

# REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE ALUMINA EM PRESENÇA DE ESTANHO COMO SOLVENTE

Marcelo Breda Mourão<sup>1</sup>

Cyro Takano<sup>2</sup>

João Batista Ferreira Neto<sup>3</sup>

## Resumo

A redução carbotérmica da alumina apresenta um rendimento energético potencialmente superior ao do processo eletrolítico de obtenção de alumínio primário. Além disto, questões ambientais, grande área da instalação e de custos de capital fazem com que a busca por um processo carbotérmico viável continue, apesar das dificuldades que tentativas anteriores encontraram. Este trabalho estuda o emprego de estanho como solvente para coletar o alumínio gerado como produto da reação, de modo que a atividade do alumínio seja reduzida, evitando-se a formação de oxicarbeto de alumínio. Termodinâmica computacional é usada na análise teórica. Foram realizados experimentos entre 1.750°C e 2.000°C, em equipamento montado especialmente para essa finalidade, utilizando pressões reduzidas de 0,7 bar a 0,1 bar, bem como experimentos à pressão atmosférica. O produto obtido foi caracterizado pelas técnicas de microscopia óptica e de microscopia eletrônica, e análise por EDS.

**Palavras-chave:** Alumina; Redução carbotérmica; Solventes; Estanho.

## CARBOTHERMAL REDUCTION OF ALUMINA IN THE PRESENCE OF LIQUID TIN

### Abstract

Carbothermic reduction of alumina presents potential for higher energy yield as compared to that of the electrolytic process for primary aluminum production. Besides this, environmental questions, large area of the facilities, and high capital costs justify the search for a viable carbothermic process in spite of the enormous difficulties which previous attempts have found. The present work presents a thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of alumina, including the use of a metallic solvent. Experiments were performed between 1750°C and 2050°C, in a special equipment, under pressures of 0.7 bar to 0.1 bar, as well as experiments at atmospheric pressure. The products obtained were characterized by electronic microscopy, EDS and X-ray fluorescence techniques. It has been shown that the presence of the metallic solvent allows the use of lower temperatures, avoiding the formation of aluminum oxycarbides.

**Key words:** Alumina; Carbothermic reduction; Solvent; Tin.

## 1 INTRODUÇÃO

Alumínio primário é produzido comercialmente exclusivamente pela rota eletrolítica, na qual um eletrólito formado por mistura de óxido de alumínio (alumina), obtido pelo processo Bayer, com criolita (3NaF·AlF<sub>3</sub>) é decomposto eletroliticamente em células Hall-Heroult, com anodos consumíveis de carbono.

Nestas condições, o consumo energético teórico é de 6,4 kWh/kg; porém, devido à sobretensão de eletrodo e perdas ôhmicas, o rendimento energético é tal que a

energia elétrica necessária é mais que o dobro da teórica. Por outro lado, a redução carbotérmica da alumina, reação (1), apresenta um consumo energético teórico de 8,74 kWh/kg a 2.400 K, mais alto que o processo eletrolítico, podendo cair para 7,64 kWh/kg com aproveitamento do calor de reação dos gases produzidos pela queima do monóxido de carbono:



Porém, o potencial rendimento energético de um processo carbotérmico é muito superior ao do processo

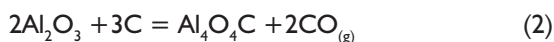
<sup>1</sup>Dr. em Engenharia Metalúrgica, Professor, Escola Politécnica – USP, Av. Professor Mello Moraes, 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: mbmourao@usp.br

<sup>2</sup>Dr. em Engenharia Metalúrgica, Professor, Escola Politécnica – USP, Av. Professor Mello Moraes, 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: cytakao@usp.br

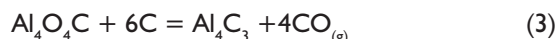
<sup>3</sup>Dr. em Engenharia Metalúrgica, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT, Av. Professor Almeida Prado, 532, Cep 05508-901, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jbf@ipt.br

eletrolítico; são usuais rendimentos de 80%,<sup>(1)</sup> o que torna o processo carbotérmico potencialmente mais vantajoso do ponto de vista energético. Além disto, questões ambientais (formação de fluoretos voláteis), grande área da instalação (até 20 vezes maior que uma unidade carbotérmica) e de custos de capital fazem com que continue a busca de um processo carbotérmico viável, apesar das dificuldades que tentativas anteriores encontraram.<sup>(1,2)</sup>

