



## **Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (I) Tratamento e caracterização do resíduo**

Ulisses Soares do Prado, José Carlos Bressiani  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, 05508-000  
[ulissesprado@uol.com.br](mailto:ulissesprado@uol.com.br)

### **Resumo**

*O resíduo gerado na demolição do revestimento de cubas eletrolíticas de produção de alumínio é classificado, segundo a ABNT, como resíduo perigoso – classe I devido a presença de flúor e cianetos. Suas características químicas inferem ao resíduo potencial para sua utilização como matéria prima para fabricação de vidros e fritas. Para eliminação do carbono presente no resíduo sua calcinação faz-se necessária. Neste trabalho foi estudado o comportamento do resíduo durante a calcinação para torná-lo aplicável na produção de vidros. Foram avaliados os parâmetros de controle ambiental do resíduo e a influência do tratamento térmico na eliminação do carbono e voláteis, assim como, as características físico-químicas e morfológicas do resíduo antes e após calcinação.*

### **Introdução**

O desenvolvimento inevitavelmente interfere no meio ambiente, seja pela exploração das riquezas da crosta terrestre, produção de energia necessária ao processo ou geração de subprodutos ou rejeitos inerentes a cada atividade. Diante desta realidade e da evolução da consciência ecológica que as populações têm desenvolvido ultimamente, as empresas modernas não devem mais ser apenas avaliadas pelo seu desempenho econômico, mas também por critérios de eco-eficiência e responsabilidade social. A eco-eficiência é uma nova filosofia de gestão que incorpora a gestão ambiental, associando-as aos objetivos econômicos<sup>(1)</sup>. Seu principal objetivo é fazer a economia crescer qualitativamente e não apenas quantitativamente. Essa nova atitude exige que o desenvolvimento atual atenda às necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das futuras gerações de



garantir suas próprias necessidades. Assim, as empresas tendem e devem ser avaliadas por seu desempenho econômico, social e ambiental, que são os três pilares do desenvolvimento sustentável.

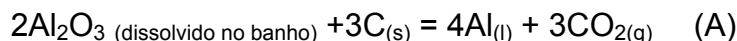
A indústria de produção do alumínio tem experimentado nos últimos anos uma expressiva taxa de crescimento (com uma média mundial acima de 3% ao ano) e o Brasil tem participação de destaque como o sexto maior produtor e detentor da terceira maior reserva de bauxita, principal matéria prima para produção do metal. Devido a grande afinidade do alumínio com o oxigênio, não se encontra o metal na natureza e sua obtenção requer um complexo processamento em função dessa característica. Nesse processo, o impacto ambiental é incontestável, pois são necessários cinco quilogramas de bauxita e 13 kWh de energia para obtenção de um quilograma de alumínio, além disso, boa parte das reservas estão sob florestas tropicais e as emissões do processo, principalmente CO<sub>2</sub> e perfluorcarbonos são gases que contribuem com efeito estufa. O alto consumo energético para produção do metal tem interferência no meio ambiente e há também grande geração de resíduos sólidos no processo de produção do metal e beneficiamento do minério<sup>(2)</sup>.

Dentre os resíduos sólidos, o material gerado na demolição do revestimento catódico das cubas de redução eletrolítica, conhecido como “Spent Pot Lining” ou simplesmente “SPL” é objeto de muita preocupação por tratar-se de um resíduo perigoso, pela presença de fluoretos e cianetos em sua composição. A quantidade gerada desse resíduo, segundo Miksa et al<sup>(3)</sup>, está entre 20 e 30 kg de SPL por tonelada de alumínio produzido dependendo das características de cada unidade produtora, o que projeta uma geração diária global de mais de 2 mil toneladas. As características particulares e perigosas do SPL têm consumido muito investimento e pesquisa na busca de soluções que sejam econômicas e ambientalmente corretas, mas, até hoje não se encontrou nenhuma solução que possa ser considerada satisfatória. Grande parte do resíduo gerado pelos mais de cem anos de vida do processo atual de produção de alumínio encontra-se em aterros industriais e, das muitas alternativas desenvolvidas nenhuma conseguiu uma solução definitiva e convincente, tanto que cada unidade geradora do SPL tem uma política própria e particular de gerenciamento desse resíduo. A maioria dos métodos de inertização acaba gerando mais resíduo que a situação de referência, e alguns processos desenvolvidos que consomem totalmente o SPL ainda apresentam problemas técnicos e econômicos para sua consolidação.



