

CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA, RESÍDUO DA BAUXITA, ATIVADA POR TRATAMENTO TÉRMICO

M. L. P. Antunes (1), C.P.C. Jesus (1), A.C. Russo(1), A.C.V. Coelho(2), P.K. Kiyohara (3)

(1) UNESP/Campus Experimental de Sorocaba; (2) POLI/USP – Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, (3) IFUSP/LME.

UNESP/Sorocaba – Av. Três de março, 511 – Cep.:18087-180 – Sorocaba – S.P. - Brasil, malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

O Brasil, grande produtor mundial de alumínio gera, anualmente, grande quantidade de lama vermelha como resíduo industrial, correspondendo um enorme passivo ambiental devido aos riscos de contaminação e aos custos de produção. Uma solução alternativa é o desenvolvimento de tecnologias que reutilizem essa lama. Para conhecer melhor a lama brasileira, este trabalho caracterizou-a por: difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microanálise por raios-X, medidas de área específica e análise granulométrica. Os resultados mostram que esta lama é composta por quartzo, hematita, boemita e gibsita, sendo detectadas também partículas de titânio e cálcio. A análise granulométrica demonstrou que a queima da lama não provoca variação nas dimensões das partículas e, que aproximadamente 60% da massa corresponde a partículas com dimensões pertencentes à fração silte. Por MET percebeu-se que o tratamento da lama por queima não alterou sua morfologia e que a área específica é maior quando tratada a 400°C.

Palavras-chave: lama vermelha, difração de raios-X, microscopia eletrônica, granulometria, área específica.

INTRODUÇÃO

O maior problema ambiental da indústria de alumínio é o descarte do resíduo da bauxita. Para o refino da bauxita é utilizado o processo Bayer, cuja meta é a produção de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e alumina (Al_2O_3), os quais são utilizados na futura produção de alumínio metálico. Na etapa de clarificação desse processo, óxidos de ferro e demais compostos são separados dos hidróxidos de alumínio, gerando um resíduo sólido insolúvel denominado lama vermelha (Red Mud). Para cada tonelada de alumina produzida, aproximadamente uma ou duas toneladas de lama vermelha são geradas, sendo que a cada ano são produzidas cerca de 90 milhões de toneladas desse resíduo no mundo (1).

A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita. Normalmente, a bauxita original contém ferro, titânio sob a forma de óxido, sílica presente na rocha matriz, alumínio que não foi extraído no processo combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (2). Além disso, encontramos impurezas, tais como óxidos de gálio, vanádio, fósforo, níquel, cromo, magnésio, etc (3).

Uma característica bastante relevante da lama vermelha é seu pH extremamente alcalino (10,0 a 12,5) (1), fator que tem dificultado sua aplicação industrial.

A EPA (United States Environmental Protection Agency) realizou estudos para verificar a corrosividade, reatividade, inflamabilidade e toxicidade da lama vermelha, e não a classifica como um resíduo perigoso. Entretanto, indica que a sua disposição precisa ser feita em locais adequados, geralmente lagoas de disposição, construídas com técnicas de elevado custo, que impossibilitam a ocorrência de lixiviação de seus componentes e a conseqüente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas (1). A quantidade de lama vermelha produzida é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área. Tudo isso contribui como custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio.

Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização.

A lama vermelha, sem tratamento, não apresenta bom rendimento como adsorvedor, porém quando ativada por tratamento térmico ou químico, apresenta propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo que pode ser empregado na indústria para o tratamento de efluentes líquidos e gasosos (1).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo caracterizar a lama vermelha brasileira, ativada por tratamento térmico, apresentando resultados de difração de raios-X (DRX), microanálise por raios-X (EDS/MET), microscopia eletrônica de transmissão (MET), área específica e análise granulométrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de Lama Vermelha

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi fornecida por uma empresa produtora de alumínio, localizada na cidade de Alumínio, próxima a Sorocaba, interior do estado de São Paulo.

Tratamento Térmico

A lama vermelha, inicialmente, foi seca a 80°C em estufa e então foi queimada em uma mufla marca Quimis – Modelo Q318S, por três horas nas seguintes temperaturas: 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.

