ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE LAMA VERMELHA TRATADA COM ÁGUA DO MAR

S. P. Toledo[1] , M. L. P. Antunes[2] , P. K. Kiyohara[1], S. Palmer[3] , Ray Frost[3]
1 - USP IFUSP/LME; 2 - UNESP/Campus de Sorocaba; 3 – Queensland University of Technology
Maria Lúcia P. Antunes, UNESP, Av. três de março, 511 – Sorocaba – S.P., Cep.: 18017-187
malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

A lama vermelha, resíduo do processo Bayer para a extração de alumina da bauxita, é produzida em grande quantidade. Esse resíduo é bastante alcalino e pode causar danos à saúde e ao meio ambiente. Uma forma de minimizar o impacto ambiental desse resíduo é a sua neutralização através de água do mar. Neste trabalho amostras de lama vermelha brasileira foram tratadas com água do mar. Observa-se que o pH inicial das amostras é reduzido para um valor em torno de 8. A análise por difração de raios-X permite identificar a formação de hidrocalcita e aragonita. Uma avaliação desse material por microscopia eletrônica de transmissão mostra que esta é constituída por partículas com dimensões entre 0,02 a 2μm. Também foi identificado por EDS/MET partículas compostas de Magnésio, confirmando a formação de hidrocalcita.

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

INTRODUÇÃO

O alumínio é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e é aplicado em diversos setores industriais no mundo contemporâneo. No ano de 2011 a produção mundial de alumínio bateu o recorde mundial, atingindo a marca de 116.200 toneladas por dia(1).

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário e possui a terceira maior reserva de bauxita, minério utilizado para a produção desse metal.

A partir da bauxita é produzida a alumina e esta é usada no processo Heroult-Hall para a produção do alumínio metálico. Para o refino da bauxita e produção da alumina utiliza-se o Processo Bayer. Esse processo utiliza-se da propriedade dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita dissolverem-se em solução de hidróxido de sódio. Os resíduos de óxidos de ferro e outros compostos presentes na bauxita são separados gerando um resíduo insolúvel denominado de lama vermelha (red mud).

A lama vermelha é altamente alcalina e corrosiva. Sua disposição e potencial de reuso é bastante complicada devido a suas altas concentrações de sódio e alto pH (pH entre 10 e 13).

Alguns métodos de neutralização da lama vermelha vêm sendo investigados. Existem métodos mais simples que se utilizam da infiltração da água da chuva e de dióxido de carbono que com o tempo podem reduzir o pH da lama para um valor igual a 8,3 [2]. Alguns pesquisadores neutralizam a lama com grandes quantidades de ácidos fortes utilizados em processos anteriores [3, 4].

Buscando tornar menos custoso esse processo, foi estudada a neutralização da lama utilizando-se água do mar[5]. Essa técnica é empregada por algumas refinarias na Austrália, devido à proximidade com o mar.

Neste trabalho, amostras líquidas de lama vermelha brasileira foram tratadas com água do mar e foi feita a caracterização desse material quanto ao seu pH, sua área especifica, mineralogia (através da difração de Raios-X –DRX) e morfologia (por microscopia eletrônica de transmissão - MET).

MATERIAIS E MÉTODOS

Ativação da lama vermelha com água do mar

Para a ativação da lama, foi utilizada apenas a parte líquida da mesma, que em geral corresponde a 45% da massa desse resíduo. Para cada 1mL de lama é adicionada 6,4 mL de água do mar (coletada no litoral de São Paulo). Essa solução foi agitada durante 3 horas e filtrada com a ajuda de uma bomba de vácuo.

Métodos de caracterização

Foi determinado o pH da amostra de lama antes do tratamento com água do mar e após o tratamento. Para isso adiciono-se 1g das amostras a 25mL de água

destilada, e foi feita a medida utilizando-se um pHmetro de bancada (Qualxtron – modelo QX1500).

As áreas superficiais específicas da amostra de lama vermelha antes e após o tratamento foi obtida através da adsorção física de nitrogênio (N_2) a baixas temperaturas e foi calculada empregando o método B.E.T.[6]. Os dados de adsorção foram obtidos utilizando um equipamento Porosímetro Micromeritics ASAP 2020.

A mineralogia das amostras foi obtida utilizando-se um difratômetro de raios-X Phillips X'Pert modelo MPD (PW3050/10), através da radiação k-alfa do cobre, sendo o equipamento operado a 40kV e 40mA. Os picos foram identificados a partir de dados da literatura.

Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível identificar a morfologia das partículas constituintes da lama vermelha tratada. Para essa análise, as amostras na forma de pó, foram preparadas 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.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O pH da amostra de lama sem tratamento apresenta um valor de 10,2±0,1 e esse valor é reduzido para 8,2±0,1 com a neutralização por água do mar. A literatura(5) recomenda que a alcalinidade da lama deve ser reduzida para um valor de pH igual a 8, para que essa possa ser reutilizada. Observa-se que essa recomendação é atingida com a neutralização da lama por água do mar.

A área especifica da lama sem tratamento é de 21,6 m^2/g e esse valor praticamente se mantém constante após o tratamento com água do mar, sendo o valor medido de 22,0m^2/g.

A tabela 1 apresenta a composição mineralógica determinada pela difração de raios -X das amostras de lama vermelha.

Observa-se que a neutralização da lama com água do mar faz surgir a Aragonita e Hidrocalcita confirmando dados da literatura[7]. Identifica-se também a presença de cloreto de sódio devido à neutralização com água do mar.

Tabela 1 – Mineralogia das amostras de lama vermelha antes e após neutralização com água do mar (X – fase cristalina identificada).