Como descrito na literatura<sup>(3,4)</sup> o produto da redução carbotérmica da alumina é inicialmente um oxicarbeto de alumínio, reação 2:



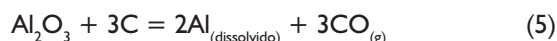
Este, por sua vez, é reduzido pelo carbono conforme a reação 3:



Em altas temperaturas, acima de 2.050°C, pode ocorrer a reação 4:



O produto é alumínio, contendo até 35% de carbeto, solúvel no metal e de difícil separação através de fluxantes.<sup>(1)</sup> Tentativas de desenvolver um processo carbotérmico seguiram diferentes estratégias.<sup>(2,5,6)</sup> Dentre estas, o emprego de solventes metálicos (estanho ou cobre) para coletar o alumínio como produto da reação. O uso de solventes apresenta vantagens significativas, pois efetuando-se a reação de modo que a atividade do alumínio seja reduzida por dissolução no solvente metálico, associado a uma redução na pressão do sistema de modo que a pressão de monóxido de carbono seja reduzida, é possível realizar a reação 5 para temperaturas na faixa de 1.700°C a 1.850°C, evitando-se a formação de oxicarbeto de alumínio. A cinética deste tipo de reação foi estudada<sup>(7)</sup> e mostrou-se que é possível obter alta recuperação de alumínio evitando a formação de oxicarbeto;



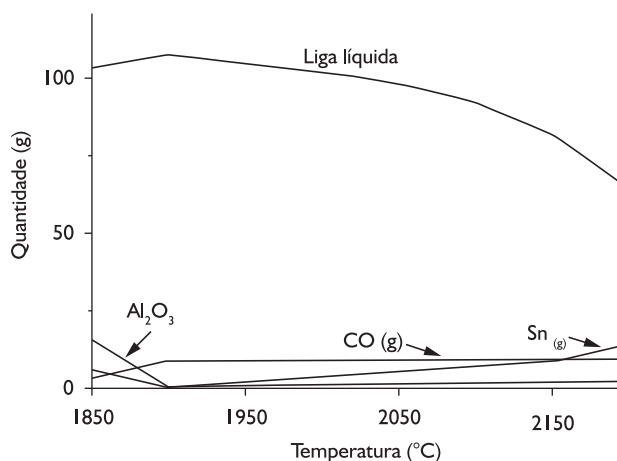
O objetivo do presente estudo é desenvolver trabalho experimental capaz de promover a redução carbotérmica da alumina em presença de estanho, contribuindo para avaliar a viabilidade do processo proposto.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Foi feita análise termodinâmica da redução carbotérmica da alumina empregando-se termodinâmica computacional pelo software FactSage®. A simulação do sistema Sn-Al-C-O foi feita em condições semelhantes àquelas empregadas no presente trabalho. As Figuras 1 a 3 mostram as composições atingidas pelo sistema, em função da temperatura, para as seguintes condições iniciais:

adição de mistura composta por 22,2 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 7,8 g de carbono (mistura estequiométrica) a 100 g de estanho metálico, para temperaturas entre 1.850°C e 2.200°C e pressões de 0,2 atm e 1,0 atm.

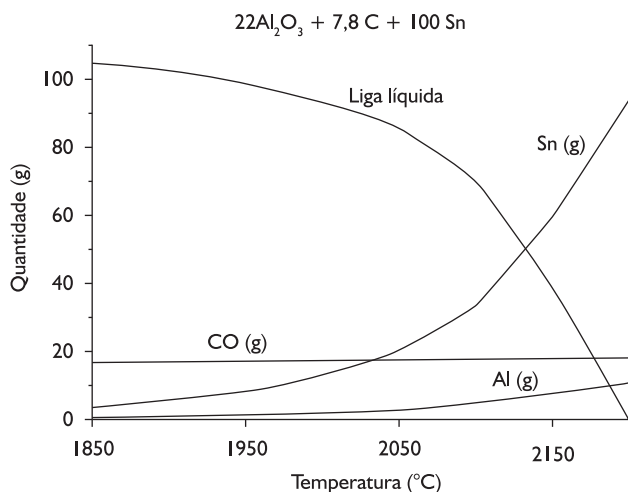
Pode-se observar, na Figura 1, para pressão de 1,0 atm, que a alumina começa a ser reduzida a partir de 1.850°C. Observa-se também que, com esta quantidade de estanho não se forma  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , e os produtos são liga estanho-alumínio líquida (Liq), monóxido de carbono, e o subóxido  $\text{Al}_2\text{O}$ . Com o aumento da temperatura, há um aumento da vaporização de estanho e alumínio e, portanto, diminui a quantidade de liga líquida formada.