## A gênese do SPL

Na última etapa do processo de fabricação de alumínio primário o mesmo é obtido por eletrólise, onde a alumina é carregada de forma controlada em um eletrólito fundido, formado principalmente por Criolita, Fluoreto de Alumínio e Fluorita numa célula de redução, onde a passagem da corrente elétrica reduz a alumina e o alumínio metálico se decanta no fundo da cuba. O oxigênio liberado reage com o anodo de carbono, segundo a reação abaixo:



Nas células de redução (Figura 1) a parte inferior (cuba) funciona como o catodo do processo, além de ser o local onde ficam confinados o alumínio líquido produzido e o banho eletrolítico. Ela é composta de muitos materiais que no final da sua vida útil geram o que se conhece como “Spent Pot Lining” (SPL), que é um grande problema ambiental e objeto principal deste trabalho.

O revestimento da cuba é composto por blocos de carbono, pasta carbônica, materiais refratários densos e isolantes. Os materiais carbonosos, além de condutores da corrente elétrica, atuam como revestimento, que tem a função de conter o alumínio líquido e o banho na cuba. O carbono não é molhado pelo alumínio líquido e fracamente molhado pelo banho fundido; portanto, era de se esperar que não houvesse penetração significativa dos fundidos no revestimento carbonoso da cuba, porém a análise do revestimento no final de sua vida útil mostrou penetração intensa de contaminantes, inclusive nos materiais refratários e isolantes usados no fundo e nas laterais da cuba<sup>(4)</sup>.

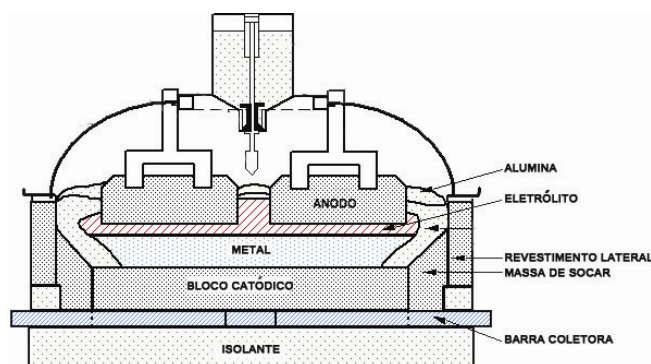
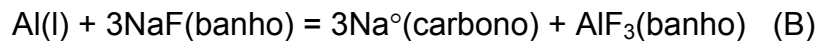


Figura 1: Desenho esquemático de uma Cuba de Redução

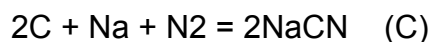


A força motriz para a penetração do líquido é a impregnação inicial do carbono pelo do sódio, segundo a reação<sup>(5)</sup> :



O eletrólito que difunde no revestimento de carbono (blocos e pasta) atravessa o atacando também o isolamento e revestimento de segurança que são refratários sílico aluminosos, aluminosos, de carbeto de silício e/ou nitreto de silício. Em todos os casos os materiais de revestimento são severamente atacados segundo descrevem Sorlie & Oye<sup>(4)</sup>. Esses refratários atacados também fazem parte do SPL.

Com a impregnação do material carbonoso e dos refratários pelos eletrólitos do banho, o revestimento da cuba passa a possuir fluoretos em toda a sua extensão, ocasionando restrições ambientais ao resíduo gerado pela demolição da cuba (SPL). Ao longo dos blocos e da pasta carbônica a distribuição de Fluoretos é relativamente homogênea diminuindo sensivelmente nas regiões com temperaturas mais baixas. O mecanismo de formação e distribuição dos cianetos no revestimento da cuba é muito diferente daquela proposta para os fluoretos. A formação do cianeto ocorre a partir da reação do nitrogênio do ar com o material carbonoso impregnado pelo sódio:



O mapeamento e a distribuição de cianetos no revestimento das cubas foram estudados por Peterson et al<sup>(6)</sup> e Yap<sup>(7)</sup>.

