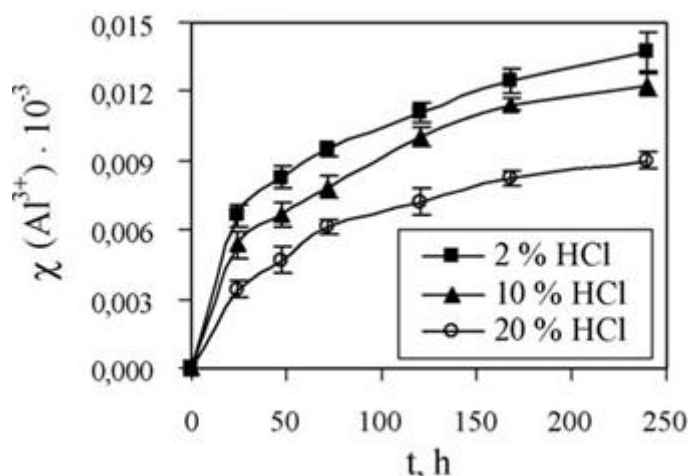


Figura 3.5: Concentração adimensional de Al^{3+} em solução $X(\text{Al}^{3+})$ versus tempo (amostras previamente sinterizadas a 1650°C , 25°C , solução ocasionalmente agitada) (CURKOVIC *et al.*, 2009).

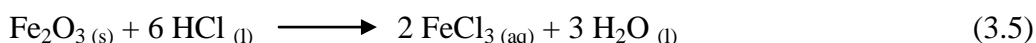
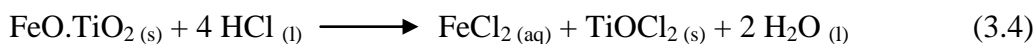
O ácido sulfúrico foi avaliado na solubilização de alumínio contido em cinzas geradas em uma central térmica na Índia. Os experimentos foram realizados em um reator agitado com temperatura variando entre $150\text{-}200^\circ\text{C}$ e concentração de ácido variando entre 3N a 36N, por 4 horas. Os melhores resultados para lixiviação do alumínio (recuperação de aproximadamente 80%) foram encontrados na condição mais ácida e na maior relação sólido:líquido testada, 1:4mg/L. A quantidade de alumínio recuperada é interessante, entretanto as condições de operação são bastante agressivas e pouco econômicas. Além do alumínio, Ca, Fe, K, Ti, Na e Mg também foram solubilizados em menor proporção (NAYAK e PANDA, 2010).

Na Tabela III.3 são apresentadas as condições operacionais dos melhores resultados obtidos nos trabalhos supra-citados visando a solubilização do alumínio a partir de materiais diversos.

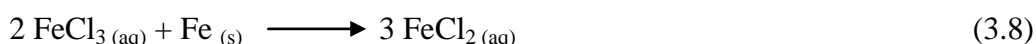
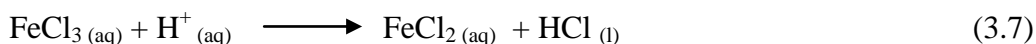
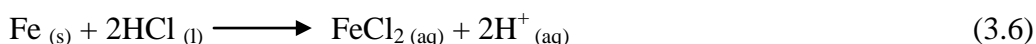
Tabela III.3: Resumo das melhores condições operacionais encontradas para a lixiviação de alumínio a partir de materiais diversos.

Autores	Meio lixivante	Parâmetros	Sólido inicial	Recuperação	Outros
FERREIRA <i>et al.</i> (2008)	NaOH	70°C, NaOH 3,75M, 60min, 1:10g/mL	Baterias de lítio	58% Al	
MAZZOCCHITTI <i>et al.</i> (2009)	NaOH	72h a 120°C, NaOH 10M	Ilmenita	88,8% Si 70,5% Al	Lixiviação sob pressão 1:10g/mL
CURKOVIC <i>et al.</i> (2009)	HCl	250h, 25°C	Al ₂ O ₃ puro	-	
NAYAK e PANDA (2010)	H ₂ SO ₄	4h, 150-200°C, 1:4g/mL	Cinzas de central térmica	80% Al	

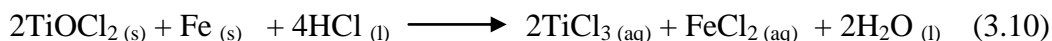
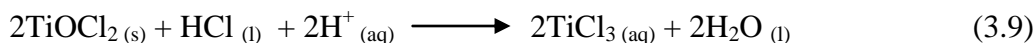
A lixiviação do dióxido de titânio é objeto de pesquisas buscando soluções para o tratamento da ilmenita e também possíveis fontes secundárias do TiO₂. MAHMOUD *et al.* (2004) obtiveram rutilo sintético com pureza de aproximadamente 90% de TiO₂ através da lixiviação clorídrica de ilmenita (concentração inicial de 41,1% em peso de TiO₂), solubilizando seletivamente o ferro e mantendo titânio em fase sólida, utilizando HCl em quantidade estequiométrica: 1,2, concentração de HCl de 20%, temperatura 110°C, com adição de 0,11g de pó de ferro/g minério adicionados após 30 minutos e tempo de retenção de 5 horas. A dissolução da ilmenita e da hematita presente no minério em solução de ácido clorídrico é mostrada nas reações (3.4) e (3.5), respectivamente:



O pó de ferro adicionado reage rapidamente com HCl liberando prótons e formando cloreto ferroso, reação (3.6). Ao mesmo tempo, o Fe^{+3} em solução é reduzido a Fe^{+2} reagindo com o hidrogênio recém formado ou com pó de ferro, de acordo com as reações (3.7) e (3.8), respectivamente:



Após redução total do Fe^{+3} em solução, os íons Ti^{+4} também são reduzidos a Ti^{+3} ao reagir com hidrogênio ou pó de ferro, de acordo com as reações (3.9) e (3.10):



Assim que o pó de ferro estiver completamente dissolvido, os íons H^+ são rapidamente consumidos e o Ti^{+3} formado mantém o meio redutor na solução (reação 3.11).



A adição de pó de ferro aumenta a reatividade da ilmenita, possivelmente devido a quebra da estrutura do grão, propiciando a difusão dos íons H^+ até os poros criados nas partículas. Tal conclusão foi suportada pelo fato da área superficial específica dos resíduos da lixiviação, após uma hora com adição de ferro, ser 46,7% maior do que a área superficial específica do resíduo de lixiviação sem adição de pó de ferro. Assim, tratar a ilmenita em HCl com adição de pó de ferro promove a solubilização da ilmenita com posterior precipitação do titânio, ficando o ferro em solução aquosa.

Utilizando concentrações elevadas de ácido clorídrico (entre 4 e 12M) e promovendo a redução do meio com adição de ferro metálico, LASHEEN (2005) conseguiu solubilizar o ferro da ilmenita mantendo o TiO_2 em fase sólida. O estudo

objetivou determinar as condições que permitissem a máxima lixiviação do ferro e a mínima dissolução do titânio em HCl, a temperatura ambiente. Na Figura 3.6 observa-se que, quanto maior a concentração de ácido, maior é a eficiência da lixiviação do Fe_2O_3 .

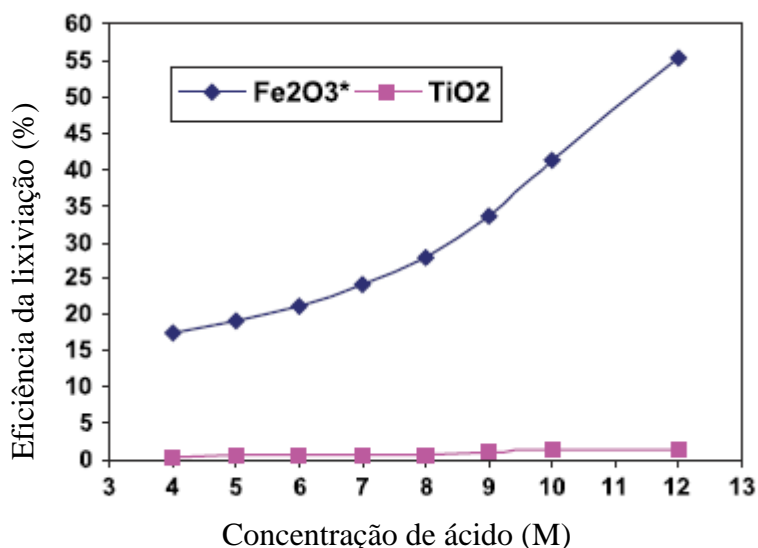


Figura 3.6: Eficiência da lixiviação versus concentração de HCl (90°C, 4h, razão sólido:líquido 1:5 peso/volume) (LASHEEN, 2005).

Complementando o estudo realizado por LASHEEN (2005), EL-HAZEK *et al.* (2007) determinaram as melhores condições para a lixiviação de TiO_2 a partir da ilmenita em solução clorídrica, mantendo TiO_2 em solução. Os parâmetros encontrados foram: concentração de ácido de 12M, razão sólido:líquido de 1:20g/ml, temperatura de 80°C, tempo de residência de 2,5h e granulometria abaixo de 200mesh. Utilizando 0,1Kg de pó de ferro metálico por Kg de ilmenita, observou-se que a razão sólido:líquido mudou para 1:8g/mL e o tempo de residência para 1,5h.

De acordo com VAN DYK *et al.* (2002), a cinética da lixiviação da ilmenita é inicialmente controlada por reação química e na sequência pelas espécies formadas em solução e suas respectivas quantidades. Observando o diagrama de especiação para espécies de titânio em meio clorídrico calculado por CSERVENYÁK *et al.* (1996), Figura 3.7, e revisando vários trabalhos da literatura, VAN DYK *et al.* (2002) inferiram que se a concentração de Ti^{+4} em solução clorídrica for superior a 10^{-3}M ocorrerá a polimerização do titânio e a etapa limitante da reação passa a ser a difusão do polímero formado para fora da interface de reação que, por sua vez, está diretamente relacionada

com a razão molar inicial ácido-ilmenita. Outra etapa que influencia a taxa de reação é a eventual formação do sólido TiOCl_2 . Altas temperaturas de lixiviação somadas a relativas baixas razões ácido-ilmenita implicam em rápida polimerização, ocasionando a precipitação nos poros das partículas. Por outro lado, em temperaturas mais baixas e altas razões ácido-ilmenita iniciais, a polimerização não ocorre tão rapidamente propiciando a formação de TiOCl_2 fino na solução lixiviada. O último evento que pode influenciar a lixiviação é a redução na concentração de íons de hidrogênio presentes na solução, que irá ocorrer quando uma baixa razão ácido-ilmenita for usada.

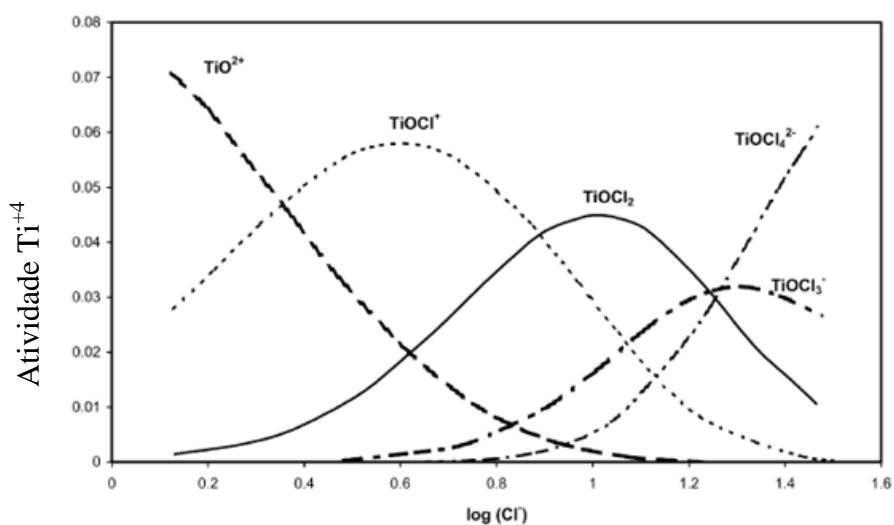


Figura 3.7: Especiação Ti^{+4} em meio clorídrico a 298K (CSERVENYÁK *et al.*, 1996).

O estudo comparativo realizado por NAYL *et al.* (2009) entre diferentes reagentes para lixiviação de ilmenita tratada previamente com KOH (100g ilmenita, solução de KOH 70%, 100°C, granulometria 105-74 μm , razão mássica KOH:ilmenita 5:1, velocidade de agitação 375rpm, 3horas) evidenciou que o ácido oxálico apresenta vantagens em relação ao HCl e ao H_2SO_4 . Após as etapas de tratamento, aquecimento, calcinação e lavagem do filtrado, a recuperação de TiO_2 foi alta e a pureza obtida acima de 98%.

XUE *et al.* (2009) avaliaram a dissolução de escória de titânio em solução de NaOH e verificaram que 95-98% de TiO_2 presente na escória pode ser recuperado nas condições ótimas de lixiviação encontradas: temperatura 475°C, relação mássica NaOH/escória 1,5:1 e tamanho das partículas 48-58 μm . AGATZINI-LEONARDOU *et al.* (2008) estudaram a recuperação de titânio a partir da lama vermelha gerada no

processo Bayer, por meio de lixiviação com H_2SO_4 , sob pressão atmosférica. Nas condições ótimas de trabalho encontradas (concentração do ácido 6N, temperatura $60^\circ C$ e razão sólido/líquido 5%), a recuperação foi de 64,5%. A partir dos resultados obtidos por estes autores e outros, pode-se dizer que a lixiviação do dióxido de titânio apresenta dificuldades e precisa ser ainda melhor compreendida e aprimorada. Na Tabela III.4 encontra-se sumarizadas as condições utilizadas nos ensaios que apresentaram melhores resultados na lixiviação de titânio a partir de materiais diversos.

Tabela III.4: Resumo das melhores condições operacionais encontradas na lixiviação de sólidos diversos contendo dióxido de titânio.

Autores	Meio lixiviante	Parâmetros	Sólido inicial	Sólido final	Outros
MAHMOUD <i>et al.</i> (2004)	HCl 20%, 0,11g pó de ferro/g minério	5 horas, $110^\circ C$	41,1% TiO_2	90% TiO_2	
LASHEEN (2005)	HCl 12 M, 0,06 g pó de ferro/g de minério	8 horas, $90^\circ C$, 1:3	47% TiO_2	89% TiO_2	
EL-HAZEK <i>et al.</i> (2007)	HCl 12 M, 0,1 g pó de ferro/g de minério	1,5 horas, $80^\circ C$, 1:8 g/mL	44,01% TiO_2	95% Ti	< 200mesh
NAYL <i>et al.</i> (2009)	KOH 70%, $100^\circ C$, H_2SO_4 e $C_2H_2O_4$	3 horas, 1:5 g/mL, agitação 375rpm	Ilmenita 46,38% TiO_2	98% Ti	105-74 μm , calcinado e lavado após filtragem
XUE <i>et al.</i> (2009)	1,5 g NaOH / g de escória, $475^\circ C$		Escória de titânio	95-98% TiO_2	48-58 μm
AGATZINI-LEONARDOU <i>et al.</i> (2008)	H_2SO_4 6N, $60^\circ C$, 1:20g/mL		Lama vermelha	64,5% Ti	

4. Metodologia

A metodologia adotada para a realização desta pesquisa é apresentada neste capítulo, estando dividida em: Reagentes (seção 4.1) e Métodos (seção 4.2). Os métodos encontram-se divididos em três etapas principais, incluindo o procedimento experimental e os materiais utilizados: preparação das amostras (seção 4.2.1), caracterização das escórias (seção 4.2.2) e estudo da lixiviação do resíduo (seção 4.2.3). Esse último item, por sua vez, foi realizado em três subetapas: lixiviação em dois estágios, lixiviação em um único estágio e lixiviação em único estágio em função da temperatura, sendo essa última subetapa desenvolvida na Universidade Técnica de Košice (TUKE - *Technická Univerzita v Košiciach*), Faculdade de Metalurgia (HF - *Hutnícka Fakulta*), Departamento de Metais Não-Ferrosos e de Tratamento de Resíduos (KNKASO - *Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov*), na Eslováquia. Esse departamento da TUKE, na Eslováquia, desenvolve há vários anos um trabalho de pesquisa focado no estudo da lixiviação aplicada ao tratamento de resíduos, especialmente resíduos provenientes de indústrias metalúrgicas, que é o foco do presente trabalho de pesquisa.

4.1. Reagentes

As amostras de escória de soldagem a arco submerso (ESAS) empregadas no presente estudo são oriundas de empresas geradoras desse tipo de resíduo, localizadas na região da grande Belo Horizonte, MG, tendo sido oferecidas pela ESAB S/A Ind. e Comércio. O aspecto das amostras de ESAS usadas neste estudo é idêntico ao mostrado na Figura 3.3. Os reagentes utilizados na execução deste trabalho encontram-se listados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1: Descrição dos reagentes empregados no trabalho.

Reagentes	Marca
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Synth
Ácido Clorídrico (HCl)	Fmaia, Vetec
Pó de ferro	Synth
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	Synth
Carbonato de sódio	Synth
Peróxido de sódio	Fmaia

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das amostras

Procedimentos

O objetivo desta etapa consistiu na obtenção de amostras representativas do resíduo a ser estudado, tendo sido executada no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), UFMG. Essas amostras foram inicialmente agrupadas em (a) escórias ácidas, (b) escórias neutras e (c) básicas, de acordo com especificação do fabricante de fluxos de soldagem. O estudo não incluiu as escórias básicas em função do baixo teor de titânio e relativamente menor teor de alumínio, como mostrado na Tabela III.2. Assim, as amostras dos grupos a e b (escórias ácidas e neutras, respectivamente), foram primeiramente britadas em separado (passadas somente uma vez) em britador de mandíbulas. Em seguida, os dois grupos de escórias foram processados individualmente (passagem única) em moinho de disco. O aspecto final das escórias após essas etapas pode ser observado na Figura 4.1. Essa etapa foi incluída porque a eficiência da lixiviação é influenciada fundamentalmente pela granulometria do material. Além disso, a fragmentação das amostras de escória pode favorecer a liberação das espécies de interesse contidas no resíduo.

Após a moagem, as amostras das escórias ácidas e neutras foram peneiradas a úmido, por 30 minutos. A sequência de peneiras utilizada foi a seguinte: #100 - ASTM, #200 - ASTM e #400 - ASTM (*American Society Testing and Materials*).

Após peneiramento, as amostras foram secadas em estufa a 50°C por dois dias. As partículas mais finas, menores que 38µm (#400 - ASTM), não foram utilizadas neste trabalho. Cada um dos dois grupos de escórias, ácidas e neutras, ficou então dividido em duas partes, uma parte com granulometria entre #100 e #200 e outra parte entre #200 e #400.

Em seguida, os quatro grupos de amostras foram submetidos ao quarteamento. Cada grupo de material foi dividido em duas partes iguais, sendo tomada uma das partes para constituição de nova amostra (amostra primária). O quarteamento foi repetido com as amostras primárias até a obtenção de amostras finais com a massa desejada de resíduo, ou seja, amostras contendo aproximadamente de 10 a 20g de escória. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e devidamente armazenadas.

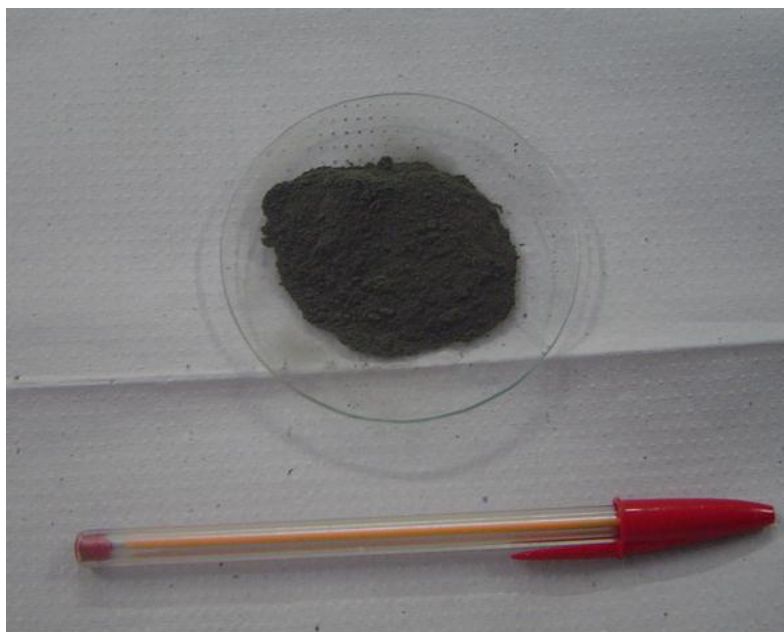


Figura 4.1: Escória ácida após as etapas de britagem e moagem.

Equipamentos

a) Britador de mandíbulas, marca Viatest, modelo BB 100 Mangan, 127V, 60Hz, 0,75KW, mostrado na Figura 4.2.

b) Moinho de disco 220V, 60Hz, 660RPM, 3750W, 5HP, ver Figura 4.3.

c) Sistema vibratório para peneiramento a úmido ou a seco em peneiras em alumínio, #100 - ASTM (abertura 149 μ m), #200 - ASTM (abertura 74 μ m) e #400 - ASTM (abertura 38 μ m).

d) Quarteador do tipo Rifles, marca Dialmática, com 16 grelhas, Figura 4.4.



Figura 4.2: Britador de mandíbula (DEMIN/UFMG).



Figura 4.3: Moinho de disco (DEMIN/UFGM).



Figura 4.4: Quarteador tipo Rifles (DEMIN/UFGM).

4.2.2. Caracterização das amostras

As amostras de escórias ácidas e neutras, após preparação (seção 4.1), foram investigadas quanto a sua composição química, mineralógica e morfológica.

4.2.2.1. Composição química

Procedimentos

Os métodos utilizados para determinar a composição química das amostras de ESAS foram (1) Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF, do inglês *X-Ray Fluorescence*), (2) Espectrometria de Absorção Atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) e (3) Espectrometria de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-EOS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). As análises de XRF foram realizadas no DEMIN/UFMG e na ESAB S/A, enquanto que as de ICP-EOS foram realizadas no DEMET/UFMG, com o intuito de identificar os principais elementos presentes nas amostras. As análises de AAS foram realizadas no KNKASO/HF/TUKE.

As análises pelo método XRF realizadas na UFMG são qualitativas (ou semi-quantitativas) e permitem apenas identificar os elementos químicos presentes no material. Já as análises pelo método XRF realizadas na ESAB são qualitativas e também quantitativas, identificando e quantificando os principais elementos presentes.

As análises por ICP-EOS e AAS são quantitativas e permitem determinar o teor dos elementos metálicos identificados pelo método qualitativo. Foram realizadas apenas para avaliar os teores de alumínio e titânio. A realização de análises por ICP-EOS e por AAS requer a fusão e posterior dissolução do material por meio de um solvente apropriado. Para tal, a fusão foi realizada em cadinho de ferro conforme a seguir:

1. Pesou-se 0,25g da amostra e transferiu-se para o cadinho.
2. Adicionaram-se 8,0g de peróxido de sódio e 2,0g de carbonato de sódio e homogeneizou-se bem.
3. Fundiu-se com precaução inicialmente em chama branda.
4. Deixou-se resfriar, colocou-se em um béquer de 400 mL e adicionaram-se 150 mL de água.

5. Descartou-se o cadinho lavando com água.
6. Adicionaram-se 40 mL de ácido clorídrico obedecendo à relação 1:3.
7. Deixou-se ferver em chapa elétrica por alguns minutos.
8. Esfriou-se e transferiu-se para um balão volumétrico.

Após a realização desse procedimento, o filtrado foi diluído e, em seguida, analisado por ICP-EOS e/ou AAS. As concentrações obtidas foram expressas como percentagem por massa (%m/m). Quando necessário, o sólido filtrado após a dissolução das amostras foi secado a 60°C por cerca de 24h e, então, analisado pelo método XRF.

Os sólidos finais obtidos após os ensaios de lixiviação (seção 4.2.3) também foram analisados por XRF, ICP-EOS e AAS, a depender da disponibilidade do método no local de realização do ensaio, enquanto que os licores obtidos nos ensaios de lixiviação foram avaliados por ICP-EOS e/ou AAS.

Equipamentos

- a) Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (marca Philips, modelo PW 2400) – DEMIN/UFMG.
- b) Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (marca Panalytical, modelo Axios) – ESAB S/A Ind. e Com.
- c) Espectrômetro de massa por ionização acoplada por plasma (marca Perkin Elmer, modelo Optima 7300DV) – DEMET/UFMG.
- d) Espectrômetro de Absorção Atômica (marca Varian, modelo AA-20+) – KNKASO/HF/TUKE.

4.2.2.2. Composição mineralógica e morfológica

Procedimentos

A eficiência da etapa de lixiviação é influenciada pela composição mineralógica das escórias de soldagem, já que a solubilidade das espécies minerais presentes no resíduo é um dos fatores que determina as condições operacionais necessárias à dissolução desse material. Assim, nesta pesquisa, os métodos utilizados para determinar a composição mineralógica das amostras de escória foram (1) Difração de Raios X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*), (2) Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do

inglês *Scanning Electron Microscopy*), equipada com Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectrometry*) e (3) Espectroscopia RAMAN.

As análises de XRD permitem identificar as principais fases cristalinas presentes no material; as análises de SEM/EDS permitem identificar a forma e a composição química e o tamanho e a distribuição de poros na superfície dessas partículas. Já as análises de Raman permitem a investigação dos compostos presentes baseada nas diferentes frequências de vibração das moléculas e dos diferentes tipos de ligação química entre elas. As análises de XRD e RAMAN foram realizadas no DEMET/UFMG, enquanto que as de SEM/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Equipamentos

- a) Difratorômetro de Raios X (marca Philips, modelo PW 1710) – DEMET/UFMG.
- b) Microscópio de Varredura (marca JEOL, modelo JSM 5410) – Centro de Microscopia da UFMG.
- c) Espectrômetro RAMAN (marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labram – HR 800), equipado com laser de hélio (633nm, 20mW) – DEMET/UFMG.