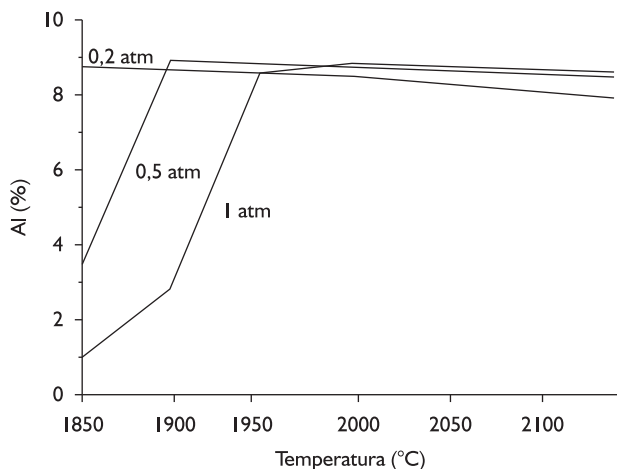
**Figura 1.** Composição do produto em função da temperatura para adição de 30 g de mistura alumina-carbono a 100 g de estanho, para 1 atm de pressão.

A Figura 2, para pressão de 0,2 atm, mostra que, também neste caso, não forma  $\text{Al}_4\text{C}_3$  e que a alumina já foi totalmente reduzida em 1.850°C (é válida a mesma observação sobre a visualização da Figura 1). Nesta condição, novamente, com o aumento da temperatura e diminuição da pressão aumenta ainda mais a vaporização de estanho e alumínio de tal forma que, para a temperatura de 2.200°C não ter mais fase líquida, só vapor. Também aparecem:  $\text{CO}$  (g);  $\text{Al}_2\text{O}$  (g);  $\text{Al}$  (g) e  $\text{Sn}$  (g).

A Figura 3 apresenta o teor de alumínio na liga alumínio-estanho líquida para as pressões de 1,0 atm, 0,5 atm e 0,2 atm. Observa-se que o teor de alumínio na liga inicialmente cresce com o aumento da temperatura nas pressões de 0,5 atm e 1,0 atm, sendo favorecido em menores temperaturas quando a pressão é baixa (0,2 atm). No entanto, em altas temperaturas o teor de alumínio se estabiliza na maioria nos casos estudados, em torno de 8% a 9% Al. Como observado nas figuras anteriores, a quantidade de liga Al-Sn líquida diminui com o aumento da temperatura, devido à vaporização de estanho e alumínio.



**Figura 2.** Composição do produto em função da temperatura para adição de 30 g de mistura alumina-carbono com 100 g de estanho, para 0,2 atm de pressão.