## **Características Físico-Químicas do SPL**

O SPL obtido no desmonte das cubas apresenta composição variável que depende da “história operacional” do equipamento e sua longevidade<sup>(4,8)</sup>. O SPL possui em média 40% de sais de flúor e 0,2% de sais de cianeto (Figura 2).

Para aproveitamento mais racional do resíduo gerado é uma prática comum classificá-lo por peneiramento primário. A fração mais grosseira concentra a parte do SPL mais rica em carbono, composta basicamente pelos blocos catódicos, e a outra fração concentra os refratários e demais materiais. Estas duas frações são conhecidas respectivamente como “primeiro e segundo cortes”<sup>(4,9)</sup>. Pawlek<sup>(9)</sup> apresentou as diferenças de composição entre os dois cortes (Tabela 1).

Tabela 01: Comparação entre as composições do Primeiro e Segundo Cortes do SPL<sup>(9)</sup>

Componente	Un.	Primeiro Corte	Segundo Corte
SiO <sub>2</sub>	%	0 - 6	10 - 50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0 - 10	10 - 50
Al (metal)	%	0 - 5	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%		0 - 3
CaO	%	1 - 6	1 - 8
K <sub>2</sub> O	%	<0,5	<0,5
MnO	%	0 - 0,02	0 - 0,02
TiO <sub>2</sub>	%		0 - 0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/t	0 - 650	0 - 300
Na	%	8 - 12	6 - 10
F	%	6 - 10	4 - 10
Cl	%	<0,06	<0,06
CN livre	g/t	0 - 2000	0 - 500
CN total	g/t	0 - 5000	0 - 1000

Obs.: Não está considerada a quantidade de carbono

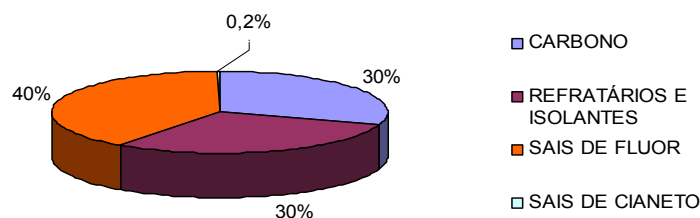


Figura 2: Porcentagem dos Componentes existentes no SPL<sup>(4)</sup>

## O SPL e o meio ambiente

O SPL é classificado pela ABNT NBR 10004<sup>(10)</sup> como resíduo perigoso – classe I, obrigando que o material tenha tratamento especial para sua disposição. O teor de fluoreto encontrado após lixiviação, ABNT NBR10005<sup>(11)</sup>, está bem acima do valor previsto na NBR 10004 que é de 150 mg/l. O teor de Fluoretos e Cianetos encontrados no ensaio de solubilização, ABNT 10006<sup>(12)</sup>, também apresentam-se acima dos valores máximos previstos na NBR10004, que são de 1,5 e 0,07 mg/l, respectivamente. A periculosidade do SPL está basicamente associada à presença destes dois compostos:

Cianetos: O cianeto como composto tóxico, segundo Robbins et al<sup>(13)</sup> age no organismo como asfixiante celular, combinando-se com o ferro da citocromo-oxidase rompendo a respiração oxidativa. A asfixia celular, devido à contaminação por



cianeto pode causar distúrbios neurológicos, respiratório e cardiovasculares podendo até ser letal. Apesar da sua toxicidade, alguns cianetos são usados na indústria como o cianeto de sódio (NaCN) utilizado em vários segmentos industriais como extração e refino de metais preciosos, deposição eletrolítica de revestimentos metálicos, tratamento térmico em aços, síntese de produtos orgânicos e inorgânicos<sup>(14)</sup>.

