

RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA BAUXITA – DIFERENTES FORMAS DE ATIVAÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO

M. L. P. Antunes¹, F. T. Conceição², G. R. B. Navarro², S. P. Toledo³, P. K. Kiyohara³

1 - UNESP/Campus de Sorocaba; 2 – UNESP/Campus de Rio Claro, 3 – USP IFUSP/LME

UNESP/Sorocaba, Av. três de março, 511 – Sorocaba – S.P., Cep.: 18017-180
malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

O Refino da Bauxita através do Processo Bayer gera um resíduo insolúvel, altamente alcalino, denominado lama vermelha ou resíduo de bauxita. Devido ao grande volume de lama vermelha produzido no mundo, pesquisas têm sido desenvolvidas para promover a valorização e tratamento deste resíduo, permitindo sua utilização de forma alternativa. As propriedades da lama podem ser alteradas com a ativação física e química do material. Nesse sentido, este trabalho teve por objetivo estudar diferentes formas de ativação da lama vermelha e investigar suas propriedades físico-químicas. As amostras estudadas foram ativadas com ácidos, água do mar, peróxido de hidrogênio, nitrato de cálcio e através da calcinação. A composição química das amostras, obtidas por ICP-ES praticamente não se alterou. Porém, a área superficial específica, bem como pH e a condutividade são alteradas. Neste trabalho, também são apresentadas as características morfológicas das amostras (MET e MEV) permitindo avaliar outras aplicações para as lamas ativadas.

Palavras-chave: resíduo de bauxita, lama vermelha, alumina, microscopia eletrônica.

INTRODUÇÃO

No mundo contemporâneo, a produção de metais é fundamental para nossas vidas e para o desenvolvimento de tecnologias. Os metais não são encontrados na natureza na forma pronta para seu uso. Em geral são provenientes de algum minério. A produção de metais a partir de minérios gera resíduos indesejáveis e de difícil disposição, que acarreta custo alto às mineradoras.

O Brasil é provido de recursos minerais, não somente em relação à quantidade, mas também quanto à diversidade, apresentando extraordinárias reservas minerais na região norte e sudeste do país. Vale destacar as reservas de bauxita, que colocam o Brasil como a terceira maior reserva do mundo, depois da Guiné e Austrália.

Quase toda a produção de bauxita no Brasil é destinada ao refino de alumina e posterior produção do alumínio e apenas uma pequena parcela é destinada à indústria de refratários e químicos.

Noventa e seis por cento da alumina produzida no mundo é obtida pelo processo Bayer⁽¹⁾. Esse processo foi desenvolvido e patenteado em 1888 pelo químico soviético Karl Josef Bayer⁽²⁾, e utiliza-se da propriedade dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita dissolverem-se em solução de hidróxido de sódio. Desta forma, é separado esse hidróxido dos resíduos não solúveis presentes na bauxita como óxido de ferro, silício etc. Assim, gera-se um resíduo insolúvel e altamente alcalino (pH na faixa de 10 a 13) denominado de lama vermelha ou resíduo de bauxita.

Aproximadamente 90 milhões de toneladas de lama vermelha são geradas anualmente no mundo⁽³⁾. Nesse caso, tratamento adequado e disposição apropriada são essenciais. Em geral, a lama é armazenada em áreas próximas às fábricas, em lagoas de disposição, as quais precisam ser projetadas de forma adequada, caso contrário corre-se o risco de contaminação ambiental.

Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nos últimos anos, o uso da lama vermelha vem sendo estudado: na construção civil^(4,5), como insumo de cimento^(6, 7, 8), na produção de material cerâmico^(9, 10, 11), como catalisador^(12, 13), como coagulantes^(14, 15), na captura de CO₂^(16, 17), como adsorvedor de metais⁽¹⁸⁾, como adsorvedor de corantes^(19, 20) entre outros.

Buscando contribuir com informações sobre a lama vermelha brasileira e sobre formas de ativação desse resíduo, este trabalho visa apresentar um estudo de caracterização desse material através: difração de raios-X, medidas de área específica, análise da composição química por ICP- ES, microscopia

eletrônica de transmissão (MET) e microanálise por raios-X (EDS/MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de lama vermelha e sua ativação

A lama vermelha utilizada, neste trabalho, foi fornecida por uma indústria de refino da bauxita, localizada na cidade Alumínio, interior do estado de São Paulo (Brasil). Inicialmente, todas as amostras foram secas em estufa a 70°C para posterior ativação e análise.