4.2.3. Ensaio de lixiviação das ESAS

O estudo de lixiviação foi realizado em três etapas, a saber: (a) lixiviação em dois estágios, (b) lixiviação em estágio único e (c) lixiviação em estágio único em função do tempo.

a) Lixiviação em dois estágios

Procedimentos

A amostra previamente caracterizada foi inicialmente lixiviada em solução de hidróxido de sódio (lixiviação básica), visando à solubilização seletiva do óxido de alumínio e, após filtração e secagem do sólido, esse foi novamente lixiviado, dessa vez em solução de ácido sulfúrico (lixiviação ácida) para a solubilização dos demais

constituintes, visando à separação do óxido de titânio. Em cada uma das etapas, foram investigados os seguintes parâmetros operacionais, escolhidos em função da experiência do grupo de pesquisa do Departamento de Metalurgia da UFMG, grupo de Hidrometalurgia: concentração de reagentes (1,5 e 6,0M de NaOH e de H₂SO₄), tipo de escória (ácida e neutra) e granulometria (>74 e >38 µm). Nesses ensaios, os seguintes fatores operacionais foram mantidos constantes: tempo = 24h, agitação = 250rpm, temperatura = 55°C e relação sólido:líquido = 1:10g/mL. Os agentes lixiviantes e seus níveis de concentração, bem como a relação sólido/líquido, temperatura e tempo investigados nessa etapa foram definidos de acordo com a experiência prévia do grupo de pesquisa em Hidrometalurgia do DEMET/UFMG, associada a resultados obtidos a partir da literatura sobre a solubilização de alumínio em meio alcalino e sobre a solubilização dos demais elementos em meio ácido. Esses ensaios foram realizados no DEMET/UFMG.

O procedimento experimental adotado nos ensaios de lixiviação básica e posterior lixiviação ácida das amostras de ESAS foi o seguinte:

1. Pesaram-se aproximadamente 10,0 g da amostra.
2. Prepararam-se as soluções do agente lixiviante.
3. Adicionou-se a solução ao *erlenmeyer*.
4. Fecharam-se os *erlenmeyers* e ajustou-se a temperatura do *shaker*.
5. Quando o equipamento atingiu a temperatura definida para o ensaio, os *erlenmeyers* foram acomodados dentro do equipamento, fechou-se o *shaker* e iniciou-se a agitação, ajustando a velocidade de agitação.

Após os ensaios, as amostras de fase aquosa e sólida foram encaminhadas para análise química de alumínio, titânio, manganês e ferro, conforme procedimento descrito no item 4.2.2.1. Os resultados obtidos na lixiviação básica e na lixiviação ácida são apresentados como concentração de alumínio e titânio presentes nas soluções finais (% solubilizada) em função dos fatores operacionais investigados nessa etapa.

Equipamentos

- Shaker Marca New Brunswik, Figura 4.5.
- Erlenmeyers 250 mL.
- Funis em vidro.
- Suporte para funis.



(a)



(b)

Figura 4.5: Shaker New Brunswick: (a) vista externa, (b) vista interna (DEMET/UFMG).

b) Lixiviação em estágio único

Procedimentos

Em função dos resultados obtidos na primeira fase, as amostras foram lixiviadas nesta etapa diretamente em soluções ácidas, uma vez que a recuperação de alumínio em solução ácida apresentou melhores resultados que a lixiviação em meio básico. Nesta fase, variados meios lixiviantes foram investigados na tentativa de identificar o melhor meio e as melhores condições para solubilização do alumínio em meio ácido. Foram investigados os seguintes parâmetros operacionais: tipo de escória, concentração de reagentes e granulometria. Na tentativa de aumentar a eficiência da lixiviação, alguns ensaios foram realizados com a adição de pó de ferro e água oxigenada. O tempo, a temperatura, a relação sólido:líquido e a agitação do *shaker* foram mantidos constantes nos mesmos valores dos ensaios realizados em dois estágios, a saber, 24h, 55°C, 1:10g/mL e 250rpm, respectivamente. Os ensaios foram realizados no DEMET/UFMG. Avaliaram-se os efeitos dos fatores operacionais investigados no processo, de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Fatores operacionais investigados na lixiviação ácida em único estágio.

Fatores	Níveis	Adição
Concentração de H ₂ SO ₄ (M)	1,5 / 6,0	Com e sem adição de 0,75g de pó de ferro/g de amostra
Concentração de H ₂ SO ₄ (M)	1,5 / 6,0	Com e sem adição de H ₂ O ₂ 5% v/v
Concentração de HCl (M)	1,5 / 6,0	Com e sem adição de 0,75g de pó de ferro/g de amostra
Concentração de HCl (M)	1,5 / 6,0	Com e sem adição de H ₂ O ₂ 5% v/v
Granulometria das EFS (µm)	>74 / >38	
Tipo de escória	ácida / neutra	

Após os ensaios, as amostras de fase aquosa e sólida foram encaminhadas para análise química de alumínio e titânio, conforme procedimento descrito na seção 4.2.2.1. Os resultados obtidos nessa etapa são apresentados como concentração de alumínio e titânio presente nas soluções finais (% solubilizada de cada elemento) em função dos fatores operacionais investigados e como a composição do sólido final em porcentagem dos elementos presentes.

Equipamentos

- Shaker Marca New Brunswick, Figura 4.5.
- Erlenmeyers 250 mL.
- Funis em vidro.
- Suporte para funis.

c) Lixiviação em estágio único em função do tempo

Procedimentos

Nesta etapa, foram realizados testes de lixiviação em meio sulfúrico 6M, com duas horas de duração, avaliando-se a solubilização do alumínio e do titânio ao longo do tempo. Esses ensaios foram realizados no KNKASO/HF/TUKE, utilizando-se somente amostras de escórias ácidas 01. Nos ensaios de lixiviação, foram investigados os seguintes parâmetros: temperatura, relação sólido:líquido, granulometria e pré-tratamento do sólido. Para o pré-tratamento da amostra, foi realizada uma etapa de fusão com NaCl na presença de carbono ou ferro, em diferentes níveis de temperatura, utilizando-se um forno calcinador. Os fatores agente lixiviante (H_2SO_4), tipo de escória (ácida), concentração da solução (6M), agitação do sistema (300 rpm) e tempo (2h) foram mantidos constantes. Durante o processo de fusão, os gases do forno calcinador foram coletados em balões de vidro, Figura 4.6, sendo o primeiro deles preenchido com água destilada, e o segundo com solução HCl 1M. Ambas as soluções foram submetidas à análise por AAS para investigação da presença de alumínio e titânio. Os demais balões de vidro foram mantidos vazios durante os experimentos.

Diferentemente dos ensaios conduzidos no DEMET/UFMG, nos quais se utilizou um *shaker* agitado com controle de temperatura, os ensaios em KNKASO/HF/TUKE foram realizados utilizando-se um sistema agitado mecanicamente imerso em banho-maria. Avaliaram-se os efeitos dos fatores operacionais investigados no processo, de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Fatores operacionais investigados na lixiviação ácida.

Fatores	Níveis	Pré-tratamento
Fusão	NaCl+C – 900 °C NaCl+Fe – 900 °C NaCl+Fe – 500 °C	0,41g C/g amostra, 2,31g NaCl/g amostra 2,21g Fe/g amostra, 2,31g NaCl/g amostra 2,21g Fe/g amostra, 2,31g NaCl/g amostra
Granulometria (µm)	>38 e material moído por 30 minutos em moinho de panela	
Temperatura (°C)	20, 70, 80	
Tempo (min)	20, 40, 70, 90, 120	
Relação sólido:líquido (g/mL)	1:10 e 1:40	

O procedimento experimental adotado nos ensaios de lixiviação das amostras de ESAS foi o seguinte:

1. Pesaram-se aproximadamente 10 g ou 40 g da amostra.
2. Prepararam-se as soluções de H₂SO₄.
3. Ajustou-se o banho-maria e aguardou-se até que a temperatura do banho fosse alcançada.
4. Adicionaram-se a solução e o sólido ao reator.
5. Fechou-se o reator, ajustando-o dentro do banho.
6. Ajustou-se o tubo condensador.
7. Instalou-se o agitador mecânico ao reator.
8. Ajustou-se a velocidade de rotação do impelidor.

Após o início do processo, alíquotas de 10mL foram coletadas em intervalos fixos de tempo, filtradas e acondicionadas em tubos de ensaio com tampa, devidamente

identificados, e encaminhadas para análise por AAS. A solução final e o resíduo sólido gerado no processo foram armazenados no laboratório em recipientes apropriados. Os sólidos finais foram secados em estufa por três dias a 40°C.

Os resultados obtidos nessa etapa são apresentados como percentuais de extração de metal (%m/m) em função do tempo e em função dos fatores e níveis operacionais investigados. Para o cálculo da extração do alumínio e do titânio, foi utilizado o programa KORI, desenvolvido e utilizado pelo grupo de pesquisa do Departamento de Metais Não-Ferrosos e de Tratamento de Resíduos da Faculdade de Metalurgia da Universidade Técnica de Košice. Esse programa computacional é empregado para fazer correção da alteração de volume em função das retiradas de amostras e em função das perdas por evaporação.

Equipamentos

- Forno calcinador escala piloto, com sistema coletor de gases, Figura 4.6.
- Cadinhos de cerâmica.
- Garras metálicas para transporte de cadinhos.
- Sistema para banho - maria, Figuras 4.7 e 4.8.
- Sistema para agitação, Figuras 4.7 e 4.8.
- Reatores em vidro 1000 mL.
- Tubos condensadores.
- Mangueiras.
- Funis em vidro.
- Tubos de ensaio com tampa.
- Suporte para tubos de ensaio.
- Pipeta.
- Pêra.
- Estufa.



Figura 4.6: Forno calcinador equipado com sistema de coleta de gases.

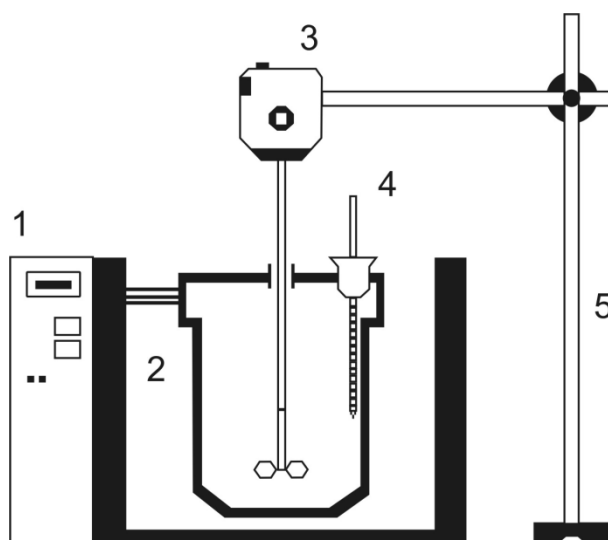


Figura 4.7: Aparato experimental utilizado na etapa de lixiviação estágio único em função do tempo: 1. Banho-maria; 2. Reator; 3. Agitador; 4. Amostrador; 5. Suporte.

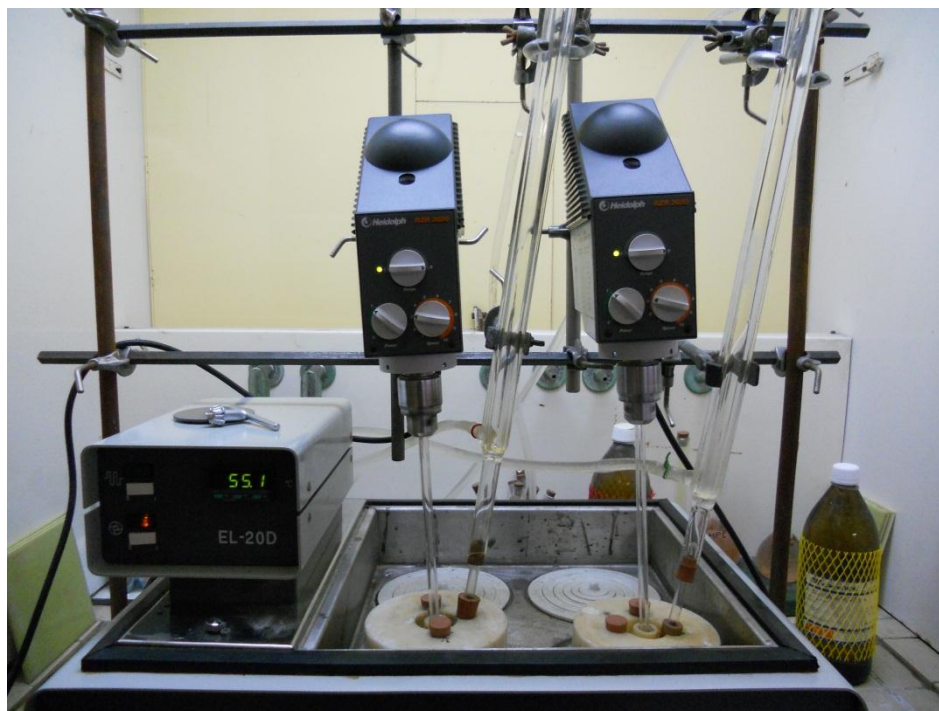


Figura 4.8: Reatores em banho-maria equipados com sistema de agitação e sistema de resfriamento de gases.

5. Resultados e Discussão

5.1. Coleta e preparação das amostras

Na Tabela V.1, encontram-se reunidos os resultados referentes à preparação das amostras. Após o tratamento preliminar englobando britagem, moagem e peneiramento das amostras de escórias neutras e ácidas, verificou-se uma perda em massa de 0,3Kg e 0,6Kg, respectivamente, o que equivale a uma eficiência de 96,7% e 92,9%.

Tabela V.1: Resumo dos resultados da etapa de preparação das amostras de escórias ácida e neutra.

Tipo de escória	Massa (Kg)	Faixa granulométrica	Massa final (Kg) e Percentual (%)
Ácida	Inicial = 8,5 Final = 7,9	Acima #100	0,4 (5,0%)
		Entre #100 - #200 (amostra ácida 01)	3,1 (39,2%)
		Entre #200 - #400 (amostra ácida 02)	2,1 (26,6%)
		Abaixo #400	2,3 (29,2%)
Neutra	Inicial = 9,0 Final = 8,7	Acima #100	1,1 (12,6%)
		Entre #100 - #200 (amostra neutra 01)	2,5 (28,7%)
		Entre #200 - #400 (amostra neutra 02)	2,0 (22,9%)
		Abaixo #400	3,1 (35,6%)

Com relação à distribuição granulométrica, tem-se que a menor quantidade de material ficou retida na fração mais grosseira (acima de #100): 5,0% para a escória ácida e 12,6% para a neutra. Observou-se, ainda, que foi obtida uma quantidade considerável de material fino abaixo de #400 (29,2% para a escória ácida e 35,6% para a neutra), o que evidencia o caráter quebradiço das amostras de escória consideradas. Essas duas frações, a mais grossa e a mais fina, foram desconsideradas do estudo, que foi realizado utilizando-se somente as duas frações intermediárias, assim denominadas:

- Amostra 01 (ácida ou neutra): aquelas compreendidas entre #100 (abertura 149 μ m) e #200 (abertura 74 μ m)
- Amostra 02 (ácida ou neutra): aquelas compreendidas entre #200 (abertura 74 μ m) e #400 (abertura 38 μ m)

5.2. Caracterização das amostras

Os resultados obtidos para as amostras ESAS ácidas e neutras são apresentados a seguir. Pretendeu-se, além de caracterizar as ESAS quanto ao tipo, verificar a existência de variação na composição das amostras nas diferentes faixas granulométricas.

5.2.1. Composição química

A composição semiquantitativa por XRF realizada na UFMG para as amostras ácidas e básicas é apresentada na Tabela V.2. As curvas que deram origem a essas duas tabelas encontram-se apresentadas no Anexo 1.

Primeiramente, tem-se que não houve diferença relevante nas análises das amostras ácidas ou neutras quando consideradas diferentes faixas granulométricas, logo a composição é praticamente idêntica nas duas faixas de tamanho analisadas.

Com relação às amostras ácidas, tem-se que Al, Mn e O são os elementos encontrados em maior proporção. Os elementos com teor médio são Si, Fe e Ti, enquanto outros elementos foram identificados em menor proporção ou traços. Já para as amostras neutras, os elementos majoritários são também Al, Mn e O, acrescidos do Si. Os elementos com teor médio são Fe, Ca e Mg, enquanto outros elementos foram identificados em menor proporção ou traços.

De uma maneira geral, a composição química das ESAS pode variar de forma considerável, pois depende da composição dos óxidos definida na elaboração do fluxo. Em outras palavras, pode-se esperar variações mesmo entre amostras de uma mesma classe, se ácida, neutra ou básica. Mesmo assim, a composição química qualitativa encontrada para as amostras ácidas e neutras analisadas neste estudo corroboram a informação encontrada na literatura (VIANA *et al.*, 2006), apesar de alguma variação nos teores qualitativos de Ca e Mg. Comparando-se os teores de Al e Ti nas amostras

pesquisadas com aquelas avaliadas por VIANA *et al.* (2006), verifica-se que há uma concordância qualitativa nos resultados encontrados nos dois estudos, ou seja, elevado teor de Al nas escórias ácida e neutra e teor de Ti relativamente maior na escória ácida que na neutra. Pode-se afirmar, ainda, que a presença de oxigênio nas duas amostras de escórias pode indicar que as espécies metálicas encontram-se presentes no material analisado sob a forma de óxidos.

Tabela V.2: Análise semiquantitativa das ESAS ácidas e neutras por XRF (UFMG).

Teor qualitativo	Elementos presentes nas amostras ácidas 01 e 02	Elementos presentes nas amostras neutras 01 e 02
Elevado	Mn, Al, O	Mn, Al, Si, O
Médio	Si, Fe, Ti	Fe, Ca, Mg
Baixo	Ca, Mg, Zr	Ti, Zr
Pequeno (traços)	Ni, K, Cr, Ce, Ba, Na, Nb, S, F, P, Cl	Ni, K, Cr, Ce, S, Ba, Na, Nb, Li, F

Na Tabela V.3, é apresentado o resultado da análise quantitativa das amostras ácidas e neutras, obtida por XRF e realizada na ESAB Ind. e Com. Novamente, para as escórias ácidas e neutras, não se verificaram diferenças relevantes para as duas faixas granulométricas analisadas, corroborando a análise qualitativa discutida anteriormente.

Com relação à composição das amostras, verifica-se que a quantidade de Al e Ti nas amostras ácidas é de aproximadamente 26% e 11%, respectivamente, enquanto que, nas escórias neutras, é de aproximadamente 20% e somente 0,8%. Outros elementos presentes com teores superiores a 5% nas amostras ácidas são MnO (23%), SiO₂ (11%), Fe₂O₃ (10%) e CaO (6%), enquanto que os demais constituintes representam em torno de 12%; para as amostras neutras, os elementos presentes com teores acima de 5% são SiO₂ (24%), MgO (23%), CaO (14%) e MnO (5%); os demais representam cerca de 15%.

Comparando-se os resultados das análises XRF semiquantitativos com os XRF quantitativos, pode-se dizer que eles são similares para quase todos os elementos, exceto o Mn na amostra neutra, que aparece na análise semiquantitativa como elemento de elevado teor e na análise quantitativa como elemento de teor médio ou baixo.

Tabela V.3: Análise quantitativa das ESAS obtida por XRF (ESAB).

Elementos	Ácida 01 (%)	Ácida 02 (%)	Neutra 01 (%)	Neutra 02 (%)
Al₂O₃ / Al	25,75 / 13,63	26,00 / 13,76	19,98 / 10,58	19,59 / 10,37
MnO / Mn	23,26 / 18,01	22,58 / 17,48	5,29 / 4,09	5,39 / 4,18
SiO₂	11,02	11,76	23,63	23,44
TiO₂ / Ti	10,99 / 9,51	10,98 / 9,49	0,75 / 0,45	0,78 / 0,47
Fe₂O₃ / Fe	9,88 / 3,46	10,14 / 3,55	3,76 / 1,31	4,01 / 1,40
CaO	6,29	6,88	13,48	13,66
Na₂O	2,46	2,55	3,78	3,79
ZrO₂	2,23	2,17	0,65	0,62
MgO	2,04	2,16	22,54	22,68
V₂O₅	1,62	-	-	-
K₂O	0,72	0,80	0,57	-
F	1,78	1,55	4,88	4,82
Outros	1,98	2,44	0,70	1,23

A composição química dessas mesmas amostras foi avaliada também pelo método ICP-EOS no laboratório de análises químicas da UFMG. Os resultados mostrados na Tabela V.4 igualmente permitem concluir que não há diferença relevante na composição das escórias ácida e neutra nas diferentes faixas granulométricas analisadas. Porém, comparando-se esses valores com aqueles mostrados na Tabela V.3, verifica-se alguma concordância somente no teor de Ti para as amostras ácidas e nos teores de Al e Mn para as amostras neutras.

A concentração de alumínio e titânio também foi avaliada por AAS no laboratório de análises químicas da Universidade Técnica de Košice. Os valores encontrados foram 14,1% e 8,25%, para o Al, e 15,35% e 1,10% para o Ti nas amostras ácida 02 e neutra 02, respectivamente. Comparando-se esses valores com os do XRF quantitativo para as amostras ácidas, os teores de Ti foram maiores que os encontrados anteriormente, enquanto que o teor de Al não apresentou diferenças relevantes. Essa variação ocorre em função da diferença entre as técnicas utilizadas e do erro associado a cada uma de acordo com a metodologia empregada e suas limitações. Por exemplo, a fluorescência avalia as porcentagens da composição química em função da área ocupada pelos

elementos na superfície da pastilha. Já os métodos AAS e ICP possuem faixas específicas de detecção para cada elemento, além de serem dependentes das etapas de fusão e de solubilização das amostras.

Tabela V.4: Composição química das amostras obtida por ICP-EOS (DEMET/UFMG).

Elemento	Ácida 01 (%)	Ácida 02 (%)	Neutra 01 (%)	Neutra 02 (%)
Al	22,92	24,90	13,95	13,79
Ti	9,52	9,18	3,72	3,96
Fe	14,40	12,97	8,38	7,60
Mn	13,06	13,01	5,15	4,96

Um comparativo entre os teores obtidos para Al, Ti, Fe e Mn pelas diferentes técnicas analíticas testadas no presente estudo é mostrado na Tabela V.5 (Como não houve diferença relevante entre os valores analisados nas diferentes granulometrias, esses foram usados no cálculo dos teores médios, incluindo os respectivos desvios-padrão). Verifica-se que, como houve maior concordância entre os valores obtidos mediante as análises de XRF (as concordâncias estão marcadas em cinza na Tabela V.5), decidiu-se utilizar como referência neste trabalho, para efeito de cálculo, os valores obtidos por essa técnica.

Tabela V.5: Composição química comparativa das análises realizadas por diferentes métodos analíticos.

Elemento	XRF		ICP-EOS		AAS	
	Ácida	Neutra	Ácida	Neutra	Ácida	Neutra
Al	13,70	10,48	24,00	13,87	14,10	8,25
Ti	9,50	0,46	9,35	3,84	15,35	1,10
Fe	3,50	1,36	14,00	8,00	-	-
Mn	17,10	4,14	13,04	5,06	-	-

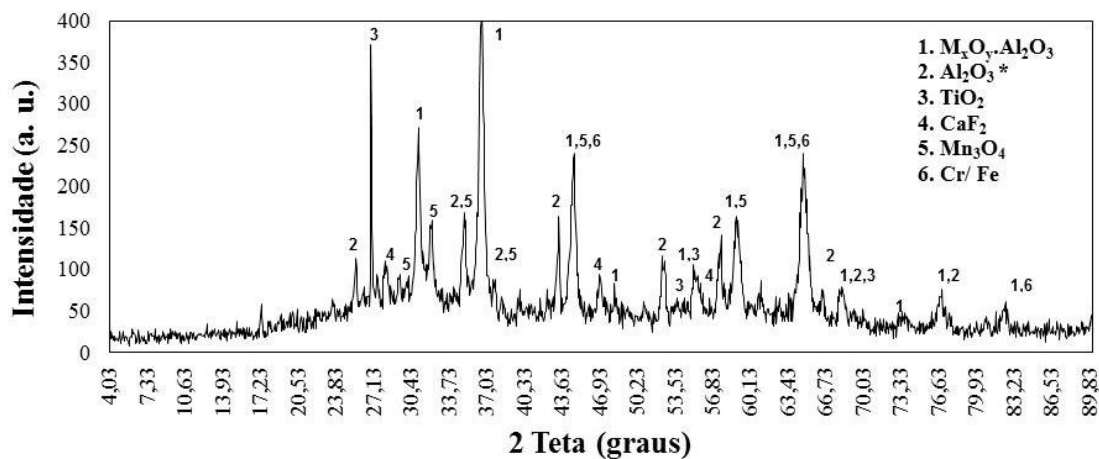
Comparando-se os resultados mostrados na Tabela V.3 com aqueles obtidos por VIANA *et al.* (2006) (ver Tabela III.1), verifica-se que as escórias ácidas e neutras analisadas no presente trabalho possuem menores teores de alumínio. O teor de titânio, porém, encontra-se bastante próximo. Contudo, diferenças consideráveis também foram

evidenciadas nos teores de Mn, Mg, Si, Fe e Ca, elementos identificados na análise semiquantitativa por XRF, como sendo aqueles presentes em maior e média quantidade no resíduo, indicando que a composição dessas escórias é muito variável, mesmo para escórias do mesmo grupo (de acordo com índice de basicidade). Como comentado anteriormente, tal diferença na composição das escórias decorre da composição do fluxo de soldagem adotado no processo e, também, do tipo de arame utilizado no processo de soldagem. Entretanto, essa variação na composição química para um mesmo tipo de ESAS não inviabiliza o processo de recuperação proposto.

5.2.2. Composição mineralógica e morfológica

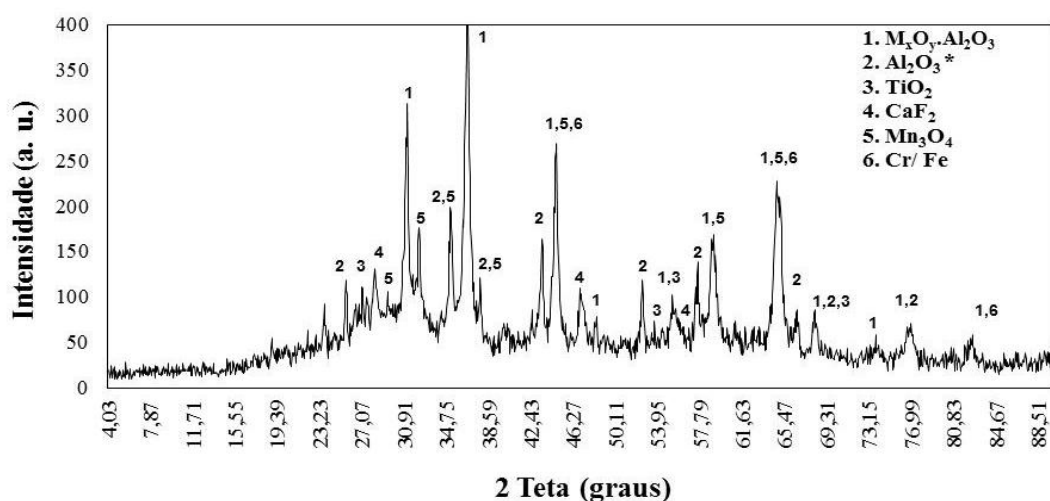
Nas Figuras 5.1 e 5.2 estão mostrados os difratogramas obtidos por XRD para as amostras ácida e neutra, respectivamente, nas duas granulometrias definidas.