**Fluoretos:** O efeito nocivo dos compostos de flúor está relacionado com a possibilidade de geração de gases perfluorcarbonos (PFC's) como  $CF_4$  e  $C_2F_6$ , que juntamente com o  $CO_2$  tem efeito deletério na atmosfera, pois absorvem parte da radiação infravermelha, causando o aquecimento global ("efeito estufa"). Ainda assim, muitos processos industriais são responsáveis pela emissão de PFC's, como a própria produção de alumínio primário que emite 0,20 a 0,40  $kg_{CFC's}/t_{alumínio}$ <sup>(15)</sup>, a siderurgia que usa compostos de flúor como fluxante, a indústria vidreira e nos processos de geração de energia por carvão<sup>(16)</sup>.

### **Alternativas de Tratamento e Disposição**

Ainda hoje em muitos países a disposição do SPL é feita em aterros industriais, mas em outros, como nos EUA<sup>(17)</sup>, a inertização do resíduo é obrigatória antes de sua disposição final. Nas últimas décadas foram desenvolvidos muitos métodos para disposição e/ou utilização do SPL<sup>(3,4)</sup>.

Apesar da existência de vários processos para o tratamento do SPL, não há nenhuma solução que tenha um bom equilíbrio entre os aspectos ambientais e econômicos. A maioria dos tratamentos intermediários de inertização gera um volume de resíduos maior que o original e em outros casos não se consegue escala de produção suficiente para consumir o resíduo gerado. Além disso, o fator econômico é preponderante e a maioria dos processos apresenta um custo de execução muito elevado e os resultados nem sempre são satisfatórios.

No Brasil o método mais aplicado para disposição do resíduo tem sido a sua incineração em Fornos de Cimento (co-processamento), onde devido a alta temperatura ( $1.450^{\circ}C$ ), a turbulência e o tempo de residência no forno, os compostos orgânicos são destruídos quase totalmente e as cinzas que não são destruídas reagem com a matéria-prima participando da composição do clínquer<sup>(18)</sup>. Várias indústrias de cimento no Brasil já possuem licenciamento ambiental para a



queima do SPL, atividade regulamentada nacionalmente pela Resolução do Conama 264<sup>(19)</sup>.

## **Utilização de resíduos industriais na composição de vidros**

A utilização de um resíduo como componente da composição de um vidro é uma alternativa ambientalmente correta, pois as características físico-químicas que garantem uma elevada resistência à corrosão destes materiais asseguram uma baixa taxa de lixiviação e uma imobilização definitiva de seus componentes. Como os vidros em geral podem acomodar em suas estruturas grandes quantidades de elementos, estes materiais são ideais para a retenção de resíduos, que normalmente possuem composições muito complexas. Porém, o grande desafio não é simplesmente inertizar o resíduo, mas obter um vidro que possua aplicações tecnológicas, que além de solucionar o problema ambiental possa agregar valor comercial ao rejeito. Prado et al<sup>(14)</sup> pesquisaram na bibliografia as várias possibilidades de utilização de resíduos em vidros. A possibilidade da utilização do SPL em vidros foi demonstrado por Prado et al em trabalho recente<sup>(20)</sup>, onde a partir do SPL calcinado foram obtidos vidros opacos, vidros fosfato e fritas cerâmicas. Dando continuidade a esse estudo, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação do efeito da calcinação sem e com a adição de calcário, no comportamento dos cianetos e fluoretos do SPL.

## **Procedimento Experimental**

O resíduo gerado pelo peneiramento primário (primeiro corte) foi coletado em aterro industrial, onde o diâmetro médio estava entre 300 e 600 mm. A amostra inicial (300 kg) foi fracionada em prensa hidráulica e britada em moinho de mandíbulas de laboratório com abertura final de 20 mm e posteriormente moído em moinho de bolas até passar em peneira de #< 1,00mm. Desse material foram retiradas três amostras para os estudos de lixiviação, solubilização, calcinação e adição de calcário.

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram feitos segundo a Norma ABNT NBR 10004. As fases presentes foram determinadas por difração de Raios-x e o comportamento do resíduo com o aumento da temperatura. foi avaliado por Análise Térmica Gravimétrica na faixa de temperatura de 25 a 1400°C e taxa de



aquecimento de 30°C/min em equipamento Mettler. O resíduo foi calcinado em diferentes temperatura em mufla EDG e a determinação de Fluoretos e Cianetos foi feita pelo método do íon seletivo. A evolução das fases na calcinação foi analisada por difração de Raios-X. Foi avaliada também a influência da adição de calcário na fixação do flúor durante a calcinação a 870°C. Esta temperatura de calcinação foi escolhida por estar entre a dissociação do carbonato (~850°C) e a temperatura de fusão do NaF (~900°C).