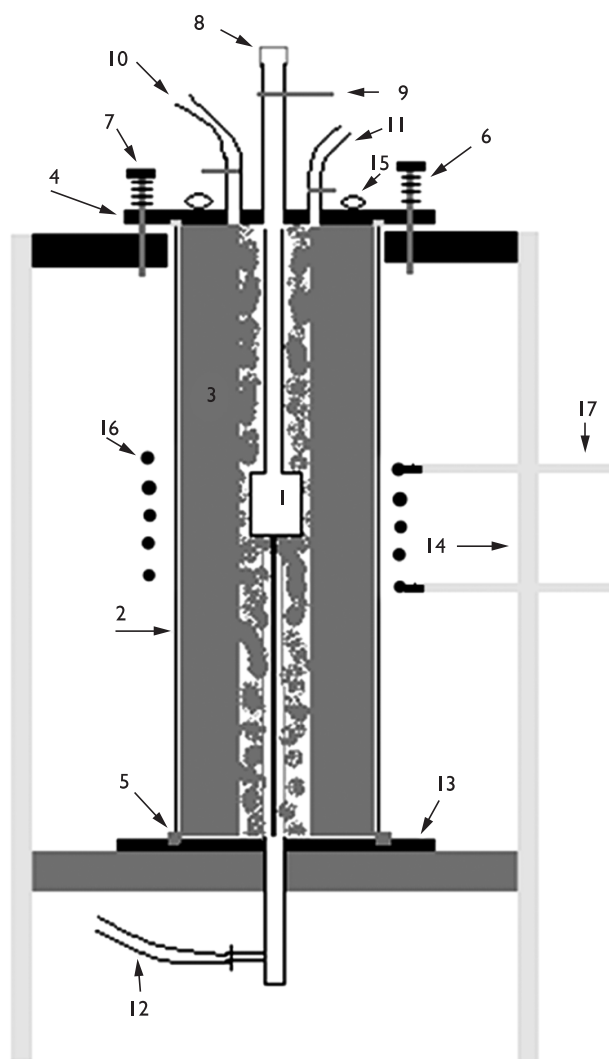


**Figura 3.** Composição da liga Al-Sn formada (%Al) em função da temperatura e da pressão total do sistema.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 O Equipamento

O equipamento utilizado para os ensaios consiste de uma bobina de indução de cobre refrigerada a água acoplada a um gerador de forno de indução. Um tubo de sílica fundida interno à bobina forma sua carcaça, com isolamento térmico interno de manta de grafita. O cadinho de trabalho, de grafita, funciona como suscepter de indução. O sistema é vedado por tampas superior e inferior, permitindo evacuação mecânica e acoplamento de transdutor de pressão. A temperatura é medida por pirometria óptica. A Figura 4 apresenta o esquema do equipamento experimental em detalhes.



**Figura 4.** Esquema detalhado do equipamento experimental.

#### 3.2 Procedimento Experimental

Os materiais empregados foram: alumina; grafita de alta pureza como redutor; estanho refinado; cadinhos de grafita pura e argônio comercial.

Para cada experiência, o estanho era fundido no cadinho de grafita formando a base sobre a qual pelotas de alumina + grafita seriam adicionadas. Pelotas eram preparadas contendo 73% alumina e 26% de grafita, que é o valor estequiométrico para redução da alumina gerando monóxido de carbono. Antes de cada experiência, as pelotas eram secas em estufa a 120°C. Foram feitas pelotas “grandes”, entre 5 mm e 10 mm de diâmetro, e “pequenas”, com diâmetros entre 0,7 mm e 4 mm.

Uma vez atingida a temperatura desejada, fechava-se o fluxo de argônio e a bomba de vácuo era acionada até a pressão desejada no interior do equipamento, fixando-se o instante como o início da experiência. Ao final de cada experiência, após o resfriamento do

sistema, retirava-se o cadinho e recuperava-se o botão metálico consolidado ao fundo do cadinho, bem como o resíduo que ficava em sua superfície ou aderido às paredes do cadinho.

## 4 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta as condições experimentais empregadas em cada uma das experiências, e a Tabela 2 os principais rendimentos obtidos. Obtêm-se rendimentos acima de 100% quando se leva em conta o resíduo, indicando que, provavelmente, ocorre reversão da reação na formação do resíduo, com reoxidação do alumínio.

**Tabela 1.** Condições experimentais empregadas nas experiências

Teste	Estanho (g)	Alumina + grafita (g)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)
1	100,90	23,00	1.650	1,0	60
2	100,80	18,53	1.951	0,7	20
3	200,13	30,52	1.809	0,7	60
4	150,30	70,12	>2.000	0,2	60
5	100,26	19,68	1.870	0,2	40
6	147,87	53,90	1.950	1,0	-
7	150,60	50,10	1.950	1,0	30

**Tabela 2.** Rendimentos de liga e totais em termos de peso

Experiência	Peso esperado (g)	Botão (g)	Rendimento de liga (%)	Resíduo (g)	Rendimento total (%)
1	109,90	100,70	91,60	20,79	110,5
2	108,00	99,42	92,00	14,62	105,6
3	212,07	202,28	95,30	5,82	98,1
4	177,73	78,24	44,00	-	-
5	107,96	76,23	70,600	9,98	79,8
6	187,70	150,50	80,18	28,50	95,4
7	170,18	153,50	90,2	-	90,2



**Figura 5.** Aspecto do botão metálico obtido na experiência 3.

Ao final de cada experiência, após o resfriamento do sistema, retirava-se o cadinho e recuperava-se o botão metálico resultante. A Figura 5 mostra fotografia do botão metálico obtido na experiência 3.