Métodos de Caracterização

Para identificar a composição química das amostras e caracterizar a morfologia das partículas constituintes das lamas foram utilizadas as seguintes técnicas:

Difração de raios-X (DRX) – identificou os elementos, compostos e misturas presentes nas lamas. O equipamento utilizado para isso foi um difratômetro Philips X'Pert Modelo MPD (PW3050/10), usando radiação K-alfa do cobre operando a 40kV e 40mA.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) – permitiu identificar a morfologia das partículas constituintes da lama. Para essa análise, a lama em pó, foi seca e preparado sobre telas recobertas com carbono utilizadas em microscópios eletrônicos de transmissão. As preparações foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, operado a 200kV, que permitiu obter micrografias eletrônicas e realizar a microanálise por raios-X usando um EDS/MET.

Foi feita também a análise granulométrica das lamas. Esta análise visou classificar as partículas das lamas por tamanho e identificar a frequência com que ocorrem (4). Foi utilizada a escala granulométrica da ABNT (NBR 6502/95), conforme figura 1. A análise granulométrica foi realizada por peneiramento e por sedimentação de sólidos em meio líquido utilizando-se o método da pipeta (5).

ABNT (NBR 6502/95)				
Pedregulho	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
2	0,4	0,05	0,005	(mm)

Figura1 – Escala granulométrica ABNT (NBR 6502/95)

A área específica foi calculada através do método BET (6), a partir de dados de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K e faixa de vapor de 0,01 a 0,99. Os dados de adsorção foram obtidos utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2010.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Granulométrica

A análise granulométrica permitiu identificar, para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grão, a porcentagem em massa de cada fração em relação à massa total da amostra. A tabela 1 apresenta esses resultados para a lama pura e para as lamas ativadas por tratamento térmico.

Tabela 1 – Análise granulométrica da lama vermelha e das lamas ativadas por tratamento térmico

Lama Vermelha	Escala granulométrica (% de massa)		
	Areia	Silte	Argila
Sem tratamento	6,37 ±0,1	57,8 ±0,2	35,8 ±0,3
Queima 400° C	6,18 ±0,2	59,4 ±2,7	34,4 ± 2,9
Queima 500° C	6,79±0,7	64,6±8,7	28,6 ± 8,0
Queima 600° C	6,61±0,3	64,5±8,7	28,6 ± 8,4
Queima 700° C	6,53±0,1	59,0±3,9	34,3± 3,8
Queima 800° C	7,8±0,5	63,2 ±8,1	29,0±8,7

Ao analisar a tabela 1, percebe-se que mesmo variando a temperatura, o tamanho das partículas não se altera. Cerca de 55 a 65% da massa das lamas apresentam partículas de dimensão correspondente a fração silte (0,05 a 0,005mm), aproximadamente 7% da massa corresponde à partículas da fração areia e cerca de 30% corresponde à fração argila.

Área Específica

A figura 2 apresenta os resultados de área específica para as diferentes temperaturas de ativação da lama vermelha. Nota-se que a maior área específica é obtida para queima a 400°C. À medida que a lama vermelha é tratada elevando-se a temperatura, se reduz a área específica das amostras.

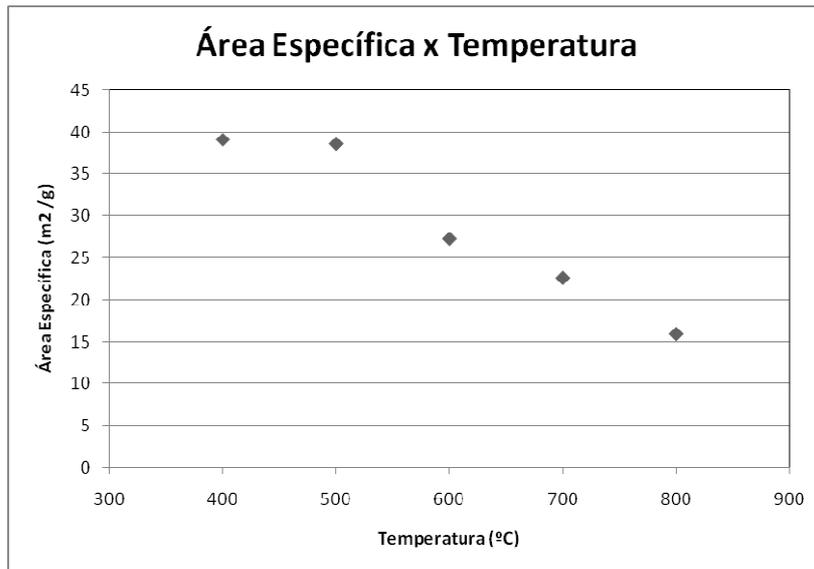


Figura 2 – Medidas de área específica da lama ativada a diferentes temperaturas

Difração de Raios-X (DRX)

O diagrama de raios-X da lama sem ativação, permitiu identificar os componentes: quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boemita (AlOOH). A figura 3 apresenta a difração de raios-X, para as diferentes frações da lama.

