MARTA CRISTINA SUAREZ GARCIA

MODIFICAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA GERADO NO
PROCESSO BAYER POR TRATAMENTO TÉRMICO

Dissertação de Mestrado apresentada
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título
Mestre de em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2012

MARTA CRISTINA SUAREZ GARCIA

MODIFICAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA GERADO NO
PROCESSO BAYER POR TRATAMENTO TÉRMICO

Dissertação de Mestrado apresentada
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título
Mestre de em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Garcia, Marta Cristina Suarez

**Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo
Bayer por tratamento térmico / M.C.S. Garcia. -- São Paulo, 2012.
102 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.**

**1. Resíduo de Bauxita 2.Lama Vermelha 3.Tratamento
Térmico 4.Solubilidade de Íons I. Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais II. t**

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha avó Iracema (in memoriam) e a minha mãe Eliete por serem meus maiores exemplos de força, dignidade e perseverança.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por zelar por mim em todos os momentos da minha vida, por ser a luz e a força que nunca me permitem parar de lutar.

Agradeço ao meu pai à minha mãe e aos meus irmãos Miguel e Paulo por estarem ao meu lado, fazendo-me sentir confiança nos momentos difíceis e vibrando com minhas vitórias.

Agradeço ao meu namorado Telles por ter estado ao meu lado, apoiando e torcendo por mim.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Douglas Gouvêa por ter me dado a honra de ser sua orientanda e por todo o incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Rafael Pileggi e Vanderley John por terem participado e colaborado no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório: Carola, Deise, Edilene, Fausto, Joice, Silvio, Zé Marcos, Jorge, Jorgito, Rafaela, Cecília, Dani, Alex e Lorena, muito obrigada por toda a ajuda e por tornarem o laboratório um ótimo lugar para trabalhar.

Ao César, pela sua enorme educação, paciência e por ter auxiliado-me durante os ensaios.

Muito obrigada Jorge, Camila, Leice, Bruno, Takuya, Danilo, Silvana, Altemar, Rafael, Fernando e Vinicius por terem sido pacientes comigo e pela torcida para que este trabalho se realizasse.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Metalúrgica, à Capes e à Alcoa pela estrutura, auxílio financeiro e pelo material.

Resumo

A lama vermelha é o resíduo gerado pela Indústria do Alumínio. Assim como outros resíduos industriais apresenta características complexas com inúmeras dificuldades de manipulação, além de ser um material perigoso pela sua baixa granulometria e alcalinidade. É um resíduo com potencial poluidor alto, agravado pela forma de disposição vulnerável geralmente adotada, sendo esta a disposição do resíduo em lagoas projetadas para esta finalidade. O estudo e desenvolvimento de alternativas sustentáveis para a utilização da lama vermelha devidamente tratada como matérias-primas de outros processos são tendências importantes e necessárias no contexto mundial de preservação do meio ambiente.

O objetivo deste estudo é compreender o comportamento da lama vermelha sob a influência de diferentes temperaturas de tratamento térmico. Baseados nos efeitos de redução de área e transformações de fases, característicos dos processos térmicos, adotou-se um foco de análise voltado para a redução pH e dos íons livres.

A identificação dos pHs adequados de análise da concentração de íons solúveis foi feita com base nas curvas de mobilidade eletroforética e condutividade. Os resultados obtidos para as amostras calcinadas mostraram queda do pH inicial das dispersões e da concentração dos íons solubilizados. Esse efeito pode ser atribuído a redução de área e a incorporação de íons à estrutura, o que assegura ao resíduo menor reatividade.

Abstract

Red mud is the waste generated by Aluminium Industry, like other industrial wastes, has complex features with several difficulties in handling, as well as being a hazardous material because of its low particle size, alkalinity and high amount generated. It is a waste with high pollution potential, compounded by the vulnerability of the disposition generally adopted, usually in lagoons designed for this purpose. The study and development of sustainable alternatives for the use of properly treated red mud, as raw material of other processes, are important tendencies and necessities in the global context of environmental preservation. However, this work deals the thermal treatment as method to modify the characteristics of the waste, suggesting the reduction of alkalinity with the lower leaching of alkaline ions. This approach can be a discarding alternative most reliable and safe for the environment.

The objective of this study is understand the red mud's behavior using thermal treatment. Based on the reduction effects of the area and phase transformations characteristic of thermal process, the analysis was taken observing the reduction of free ions and pH.