### 4.1 Caracterização do Produto Obtido

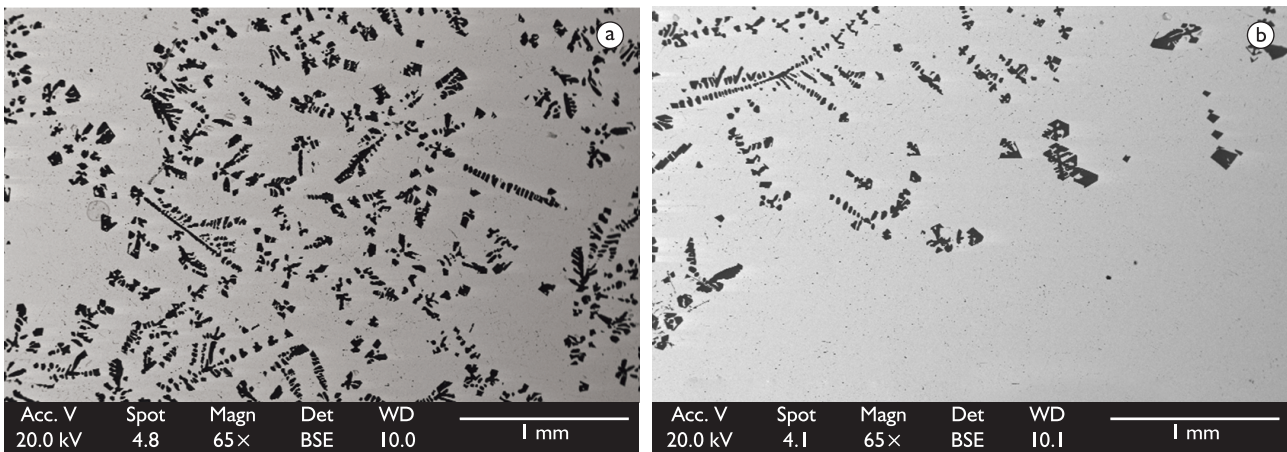
#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

A Figura 6 apresenta imagens obtidas pela técnica MEV do botão obtido na experiência 3, regiões superior (a) e inferior (b) da seção do botão. Observa-se a presença de dendritas de alumínio em matriz eutética da

liga alumínio-estanho. A região superior apresenta maior quantidade de dendritas de alumínio que a região inferior, indicando que, durante a solidificação, houve tempo para o alumínio, menos denso, iniciar processo de flotação em direção ao topo da liga. Observa-se que este tipo de estrutura repete-se com amostras das experiências 2 a 7.

Análise por EDS de amostra relativa à experiência 2, realizada em campo de análise amplo para obter-se valores representativos, detectou basicamente alumínio (9,9%) e estanho (85%). Para a amostra da experiência 3, obteve-se 21% de alumínio na região superior (Figura 6a) e 11% na região inferior (Figura 6b). Espectro obtido por EDS de dendrita da amostra da experiência 3 indica que o único elemento presente é o alumínio, confirmando que as dendritas são o resultado da precipitação próeutética de alumínio durante solidificação da liga alumínio-estanho.





**Figura 6.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura, elétrons retroespalhados, metal obtido na experiência-3: a) região superior e b) região inferior.

#### 4.1.2 Fluorescência de raios X

Amostras da liga e do resíduo das experiências 2, 3 e 5 foram submetidas a análise por fluorescência de raios X. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

As principais impurezas detectadas foram ferro, silício, cromo, titânio e chumbo. As análises químicas permitem fazer balanço de massa em relação ao estanho e alumínio, e calcular a recuperação destes elementos, conforme mostra a Tabela 4.

da temperatura e da pressão durante os experimentos. Avalia-se que, em algumas experiências, a temperatura real do banho tenha atingido valores superiores aos indicados.