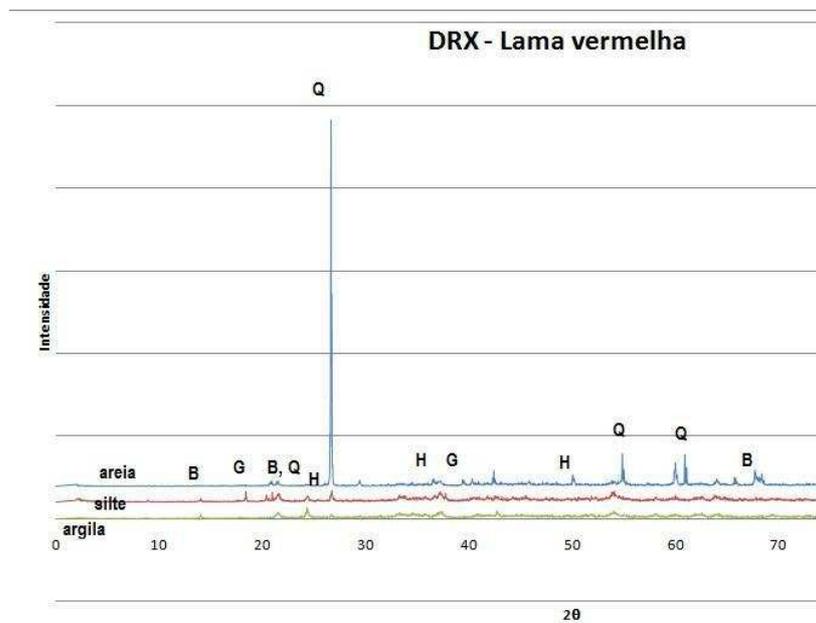


Figura 3 – DRX das frações da lama, Q quartzo, B boemita, G gibsitita, H hematita.

Comparando-se o diagrama de difração das três frações, observa-se que na fração areia encontra-se a maior concentração de quartzo e nas demais frações esse composto não se destaca.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por raios-x (EDS/MET)

A mesma composição foi observada nas análises por EDS/MET. A figura 4 apresenta uma dessas análises. Foram identificados os seguintes elementos: Al, Fe, Si, Ca e Ti. Esse resultado mostra que há partículas constituintes da lama formada por titânio e cálcio, o que não pode ser identificado por DRX.

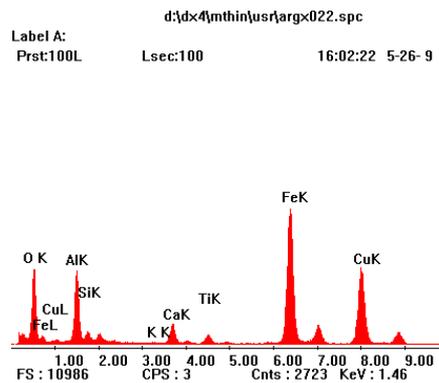


Figura 4 – EDS/MET de uma das partículas constituintes da lama vermelha brasileira

A figura 5a apresenta imagens da lama vermelha sem tratamento térmico e a figura 5b com tratamento a 800°C.

A lama é constituída por partículas de diferentes tamanhos e formas. As partículas menores (50nm) apresentadas na figura 5a foram analisadas por EDS, o que permitiu identificar como partículas compostas por ferro, podendo então ser identificadas como a hematita presente na lama. Já nas partículas maiores, foi identificado o silício, correspondendo ao quartzo presente nas amostras. Quando se compara as imagens da lama sem tratamento térmico e a lama ativada por tratamento térmico a 800°C, nota-se que apenas em algumas poucas partículas surgem poros, e o mesmo se observa nas demais temperaturas.