## Resultados e Discussão

Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização do SPL antes da calcinação, segundo a norma NBR10004/04, estão apresentados na Tabela 2, mostrando que a quantidade dos cianetos e fluoretos no resíduo estão muito acima dos limites preconizados pela referida norma, que o classifica como resíduo perigoso pela Norma vigente.

O comportamento do SPL com a elevação da temperatura foi inicialmente estudado por Análise Termogravimétrica (ATG) até 1.400°C mostrando duas regiões onde a perda de massa foi significativa, entre 500-800°C e acima de 1000°C (Figura 3). A primeira região pode ser atribuída a oxidação do carbono do SPL e a segunda necessita de melhor investigação para entendimento do mecanismo, mas parte da perda deve estar relacionada com a volatilização dos fluoretos.

Tabela 02: Teor de metais Lixiviados do SPL antes da calcinação

Tipo de ensaio	Constituinte	Teor Limite (mg/L) NBR10004/04	Determinado (mg/L)
Lixiviação	Fluoreto (F <sup>-</sup> )	<b>150,0</b>	<b>187,852</b>
Solubilização	Fluoretos (F <sup>-</sup> )	<b>1,5</b>	<b>2417,02</b>
	Cianetos (CN <sup>-</sup> )	<b>0,07</b>	<b>3,343</b>

A evolução das fases existentes e sua relação com a temperatura de calcinação estão demonstradas nas difrações de raios-X da Figura 4, onde se observa que na temperatura de 900°C todo o Carbono (Grafite) é eliminado e acima de 1000°C, as fases de Flúor (CaF<sub>2</sub> e NaF) são praticamente extintas.

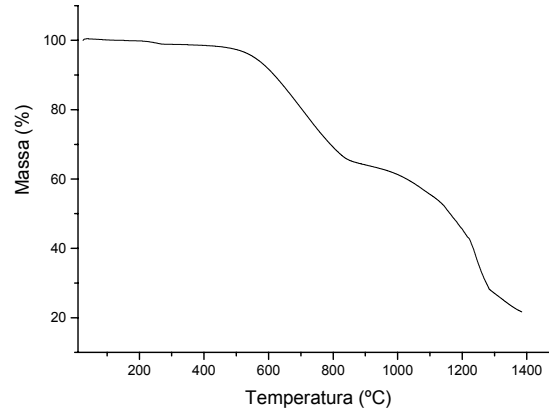


Figura 3: Análise Térmica Gravimétrica do SPL bruto

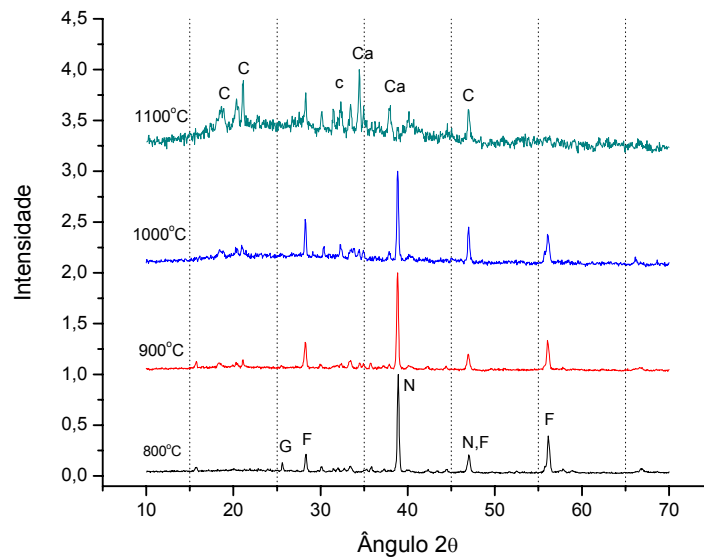


Figura 4: Difratogramas de Raios-x mostrando a evolução das fases do SPL em função da temperatura de calcinação (G:grafite, F:Fluorita-CaF<sub>2</sub>, N: NaF, C:Criolita Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Ca: NaCO<sub>3</sub>)

A influência da adição do Calcáreo para a fixação do Flúor durante a calcinação está demonstrada nos difratogramas da Figura 5. Observou-se que até 20% de calcário em peso praticamente todo ele reage com as fases de Flúor, provavelmente aumentando a quantidade de Fluorita em detrimento do NaF.