De acordo com a análise prévia dos difratogramas obtidos para as escórias ácidas, foram identificadas as seguintes fases cristalinas: Al_2O_3 e/ou $\text{Al}_{(1,98)}\text{Cr}_{(0,02)}\text{O}_3$, TiO_2 , CaF_2 , Fe e/ou Cr. A fase $\text{FeO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ é uma estrutura de espinélio verificada nas duas amostras, porém não é possível afirmar quais elementos realmente formam sua estrutura. Por meio de investigação de outros métodos, não foi possível identificar exatamente quais seriam os espinélios existentes, entretanto a presença da fase $\text{Al}_{(1,98)}\text{Cr}_{(0,02)}\text{O}_3$, que também possui uma estrutura de espinélio, foi evidenciada por XRD e espectroscopia RAMAN. Provavelmente existem outras estruturas de espinélio que não foram identificadas. Inicialmente foi identificada a fase Mn_3O_4 , que também apresenta tal estrutura e que deveria ser confirmada por outro método de análise, por exemplo, via microscopia eletrônica de varredura ou mesmo espectroscopia RAMAN. Entretanto, não foi possível confirmar a presença dessa fase nas demais análises realizadas. Por outro lado, essa fase foi identificada em fluxos aglomerados por MERCADO *et al.* (2003), indicando que ela pode ainda estar presente na escória. Dentre outras fases identificadas por MERCADO *et al.* (2003), as fases que são coincidentes com as fases identificadas neste trabalho são Al_2O_3 , TiO_2 e CaF_2 , ou seja, fases presentes no fluxo aglomerado que continuam presentes na escória. O silício, que foi identificado nas análises de XRF deste trabalho, não foi identificado por XRD, indicando que esse elemento possivelmente se encontra em fase vítrea (amorfa).



(a)

* A fase $\text{Al}_{(1.98)}\text{Cr}_{(0.02)}\text{O}_3$ apresenta os mesmos picos que a fase Al_2O_3 .

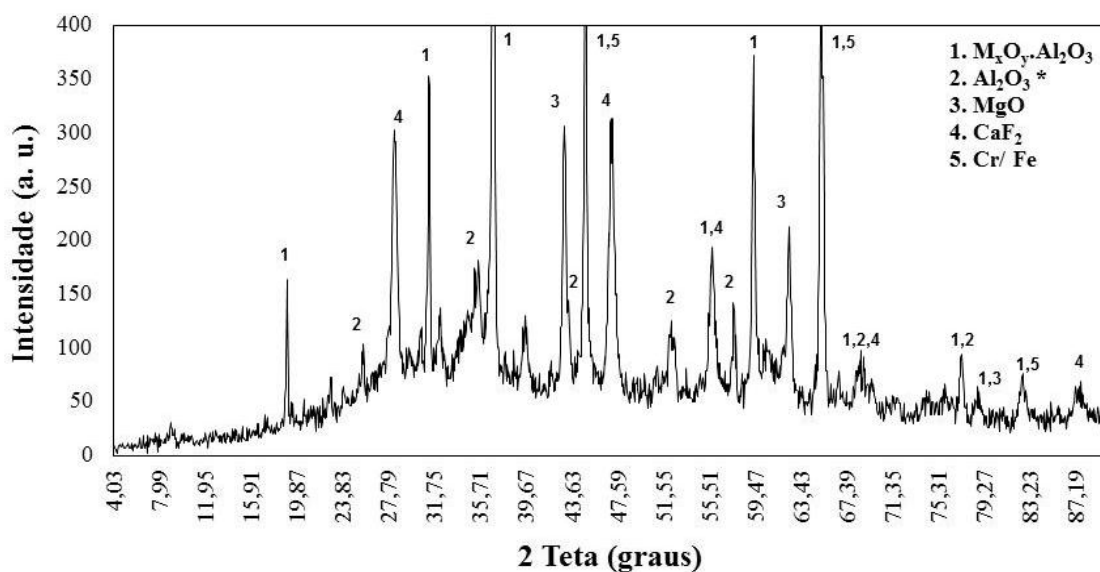


(b)

Figura 5.1: Composição mineralógica obtida por XRD para amostra (a) ácida 01 e (b) ácida 02.

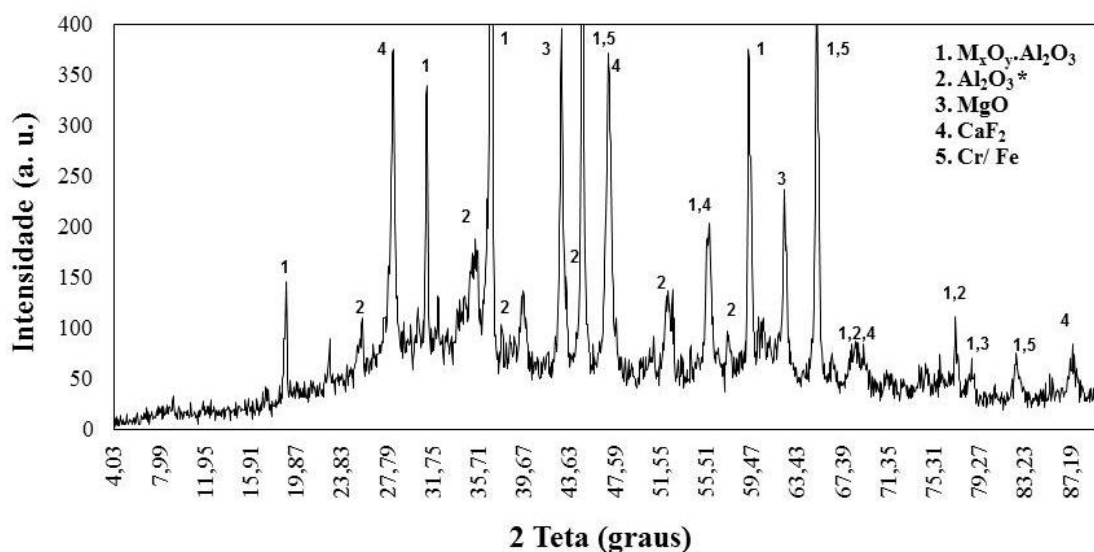
Para as escórias neutras, foram identificadas as seguintes fases cristalinas nas duas amostras: Al_2O_3 e/ou $\text{Al}_{(1.98)}\text{Cr}_{(0.02)}\text{O}_3$, MgO , CaF_2 , Cr e/ou Fe . Fases contendo Ti não foram identificadas, corroborando o baixo teor desse metal nas amostras neutras. A fase $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, que indica uma estrutura de espinélio, também foi identificada, porém, assim como nas escórias ácidas, não foi possível identificar exatamente quais seriam todos os espinélios presentes. Da mesma forma que nas amostras ácidas, as análises por espectroscopia RAMAN indicaram a presença do espinélio $\text{Al}_{(1.98)}\text{Cr}_{(0.02)}\text{O}_3$, cuja presença foi comprovada também por XRD. Provavelmente existem outras estruturas de espinélio que não foram identificadas. Assim como nas escórias ácidas, o silício, que foi

identificado nas análises de XRF mostradas na Tabela V.3, não foi identificado por XRD, indicando que esse elemento possivelmente se encontra em fase vítrea (amorfa).



(a)

* A fase $\text{Al}_{(1,98)}\text{Cr}_{(0,02)}\text{O}_3$ apresenta os mesmos picos que a fase Al_2O_3 .



(b)

Figura 5.2: Composição mineralógica obtida por XRD para amostra (a) neutra 01 e (b) neutra 02.

Da mesma forma que nas análises anteriores, não se encontrou diferença relevante na composição mineralógica das amostras de escória ácida e neutra para diferentes granulometrias. Além disso, a presença considerável de espinélios contendo Al em

todas as amostras de escórias analisadas indica que a dissolução dessas fases deverá requerer condições bastante agressivas.

A análise por SEM foi realizada em duas etapas, sendo a primeira com amostras moídas e a segunda com amostra de escória ácida embutida em polímero, representando a secção transversal da escória. A escória ácida embutida é proveniente de uma soldagem com fluxo aglomerado OK 10.81 (Fluxo ESAB, tipo ácido, índice de basicidade 0,6) e pode ser visualizada na Figura 5.3.

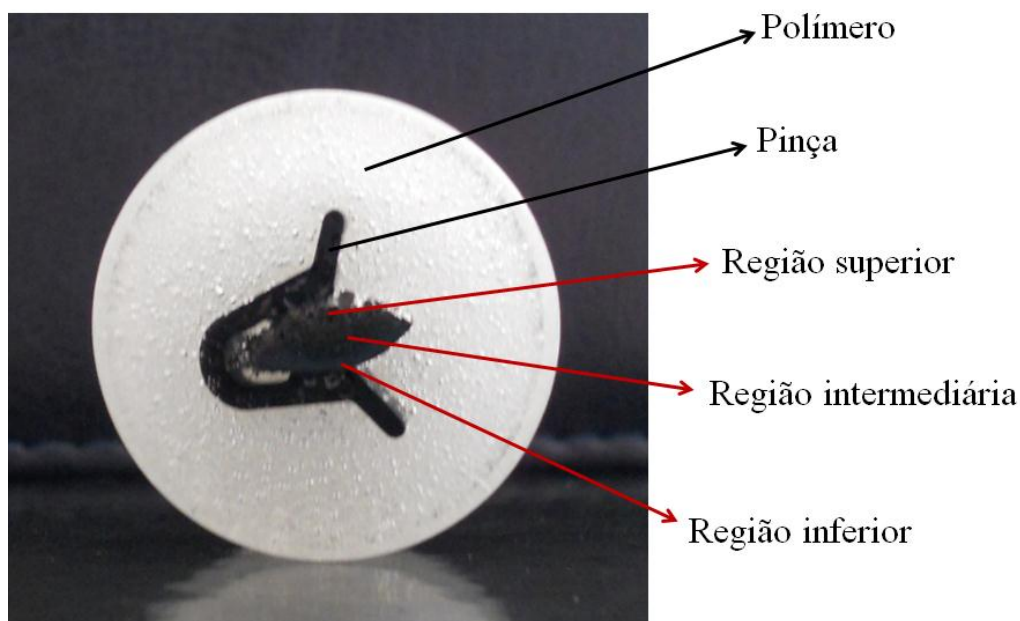


Figura 5.3: Seção transversal polida da amostra embutida em polímero escória ácida.

A Figura 5.4 foi obtida por SEM para amostra ácida moída. Nessa imagem, foram analisados quatro pontos por EDS que se encontram identificados. A composição química do ponto 01 é visualizada na lateral da figura em forma de gráfico, e a composição química dos pontos encontra-se mostrada na Tabela V.6.

Outras imagens obtidas por SEM-EDS para amostra ácida moída são apresentadas nas Figuras 5.5(a)-(b), em diferentes magnitudes, e as composições químicas dos pontos identificados nas figuras encontram-se listados na Tabela V.7. Avaliando-se esses resultados, pode-se dizer que a composição química dos grãos é bastante variada. Nos pontos 4, 7 e 9, verifica-se a presença bem distribuída entre os elementos que compõe a escória, enquanto nos pontos 1, 3, 5, 6, 8 e 10, verifica-se a predominância de um ou dois elementos em sua composição. Tal variação pode ser explicada em função das

diferentes temperaturas a que a escória foi submetida, já que a temperatura em toda escória não é uniformemente distribuída. Em algumas partes da escória, ocorre a fusão completa de seus constituintes, enquanto em outras partes somente alguns compostos recebem temperatura suficiente para fusão completa.

Com relação à morfologia das partículas da escória ácida, pode-se dizer que as partículas possuem coloração relativamente uniforme e formato irregular, sendo algumas partículas pontiagudas, de tamanho variando entre 50 e 100 μm .

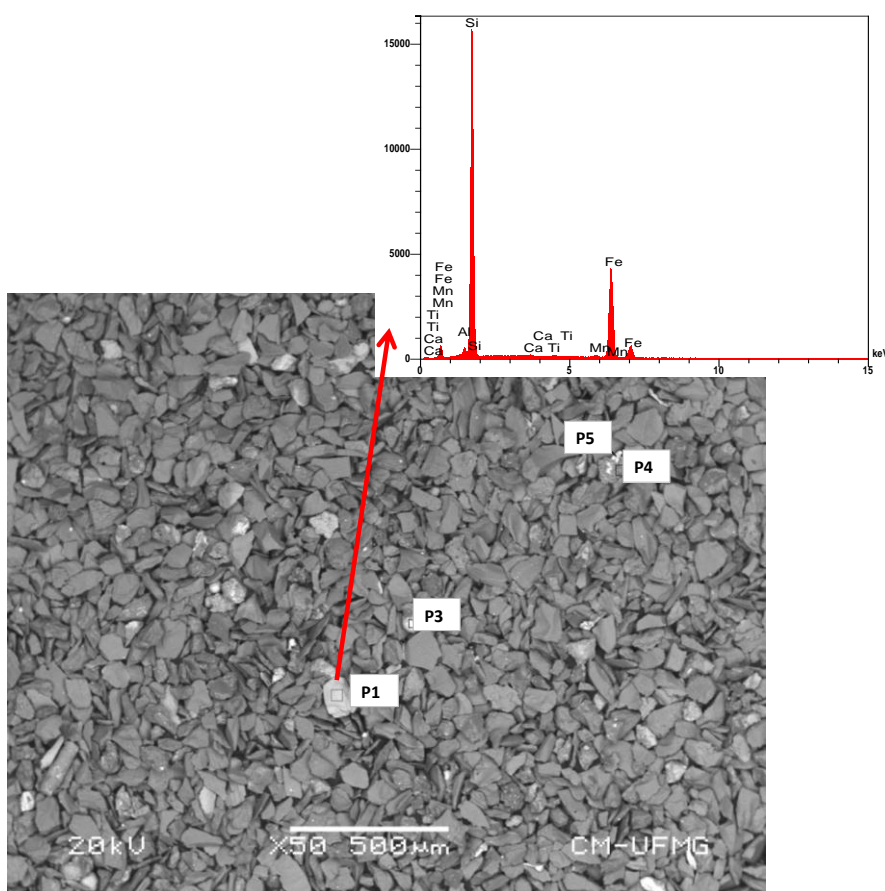


Figura 5.4: Amostra ácida (aumento de 50x).

Tabela V.6: Composição química da amostra ácida obtida por EDS para os pontos mostrados na Figura 5.4.

Elementos	P1 (%)	P3 (%)	P4 (%)	P5 (%)
F			1,28	
Na			1,24	
Mg		0,12	1,73	0,22
Al	1,18	1,75	24,34	4,70
Si	49,52	0,35	14,29	1,87
P		0,53		
Ca	0,48	0,59	9,56	1,17
K			1,17	
Ti	0,60	1,09	9,25	1,45
Cr			0,53	2,16
Mn	0,92	2,32	16,08	3,33
Fe	47,30	92,05	13,99	45,38
Cu		1,20		5,05
Ni			5,52	34,66
Zr			1,03	

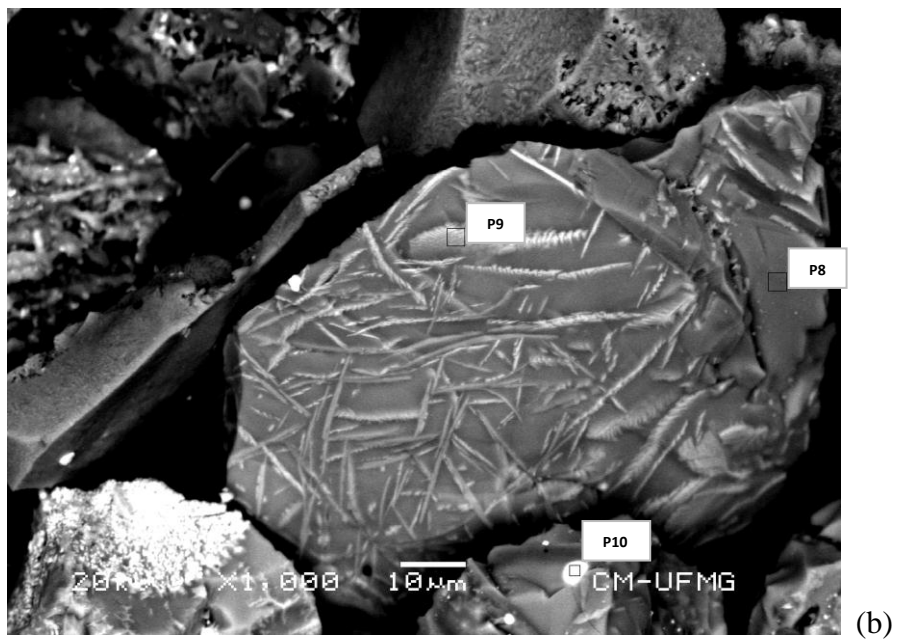
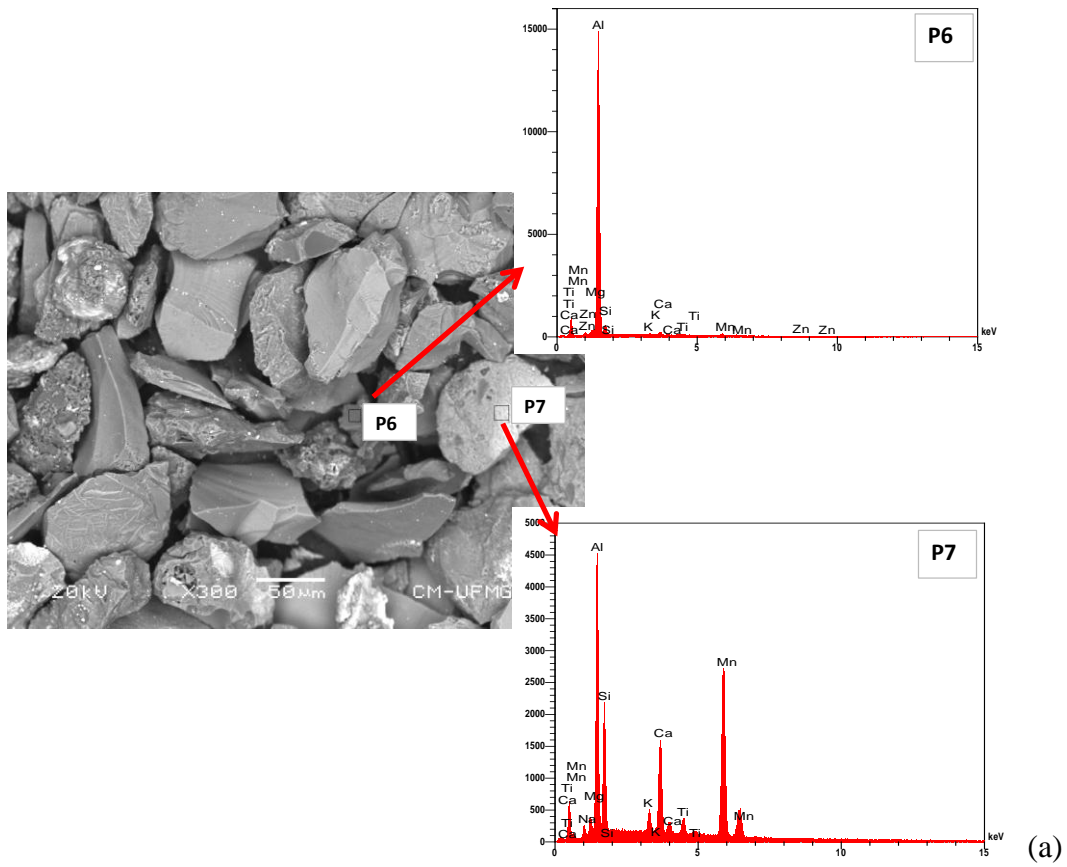


Figura 5.5: Amostra ácida moída: (a) aumento 300x, (b) aumento 1000x.

Tabela V.7: Composição química da amostra ácida obtida por EDS para os pontos mostrados nas Figuras 5.5(a)-(b).

Elementos	P6 (%)	P7 (%)	P8 (%)	P9 (%)	P10 (%)
Na		0,69	0,36	0,67	
Mg	0,92	1,24	3,99	0,40	
Al	83,86	25,08	21,64	11,30	1,26
Si	7,25	12,84	3,11	11,48	0,66
P					0,44
Ca	2,27	11,40	1,91	8,26	0,33
K	1,13	2,47		1,26	
Ti	1,55	2,96	6,05	29,57	0,79
Cr			4,26		0,23
Mn	2,75	43,33	43,73	36,50	1,00
Fe			12,56		94,96
V			2,40	0,56	
Ni					0,31
Zn	0,26				

Os resultados SEM-EDS obtidos para amostra neutra moída são apresentados nas Figuras 5.6(a)-(b) e na Tabela V.8. Avaliando-se esses resultados, pode-se dizer que, assim como nas amostras ácidas, a composição química dos grãos é bastante variada. Nos pontos 1, 4, e 7, verifica-se a presença de vários elementos, enquanto nos pontos 2, 3, 5, 6 e 8, verifica-se a predominância de um ou mais elementos. Essa variação se deve ao mesmo motivo explicitado anteriormente.

Com relação à morfologia das partículas da escória neutra, pode-se dizer que, assim como a escória ácida, as partículas possuem coloração relativamente uniforme e formato irregular, sendo algumas pontiagudas, de tamanho variando entre 50 e 100 μ m.

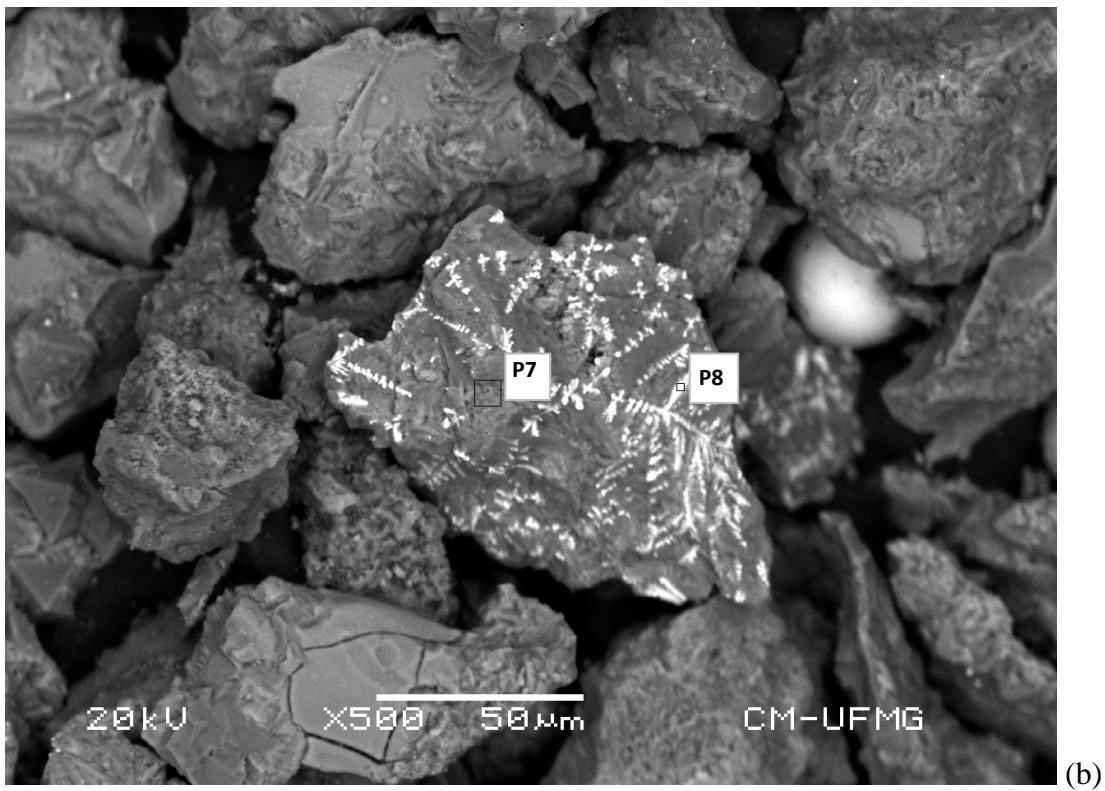
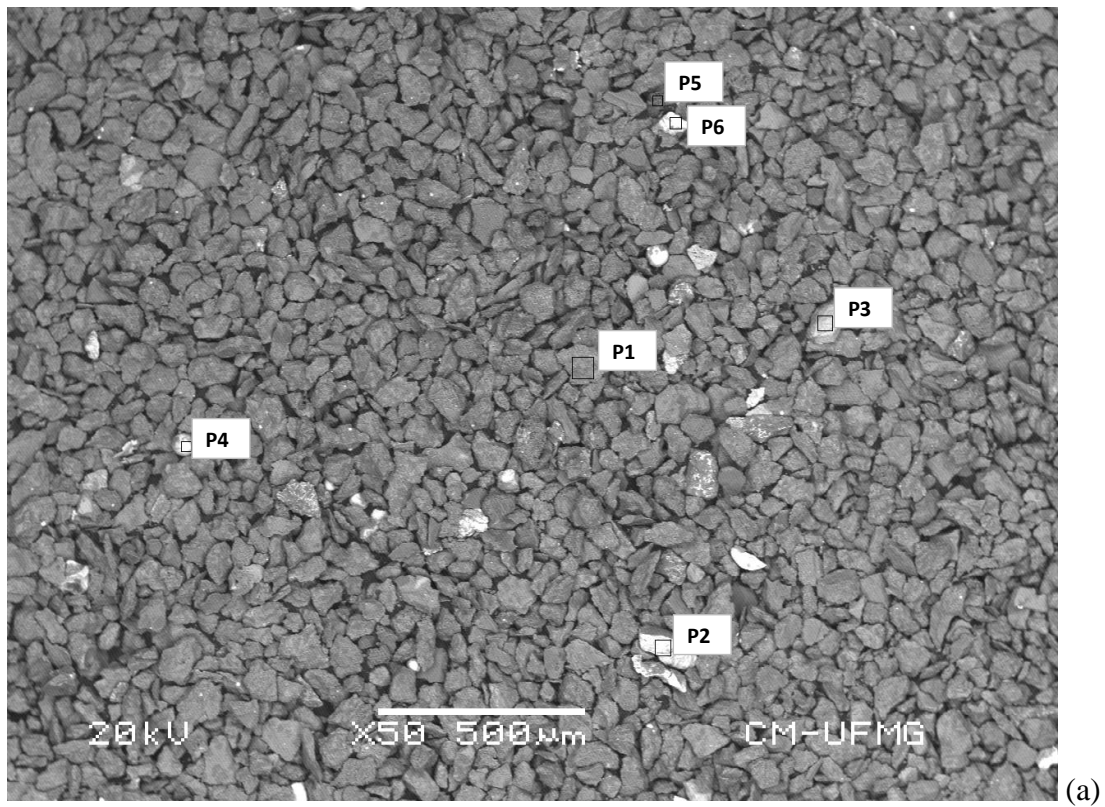


Figura 5.6: Amostra neutra moída: (a) aumento 50x, (b) aumento 500x.