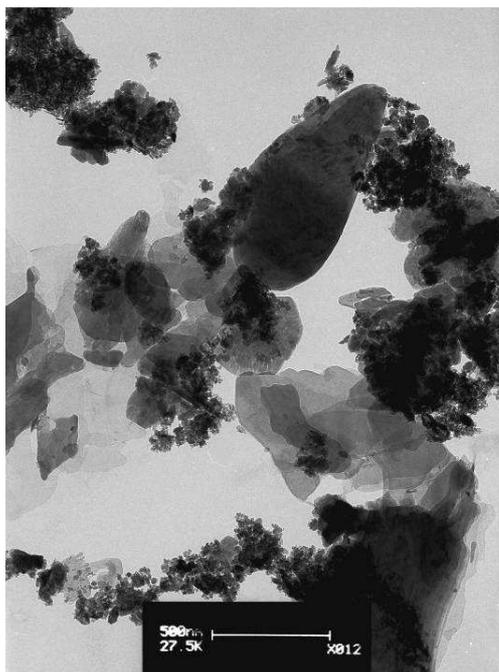


Figura 5 a – Imagem de MET da lama vermelha sem tratamento térmico



Figura 5 b – Imagem de MET da lama vermelha com tratamento térmico: 800°C

CONCLUSÕES

A lama vermelha brasileira caracterizada por DRX é composta por quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boemita (AlOOH). Esse resultado é semelhante ao obtido por EDS, porém esta técnica permitiu também identificar a presença de partículas contendo titânio e cálcio.

A análise granulométrica permite descrever que cerca de 55 a 65% da massa da lama apresentam partículas com dimensão correspondente à fração silte (0,05 a 0,005mm), e aproximadamente 7% da massa corresponde a partículas da fração areia e 30% corresponde as partículas da dimensão argila.

A morfologia das partículas constituintes da lama, observadas por MET apresentam diferentes tamanhos e formas. A hematita presente na lama se apresenta como partículas muito pequenas da ordem de 50nm. O tratamento da lama por queima não altera a morfologia das partículas, apenas surgem poros em algumas partículas.

Já as medidas de área específica mostram que a medida que se eleva a temperatura de queima da lama, ocorre a diminuição da área específica.

Desta forma, descreve-se as principais características da lama vermelha brasileira, permitindo que a partir dessas propriedades possa ser avaliado o seu potencial de reutilização.

AGRADECIMENTOS

FAPESP e FUNDUNESP

REFERÊNCIAS

- 1- WANG, S; ANG, H.M; TADÉ, M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, v.72, p. 1621-1635, 2008.
- 2- PEREIRA, S. *et al.* Estudo químico ambiental do Rio Murucupi - Barbacena, PA, Brasil, área impactada pela produção de alumínio. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v.2, num. 3, 2007.
- 3- VILLAR, L.F.S. Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita. 2002. **Dissertação** (Doutorado em Engenharia Civil). PUC: Rio de Janeiro, 2002.
- 4- LIMA, R. M. F; Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes - **Revista Escola de Minas**, 2001.
- 5- INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS – **Boletim Técnico Nº 106**. Instituto agrônomo de Campinas: Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo, 1996.
- 6- BRUNAUER,S.; EMMETT; TELLER, P.H. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v.60, p.309-319, 1938.

CHARACTERIZATION OF RED MUD ACTIVATED BY HEAT TREATING

ABSTRACT

Brazil, a large aluminum producer in the world annually generates large quantities of red mud as waste industrial. Its disposal remains an issue of great importance

with significant environmental concerns. A workaround is the development of technologies that reuse this mud. To learn more about Brazilian red mud, this work shows the characterization by: x-ray diffraction, transmission electron microscopy (MET), microanalysis by x-ray, measures specific area and granulometric analysis. The results show that this mud is composed of quartz, hematite, boemita and gibbsite, being detected also titanium particles and calcium. The granulometric analysis showed that heat treatment does not cause variation in the size of particle, and that approximately 60% of the mass corresponds to particles larger belonging to fraction silt. TEM showed that heat treatment not changed mud's morphology and specific surface area is greater when treated at 400° C.

Key-words: red mud, X-rays diffraction, electron microscopy, granulometric analysis, surface area.