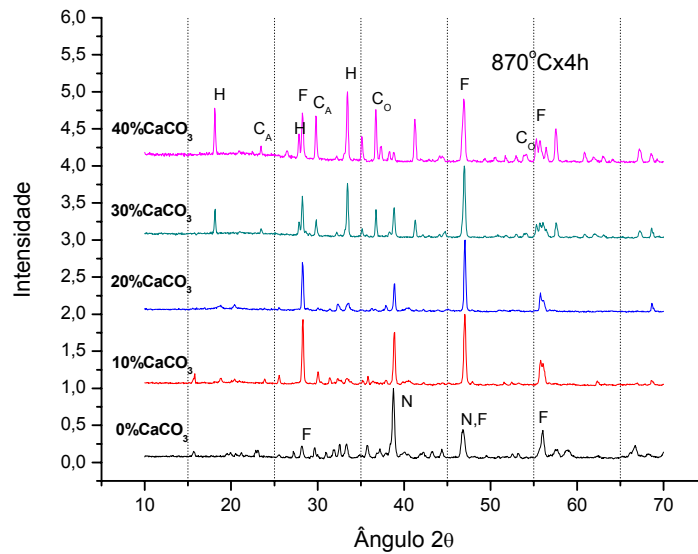


Figura 5: Difratoogramas de raios-x mostrando a evolução das fases do SPL após calcinação a 870°C por 4 horas em função da o concentração de calcário (F:Fluorita-CaF<sub>2</sub>, N: NaF, C<sub>A</sub>: CaO, H: Ca(OH)<sub>2</sub>)

No material “in natura” estudado foi determinada a presença de 39,44 mg/kg de Cianetos que desaparecem totalmente após calcinação nas temperaturas estudadas. No SPL bruto a quantidade de Fluoretos encontrada foi de 10,33% em peso e os teores determinados após calcinação estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Teores de Fluoretos após calcinação do SPL

Amostra	F <sup>-</sup>
(%em massa em relação a massa inicial de SPL)	
SPL calcinado 870oC	21,44
SPL calcinado 1100oC	0,45
SPL calcinado 870oC com 20% de calcáreo	32,76

## Conclusões

O estudo da calcinação do SPL de “primeiro corte” mostrou que há perda de significativa de massa em duas faixas características de temperatura, entre 500-800°C e acima de 1000°C, provavelmente associadas à oxidação do carbono e a volatilização dos fluoretos, respectivamente.

Na calcinação o carbono é totalmente eliminado até temperatura de 900°C, acima da qual ocorre significativa volatilização do flúor. Depois da eliminação do



carbono as fases NaF e Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) são predominantes no resíduo calcinado até a temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  e acima desta surgem novas fases surgem como  $\text{NaCO}_3$  e Criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). O cianeto é oxidado com o aumento da temperatura e é totalmente eliminado na calcinação, mesmo em temperaturas mais baixas.

A adição de calcáreo ao resíduo mostrou-se um excelente caminho para minimizar a volatilização dos Fluoretos durante a calcinação, pois reage com o mesmo fixando o flúor na fase Fluorita. Observou-se que com a adição de 20% em peso todo o Cálcio foi consumido na formação da Fluorita maximizando a fixação do Flúor que é 50% maior em relação a amostra calcinada na mesma temperatura sem adição. Este pode ser um excelente caminho para preparação do resíduo para sua aplicação em outros processos industriais ou mesmo para sua simples disposição em aterros industriais minimizando os riscos de contaminação ambiental.