As amostras de lama vermelha foram ativadas com ácido clorídrico (LV1), água do mar (LV2), peróxido de hidrogênio (LV3), nitrato de cálcio (LV4) e através da calcinação (LV5). Para a ativação por calcinação, as amostras de lama vermelha foram mantidas em uma mufla à temperatura de 500°C por 3 horas. Já para as demais ativações foram utilizadas 10g da lama vermelha seca adicionada à 20 ml das diferentes soluções, as quais foram mantidas em mesa agitadora por um dia. Em seguida, foi feita a lavagem das amostras com água destilada, para a retirada do meio ativador utilizando um filtro com auxílio de uma bomba a vácuo.

Métodos de caracterização

A composição química da amostra de lama vermelha e das amostras ativadas foi analisada utilizando-se um espectrofotômetro de emissão em plasma indutivamente acoplado (ICP-ES) do Laboratório Acme (Analytical Laboratories LTDA, Vancouver Canadá).

A área superficial específica de todas as amostras foi obtida através da adsorção física de nitrogênio (N₂) a baixas temperaturas, e foi calculada empregando o método B.E.T. Os dados de adsorção foram obtidos utilizando um equipamento Porosímetro Micromeritics ASAP Tristar 3000.

A mineralogia da amostra de lama vermelha e de suas ativações foi obtida utilizando-se um difratômetro de raios-X Siemens D5000, 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) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível identificar a morfologia das partículas constituintes da lama vermelha e de sua ativação. A análise por MET foi obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, operado a 200kV, o qual permitiu obter micrografias eletrônicas e realizar a microanálise por raios-X usando um EDS/MET. Para a análise através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizou-se um microscópio JEOL JSM 6330 F operado a 25kV, onde foram obtidas imagens de elétrons secundários.

Também foram feitas medidas de condutividade, pH e potencial de carga zero (pH_{PCZ}) dessas amostras. A determinação do pH_{PCZ} das amostras de lama, foi obtida preparando-se soluções de NaCl (0,1N) aferidas para pH de 1 a 11. A essas soluções acrescentou-se 10g das diferentes amostras. Esse sistema foi mantido sob agitação continua em mesa agitadora a 250 rpm, por 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, com auxílio de um pHmetro de bancada (Qualxtron 8010). Foi medido o pH final das soluções e construído o gráfico pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, visando identificar o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), ou seja, o ponto da curva onde o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ é igual ao valor de pH_{final} ⁽²¹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Composição química

A composição química da lama vermelha (LV) e das amostras de lama vermelha ativadas com ácido (LV1) e termicamente (LV5) são apresentada na tabela 1.

Pelos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que os constituintes majoritários da lama vermelha e de suas ativações são: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 . Metade da composição química dessas amostras é constituída por óxidos de alumínio e óxidos de ferro. A presença de Na_2O é proveniente do processo Bayer que se utiliza hidróxido de sódio. A ativação, praticamente não altera a composição química, nota-se apenas que com a ativação térmica há um aumento na concentração dos óxidos: de ferro, de alumínio, silício e titânio.

Tabela 1 – Composição química da lama vermelha e de suas ativações com ácido (LV1) e termicamente (LV5)

	LV (%)	LV1 (%)	LV 5 (%)
Al ₂ O ₃	22,87	22,73	24,32
Fe ₂ O ₃	27,04	26,98	28,97
SiO ₂	19,19	19,03	20,76
TiO ₂	2,98	2,87	3,22
CaO	2,17	2,19	2,33
Na ₂ O	8,01	8,02	7,97
MnO	0,16	0,16	0,17
MgO	0,04	0,04	0,04

Área superficial específica

Os valores obtidos para a área específica de todas as amostras são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Área específica (B.E.T.) da lama vermelha e das lamas ativadas.

Amostra	Área Específica (m ² /g)
LV	17,02
LV1	20,33
LV2	22,58
LV3	21,59
LV4	39,90
LV5	38,52

Nota-se que a ativação provoca um aumento da área específica de todas as amostras. Sendo os maiores valores obtidos para as ativações com nitrato de cálcio e por ativação térmica. A ativação térmica, provavelmente aumenta a área específica devido à formação de aluminas de transição à temperatura de 500°C.

Difração de raios-X

Todas as amostras de lama vermelha ativada e sem ativação apresentam como fases cristalinas: hematita, Gohetita, Boehmita, Quartzo, Calcita, Soldalita, Caulinita, Rutilo e silicatos de sódio e alumínio, todas fases coerentes com a análise química do material. Cabe Destacar que na ativação térmica, os picos correspondente à gipsita e gohetita praticamente

desaparecem, devido a transformação térmica desses hidróxidos em óxidos com o aumento da temperatura.