Tabela V.8: Composição química da amostra neutra obtida por EDS para os pontos mostrados nas Figuras 5.6(a)-(b).

Elementos	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)	P5 (%)	P6 (%)	P7 (%)	P8 (%)
F				1,28				
Na	1,55	0,39		1,24			0,02	0,01
Mg	16,86	4,45	0,12	1,73	0,22	1,30	25,87	15,13
Al	18,08	2,95	1,75	24,34	4,70	1,83	10,44	7,76
Si	23,58	19,36	0,35	14,29	1,87	25,84	24,37	10,74
P			0,53					
Cl	0,48							
K	1,16	0,12		1,17			0,86	
Ca	22,74	2,70	0,59	9,56	1,17	1,91	17,52	4,49
Ti	1,43	0,58	1,09	9,25	1,45		1,05	0,53
Mn	12,52	5,09	2,32	16,08	3,33		10,20	4,03
Fe	1,60	63,37	92,05	13,99	45,38		2,56	0,37
Cr		0,98		0,53	2,16		2,82	0,61
Cu			1,20		5,05			
Zr				1,03		69,11	4,30	56,34
Ni				5,52	34,66			

Uma segunda etapa de análises SEM-EDS foi realizada com um pedaço de uma amostra de escória ácida embutida em polímero, sem tratamento prévio. A visão da secção transversal é mostrada na Figura 5.7 com aumento de 20x, e a composição dos pontos 1 a 6 é apresentada na Tabela V.9. Avaliando-se o perfil da escória ao longo de sua secção transversal, tem-se que a parte inferior que esteve mais próxima ao cordão de solda é mais uniforme, apresentando apenas algumas partículas brancas que, de acordo com a análise EDS, são constituídas basicamente de ferro. Os pontos analisados nessa região inferior cinza apresentaram composição similar, pontos 1 e 2, consistindo de uma mistura dos principais componentes da escória ácida, Al, Mn, Si, Ti, Fe e Ca, apresentando porcentagens similares para os principais elementos. Pontos de ferro podem ser facilmente identificados ao longo de toda secção da escória, como círculos brancos bem - definidos de variados tamanhos. À medida que se desloca o foco para a região superior da escória, pode-se dizer que quanto mais distante da região que esteve

em contato com o cordão de solda for o ponto, maior será a diversidade de partículas, em termos de formato, cor e composição. Os resultados apresentados na Tabela V.9 comprovam que os pontos localizados na região superior são muito diferentes quanto à composição química, pontos 4, 5 e 6. Isso ocorre em função da diferença de temperatura na escória, que está relacionada com a posição que sofre fusão completa ou parcial. Pode-se concluir que, na região superior, predominam partículas de tamanhos, formas e composição variados, enquanto na parte inferior predomina uma estrutura de composição uniforme.

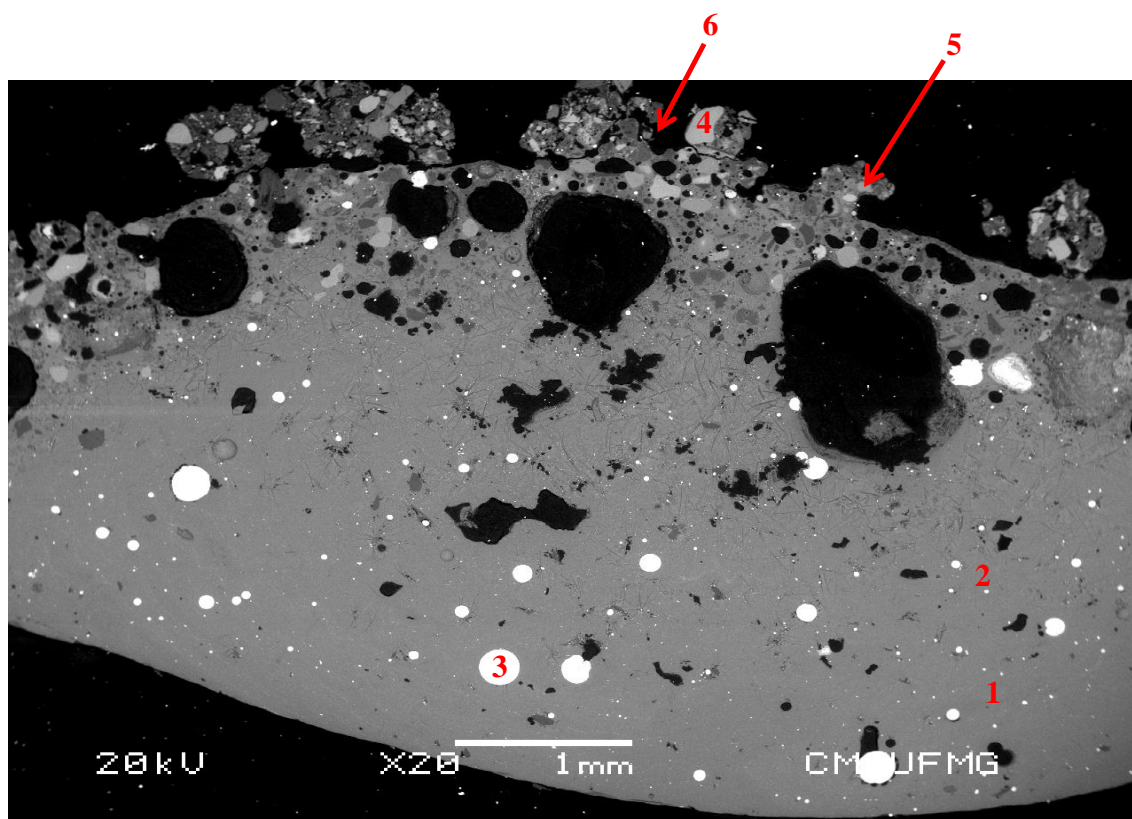


Figura 5.7: Amostra ácida embutida sem tratamento mecânico prévio (aumento 20x).

Tabela V.9: Composição química (elementos principais) da amostra ácida embutida obtida por EDS para os pontos mostrados na Figura 5.6.

Elementos	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)	P4 (%)	P5 (%)	P6 (%)
Al	34,1	33,5	3,8	2,8	82,6	3,6
Mn	21,1	19,9	6,7	8,9	4,8	3,0
Si	15,8	14,9	4,1	1,2	5,3	4,5
Ti	13,3	12,3	1,0	54,8	2,8	2,1
Fe	2,5	5,4	74,7	31,7	1,8	2,4
Ca	7,6	7,9	0,7	0,6	1,7	81,5

Comparando-se as Figuras 5.8 a 5.10, onde são apresentadas fotos com aumento de 1000x das regiões inferior, central e superior, respectivamente, é possível concluir que as estruturas encontradas são diferentes entre si. A região inferior (Figura 5.8) aparece como uma estrutura mais organizada, com pontos de ferro bem-distribuídos ao longo de sua estrutura. Na parte mais inferior dessa região, pode-se visualizar a presença de uma estrutura um pouco diferenciada contornando a região onde a escória esteve em contato com o cordão de solda. A região central (Figura 5.9) é uma região intermediária, onde a estrutura começa a se modificar e estruturas em forma de filete começam a ser formadas, mescladas com outros tipos de pequenos grãos de formas variadas. Nessa região, os grãos de ferro começam a ficar menores e mais raros. A região superior (Figura 5.10) é caracterizada pela presença de grande variedade de formas, cores e tamanhos, onde a estrutura em filetes continua presente mesclada com grãos maiores e diferentes dos encontrados na região central. Nessa região, os grãos de ferro são mais escassos e, quando aparecem, são menores que nas regiões anteriores.

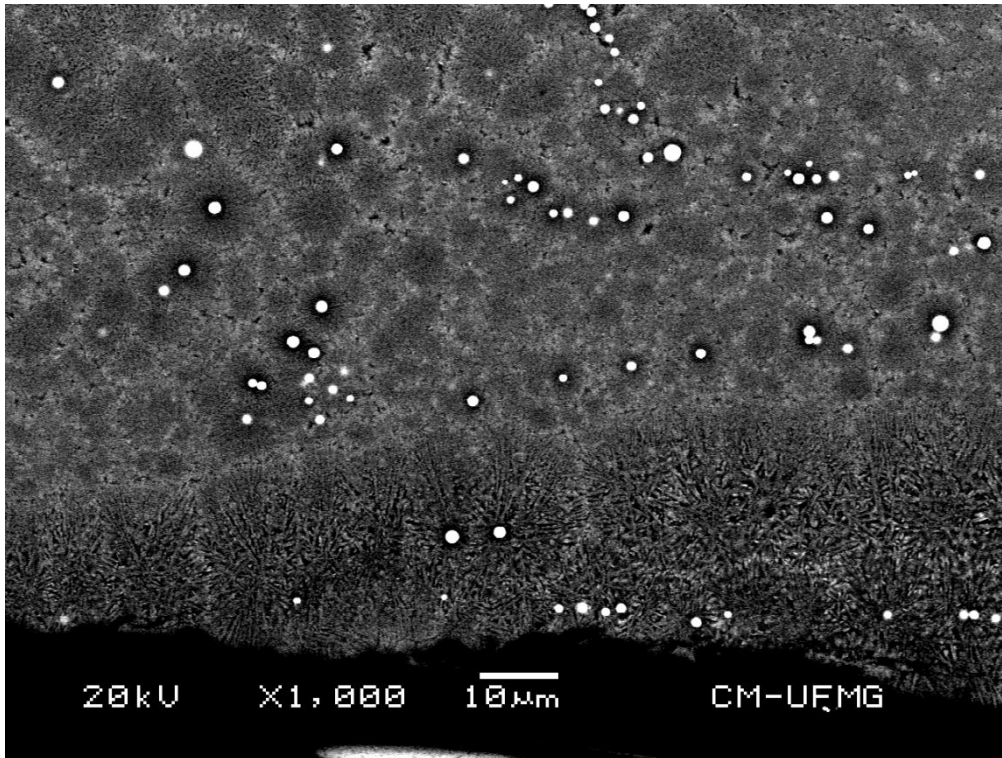


Figura 5.8: Área inferior da escória ácida (aumento de 1000x).

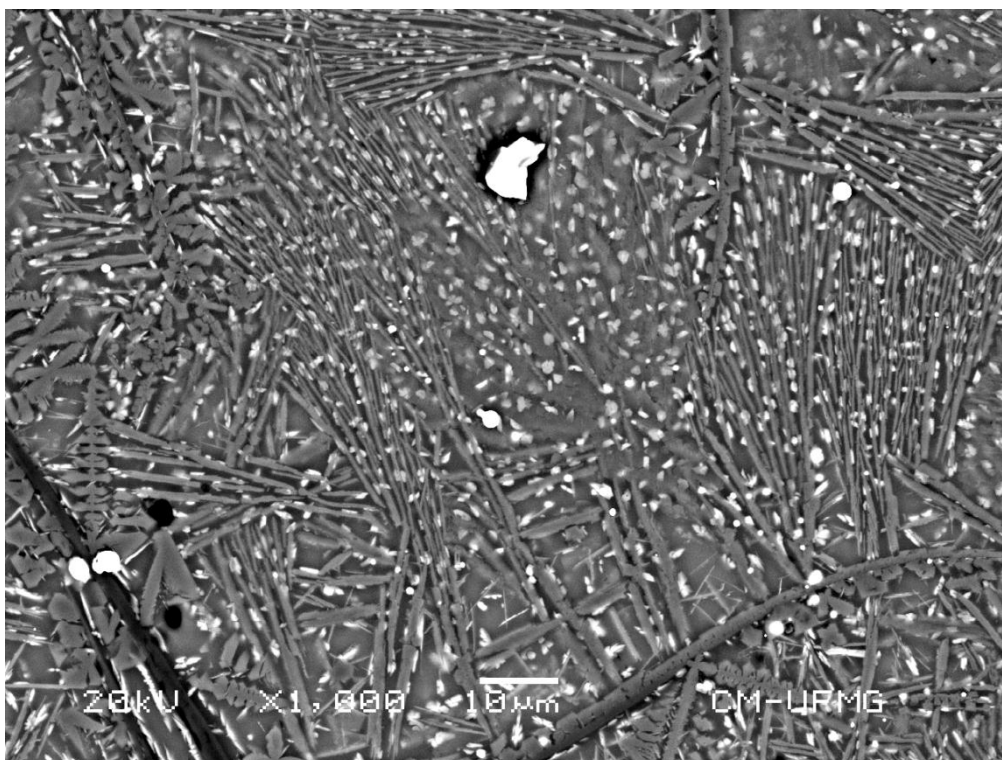


Figura 5.9: Área central da escória ácida (aumento de 1000x).

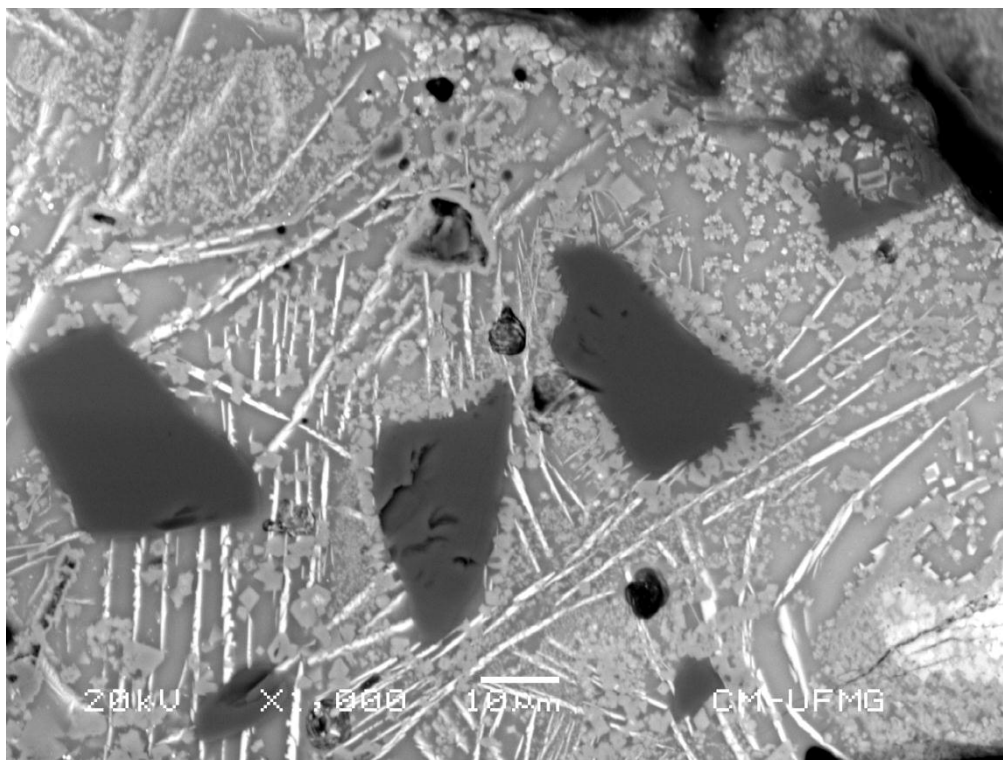
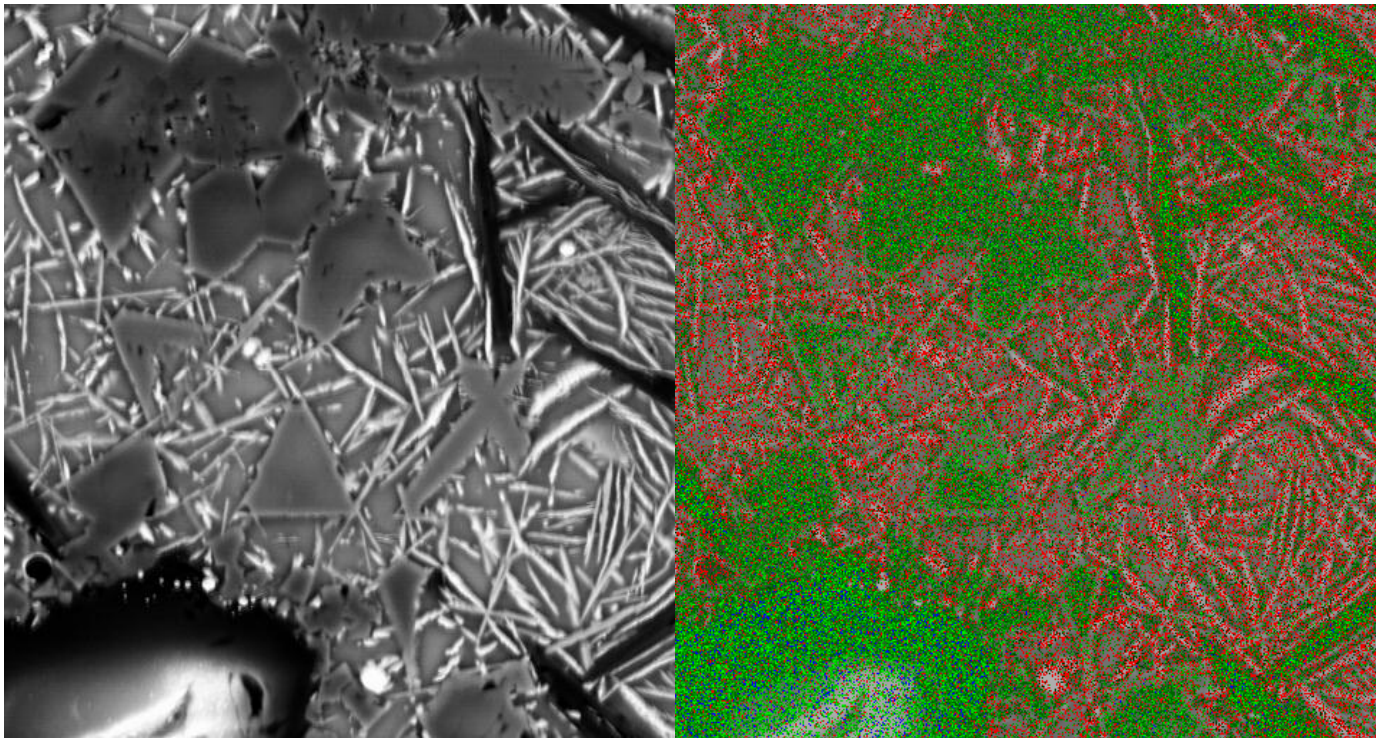


Figura 5.10: Área superior da escória ácida (aumento de 1000x).

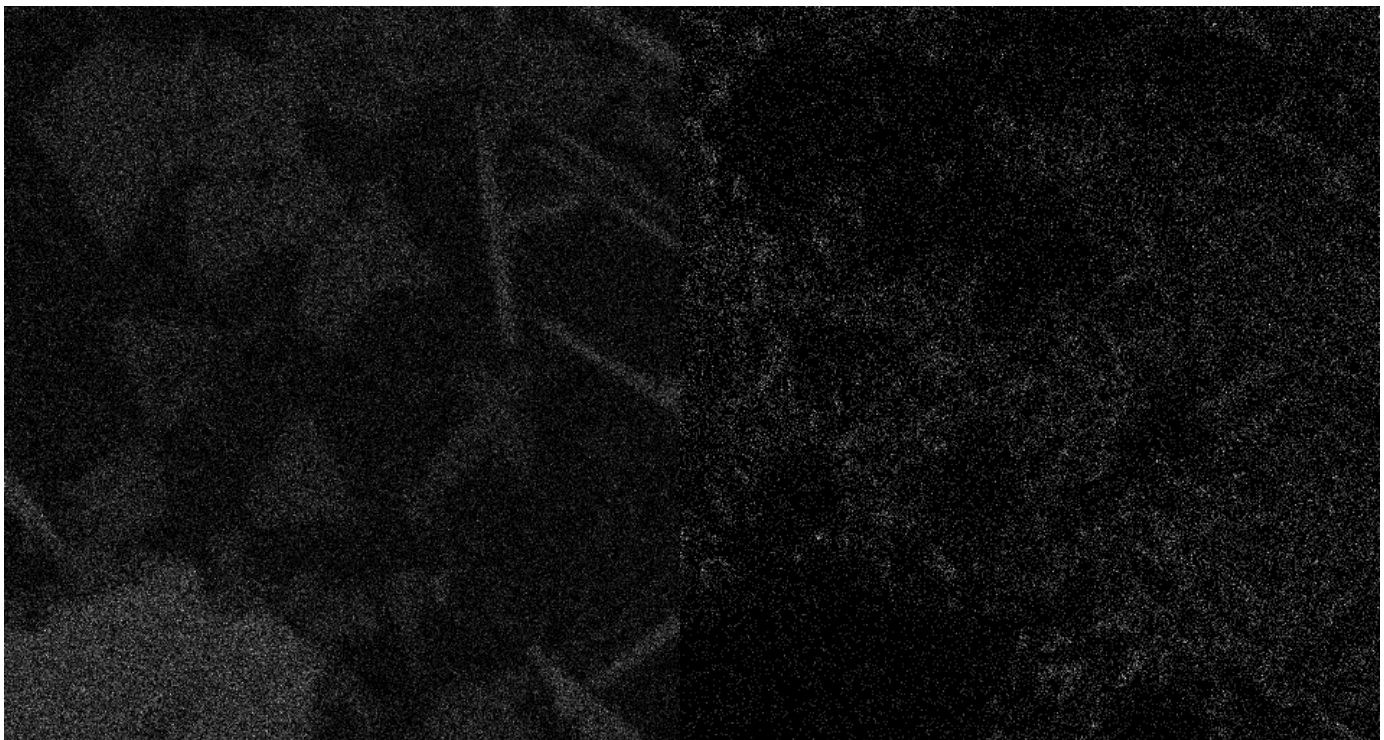
Para facilitar a interpretação das fotos a seguir, a Figura 5.11(a) foi dividida em quatro regiões distintas, a saber: (i) figuras geométricas (as partes que parecem formar triângulos e de cor opaca), (ii) traços ou filetes brancos, (iii) traços ou filetes escuros e (iv) o fundo ou a base cinza da figura.

A Figura 5.11(b) representa a distribuição de alumínio e titânio na área da Figura 5.11(a). As regiões em verde, que representam o alumínio presente, encontram-se concentradas nas figuras geométricas e nos traços escuros, enquanto o titânio parece estar mais espalhado, se concentrando nos filetes brancos. As Figuras 5.11(c)-(d) mostram, respectivamente, a distribuição do alumínio e do titânio individualmente para a foto da Figura 5.11(a), onde as regiões mais claras indicam a presença do alumínio e do titânio nas Figuras 5.11(c)-(d), respectivamente.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 5.11: Escória ácida (aumento 1000x): (a) imagem original, (b) composição de Al (verde) e Ti (vermelho), (c) distribuição individual de Al, (d) distribuição individual de Ti.

Avaliando-se as Figuras 5.12(a)-(b), pode-se dizer que a distribuição de silício e a de cálcio são bastante evidentes, estando localizadas na base cinza e nos filetes brancos. As mesmas regiões são ocupadas pelo silício e pelo cálcio, que são claramente as regiões não ocupadas pelo alumínio.

Nas Figuras 5.13(a)-(b), são mostradas a distribuição do magnésio e a do manganês, respectivamente. O magnésio encontra-se mais concentrado nas figuras geométricas, enquanto o manganês encontra-se espalhado em todas as regiões, exceto na de filetes escuros.

Nas Figuras 5.14(a)-(b), são mostradas a distribuição do ferro e a do cromo, respectivamente. O cromo aparece em pequena quantidade e bem-espalhado, o que indica que nem todo cromo presente na amostra se encontra ligado ao alumínio. Já o ferro, como esperado e verificado anteriormente pelo EDS (Figura 5.7), encontra-se concentrado nos pequenos círculos.

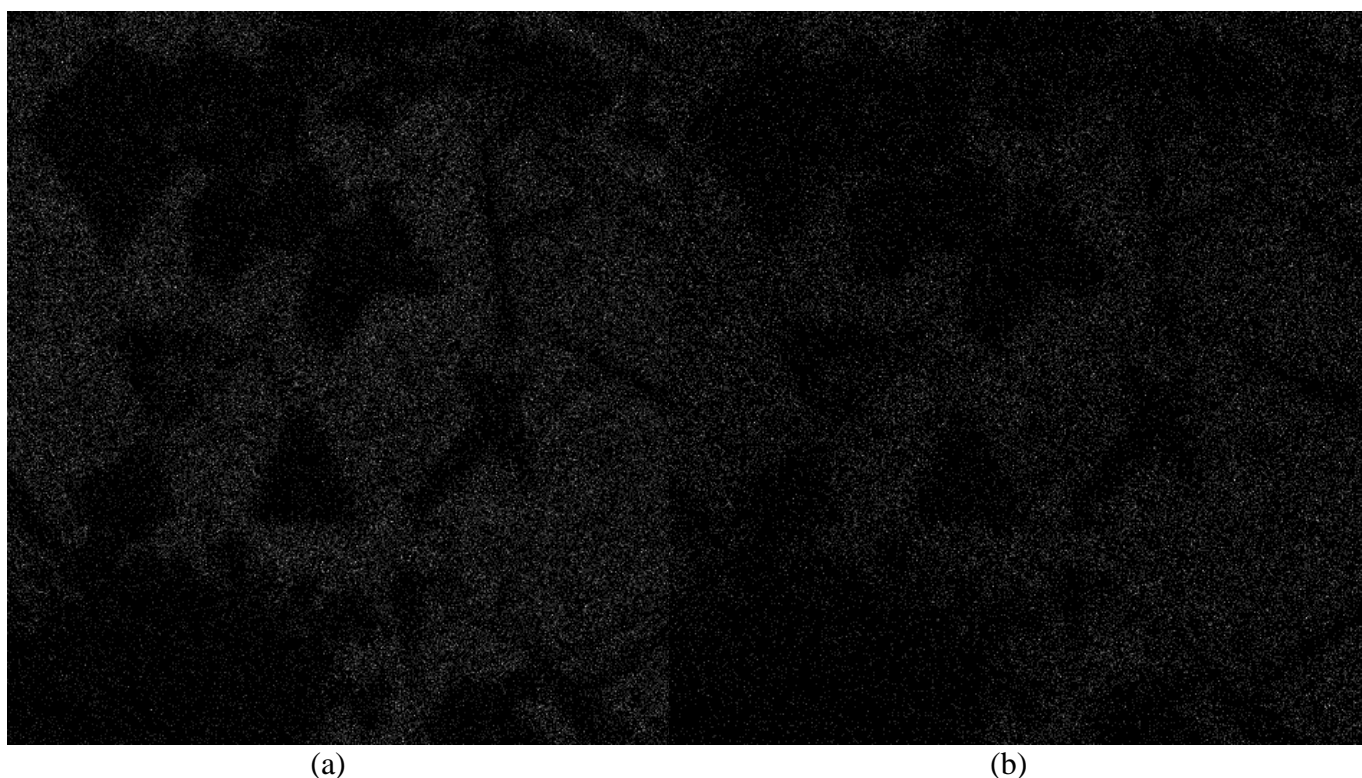


Figura 5.12: Distribuição de (a) silício e (b) cálcio (MEV-EDS, aumento 1000x).