## Referências Bibliográficas

1. Almeida, F., "O Mundo dos Negócios e o Meio Ambiente no Século 21" in Meio Ambiente no Século 21, coord.: André Trigueiro, Ed.Sextante, 2003,367pg.
2. "Alumínio para as Futuras Gerações", Ed. ABAL, São Paulo, 2000, 41pg.
3. Miksa, D., Homsak, M., Samec, N., "Spent Polining Utilisation Possibilities", Waste Manage. Res. 2003, 21, 467-473.
4. Sorlie, M., Oye, H. A., "Cathodes in Aluminium Electrolysis", Aluminium Verlag, 2<sup>nd</sup> Ed., 1994, 408pg.
5. Grjotheim, K., Krohn, C., Makinovsky, M., Mahasovsky, K., Thonstad, J., Aluminium Electrolysis – "Fundamentals of the Hall-Hèroult Process", Aluiminium Verlag, Alemanha, 1982, 443pg.
6. Peterson. R. W., Blayden, L. C., Martim, E. S., "Formation and Distribution of Cyanide in the Lining Reduction Cells", Light Metals, 1985, 1411-1425.
7. Yap, B. K., "A Study of Cyanide Distribution and Formation in Aluminium Reduction Cell Linings", Light metals, 1985, 1427-1441.
8. Brilloit, P., Lossius, L. P., Oye, H. A., "Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aliminium Electrolysis: Part I, Laboratory Experiments", Metall. Transactions B, 24B(1993)75-89.
9. Pawlek, R. P., "Spent Pot lining: an Update", Anals of 8<sup>th</sup> International Conference of Icsoba, Milão, 1997, 382-391.
10. Norma ABNT NBR 10004, Resíduos Sólidos – Classificação
11. Norma ABNT NBR 10005, Lixiviação de Resíduos – Procedimentos
12. Norma ABNT NBR 10006, Solubilização de Resíduos - Procedimentos



13. Robbins, S. L., Cotran, R. S., Kumar, V., "Patologia Estrutural e Funcional", 3rd Ed., Ed. Guanabara, 1986, 438pg
14. Prado, U.S., Martinelli, J.R., Sene, F.F., Berssiani, J.C., "Obtenção de Vidros e Vitrocerâmicas Utilizando Lama Vermelha Gerada na Produção de Alumínio", Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 2006
15. "Industry as a Partner for Sustainable Development" – Aluminium, Publ. International Aluminium Institute – IAI, UK, 2002, 44pg
16. Wienstein, L. H., Davison, A., "Fluorides in the Environment: Effects on Plants and Animals", CABI Publishing, 2003, 320 pg
17. "Land Disposal Restrictions: Treatment Standards For Spent Potliners From Primary Reduction K088 and Regulatory Classification of K088 Vitrification Units", Federal Register, Vol 65 N° 134, USA, 2000.
18. Personnet, P. B., "Treatment and Reuse of Spent Pot Lining – an Industrial Application in Cement Kiln", Light Metals, 1999, 269-276.
19. Resolução CONAMA No 264, de 26/08/1999, Publ. Diário Oficial da União em 20/03/2000.
20. Prado, U.S., Martinelli, J.R., Sene, F.F., Berssiani, J.C., "Utilização do Resíduo gerado na Demolição de Cubas de Alumínio (SPL) como Matéria Prima para a Obtenção de Vidros", Anais do 3º Seminário Internacional da Indústria do Alumínio, São Paulo, 2007.

**Agradecimentos:** os autores agradecem à Alcoa Alumínio S.A. pelo apoio e ao Dr. Reginaldo Muccilo (CCTM-IPEN) pela realização das análises de raios-X.

### **Abstract:**

Waste from aluminum reduction cell cathodes, called "Spent Pot Lining" or SPL is classified as hazardous waste by ABNT due the presence of Fluorides and Cyanides compounds. The chemical characteristics of calcined residue demonstrated the possibilities of use as a component to prepare glasses and glass frits. In this work, the behavior of the SPL during calcination was studied. The parameters of environmental control and influence of the thermal treatment in the elimination of carbon and another volatiles had been evaluated, as well as, the chemical and physical properties of residue before and after calcination.

**Palavras Chave:** SPL, "Spent Pot Lining", resíduos industriais