Caracterização por microscopia Eletrônica

A morfologia das partículas constituintes da lama vermelha observada por microscopia eletrônica de transmissão pode ser observada na figura 1. A lama é constituída por partículas de diferentes tamanhos (0,05 a 2 μ m) e formas. As partículas menores (50nm), apresentadas nessa figura, foram analisadas por EDS, o que permitiu identificá-las como partículas compostas por ferro. São essas as partículas encontradas em maior número nas amostras, resultado que está de acordo com os resultados de composição química apresentado neste trabalho. A análise por EDS das outras partículas permitiu identificá-las como compostas pelos seguintes elementos: Al, Fe, Si, Ca e Ti, mostrando um bom acordo com os resultados de composição química e difração de raios-X apresentados anteriormente. A morfologia das partículas constituintes das lamas ativadas praticamente não se alteram (Figura 2).

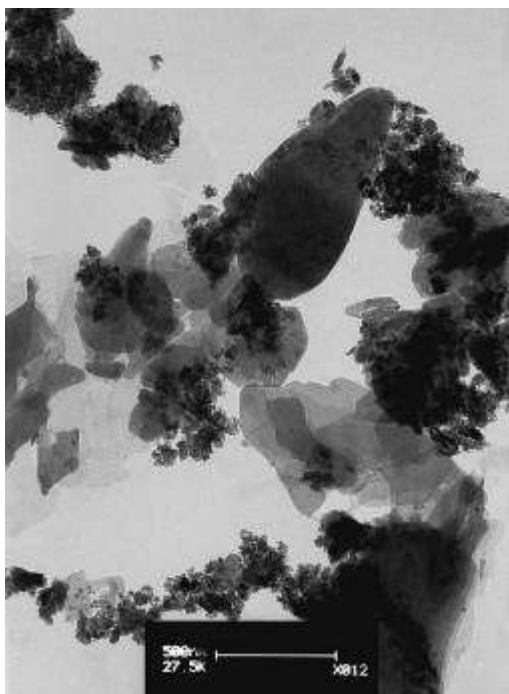


Figura 1 – Imagem de MET da lama vermelha

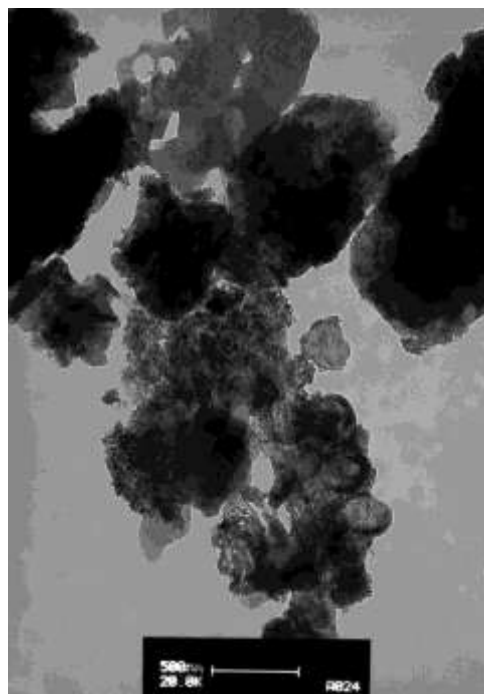


Figura 2 – Imagem de MET da lama ativada

Ao analisar as amostras de lama vermelha ativadas por MEV, nota-se um aglomerado de partículas. As figuras 3 e 4 apresentam a identificação de partículas das amostras de lama vermelha ativada por ácido e com nitrato de cálcio.

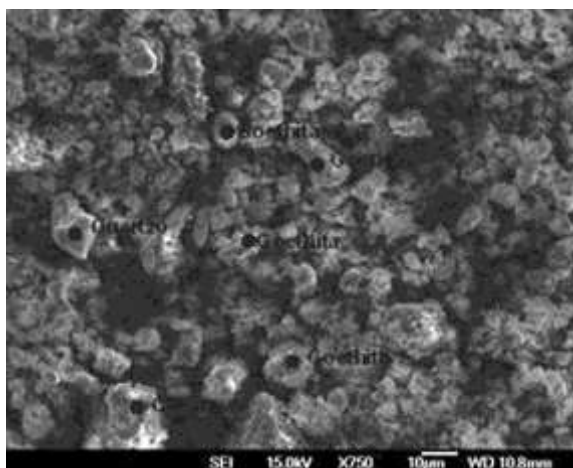


Figura 3 – Amostra de lama vermelha tratada com HCl.