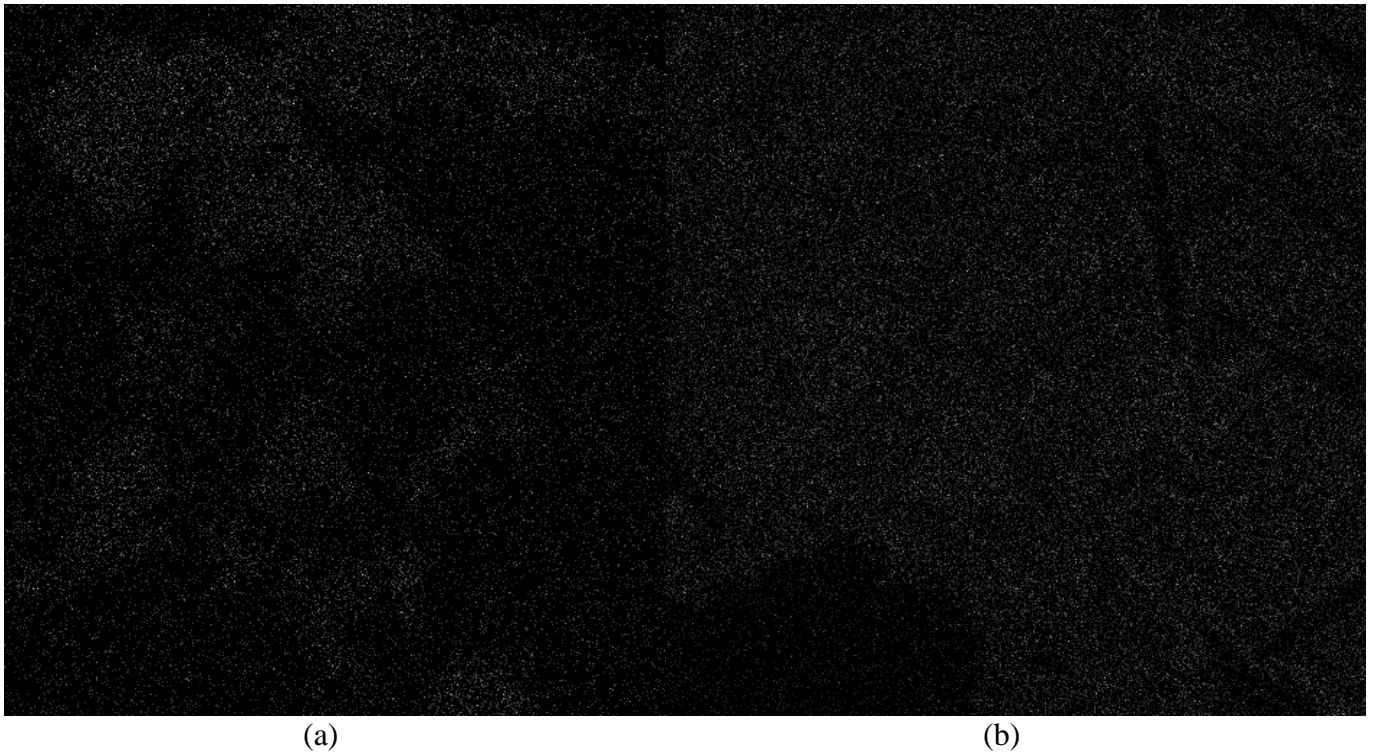


Figura 5.13: Distribuição de (a) magnésio e (b) manganês (MEV-EDS, aumento 1000x).

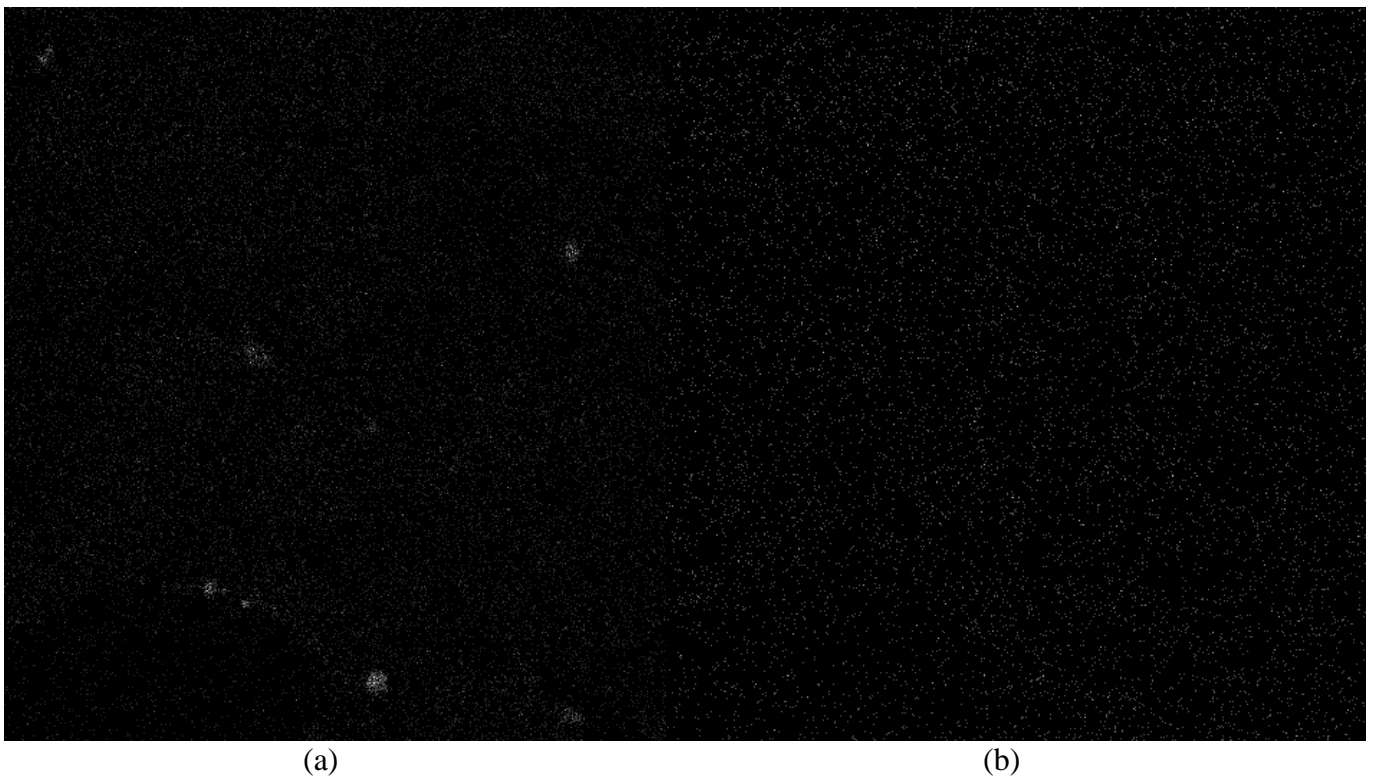


Figura 5.14: Distribuição de (a) ferro e (b) cromo (MEV-EDS, aumento 1000x).

As amostras foram também analisadas por espectroscopia RAMAN. Os espectros RAMAN das amostras foram analisados e identificados por meio de comparação com os espectros de amostras-referências e dados da literatura. Foram obtidos gráficos para a mesma amostra de escória ácida embutida utilizada na avaliação por MEV-EDS. A análise foi iniciada pela parte inferior da escória, onde ela esteve em contato direto com o cordão de solda, até atingir a parte superior, onde nem todo fluxo aglomerado sofreu processo de fusão. Na Figura 5.15, a ordem dos espectros segue essa sequência, sendo o espectro (a) do ponto mais inferior, picos principais 413, 712 e 1386 e o (d) do ponto mais alto dessa região, cujos picos são 238, 271, 338, 364, 605, 689 e 1334 e os espectros (b) picos principais 366, 685 e 1374 e (c) picos principais 686 e 1380 cm^{-1} , referentes a pontos intermediários. Pode-se dizer que é possível verificar uma mudança na estrutura do material à medida que pontos mais altos são atingidos. Nas partes que sofreram maior ataque de temperatura, picos são inexistentes, não permitindo a identificação de nenhuma fase e, quando são atingidas partes próximas da região intermediária da escória, verifica-se a formação de picos evidentes. Entretanto, não foi possível associar esses espectros a espectros de estruturas conhecidas e já identificadas na literatura. Essa região não apresenta espectros diferentes em função de cor ou geometria diferenciadas.

Nas regiões intermediária e superior, onde as temperaturas de solda foram mais baixas, é possível observar três das quatro regiões identificadas por MEV na Figura 5.11, a saber: filetes brancos, figuras geométricas e fundo cinza, sendo que a região de filetes escuros não foi identificada. Foi possível analisar os espectros nessas regiões. No entanto, verificou-se a existência de picos nítidos somente para as regiões de filetes brancos, Figuras 5.16(a), (b) e (c), pontos aleatórios correspondentes à região de filetes brancos. Comparando-se esses espectros com dados da literatura, foi possível identificar a presença do cromo em vizinhança octaédrica, especialmente ligado ao dióxido de alumínio, formando uma estrutura de espinélio (LUMB, 1978; YEN & SELZER, 1986). Na Figura 5.16(b), o pico referente ao cromo pode ser mais facilmente visualizado, números de onda 1359 e 1388 cm^{-1} . Nas Figuras 5.16(a), picos principais 234, 333, 683, 1361 e 1393 cm^{-1} e (c), picos principais 336, 361, 683, 1361 e 1390 cm^{-1} , os demais picos presentes, além do pico referente ao cromo, sugerem a presença de outras estruturas de espinélio, não podendo, entretanto, ser identificadas. Esse resultado da presença de alumínio nas regiões de filetes brancos sugere a existência de mais de uma fase de alumínio presente, uma vez que, de acordo com as análises de MEV-EDS, o

alumínio encontra-se em maior concentração nas regiões das figuras geométricas e nos filetes escuros.

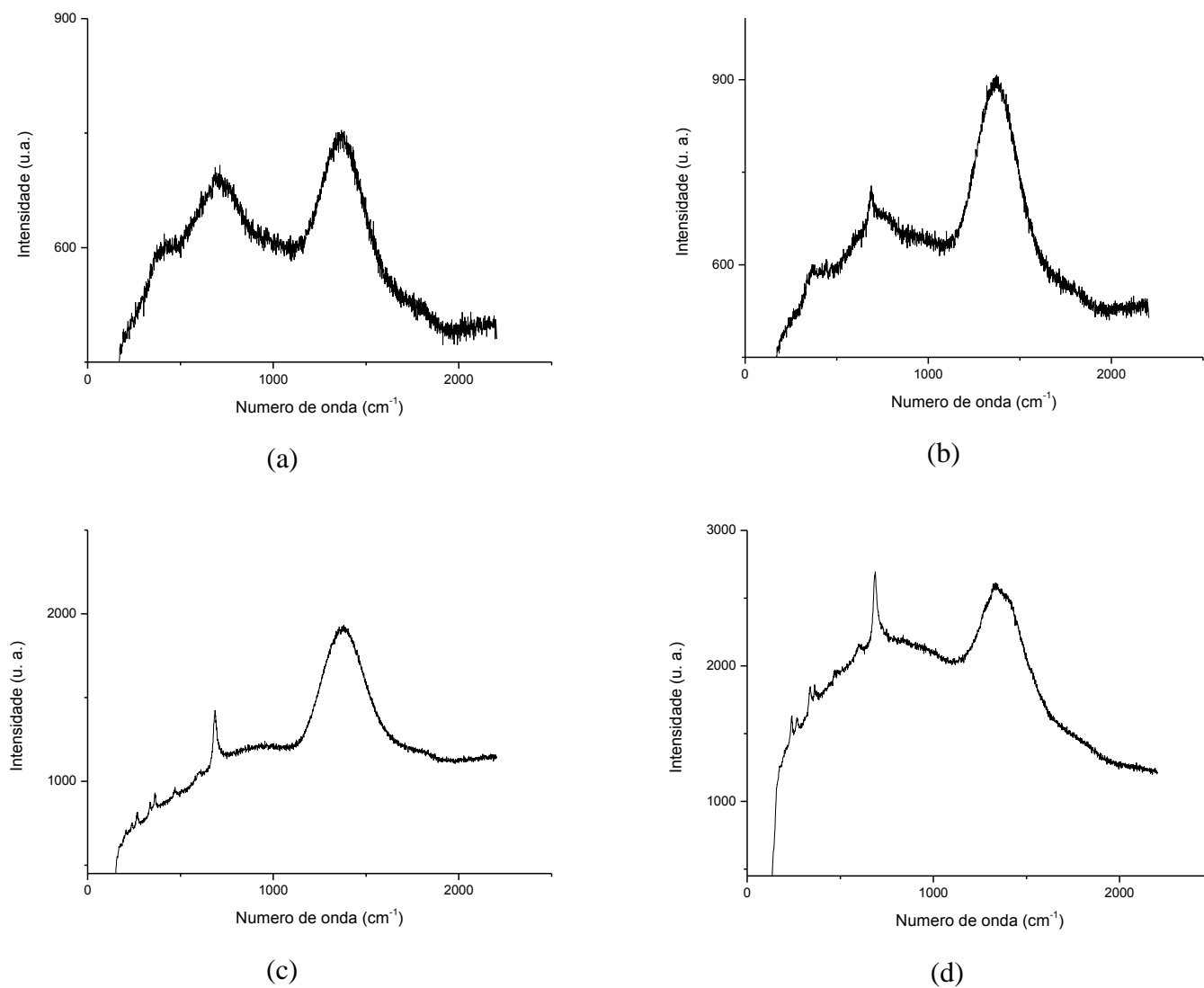
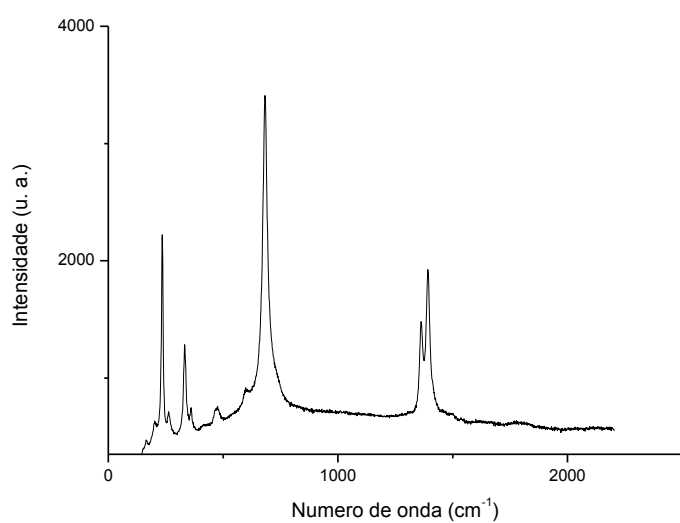
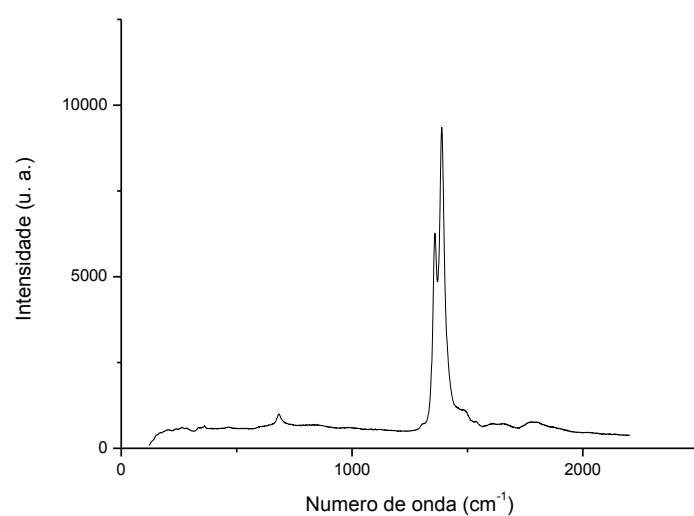


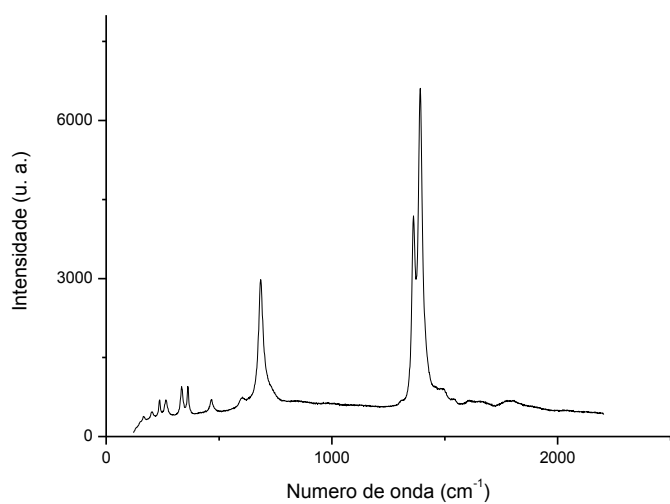
Figura 5.15: Espectroscopia Raman, pontos sequenciais da região inferior da escória ácida embutida em polímero (Figura 5.7): (a) ponto mais inferior, (b) intermediário 1, (c) intermediário 2 e (d) último ponto da região inferior.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.16: Espectroscopia Raman, 03 pontos aleatórios nas regiões intermediária e superior da escória ácida embutida em polímero (Figura 5.7), correspondente a região de filetes brancos (indicada na Figura 5.11(a)).

5.3. Estudo da Lixiviação das ESAS

Como descrito anteriormente, o estudo de lixiviação das ESAS foi realizado em três etapas, a saber: (a) lixiviação em dois estágios, (b) lixiviação em estágio único, e (c) lixiviação em estágio único em função do tempo. Os resultados são apresentados nas seções 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3, respectivamente. Por se tratar de um estudo de caráter exploratório, os ensaios de lixiviação não foram realizados com réplicas e, portanto, inviabilizando a utilização de ferramentas estatísticas para avaliação dos resultados apresentados.

5.3.1. Lixiviação em dois estágios

Os primeiros ensaios foram realizados em duas etapas sequenciais de lixiviação, a primeira em solução de NaOH e a segunda em solução de H₂SO₄. Nas Tabelas V.10 e V.11 são apresentados os resultados obtidos em cada um dos testes de lixiviação básica e ácida, respectivamente, em termos da extração percentual de Al, Ti, Mn e Fe. Com relação à lixiviação com NaOH, observa-se que esta é bastante seletiva ao Al frente aos elementos Ti, Fe e Mn, no entanto os percentuais de extração de Al foram considerados muito baixos, provavelmente em decorrência da estrutura complexa das espécies de Al presentes no sólido. Já a lixiviação ácida mostrou ser pouco seletiva. Apesar do resultado insatisfatório quanto à eficácia na separação Al-Ti nestes ensaios, o efeito de cada parâmetro estudado, a saber, granulometria e concentração de agente lixiviante, é comentado a seguir considerando as duas etapas de lixiviação.

Tabela V.10: Ensaios de lixiviação básica (t = 24h, agitação = 250rpm, T = 55°C, relação sólido:líquido = 1:10g/mL).

Teste	Tipo de escória	NaOH (M)	Extração Al (%)	Extração Ti (%)	Extração Mn (%)	Extração Fe (%)
1	ácida 01	1,5	7,8	0,0	0,0	0,0
2	ácida 01	6,0	17,4	0,0	0,0	0,0
3	ácida 02	1,5	9,2	0,0	0,0	0,0
4	ácida 02	6,0	23,8	0,0	0,0	0,0
5	neutra 01	1,5	3,2	0,0	0,0	0,0
6	neutra 01	6,0	5,3	0,0	0,0	0,0
7	neutra 02	1,5	3,5	0,0	0,0	0,0
8	neutra 02	6,0	5,3	0,0	0,0	0,0

Tabela V.11: Ensaios de lixiviação ácida (t = 24h, agitação = 250rpm, T = 55°C, relação sólido:líquido = 1:10g/mL).

Teste	Tipo de escória	H₂SO₄ (M)	Extração Al (%)	Extração Ti (%)	Extração Fe (%)	Extração Mn (%)
1	ácida 01	1,5	23,1	7,5	61,0	12,6
2	ácida 01	6,0	25,1	10,1	63,0	14,0
3	ácida 02	1,5	20,1	7,1	45,4	12,1
4	ácida 02	6,0	23,8	10,3	51,2	14,5
5*	neutra 01	-	-	-	-	-
6	neutra 01	6,0	14,1	10,2	93,1	30,4
7**	neutra 02	1,5	6,8*	7,4*	39,5*	14,6
8	neutra 02	6,0	12,4	9,7	75,5	26,9

* Perda total de solução

** Perda parcial de solução

O efeito da granulometria (amostra ácida ou neutra 01 possui granulometria mais grossa que a amostra ácida ou neutra 02) pode ser avaliado comparando-se os pares de testes 1-3 e 2-4 para as amostras ácidas e os pares 5-7 e 6-8 para as amostras neutras. A expectativa experimental é de que quanto menor a granulometria do material, maior é a extração do metal, em função do aumento na área superficial de contato sólido-líquido.

Este resultado foi verificado na lixiviação básica, tendo sido mais observado somente para as amostras de escória ácida. Vale comentar que o teor de alumínio nas escórias ácidas (13,7%) é maior que nas neutras (10,5%). Curiosamente, efeito contrário foi observado na lixiviação ácida, que pode ser decorrente da maior quantidade de Al lixiviado com solução de NaOH nas amostras mais finas. Comparando-se a lixiviação total de Al nas duas etapas, vide Tabela V.12, observa-se que o efeito da granulometria não foi expressivo para as faixas granulométricas avaliadas. Como o alumínio encontra-se predominantemente sob as formas Al_2O_3 e espinélio, onde Al_2O_3 encontra-se ligado ao Cr e/ou a outros elementos nas escórias ácidas e neutras (vide Figuras 5.1 e 5.2), é possível que não tenha havido solubilização relevante destas estruturas, que são mais refratárias à solubilização (MAJUSTE & MANSUR, 2009). Logo o alumínio presente em solução deve ter sido oriundo da dissolução da fase Al_2O_3 e muito provavelmente o ferro em solução tenha sido advindo dos grãos de ferro identificados no MEV (Figura 5.7) que muito provavelmente correspondem à fase Fe identificada por XRD (Figuras 5.1 e 5.2). Para os elementos Mn e Ti, estes aparentemente não foram influenciados pela faixa de granulometria estudada.

Tabela V.12: Extração total de Al nas lixiviações básica e ácida (t = 24h, agitação = 250rpm, T = 55°C, relação sólido:líquido = 1:10g/mL).

Teste	Tipo de escória	NaOH (M)	H₂SO₄ (M)	Extração de Total de Al (%)
1	ácida 01	1,5	1,5	29,1
2	ácida 01	6,0	6,0	38,1
3	ácida 02	1,5	1,5	27,5
4	ácida 02	6,0	6,0	41,9
6	neutra 01	6,0	6,0	18,7
7	neutra 02	1,5	1,5	10,1
8	neutra 02	6,0	6,0	17,0

O efeito da concentração de agente lixiviante na solução pode ser avaliado comparando-se os pares de testes 1-2 e 3-4 para as amostras ácidas e os pares 5-6 e 7-8 para as amostras neutras. Tanto na lixiviação básica com NaOH quanto na lixiviação ácida com H_2SO_4 , o aumento na concentração do agente lixiviante acarretou em maior

extração de Al, Ti, Fe e Mn, independentemente da amostra ser ácida ou neutra. Esse efeito da concentração era esperado em decorrência da maior quantidade de reagente e corrobora a expectativa experimental.

Entretanto, de modo geral, verificou-se que as extrações de Al são mais baixas na etapa básica do que na ácida. Este resultado não era esperado, uma vez que a proposta inicial da rota para tratar o resíduo seria solubilizar a maior parte do alumínio na primeira lixiviação com NaOH, como foi realizado por FERREIRA *et al.* (2008) e MAZZOCCHITTI *et al.* (2009) que obtiveram extrações de alumínio de 58% e 70,53%, respectivamente, a partir de outros tipos de sólidos. Isto muito provavelmente deve-se ao fato de que as fases mineralógicas presentes nas ESAS são diferentes das fases presentes nos sólidos testados por estes autores. No caso das escórias, a presença de fases com estrutura de espinélios identificadas anteriormente tornam mais difícil a solubilização dos constituintes, daí optou-se por investigar diferentes estratégias de lixiviação das ESAS em uma única etapa, conforme apresentado a seguir.

5.3.2. Lixiviação em estágio único

Em função dos resultados obtidos na etapa anterior, resolveu-se investigar estratégias que possibilitassem aumentar a eficácia da lixiviação das espécies presentes nas ESAS. Mesmo a etapa de lixiviação ácida não sendo seletiva para o alumínio como a básica, optou-se por investigar o comportamento das ESAS em meio ácido, em função de sua maior reatividade, com e sem a adição de outros agentes. Foram estudados os seguintes meios lixiviantes: HCl, HCl + H₂O₂, H₂SO₄, H₂SO₄ + H₂O₂ e H₂SO₄ + Fe. O intuito desta etapa do estudo é encontrar um meio lixiviante que propicie uma maior lixiviação possível de Al e Ti e/ou uma separação entre estes.