Apesar das dificuldades experimentais, os resultados obtidos seguem um padrão bastante estável e coerente com a teoria. A recuperação de alumínio, parâmetro importantíssimo na avaliação da viabilidade do processo, mostra-se alta e dependente de variáveis como temperatura e pressão do processo. Alguns resultados apresentaram recuperações metálicas acima de 100%,

**Tabela 3.** Análise por fluorescência de raios X, teores em % em massa

	Liga			Resíduo		
	Estanho	Alumínio	Sn + Al	Estanho	Alumínio	Sn + Al
Exp. 2	95,07	2,59	97,66	-	-	-
Exp. 3	88,61	7,31	95,92	91,04	6,58	97,62
Exp. 5	87,15	9,19	96,34	93,23	5,80	99,03

**Tabela 4.** Recuperação de estanho e alumínio

	Recuperação em relação à liga (%)		Recuperação total (%)	
	Estanho	Alumínio	Estanho	Alumínio
Exp. 2	93,6	35,6	n.a.	n.a.
Exp. 3	89,6	123,7	92,2	126,8
Exp. 5	66,2	90,8	75,5	98,3

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As experiências de redução de alumina por grafita na presença de estanho foram realizadas em cadinho de grafita em altas temperaturas e sob pressão reduzida. As dificuldades experimentais são grandes, e estão relacionadas, principalmente, às técnicas de medição e controle

indicando que pode ter havido reoxidação no resfriamento, bem como imprecisões nas análises químicas. Assim, a experiência a baixa temperatura e pressão 1,0 bar não permite recuperar alumínio.

O processo em alta temperatura e baixa pressão pode resultar em grandes perdas por vaporização, como na experiência 4; mesmo na experiência 5, com baixa pressão mas temperatura não tão alta (1.870°C) obtém-se boa recuperação de alumínio, mas perdas significativas de estanho. Apesar de que, quando puros, o alumínio ser mais volátil que o estanho, como na liga o estanho está presente em concentração muito maior que o alumínio, este tende a vaporizar mais facilmente.

O tempo de reação é importante; a experiência 2 apresenta baixa recuperação de alumínio, e pelotas apenas parcialmente reduzidas, porque o tempo de reação foi menor (20 minutos)

Os resultados obtidos, especialmente nas experiências 3, 5 e 7, mostram boa aderência aos valores previstos pela modelagem termodinâmica apresentada, o que indica que o processo caminha para o equilíbrio dado tempo suficiente.

O presente trabalho indica que processos de redução carbotérmica de alumina com o emprego de solventes metálicos são viáveis tecnicamente; quanto ao seu rendimento energético, é necessário outro tipo de estudo.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho mostra que redução carbotérmica de alumina, em presença de estanho como solvente em altas temperaturas, apresenta características que indicam ser possível desenvolvimento de processo de obtenção de alumínio primário por redução por carbono, evitando-se os principais problemas associados aos processos carbotérmicos em desenvolvimento.

## REFERÊNCIAS

- 1 RICHARDS, N. E. Evolution of carbothermic reduction of alumina. In: ELLIOTT SYMPOSIUM ON CHEMICAL PROCESS METTALLURGY, 1990, Cambridge. *Proceedings...* Warrendale, Pa: TMS, 1990. p. 509-17
- 2 SAAVEDRA, A. F.; KIBBY, R. M. Investigating the viability of carbothermic alumina reduction. *Journal of Metals*, v. 40, n. 11, p. 32-6, Nov. 1988.
- 3 QIU, C., METSELAAR, R. Thermodynamic evaluation of the  $Al_2O_3-Al_4C_3$  system and stability of Al-oxycarbides. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 86, n. 3, p. 198-205, Mar. 1995.
- 4 DEWING, E. W. The thermochemistry of aluminum smelting. In: SAVARD /LEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BATH SMELTING, 1992, Montreal. *Proceedings...* Warrendale, PA: TMS, 1992. p. 341-51.
- 5 GRJOTHEIM, K.; WELCH, B. Technological developments for aluminum smelting as the industry enters the 21<sup>st</sup> century. *JOM*, v. 41, n. 11, p. 12-6, Nov. 1989.
- 6 HOWELL, W.; ECKERT, C. A.; ANDERSON, R. N. Carbothermic reduction using liquid metal solvents. *Journal of Metals*, v. 40, n. 7, p. 21-3, July 1988.
- 7 FRANK, R. A.; FINN, C. W.; ELLIOTT, J. F. Physical chemistry of the carbothermic reduction of alumina in the presence of a metallic solvent: Part II. *Metalurgical and Materials Transactions B*, v. 20, n. 2, p. 161-73, 1989. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02825597>

Recebido em: 27/01/2010

Aceito em: 10/08/2011