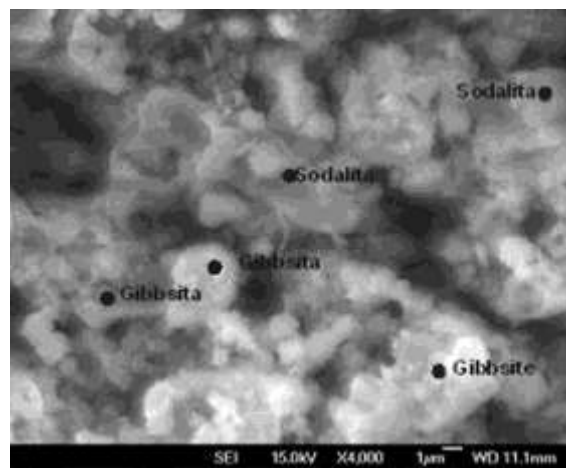


Figura 4 – Amostra de lama vermelha tratada com nitrato de cálcio.

pH, condutividade e pH_{PCZ} das amostras

Os valores de pH, condutividade e potencial de carga zero das amostras são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – pH, Condutividade e potencial de carga zero da diferentes forma de ativação da lama vermelha

Amostra	pH	Condutividade	pH_{PCZ}
LV	10,25	3700	7,3
LV1	8,70	247	7,0
LV2	9,80	1431	8,9
LV3	10,60	411	8,2
LV4	9,43	802	8,3
LV5	10,98	1600	7,5

A alta alcalinidade da lama vermelha é o principal problema desse resíduo. As diferentes formas de ativação podem contribuir para alterar o pH da amostra, propiciando que a lama possa ser reutilizada em outros processos. As diferentes forma de ativação aqui apresentada alteram pouco o pH das

amostras. A ativação por ácido clorídrico é a que mais contribui para a redução do pH, seguida da ativação por nitrato de cálcio e por água do mar. Já a ativação térmica bem como a ativação com peróxido de hidrogênio acabam provocando um leve aumento na alcalinidade das amostras.

A condutividade das amostras é reduzida em todas as ativações, indicando que a ativação provoca uma limpeza das cargas presentes na lama vermelha natural (LV). A condutividade pode alterar a carga de superfície das amostras contribuindo para que esse material tenha maior ou menor capacidade de adsorção.

A determinação do pH_{PCZ} é importante para que a carga da superfície seja conhecida e assim se possa determinar a melhor condição de pH para se ter a melhor adsorção de um determinado composto. O pH_{PCZ} das amostras está na faixa de 7 a 9. Isso define que em condições de pH inferior a esses valores as amostras de lama possuem carga superficial positiva e a amostra deve se comportar como um bom adsorvedor de substâncias aniônicas. Já para condições de pH superior a esse valor as amostras devem corresponder a um bom adsorvedor de cátion. Esses resultados são confirmados pela literatura⁽²⁰⁾ que mostram que a lama vermelha e suas ativações são bons adsorvedores de corantes aniônicos na condição de pH ácido.

CONCLUSÕES

Os principais constituintes da lama vermelha produzida na cidade de Alumínio (S.P.) e das lamas ativadas são óxidos de alumínio, óxidos de ferro e óxidos de silício. Esse mesmo perfil é confirmado pelas observações por DRX. Sendo, portanto, um material que pode ser utilizado quando se tem interesse por esses elementos químicos ou quando se quer materiais com grandes quantidades de ferro. Apresenta assim, potencial para ser utilizado como coagulante, catalisador, adsorvedor, pigmento e reagente Fenton.

Os valores de áreas específicas aumentam com a ativação da lama. O pH das amostras ativadas também são alterados e o valor do pH_{PCZ} dessas amostras estão na faixa de 7 a 9.

O estudo por microscopia eletrônica permite identificar a morfologia das partículas que formam a lama vermelha, as quais apresentam uma grande quantidade de ferro com partículas de 50nm de dimensão. Há grande presença

de soldalita e quartzo tanto nas amostras de lama vermelha como nas amostras ativadas.