O efeito da granulometria na lixiviação de alumínio e titânio é mostrado comparando-se as barras rosa (fração mais grossa) e azul (fração mais fina) nas Figuras 5.17 e 5.18, respectivamente, para as diversas condições avaliadas nas amostras de ESAS ácidas e neutras. Como já comentado, a expectativa é de maiores lixiviações com o uso de amostras mais finas, ou seja, barras azuis maiores que as rosas. Entretanto, comparando-se os resultados mostrados nestas figuras, observa-se na maioria dos casos alguma equivalência entre as duas situações sem que haja uma tendência nítida de comportamento (dentro de uma margem de erro de aproximadamente $\pm 2,5\%$), que leva a concluir que não houve efeito expressivo da faixa granulométrica avaliada. Em alguns

poucos casos, efeito contrário foi observado, que pode ser atribuído a algum erro analítico.

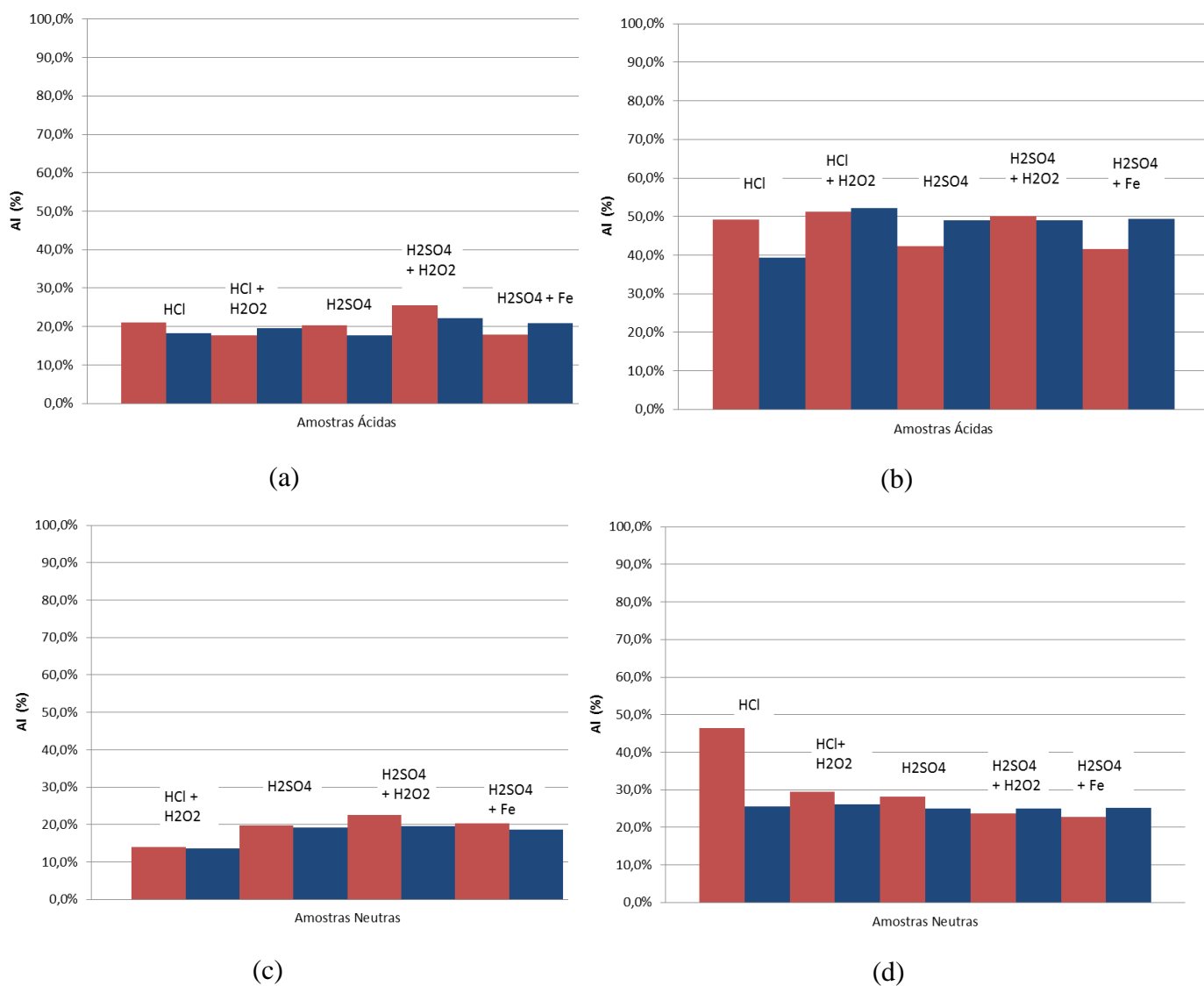


Figura 5.17: Efeito da granulometria (rosa = fração grossa, azul = fração fina) na extração de alumínio utilizando-se diferentes meios lixiviantes: (a) 1,5M; (b) 6,0M; (c) 1,5M; (d) 6,0M (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).

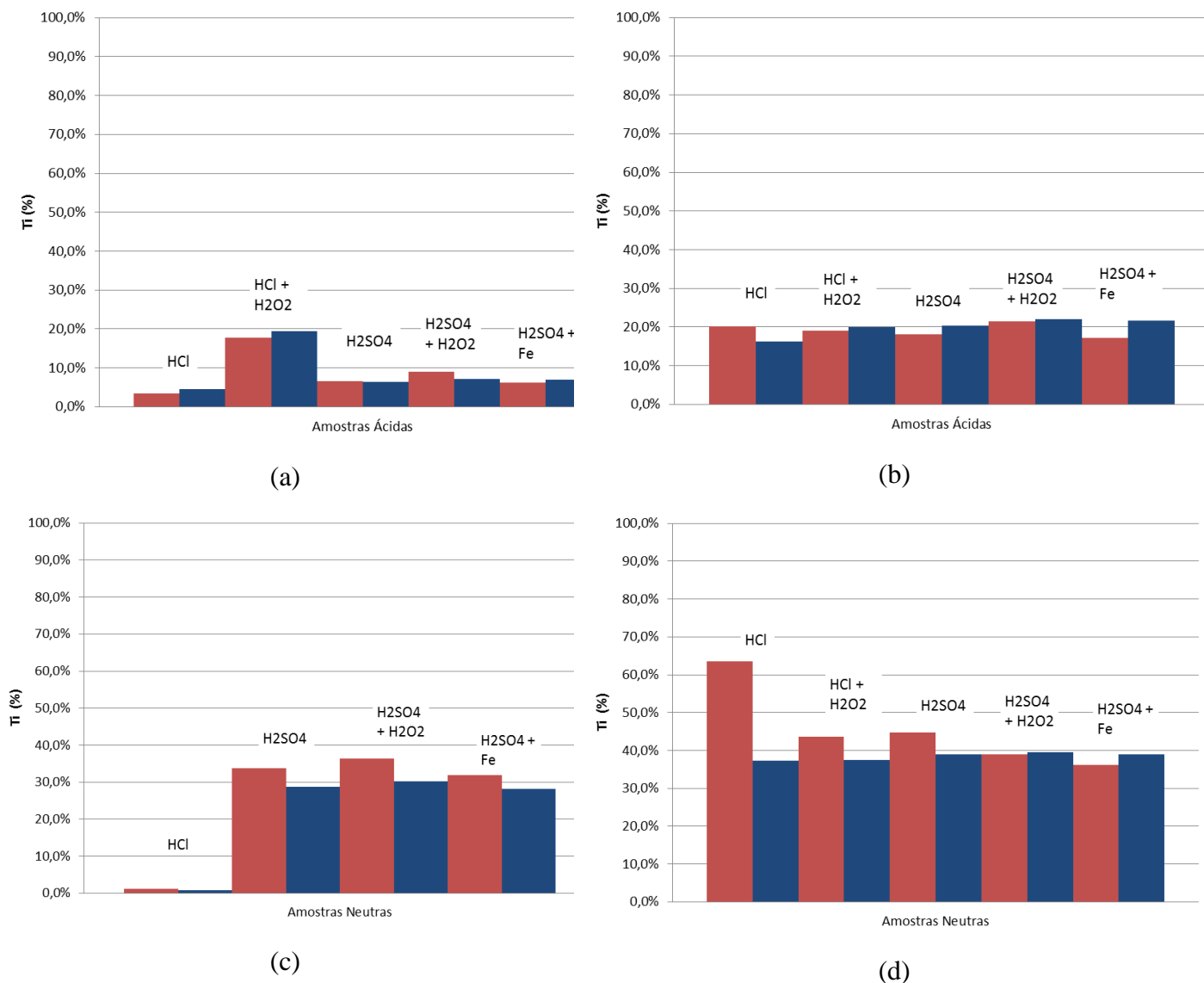


Figura 5.18: Efeito da granulometria (rosa = fração grossa, azul = fração fina) na extração de titânio utilizando-se diferentes meios lixiviantes: (a) 1,5M; (b) 6,0M; (c) 1,5M; (d) 6,0M ($t = 24\text{h}$, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, $T = 55^\circ\text{C}$).

O efeito da adição de peróxido de hidrogênio na lixiviação dos metais Al e Ti das amostras ácidas e neutras é mostrado nas Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente. Para as amostras ácidas (Figuras 5.19), a extração de Al e Ti parece ser facilitada pela presença de H_2O_2 na solução, uma vez que houve uma maior lixiviação dos metais na maioria dos casos avaliados. Já para as amostras neutras (Figuras 5.20), a presença de H_2O_2 apresentou efeito inverso, principalmente para as amostras de granulometria mais grossa (amostras 01). Isto pode estar relacionado ao caráter de anfoterismo redox do peróxido de oxigênio, que se comporta tanto como agente oxidante quanto como agente redutor

(VOGEL, 1981). De fato, sua ação oxidante é baseada numa reação envolvendo dois elétrons, que resulta na formação de água (reação 5.1), enquanto que como agente redutor há a liberação de dois elétrons e formação de gás oxigênio (reação 5.2):



Um estudo mais aprofundado seria requerido para compreender tais comportamentos, porém este não foi realizado neste trabalho pois a adição de H_2O_2 não resultou em vantagens tão evidentes.

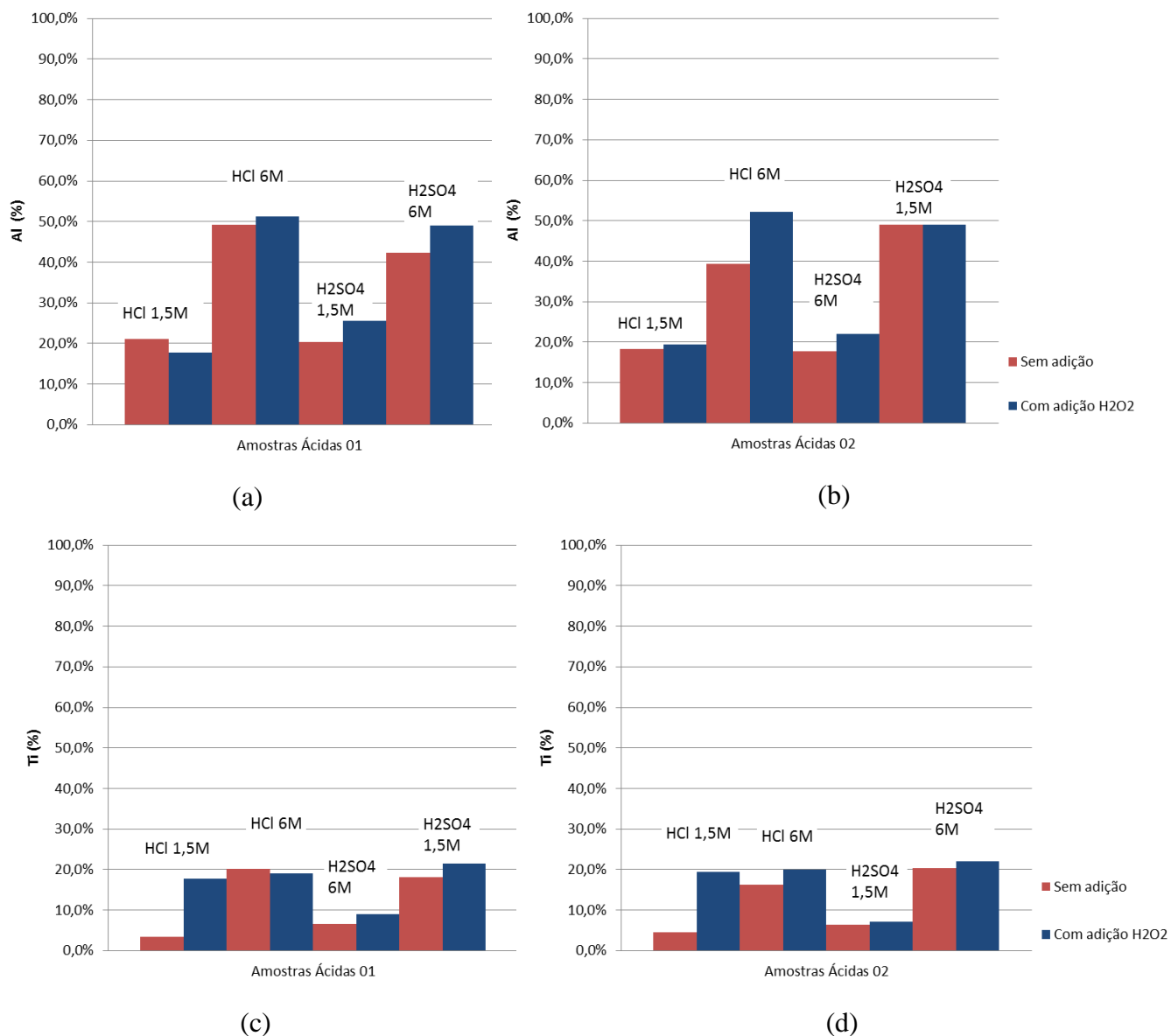


Figura 5.19: Efeito da adição de H₂O₂ na lixiviação de alumínio e titânio de escórias ácidas utilizando-se diferentes meios lixiviantes (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).

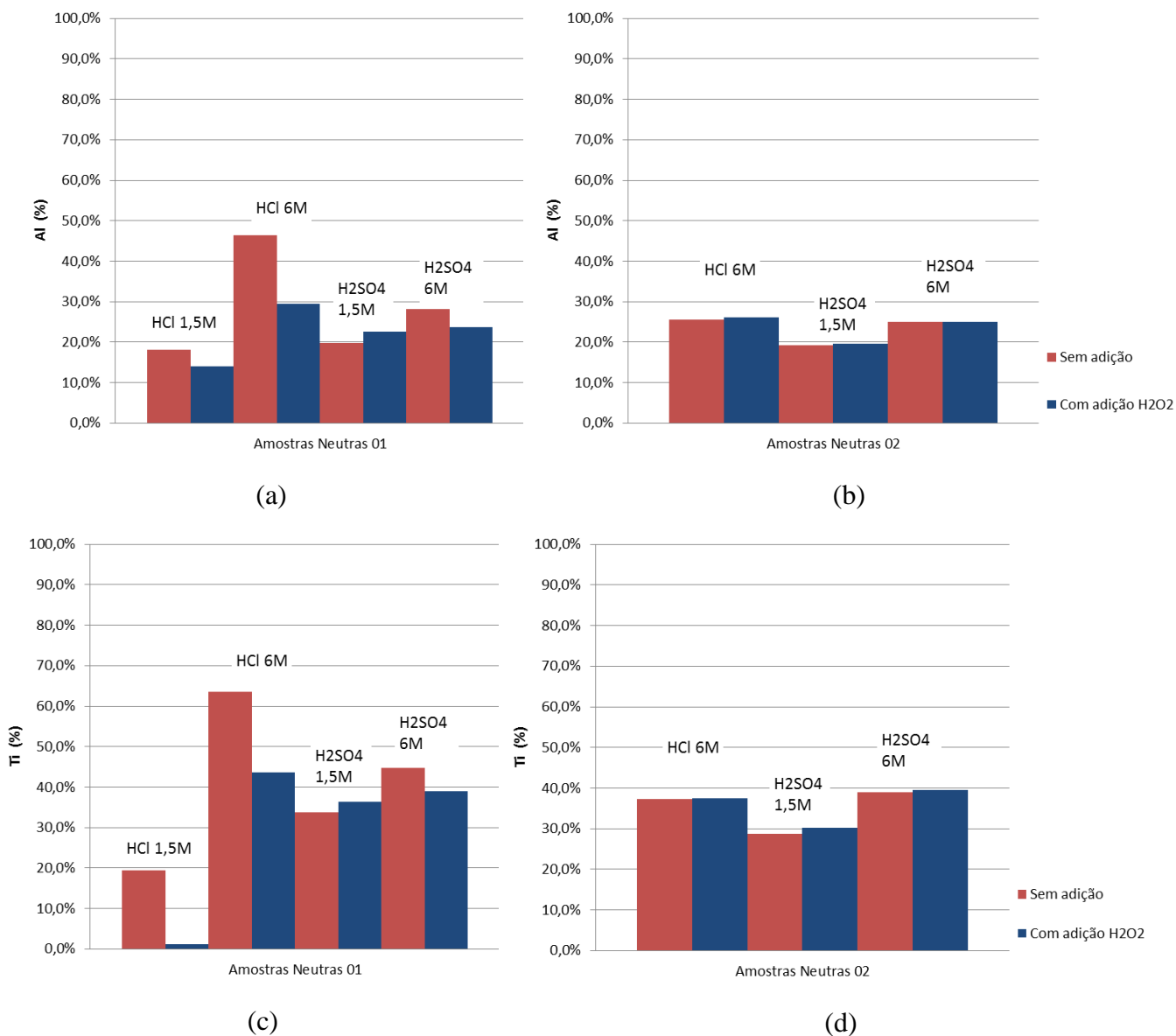


Figura 5.20: Efeito da adição de H₂O₂ na lixiviação de alumínio e titânio de escórias neutras utilizando-se diferentes meios lixiviantes (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C).

O efeito da adição de ferro na extração de Al e Ti a partir de soluções sulfúricas é mostrado na Figura 5.21. Verificou-se que, tanto para as amostras ácidas quanto para as neutras, que a adição de pó de ferro parece não interferir de forma significativa na extração dos metais de interesse.

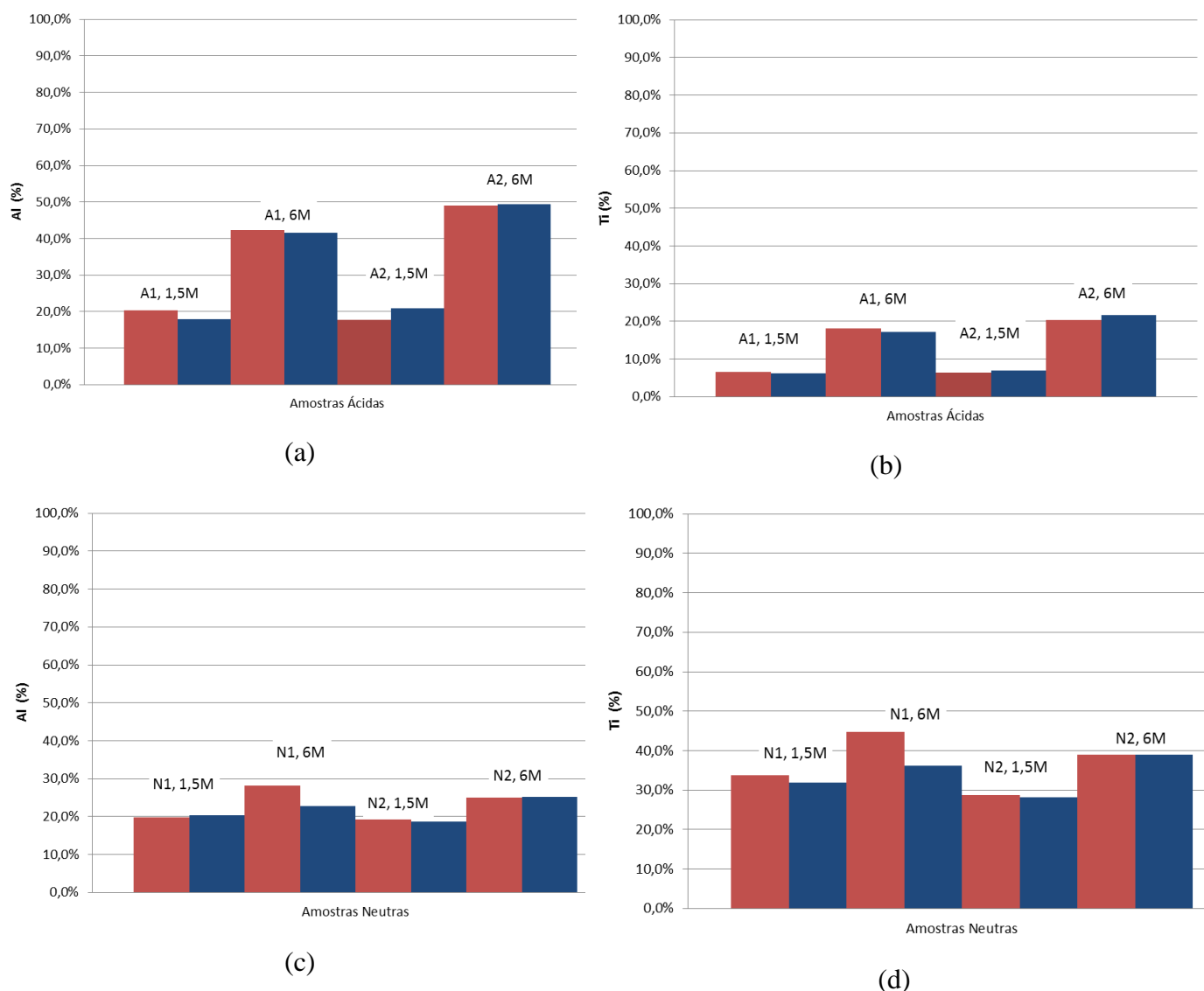


Figura 5.21: Efeito da adição de pó de ferro na lixiviação de alumínio e titânio de escórias ácidas e neutras com H_2SO_4 , em rosa sem adição e em azul com adição, ($t = 24h$, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, $T = 55^\circ C$).

O efeito da concentração de ácido na lixiviação de Al e Ti é mostrado na Figura 5.22 para as amostras de escórias ácidas e na Figura 5.23 para as amostras de escórias neutras. Conforme esperado, observa-se um aumento considerável na lixiviação dos metais com o aumento na concentração dos ácidos, principalmente na lixiviação de Al das ESAS ácidas.

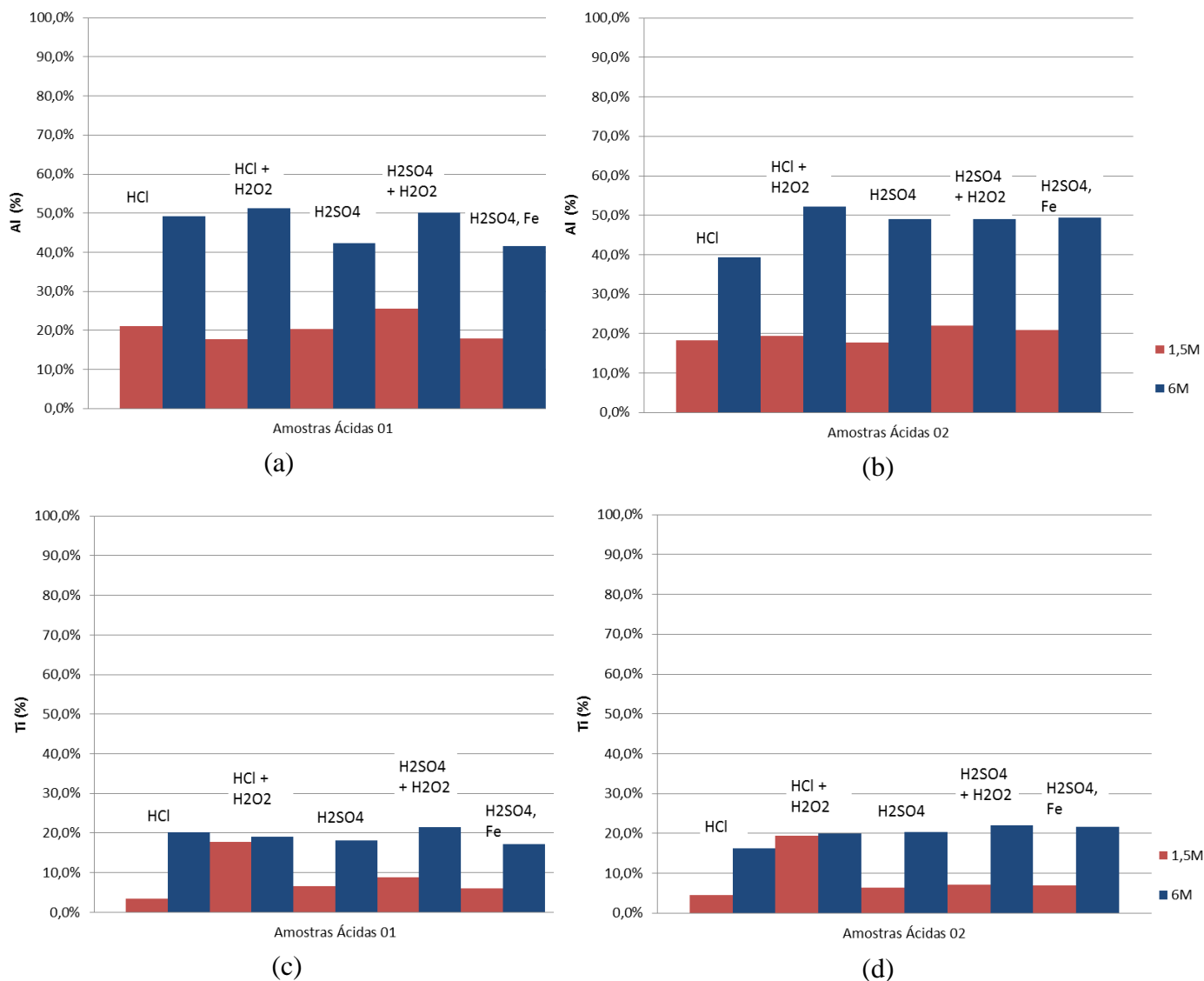


Figura 5.22: Efeito da concentração de ácido na lixiviação de alumínio e titânio de escórias ácidas utilizando-se diferentes meios lixiviantes ($t = 24\text{h}$, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, $T = 55^\circ\text{C}$).