Mineralogia	Lama Vermelha sem tratamento	Lama Vermelha neutralizada com água do Mar
Hematita	X	X
Goetita	X	X
Gibsita	X	X
Quartzo	X	X
Calcita	X	X
Sodalita	X	X
Rutílo	X	X
Aragonita	-	X
Hidrocalcita	-	X
Cloreto de Sódio	-	X

A morfologia das partículas constituintes da lama vermelha tratada com água do mar apresenta partículas de tamanhos variando entre 0,02 a 2μm (Figura 1). A análise por EDS (Figura 2) permite identificar a presença de Al, Si, Ca, Fe e Na, resultados que estão de acordo com os dados obtidos por DRX.

Figura 1 – Imagem por MET da lama vermelha neutralizada com água do mar

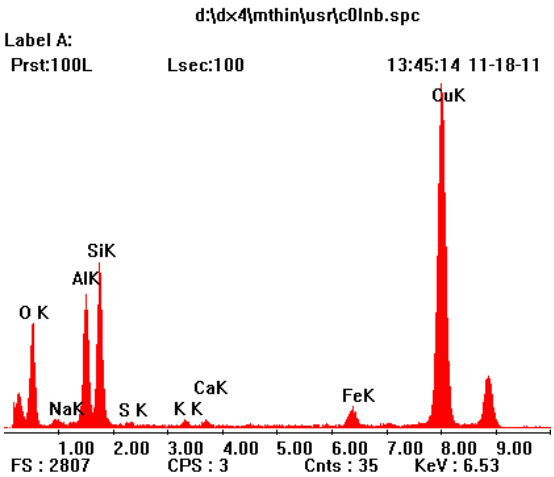

Figura 2 – EDS/MET das partículas constituintes da lama vermelha neutralizada com água do mar

A observação ao microscópio eletrônico de transmissão (figura 3) junto com a identificação por EDS (figura 4) possibilitou identificar partículas constituídas por Mg. Estas devem corresponder a hidrocalcita formadas no processo de neutralização com água do mar.

Figura 3 – A partícula identificada pela letra A é constituída por grande porcentagem de Mg.

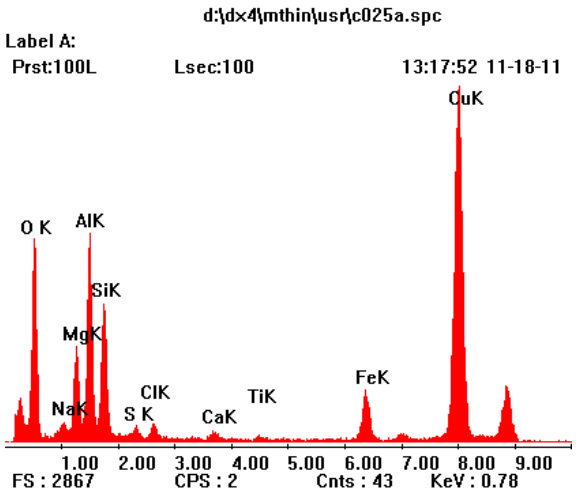

Figura 4 – EDS da partícula de hidrocalcita formada pelo tratamento com água do mar

CONCLUSÕES

A neutralização da forma líquida da lama vermelha provoca redução do pH desse resíduo para um valor correspondente a 8, valor considerado ideal nesse tipo de tratamento.

A área específica da amostra não se altera com a neutralização obtendo-se valores da ordem de 22 m^2/g.

A difração de raios-X confirma a formação de hidrocalcita e aragonita com a neutralização por água do mar e esse resultado é também confirmado pelo MET/EDS.

AGRADECIMENTOS
FAPESP e FUNDUNESP

REFERÊNCIAS

1 - Instituto Internacional de alumínio, 2012 em WWW.portugues.rfi/node/58043 acessado em 31/03/2012.

2 - HO, G.E.; NEWMAN, P.W.G.; MATHEW, K.; De Potter, H. Neutralisation of bauxite processing residue with cooperas. Chem., v. 85, p. 103-108, 1985.

3 - KOUMANOVA, B.; DRAME, M.; POPANGELOVA, M. Phosphate removal from aqueous solution using red mud wasted in baxite Bayer´s process. Resources Conservat. Recycling, v.19, p. 11-20, 1997.

4 - PRADAHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R.S. Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. J. Colloid Interface Sci., v. 204, p. 169-172, 1998.

5 - HANAHAN, C.; MCCONCHIE, D.; POHL, J.; CREELMAN R.; CLARK, M.; STOCKSIEK, C. Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinary Residues (Red Mud). Environ. Eng. Sci., v. 21, n.2, p.125- 138, 2004.

6 – BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., v.60, p. 309-319, 1938.

7 - PALMER, S.; FROST, R. Characterization of Bayer Hydrocalcites formed from bauxite refinary residue liquor. Ind. & Eng. Chem. Res., v. 50, n. 9, p.5346-5351, 2011.

ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF RED MUD AFTER SEAWATER NEUTRALISATION

ABSTRACT

Red Mud, residue of Bayer process for extracting alumina from bauxite, is produced in large quantity. This residue is very alkaline and can cause damage to health and

the environment. One way to minimize the environmental impact of this residue is neutralization by sea water. The Brazilian Red Mud was treated with sea water. It appears that the initial pH of the samples is reduced to 8. The analysis by x-ray diffraction allows to identify the formation of hydrotalcite and aragonite. The transmission electron microscopy images show that this consists of particles with dimensions between 0.02 to 2 μm. It was possible to identify by EDS/MET particles of magnesium, confirming the formation of hydrotalcite.

Key-Words: Red Mud; Electron Microscopy; X-Ray Diffraction.