AGRADECIMENTOS

FAPESP

REFERÊNCIAS

- 1- SENYUTA, A., PANOV, A., SUSS, A. Comparison of acid and alkaline Technologies for producing alumina from low grade ores. ICSOBA, AA 19. Belém, Pará, Brasil, out. 2012.
- 2 - HIND, A.R; BHARGAVA, S.K; GROCOTT, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.146, p. 359-374, 1999.
- 3 - LIU, 2013 – LIU, Y., NAIDU, R., MING, H. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): zeta potential and surface charge density. J. Colloid and Interface Science, 394, 451-457, 2013.
- 4 - RIBEIRO, D.V.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R. Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete. Cement and Concrete Research. v.42, p.124-133, 2012.
- 5 - OLIVEIRA, D.R.C.; ROSSI, C.R.C. Concretes with red mud coarse aggregates. Materials Research. v.15, p.333-340, 2012.
- 6 - DESPLAND, L.M.; CLARK, M.W.; ARAGNO, M.; VANCOR, T. Minimising Alkalinity and pH Spikes from Portland-Cement Bauxsol (Seawater-Neutralized Red Mud) Pellets for pH Circum-Neutral Water. Environ. Sci. Technol. v.44, 2119-2125, 2010.
- 7 - ZHANG, N.; SUN, H.; LIU, X.; ZHANG, J. Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material. Journal of Hazardous Materials. v.167, p.329 -335, 2011.
- 8 - LIU, X.; ZHANG, N.; SUN, H.; ZHANG, J.; Li, L. Structural Investigation relating to cementitious activity of bauxite residue – red mud. Cement and Concrete Research. v.41, p. 847-853, 2011.
- 9 - CHEN, X.; LU, A.; QU, G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. Ceramics International. v.39, p. 1923-1929, 2013.
- 10 - HE, H.; YUE, Q.; QI, Y.; GAO, B.; ZHAO, Y.; YU, H. LI, J.; LI, Q.; WANG, Y. The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies. Applied Clay Science. V. 70, p. 67-73, 2012.

- 11 - PONTIKES, Y.; RATHOSSI, C.; NIKOLOPOULOS, P.; ANGELOPOULOS, G.N.; JAYASEELAN, D.D.; LEE, W.E. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceramics International*. v.35, p. 401-407, 2013.
- 12 - SAPUTRA, E.; MUHAMMAD, S.; SUN, H.; ANG, H.M.; TADE, M.O.; WANG, S. *Catalysis Today*. V.190, p. 68-72, 2012.
- 13 - KARIMI, E.; TEIXEIRA, I.F.; RIBEIRO, L.P.; GOMEZ A.; LAGO, R.M.; PENNER, G.; KYCIA, S.W.; SCHLAF, M. Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a red mud bauxite mining waste as catalyst. *Catalysis Today*. v.190, p. 73-88, 2012.
- 14 - ZHAO, Y.; ZHANG, L.Y.; NI, F.; XI, B.; XIA, X.; PENG, X.; LUAN, Z. Evolution of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal. *Desalination*. V.273, p.414-420, 2011.
- 15 - LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*. V.163, p. 1-12, 2011.
- 16 - SUSHIL, S.; BATRA, V.S. Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal. *Journal of Hazardous Materials*. v.203, p.264 -273, 2012.
- 17 - YADAV, V.S.; PRASAD, M.; KHAN, J.; AMIRITPHALE, S.S.; SINGH, M.; RAJU, C.B. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of Hazardous Materials*. v.176, p.1044 -1050, 2010.
- 18 - ZHOU, Y.F.; HAYNES, R.J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. V. 40, p. 909-977, 2010.
- 19 – ANTUNES, M.L.P., BARROS, T.R. Avaliação do potencial da lama vermelha tratada termicamente a 400°C na adsorção de corantes têxteis. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE, 2011. Anais..., São Paulo, ABCeram, 2011.
- 20 – SOUZA, K.C., ANTUNES, M.L.P., COUPERTHWAIT, S.J., CONCEIÇÃO, F.T., BARROS, T.R., FROST, R., Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. *J. of Coll. Interf. Science* v. 396, 210-214, 2013
- 21 - ORFÃO, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R. (2006). Adsorption of reactive dye on chemically

modified activated carbons – Influence of pH. J. Colloid Interface Sci., 296(2):480-489.

BAUXITE RESIDUE – CHARACTERIZATION OF DIFFERENT ACTIVATIONS FORMS

ABSTRACT

Through the Bayer process, bauxite is refined and red mud, an insoluble and highly alkaline residue, is produced. *Due a huge production of this residue in the World, many studies have investigated different applications of red mud. The properties of these residue change with chemical or physical treatment.* The aim of this paper is to present the characterization of red mud treated by different form. Red mud samples were activated with acid, seawater, hydrogen peroxide, calcium nitrate and heat treatment. The main chemical constituents of red mud and red mud activated was determined by ICP-MS. The specific surface area, pH, and the pH of the point zero charge change for different treatment. The morphology of different red mud samples were observed by MET and MEV to allow to identify other application for red mud.

Key-words: Bauxite Residue, Red Mud, Alumina, Electron Microscopy