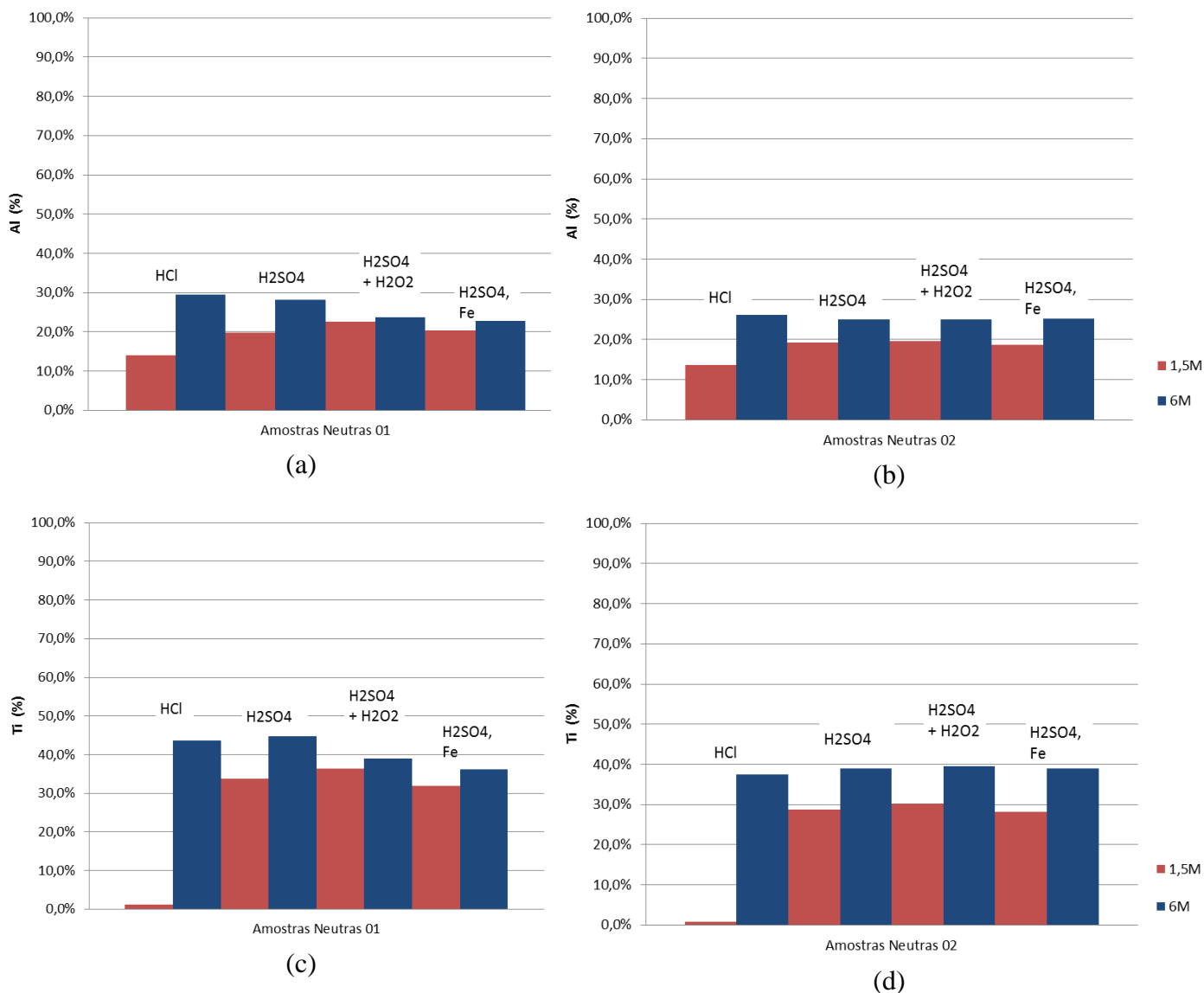


Figura 5.23: Efeito da concentração de ácido na lixiviação de alumínio e titânio de escórias neutras utilizando-se diferentes meios lixiviantes ($t = 24\text{h}$, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, $T = 55^\circ\text{C}$).

Um conjunto com os melhores resultados encontra-se reunido na tabela V.13. De maneira geral, pode-se dizer que a recuperação de Al gira em torno de 50% e a de Ti em 20%. Maiores extrações de Ti, da ordem de 44% foram obtidas das ESAS neutras, porém é preciso lembrar que o teor deste metal é 20 vezes maior nas ESAS ácidas que nas neutras. Observa-se, avaliando-se todos os resultados de maneira conjunta, que apenas a concentração de ácido se mostrou relevante, e que a adição de peróxido de hidrogênio ou ferro se mostrou inócua. O uso de HCl ou H₂SO₄ em concentrações de 6M se mostrou equivalente.

Tabela V.13: Melhores resultados de extração de alumínio e titânio.

Amostra	Solução	Adição	Extração Al (%)	Extração Ti (%)
Ácida 01	HCl 6M	-	49,1	20,2
Ácida 01	HCl 6M	H ₂ O ₂	51,3	19,0
Ácida 01	H ₂ SO ₄ 6M	H ₂ O ₂	50,1	21,5
Ácida 02	HCl 6M	H ₂ O ₂	52,1	20,0
Ácida 02	H ₂ SO ₄ 6M	-	49,1	20,4
Ácida 02	H ₂ SO ₄ 6M	H ₂ O ₂	49,1	22,0
Ácida 02	H ₂ SO ₄ 6M	Ferro	49,4	21,7
Neutra 01	H ₂ SO ₄ 6M	-	28,2	44,7
Neutra 01	HCl 6M	H ₂ O ₂	29,4	43,6
Neutra 02	HCl 6M	H ₂ O ₂	26,1	37,6

Comparando-se estes resultados com os da literatura, tem-se que a recuperação de Al obtida por NAYAK & PANDA (2010), da ordem de 80%, foi consideravelmente maior que a obtida no presente estudo (vide tabela III.3). Porém, deve-se considerar a diferença entre as fases mineralógicas existentes nas ESAS e nas cinzas, como também a diferença de temperatura ser bastante relevante, além da possível interferência de outros elementos presentes em ambos os sólidos no processo de lixiviação. Em relação ao Ti, há resultados opostos na literatura, o que dificulta a comparação (vide Tabela III.4). Pode-se dizer que a solubilização de Ti obtida no presente estudo foi baixa e este resultado se assemelha aos obtidos por MAHMOUD *et al.* (2004) e LASHEEN (2005), nos quais o titânio foi mantido em fase sólida frente à presença de ferro que foi solubilizado em solução ácida. Se comparado aos 64,5% de lixiviação de Ti da lama vermelha obtidos por AGATZINI-LEONARDOU *et al.* (2008), pode-se dizer que a lixiviação de 20% de Ti das ESAS é baixa, já que estes autores trabalharam com temperaturas e concentrações similares, apesar da relação sólido:líquido ser metade da utilizada no presente trabalho. Além disso, as fases mineralógicas presentes na lama vermelha e nas ESAS são distintas, o que pode explicar a diferença nos resultados.

Os sólidos finais de alguns testes realizados nesta etapa foram analisados por XRF e os resultados completos encontram-se no Anexo 2. Na Tabela V.14 são apresentadas

as composições químicas encontradas para os sólidos finais dos testes realizados com os quatro tipos de amostras, 24h, 1:10g/mL, 55°C, solução de H₂SO₄ 6M com adição de H₂O₂. Avaliando-se as concentrações de óxido de alumínio, pode-se perceber que a concentração aumenta para as quatro amostras e também isso ocorre para todos os sólidos analisados. Isso possivelmente acontece porque proporcionalmente outros elementos estão sendo solubilizados e a quantidade de alumínio que permanece no sólido passa a ser mais representativo na composição da amostra. Nas amostras neutras o óxido de magnésio é consideravelmente reduzido enquanto nas amostras ácidas ele permanece aparentemente inalterado. A concentração do óxido de silício aumenta consideravelmente para as amostras ácidas enquanto para as amostras neutras parece não ser alterado consideravelmente. A concentração de CaO parece seguir um padrão de comportamento aleatório para amostras ácidas e básicas, impossibilitando a verificação de alguma tendência do comportamento. Já as concentrações de ferro no sólido, como esperado, sofreram expressiva redução. O comportamento do titânio também parece aleatório e no caso da amostra neutra 02 acontece um comportamento interessante, em que ocorre um considerável aumento da concentração de titânio, o que comprova a enorme variabilidade da composição química e estrutural do resíduo.

Tabela V.14: Composição química dos sólidos finais (t = 24h, relação sólido:líquido = 1:10g/mL, T = 55°C, 6M H₂SO₄ com adição de H₂O₂).

Elementos	A1 inicial (%)	A1 final (%)	A2 inicial (%)	A2 final (%)	N1 inicial (%)	N1 final (%)	N2 inicial (%)	N2 final (%)
Al₂O₃	25,9	34,1	26,0	35,3	20,0	22,1	19,6	28,6
MgO	2,0	3,0	2,2	2,9	22,5	8,6	22,7	5,5
MnO	23,3	9,4	22,6	8,8	5,3	1,3	5,4	5,6
SiO₂	11,0	22,5	11,8	21,4	23,6	25,6	23,4	22,9
CaO	6,3	5,1	6,9	6,3	13,5	18,6	13,7	12,6
K₂O	0,7	0,1	0,8	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
Fe₂O₃	9,9	2,8	10,1	2,4	3,8	0,8	4,0	1,5
TiO₂	11,0	12,1	11,0	11,0	0,8	0,4	0,8	6,4
Outros elementos	9,9	10,9	8,6	11,9	9,9	22,6	10,4	16,9

5.3.3. Lixiviação em estágio único em função do tempo

Um dos intuitos desta etapa foi avaliar se seria possível reduzir o tempo de lixiviação das ESAS, bem como avaliar o comportamento cinético das reações de lixiviação. Entretanto o equilíbrio das reações foi atingido antes do primeiro ponto avaliado, após 20min de reação, impossibilitando a estimativa da equação de reação.

Em função dos resultados obtidos na etapa anterior, foi escolhida a escória ácida 01, de maior granulometria, e a solução de 6M de ácido sulfúrico para realização dos testes desta etapa, que foram conduzidos em reatores agitados mecanicamente, com 2 horas de duração. Nesta etapa, foram consideradas nos cálculos as concentrações iniciais de Al e Ti obtidas por AAS no KNKASO/HF/TUKE.

O efeito da relação sólido:líquido na extração de alumínio e titânio foi um dos parâmetros avaliados nesta etapa. Os gráficos das Figuras 5.24 e 5.25 representam os pares de testes realizados nas mesmas condições e mesma granulometria, sendo o diferencial entre eles a relação sólido:líquido. Pode-se concluir que a relação sólido:líquido influencia a extração de alumínio e titânio das ESAS, sendo que quanto menor a relação sólido:líquido, maior a extração. Este resultado era esperado, pois quando a relação é maior, existe maior quantidade de solução envolvendo o sólido, facilitando a ocorrência das reações químicas em decorrência da maior quantidade de reagente. Na literatura existem alguns trabalhos que comprovaram este efeito, como por exemplo os autores NAYAK e PANDA (2010) verificaram um expressivo aumento na recuperação de alumínio a medida que a relação sólido:líquido foi diminuída.

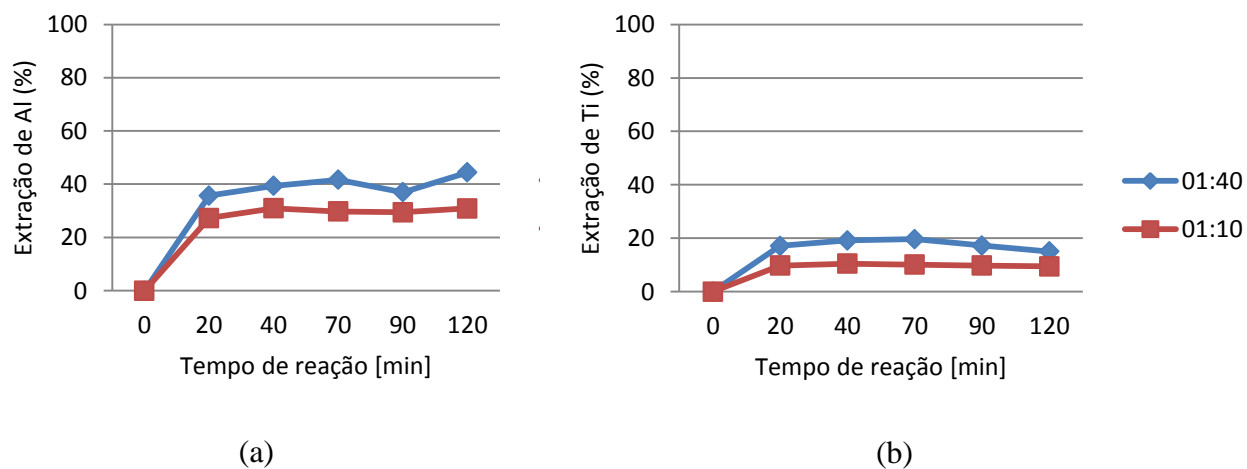


Figura 5.24: Efeito da relação sólido:líquido na extração de (a) alumínio e (b) titânio. (Escória ácida 01, 6M H₂SO₄, 80°C).

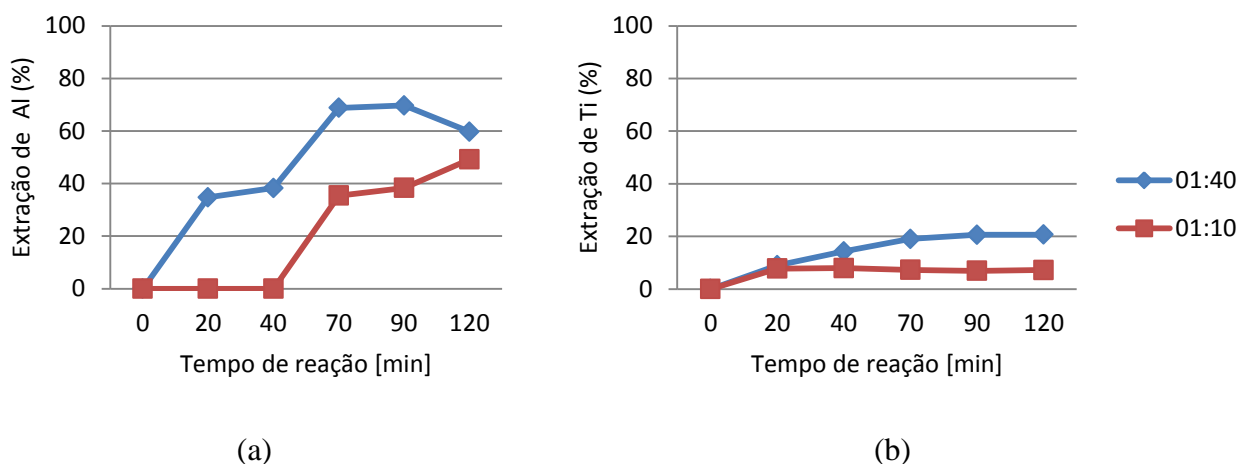


Figura 5.25: Efeito da relação sólido:líquido na extração de (a) alumínio (b) titânio (escória ácida 01 moídas por 30 minutos 6M H₂SO₄, 80°C).

O efeito da granulometria encontra-se apresentado por meio da observação dos gráficos das Figuras 5.26 e 5.27. Pode-se concluir que a diminuição considerável da granulometria possibilitou maior extração de alumínio enquanto a extração de titânio não foi expressivamente alterada. A área de contato é aumentada com a diminuição da granulometria, proporcionando maior contato do sólido com a solução, facilitando mais uma vez a ocorrência das reações. Neste caso, diferentemente da situação estudada na etapa anterior deste trabalho, a diferença entre as granulometrias é maior, o que possibilitou a verificação do aumento na solubilização do alumínio. A solubilização do titânio provavelmente não foi alterada devido ao comportamento citado anteriormente e comprovado por alguns autores nos trabalhos apresentados na Tabela III-4 em que o titânio reage com a solução, mas forma um sólido que precipita novamente, de acordo com proposta de mecanismo de reação apresentada por VAN DYK *et al.* (2002).

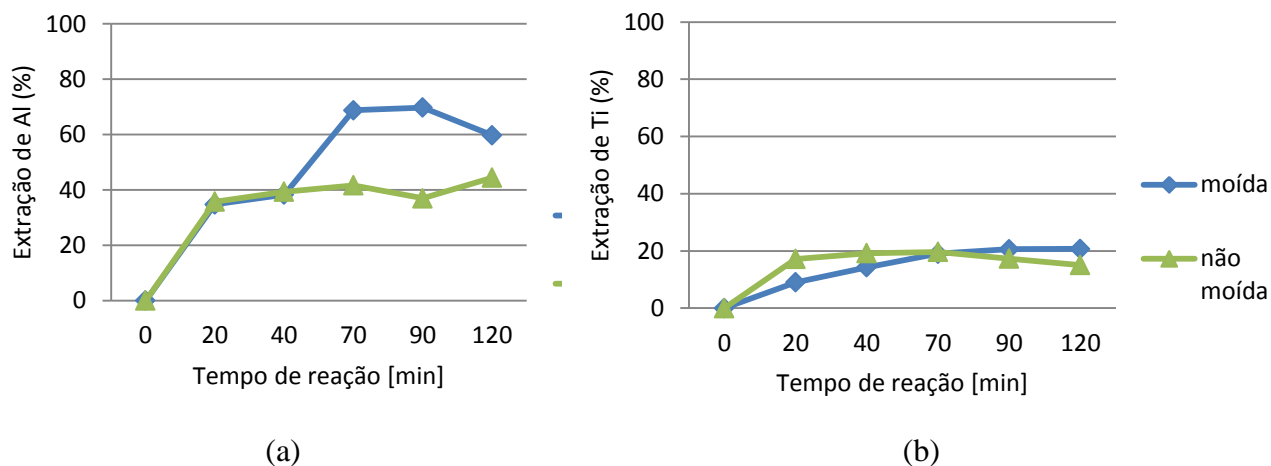


Figura 5.26: Efeito da granulometria na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , 80°C, razão sólido:líquido 1:40g/mL).

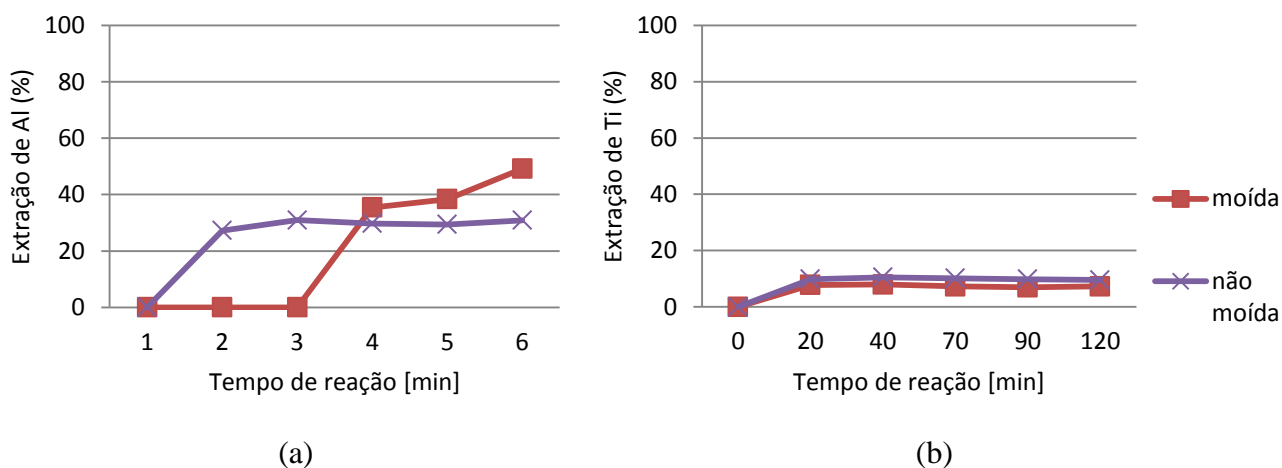


Figura 5.27: Efeito da granulometria na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , 80°C, razão sólido:líquido 1:10g/mL).

O efeito da temperatura na extração de alumínio e titânio é mostrado na Figura 5.28. Verifica-se que o aumento na temperatura acarreta em ligeiro aumento na taxa de lixiviação de alumínio, não tendo efeito expressivo na de titânio.

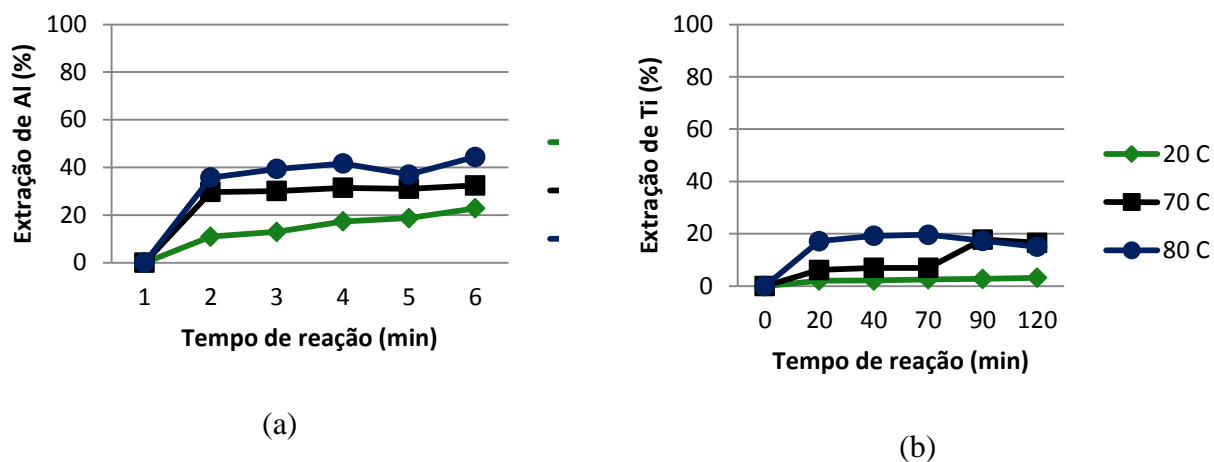


Figura 5.28: Efeito da temperatura na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , razão sólido:líquido 1:40g/mL).

O efeito da adição de NaCl+C e NaCl+Fe também foi avaliado. Pela análise dos gráficos da Figura 5.29 verifica-se que a simples adição de NaCl+C ou de NaCl+Fe não influenciou na extração de alumínio nem na de titânio. A simples adição do ferro na etapa anterior também não acarretou em melhor ou pior extração de alumínio ou titânio.

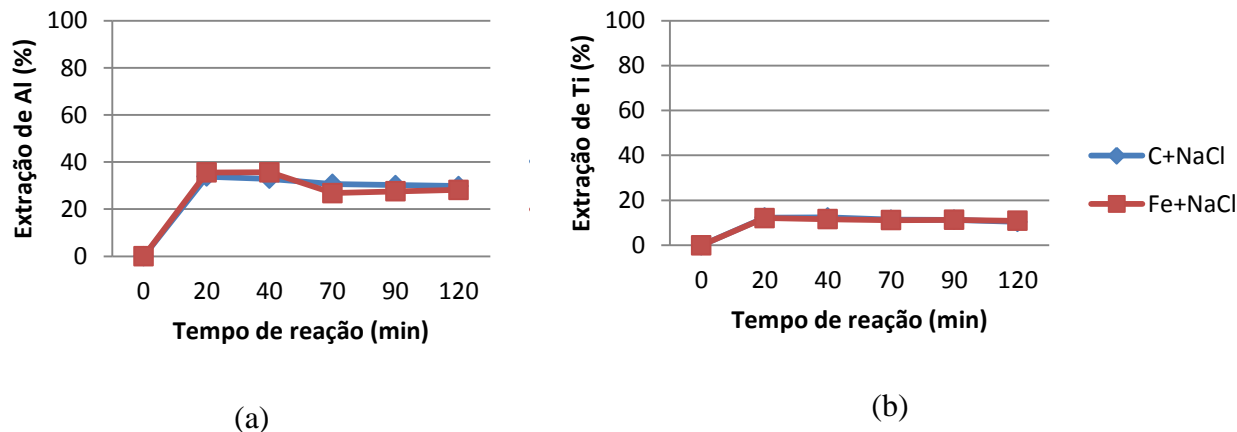


Figura 5.29: Efeito da adição de NaCl+C e adição de NaCl+Fe na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H_2SO_4 , razão sólido:líquido 1:40g/mL).

O efeito da fusão prévia das ESAS ácidas também foi avaliada neste trabalho. As fusões foram realizadas em forno equipado com coleta de gases e as concentrações de alumínio e titânio foram avaliadas após 2h de fusão. Na solução de HCl 1M e na água destilada não foram encontrados alumínio nem titânio, indicando que não houve perda desses elementos por meio de gases durante o processo de fusão. Pela análise das

Figuras 5. 30 conclui-se que o efeito da fusão com NaCl+C acelerou consideravelmente a extração de alumínio, onde a extração foi de aproximadamente 80%, sendo este o melhor resultado obtido em todas as etapas deste estudo. A fusão NaCl+Fe não apresentou melhores resultados para extração de alumínio, entretanto apresentou resultados positivos na extração do titânio, sendo os resultados obtidos neste teste os de maior recuperação de titânio (aproximadamente 31%). Ainda, verifica-se que a fusão das escórias com NaCl+C e com NaCl+Fe parece não ter afetado as estruturas de titânio e de alumínio, respectivamente.

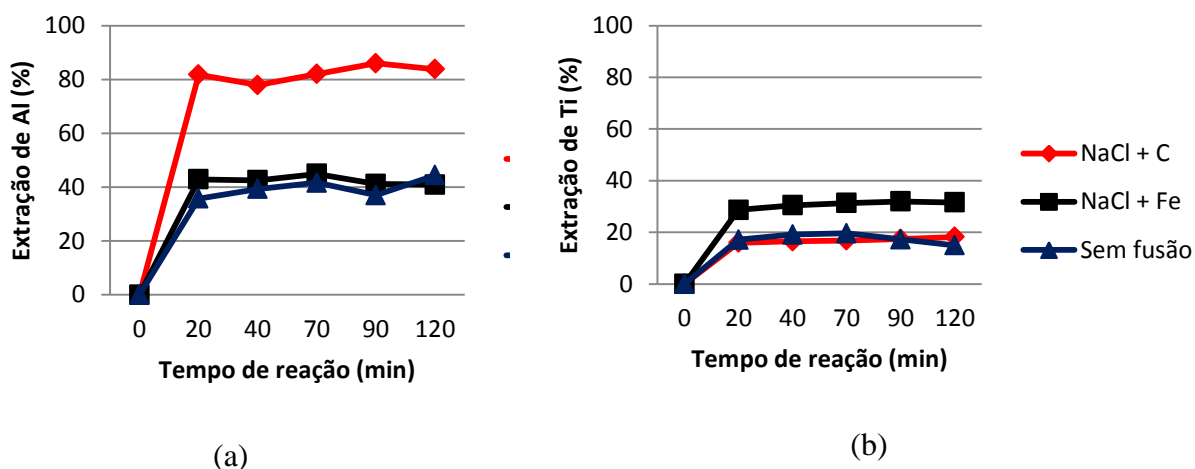
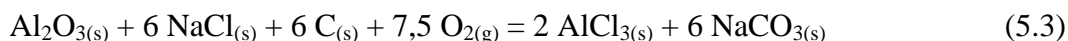
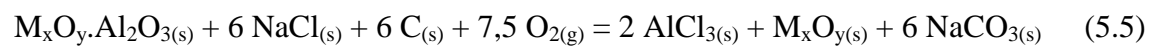


Figura 5.30: Efeito da fusão com NaCl+C e fusão com NaCl+Fe na extração de (a) alumínio e (b) titânio (escória ácida 01, 6M H₂SO₄, razão sólido:líquido 1:40g/mL, 80°C).

A fusão das escórias com NaCl+Fe e com NaCl+C tem como função desestruturar as espécies presentes de alumínio e de titânio, facilitando sua dissolução em ácido sulfúrico. Considerando as fases metálicas como óxidos puros, especula-se que as reações possíveis de terem ocorrido são as seguintes, sendo obviamente preciso investigar a fundo sua veracidade:



Considerando espinélios metálicos quaisquer ligados ao óxido de alumínio, pode-se expandir a reação proposta e supor a ocorrência da seguinte reação:



Portanto, com base neste resultado, pode-se imaginar que a fusão da escória ácida com NaCl+C seja a base para o desenvolvimento de uma rota processual que favoreça à lixiviação de alumínio em detrimento do titânio, sendo este o caminho inicial a ser investigado em pesquisas futuras.

6. Conclusões

As principais conclusões deste trabalho foram:

- As composições química e mineralógica das escórias ácida e neutra de fluxo de soldagem independem das faixas granulométricas analisadas neste trabalho;
- A composição química das escórias ácidas e neutras de fluxo de soldagem depende do tipo de fluxo de soldagem usado no processo de soldagem e esta pode ser bastante variável;
- Com relação aos teores de alumínio e titânio, tem-se, respectivamente, que valores típicos situam-se em 13,7% e 9,5% nas escórias ácidas, e 10,5% e 0,5% nas neutras;
- O silício presente nas escórias encontra-se em fase amorfa;
- Estruturas de espinélio foram encontradas nas amostras ácidas e neutras, porém de composição não identificada, a exceção do espinélio formado pelo cromo ligado ao Al_2O_3 ;
- A escória apresenta composição diferenciada ao longo de sua posição em função da diferença de temperatura entre os pontos da escória durante o processo de soldagem, sendo mais uniforme na parte inferior, a qual estava em contato com a peça onde as temperaturas são mais elevadas e apresentando maior diversidade de partículas na parte superior;
- Alumínio e titânio foram melhor solubilizados a partir das escórias ácidas em detrimento das neutras;
- A lixiviação seletiva de alumínio em solução de NaOH nas condições testadas mostrou-se ineficiente;
- Manganês e ferro também foram solubilizados em meio ácido, juntamente com alumínio e titânio;
- Verificou-se que quanto maior a concentração do ácido e quanto maior a temperatura, maior a extração de alumínio e de titânio das ESAS;
- A adição de pó de ferro ou de peróxido de hidrogênio não apresentaram vantagens nítidas em relação à lixiviação com solução de ácido puro;

- A redução considerável da granulometria acarretou em melhor solubilização de alumínio e titânio para amostras ácidas de escórias de soldagem a arco submerso;
- A melhor recuperação de alumínio (80%) foi encontrada após fusão com NaCl+C por 30min a 900°C, seguida de lixiviação por 2h em solução sulfúrica 6M, relação sólido:líquido 1:40mg/L, temperatura 80°C, rotação 300rpm;
- A melhor recuperação de titânio (31%) foi encontrada após fusão com NaCl+Fe por 30min a 900°C, seguida de lixiviação por 2h em solução sulfúrica 6M, relação sólido:líquido 1:40mg/L, temperatura 80°C, rotação 300rpm.

Do ponto de vista técnico, verificou-se que a lixiviação das ESAS é difícil mas possível de ser executada, que por sua vez ainda necessita ser melhor estudada e otimizada. O ideal seria a descoberta de uma rota seletiva para o alumínio ou métodos de separação aplicáveis a separação dos demais elementos presentes na solução lixiviante. É possível que o uso de lixiviação pressurizada, que é o mesmo processo usado para extração de alumínio do bauxita, forneça melhores resultados ou mesmo a lixiviação básica após a prévia fusão da escória, porém uma definição conclusiva sobre a viabilidade do processo requer ainda uma criteriosa análise econômica do processo.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Tentativa de lixiviação sob pressão das escórias de fluxo de soldagem;
- Lixiviação de escórias provenientes de outros processos de soldagem, com possibilidade de reaproveitamento de outros metais;
- Avaliação da estrutura da escória com equipamento SEM-EDS com capacidade de leitura da composição química em áreas menores, de forma que a composição química das formas encontradas em sua estrutura sejam identificadas;
- Avaliação por XRD de escórias de soldagem a arco submerso após processo de lixiviação para identificar as alterações ocorridas em sua estrutura, possivelmente identificando as fases presentes;
- Realização de ensaios de lixiviação em solução de NaOH em temperaturas superiores a 55°C, relação sólido:líquido superior a 1:10 g/mL, concentrações maiores que 6M;
- Realização de ensaios de lixiviação com retirada de alíquotas em intervalos de tempos inferiores a 20 minutos de forma a possibilitar investigação cinética;
- Otimizar a fusão das escórias com NaCl+C e avaliar a possibilidade de lixiviação básica com NaOH, seletiva ao alumínio, seguida de ácida;
- Caracterização completa das ESAS após etapa de lixiviação, incluindo a investigação das fases presentes e avaliação da composição por meio de outros métodos analíticos mais adequados que XRF.

8. Referências bibliográficas

- ABAL, Associação Brasileira do Alumínio - Fundamentos e Aplicações do Alumínio. São Paulo: Abal, Maio/2007. p.68
- AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTADAKIS, P., TSAKIRIDIS, P.E., MARKOPOULOS, C. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. *Journal of Hazardous Materials*, 157, p.579-586, jan. 2008.
- AMORIM NETO, A.A., ALMEIDA, A.B.L. Titânio. 2010. www.dnmp.gov.br
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS. www.abetre.com.br, acessado em janeiro de 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- AWS. Welding Handbook: *Welding Process*. 8 ed. Miami: American Welding Society, v.2, 1991.
- BALTAR, C.A.M., SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C., PINTO, D.C. Titânio: Minerais de titânio. In: LUZ, A.B., LINS, F.F. *Rochas & Minerais Industriais*. 2ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. Cap. 37, p. 841-863.
- CANTARINO M.V., CARVALHO FILHO, C., MANSUR, M.B. Avaliação de diferentes fundentes visando à decomposição da ferrita de zinco presente em lamelas de aciaria. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2009, Gramado. p. 1-6.
- CONARD, B.R. The role of hydrometallurgy in achieving sustainable development. *Hydrometallurgy*, 30, p. 1-28, 1992.
- CSERVENYÁK, I., KELLSALL, G.H., WANG, W. Reduction of Ti^{+3} species in aqueous hydrochloric and sulfuric acids II. Ece model of the behavior in sulfate media. *Electrochimica Acta*, 41, N° 4, p.573-582, 1996.
- CURKOVIC, L., JELACA, M.F. Dissolution of alumina in HCl aqueous solution. *Ceramics Internacional*, 35, p. 2041-2045, 2009.
- DATTA, S., BANDYOPADHYAY, A., PAL, P.K. Slag recycling in submerged arc welding and its influence on weld quality leading to parametric optimization. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 35, p. 935-942, 2008.

- DIAS, D.P., PARANHOS, R.P.R., BARBOSA, L.R., Escória de fluxo de soldagem como agregado para concreto. Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social Brasil-NOCMAT 2004.
- DAMASCENO, E.C. Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia. CETEM, 2006.
- EL-HAZEK, N., LASHEEN, T.A., EL-SHEIKH, R., ZAKI, S.A., Hydrometallurgical criteria for TiO_2 leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, Cairo, 87, p.45-50, fev. 2007.
- FÁBREGA, F.M. *Remoção de mercúrio presente na poeira fosforosa de lâmpadas fluorescentes: estudo da lixiviação e da extração líquido-líquido utilizando-se os extratantes comerciais Cyanex 302, Aliquat 336 e Cyanex 923*. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2005. 165p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- FERREIRA, D.A. *Estudo da recuperação de cobalto a partir de baterias de íons lítio descarregadas*. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 106p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- FERREIRA, D.A., PRADOS, L.Z., MAJUSTE, D., MANSUR, M.B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 187, p.238–246, out. 2008.
- GROENNER, P.E.M. *Reaproveitamento do resíduo de fabricação de consumíveis para soldagem em tijolos de cerâmica vermelha*. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 90p. (Dissertação, Mestrado em Meio Ambiente).
- HABASHI, F. *A textbook of hydrometallurgy*. 2 ed. Québec City: Librairie des Presses de l'Université Laval, 1999. 750 p.
- HAN, K.N. *Fundamentals of Aqueous Metallurgy*. SME, Littleton, 2002.
- HAVLÍK, T. *Hydrometallurgy: Principles and Applications*. 1 ed. Cambridge: Taylor and Francis, 2008. 536p.
- HIND, A.R., BHARGAVA, S. K., GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and surfaces*, 146, p.359-374, 1999.
- LASHEEN, T.A.I. Chemical beneficiation of rosetta ilmenite by direct reduction leaching. *Hydrometallurgy*, Cairo, 76, p.123-129, 2005.

- LIU, X., GAI, G., YANG, Y., SUI, Z., LI, L., FU, J. Kinetics of the leaching of TiO_2 from Ti-bearing blast furnace slag. *Journal of China University Mining & Technology*, China, 18, p.275-278, 2008.
- LONDON METAL EXCHANGE. www.lme.com/aluminium.asp, acessado em 12/01/2011.
- LUMB, M.D. *Luminescence Spectroscopy*. Londres: Academic Press INC, 1978. 369 pg.
- LYND, L.E. (1985). Titanium. In.: Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, 1-21.
- MAHMOUD, M.H.H., AFIFI, A.A.I., IBRAHIM, I.A. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. *Hydrometallurgy*, 73, p.99-109, 2004.
- MANSUR, M.B., ROCHA, S.D.F., MAGALHÃES, F.S., BENEDETTO, J.S. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 150, p.669-678, 2008.
- MARQUES, P.V., MODENESI, P.J., BRACARENSE, A. Q. *Soldagem - Fundamentos e tecnologia*. 2. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. v. 1. p. 362.
- MATJIE, R.H., BUNT, J.R., VAN HEERDEN, J.H.P. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal. *Minerals Engineering*, 18, p.299-310, 2005a.
- MATJIE, R.H., SCURRELL, M.S., BUNT, J. The selective dissolution of alumina, cobalt and platinum from a calcined spent catalyst using different lixivants. *Minerals Engineering*, 18, p.801-810, 2005b.
- MAZZOCCHITTI, G., GIANNOPOULOU, I., PANIAS, D. Silicon and aluminum removal from ilmenite concentrates by alkaline leaching. *Hydrometallurgy*, 96, p.327-332, 2009.
- MEDINA, H.V., 2009. Reciclagem de materiais: Tendências Tecnológicas de um Novo Setor. In: FERNANDES, F.R.C., LUZ, A.B., MATOS, G.M.M., CASTILHOS, Z.C. *Tendências Tecnológicas Brasil 2015; Geociências e Tecnologia Mineral*. 5ª Ed. Rio de Janeiro, Parte III, cap. 03, 273-302.
- MERCADO, A.M.P., DIAZ, P.E., HIRATA, V.M.L. Chemical and structural characterization of the crystalline phases in agglomerated fluxes for submerged-arc welding. *Journal of Materials Processing Technology*, 141, p. 93-100, 2003.

- MORETE, G. F., PARANHOS, R. P. R., HOLANDA, J. N. F. Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem, *Revista Matéria*, v.11, n.3, p.232-237, 2006.
- MINING INTELLIGENCE AND TECHNOLOGY.
www.infomine.com/commodities/titanium.asp, acessado em 13/01/2011.
- NAYAK, N., PANDA, C.R. Aluminium extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid. *Fuel*, 89, p. 53–58, 2010.
- NAYL, A.A., AWWAD, N.S., ALY, H.F. Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH Part 2. Leaching by H₂SO₄ and C₂H₂O₄. *Journal of Hazardous Materials*, 168, p.793–799, 2009.
- PARANHOS, R.P.R., SOUZA A.C. Soldagem a arco submerso. Rio de Janeiro, SENAI/RJ - CETEC de Solda, 1999. 77p.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8^a Ed. China, McGraw-Hill, 2007. 2400 p.
- RODRIGUES, L.E.O.C., MANSUR, M.B. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 195, p.3735-3741, 2010.
- SALGADO, A.L., VELOSO, A.M.O., PEREIRA, D.D., GONTIJO, G.S., SALUM, A., MANSUR, M.B. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 115, p.367-373, 2003.
- SAMAL, S. MOHAPATRA, B.K., MUKHERJEE, P.S., CHATTERJEE, S.K., Intregrated XRD, EPMA and XRF study of ilmenite and titanio slag used in pigment production. *Journal of Alloys and Compounds*, 474, p.484–489, 2009.
- SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C., DUTRA, A.J.B. Bauxita. In: LUZ, A.B., LINS, F. *F. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. 2^a Ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. Cap. 14, p. 311-337.
- SANTOS, J.G., OGASAWARA, T., Síntese do TiO₂ na fase rutilo em baixas temperaturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51^o, Brasil (Salvador), 2007.
- SILVA FILHO, E.B., ALVES, M.C.M., DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v.12, n.2, 2007.

- SINGH, K., PANDEY, S. Recycling of slag to act as a flux in submerged arc welding. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, p. 552-558, 2009.
- VAN DYK, J.P., VEGTER, N.M., PISTORIUS, P. C. Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 65, p.31-36, 2002.
- VELOSO, L R.S., RODRIGUES, L.E.O.C., FERREIRA, D.A., MAGALHÃES, F.S., MANSUR, M.B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 152, p.295-302, 2005.
- VIANA, C.E., 2007. *Escórias de Fluxo de Soldagem como Agregado Miúdo para a produção de Argamassa de múltiplo uso*. Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 112 pg. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Civil)
- VIANA, C.E., DIAS D.P., HOLANDA, J.N.F., PARANHOS, R.P.R. Welding flux slag recycling for fabrication of multiple use mortar and bricks. In: XXXIV CONSOLDA – CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM, mai. 2008, São Paulo. p.18-21.
- VIANA, C.E., DIAS, D.P., PARANHOS, R.P.R. Reciclagem de Escórias de Fluxo de Soldagem na Construção Civil. In: XXXII CONSOLDA – CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM, Belo Horizonte, out. 2006.
- VOGEL, A.I. *Química analítica qualitativa*. Brasil: Mestre Jou, 1981. 1 ed. 665p.
- WANG, Y.H., ZHANG Y., LIU, X.Q., MENG, G.Y. Sol-Coated Preparation and Characterization of Macroporous α -Al₂O₃ Membrane Support. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007, Vol. 41, n.3, pp. 267-275.
- WADSWORTH, M.E., SOCIETY FOR MINING, METALLURGY AND EXPLORATION (U.S.), MINERAL AND METALLURGICAL PROCESSING DIVISION, MINERALS, METALS AND MATERIALS SOCIETY, EXTRACTION AND PROCESSING DIVISION. *Hydrometallurgy: fundamentals, technology, and innovations*. Pennsylvania: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 1993. 1306p.
- XUE, T., WANG, L., QI, T., CHU, J., QU, J., LIU, C. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. *Hydrometallurgy*, 95, p.22–27, 2009.
- YEN, W.M. e SELZER, P.M. *Laser Spectroscopy of Solids* New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. 2ed. 320p.

ANEXO 1

Gráficos obtidos por FRX (semiquantitativo).

ANEXO 2

Resultados da composição química dos sólidos finais analisados via FRX (quantitativo).

Tipo escória	Tipo ácido	Concentração (M)	Adição	Massa final (g)
NEUTRA 02	HCL	1,5	-	9,95
NEUTRA 02	H2SO4	6	-	8,66
NEUTRA 02	H2SO4	1,5	H ₂ O ₂	15,98
NEUTRA 02	H2SO4	6	H ₂ O ₂	17,57
ÁCIDA 01	HCL	1,5	-	13,27
ÁCIDA 01	H2SO4	6	-	10,65
ÁCIDA 01	H2SO4	1,5	H ₂ O ₂	14,20
ÁCIDA 01	H2SO4	6	H ₂ O ₂	8,67
ÁCIDA 02	HCL	1,5	-	13,50
ÁCIDA 02	H2SO4	6	-	0,00
ÁCIDA 02	H2SO4	1,5	H ₂ O ₂	18,02
ÁCIDA 02	H2SO4	6	H ₂ O ₂	9,51
NEUTRA 01	HCL	1,5	-	11,87
NEUTRA 01	H2SO4	6	-	8,88
NEUTRA 01	H2SO4	1,5	H ₂ O ₂	13,92
NEUTRA 01	H2SO4	6	H ₂ O ₂	9,67
NEUTRA 02	H2SO4	1,5	-	13,74
NEUTRA 02	HCL	6	-	0,00
NEUTRA 02	H2SO4	1,5	pó ferro	12,77
NEUTRA 02	H2SO4	6	pó ferro	0,00
ÁCIDA 01	H2SO4	1,5	-	13,04
ÁCIDA 01	HCL	6	-	0,00
ÁCIDA 01	H2SO4	1,5	pó ferro	18,70
ÁCIDA 01	H2SO4	6	pó ferro	8,27
ÁCIDA 02	H2SO4	1,5	-	17,54
ÁCIDA 02	HCL	6	-	8,08
ÁCIDA 02	H2SO4	1,5	pó ferro	18,32
ÁCIDA 02	H2SO4	6	pó ferro	5,99
NEUTRA 01	H2SO4	1,5	-	11,56
NEUTRA 01	HCL	6	-	6,14
NEUTRA 01	H2SO4	1,5	pó ferro	14,87
NEUTRA 01	H2SO4	6	pó ferro	0,00
NEUTRA 02	HCL	1,5	H ₂ O ₂	9,37
NEUTRA 02	HCL	6	H ₂ O ₂	7,31
ÁCIDA 01	HCL	1,5	H ₂ O ₂	11,51
ÁCIDA 01	HCL	6	H ₂ O ₂	10,70
ÁCIDA 02	HCL	1,5	H ₂ O ₂	12,03
ÁCIDA 02	HCL	6	H ₂ O ₂	8,67
NEUTRA 01	HCL	1,5	H ₂ O ₂	8,40
NEUTRA 01	HCL	6	H ₂ O ₂	7,19

ANEXO 3

Dados de extração de alumínio e titânio obtidos por AAS e ICP- EOS.

Test number	g/L Al	Sample	Solution	Conc. (M)	Addition	Quantity	Time	% Al ext.
E	7,568	A1	HCL	1,5			24H	21,1%
F	7,112	A1	H2SO4	6			24H	42,3%
G	6,562	A1	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	25,5%
H	8,116	A1	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	50,1%
V	7,11	A1	H2SO4	1,5			24H	20,4%
X	7,78	A1	HCL	6			24H	49,1%
Z	5,688	A1	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	18,0%
AA	6,812	A1	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	41,5%
AM	6,184	A1	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	18%
AN	9,078	A1	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	51,3%
I	6,64	A2	HCL	1,5			24H	18,3%
J	8,234	A2	H2SO4	6			24H	49,1%
L	7,24	A2	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	22,1%
M	8,55	A2	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	49,1%
AB	6,946	A2	H2SO4	1,5			24H	17,7%
AC	6,774	A2	HCL	6			24H	39,4%
AD	6,262	A2	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	20,9%
AE	8,184	A2	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	49,4%
AO	6,534	A2	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	19,5%
AP	8,96	A2	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	52,1%

Test number	g/L Al	Sample	Solution	Conc. (mol/L)	Addition	Quantity	Time	% Ti ext.
E	0,8712	A1	HCL	1,5			24H	3,5%
F	2,124	A1	H2SO4	6			24H	18,1%
G	1,5964	A1	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	8,9%
H	2,436	A1	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	21,5%
V	1,619	A1	H2SO4	1,5			24H	6,6%
X	2,238	A1	HCL	6			24H	20,2%
Z	1,3506	A1	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	6,1%
AA	1,9756	A1	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	17,3%
AM	0,3812	A1	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	1,6%
A N	2,346	A1	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	19,0%
I	1,151	A2	HCL	1,5			24H	4,6%
J	2,36	A2	H2SO4	6			24H	20,4%
L	1,6082	A2	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	7,1%
M	2,64	A2	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	22,0%
AB	1,73	A2	H2SO4	1,5			24H	6,4%
AC	1,9278	A2	HCL	6			24H	16,2%
AD	1,4504	A2	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	7,0%
AE	2,482	A2	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	21,7%
AO	0,4008	A2	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	1,7%
AP	2,374	A2	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	20,0%

Samples	Sample	Solution	Conc. (M)	Addition	Quantity	Time	% Al extraction
N	N1	HCL	1,5			24H	18,1%
O	N1	H2SO4	6			24H	28,2%
P	N1	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	22,6%
Q	N1	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	23,6%
AF	N1	H2SO4	1,5			24H	19,8%
AG	N1	HCL	6			24H	46,4%
AH	N1	H2SO4	1,5	iron powder	0,075g/g sample	24H	20,4%
AI	N1	H2SO4	6	iron powder	0,075g/g sample	24H	22,8%
AQ	N1	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	14,0%
AR	N1	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	29,4%
A	N2	HCL	1,5			24H	
B	N2	H2SO4	6			24H	25,0%
C	N2	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	19,7%
D	N2	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	25,0%
R	N2	H2SO4	1,5			24H	19,2%
S	N2	HCL	6			24H	25,6%
T	N2	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	18,6%
U	N2	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	25,2%
AJ	N2	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	13,6%
AL	N2	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	26,1%

Samples	Sample	Solution	Conc. (M)	Addition	Quantity	Time	% Ti Extraction
N	N1	HCL	1,5			24H	19,4%
O	N1	H2SO4	6			24H	44,7%
P	N1	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	36,4%
Q	N1	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	39,0%
AF	N1	H2SO4	1,5			24H	33,7%
AG	N1	HCL	6			24H	63,5%
AH	N1	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	31,9%
AI	N1	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	36,2%
AQ	N1	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	1,1%
AR	N1	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	43,6%
B	N2	H2SO4	6			24H	39,0%
C	N2	H2SO4	1,5	H2O2	5% V/V	24H	30,3%
D	N2	H2SO4	6	H2O2	5% V/V	24H	39,6%
R	N2	H2SO4	1,5			24H	28,8%
SS	N2	HCL	6			24H	37,2%
T	N2	H2SO4	1,5	iron powder	,075g fe\sample	24H	28,2%
U	N2	H2SO4	6	iron powder	,075g fe\sample	24H	38,9%
AJ	N2	HCL	1,5	H2O2	5% V/V	24H	0,9%
AL	N2	HCL	6	H2O2	5% V/V	24H	37,6%

Test 5						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20	acid 1	6 M	80	01:40	35,727	17,1661
40					39,3376	19,1805
70					41,6567	19,6418
90					36,9773	17,2711
120					44,4156	15,0296
Test 6						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20	acid 1	6 M	80	01:10	27,2683	9,8143
40					30,9395	10,5204
70					29,7332	10,1571
90					29,4241	9,7984
120					30,8755	9,5094
Test 7						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0	acid 1	H2SO4			0	0
20	fused	6 M	80	01:40	81,782	15,9787
40	NaCl+C				77,892	16,5502
70					82,012	16,8877
90					85,994	17,4131
120					83,808	18,2593
Test 8						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0	acid 1	H2SO4			0	0
20	fused	6 M	80	01:40	42,8705	28,6755
40	NaCl + Fe				42,5513	30,4633
70					44,9069	31,3653
90					41,138	31,9784
120					40,9291	31,5871
Test 9						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0	acid 1	H2SO4			0	0
20	milled samples	6 M	80	01:10	0	7,7686
40					0	7,9147
70					35,4453	7,2581
90					38,3794	6,9296
120					49,1684	7,2333
Test 10						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20		6 M	80	01:40	34,7447	8,9902
40	acid 1				38,2931	14,2456
70	milled samples				68,7974	19,0053
90					69,7277	20,5707

120					59,7348	20,6736
Test 11						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20	acid 1	6 M	70	01:40	29,693	6,1643
40					30,1016	6,9208
70					31,4172	6,9319
90					30,9952	17,8057
120					32,4122	16,5557
Test 12						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20	acid 1	6 M	70	01:10	32,8312	6,9073
40					49,0257	8,7979
70					49,0822	9,486
90					48,1908	10,6517
120					50,8206	9,8138
Test 13						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20	acid 1	6 M	20	01:40	10,9314	2,0384
40					12,9198	2,1323
70					17,3238	2,5472
90					18,7135	2,7019
120					22,8433	3,1629
Test 14						
Time	Info	Solution	Temp	S:L	Recovery Al%	Recovery Ti%
0		H2SO4			0	0
20	acid 1	6 M	20	01:10	21,3716	1,8387
40					24,9507	5,1673
70					27,4223	5,2738
90					29,5074	5,3657
120					33,3372	5,0012

DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR

Raquel Annoni, nascida em Porto Alegre, RS, em 1979, filha de Eduardo Annoni e Adélia Mara Barcelos Annoni. Vive em Minas Gerais desde 1984, engenheira química graduada pela UFMG em abril/2004, atuou nas áreas de pesquisa em carbonização de madeira para fins metalúrgicos na V&M, dimensionamento e monitoramento de estações de tratamento de efluentes industriais na Engenho Nove Engenharia Ambiental Ltda. e posteriormente com pesquisa e formulação de consumíveis de soldagem na ESAB S/A Ind. e Com.