Identification of correct pH of analyse of soluble ions concentration was based at mobility electrophoretic and conductivity graphics. The results of calcined samples showed reduction of initial pH and the concentration of soluble ions. This effect could be assigned to the area reduction and ions incorporation at structure, which ensures the residue lower reactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Mina de Bauxito, Poços de Caldas/MG[7].....	17
Figura 2- Evolução dos processos de obtenção de alumina[5].	21
Figura 3- Ilustração das etapas do processo Bayer para obtenção alumina[5]. .	22
Figura 4- (a) e (b) Lagoa de deposição na Índia, (c)Lagoa de deposição na França e (d) Lagoa de deposição no Maranhão [5, 9].....	23
Figura 5 – Verificação da variabilidade química dos lotes de lama vermelha estudados neste trabalho em relação ao resíduo produzido na mesma planta nos anos de 2007 e 2008.....	28
Figura 6- Difratoograma de amostras de lama vermelha calcinadas [27].	35
Figura 7 – Análise mineralógica de amostras de lama vermelha tratadas termicamente [2].....	36
Figura 8 – Análise da evolução de fases da lama vermelha pelo tratamento térmico [21].....	37
Figura 9- Análise de infra vermelho de lama vermelha italiana Adaptado [28]...	38
Figura 10- Análise de infra vermelho de lama vermelha turca [10].	39
Figura 11- TG e DTA de lama vermelha grega [2].	40
Figura 12- DTG de lamas vermelhas italianas, adaptado [28].....	40
Figura 13- DTG de lama vermelha nordestina [15].	41
Figura 14- TG/DTA de lama vermelha turca [10].....	42
Figura 15 – Análise Térmica TG/DTG da lama vermelha turca [20].....	43
Figura 16 – Analise Térmica TG/DTG da lama vermelha chinesa [12].	44
Figura 17 – Curva TG/DSC da lama vermelha da região norte do Brasil [21]. ...	45
Figura 18 – Dilatometria da lama vermelha (a) variação dimensional, (b) imagens das amostras para patamares de temperatura [21].....	46
Figura 19- Distribuição granulométrica da lama vermelha grega[29].	47

Figura 20 – Distribuição granulométrica da lama vermelha brasileira [2].	47
Figura 21- Distribuição discreta e acumulada da granulométrica da lama vermelha [21].	48
Figura 22- Composição mineralógica da lama vermelha seca dos lotes I e II. Hematita - Fe_2O_3 (H), Anatase - TiO_2 (A), Sodalita - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (S), Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gi), Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$ (Go), Quartzo - SiO_2 (Q).	76
Figura 23- Composição mineralógica da lama vermelha do lote I seco e tratado termicamente. Hematita - Fe_2O_3 (H), Anatase - TiO_2 (A), Sodalita - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (S), Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gi), Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$ (Go), Quartzo - SiO_2 (Q).	77
Figura 24- Composição mineralógica da lama vermelha do lote II seco e tratado termicamente. Hematita - Fe_2O_3 (H), Anatase - TiO_2 (A), Sodalita - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (S), Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gi), Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$ (Go), Quartzo - SiO_2 (Q), Rutilo - TiO_2 (R).	78
Figura 25- Espectro de FTIR das amostras do lote I.	79
Figura 26- Espectro de FTIR das amostras do lote II.	80
Figura 27- Análise térmica das lamaz dos lotes I e II (a e b) dtg das lamaz secas e calcinadas a 800. °C, (c e d) Tg das lamaz secas e calcinadas a 800°C.	81
Figura 28- Dilatometria das amostras de lama vermelha dos lotes I e II secas e tratadas termicamente.	82
Figura 29- (a) Distribuição granulométrica das amostras do lote I, (b) Distribuição granulométrica das amostras do lote II.	83
Figura 30- Evolução da Área de Superfície Específica das amostras dos lotes I e II.	84
Figura 31- Evolução da densidade das amostras dos lotes I e II.	85
Figura 32- Microscopia Eletrônica de Varredura das lamaz vermelhas dos lotes I e II secas e calcinadas.	86
Figura 33- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamaz vermelhas secas.	87

Figura 34- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 400°C.	88
Figura 35- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 500°C.	88
Figura 36- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 600°C.	89
Figura 37- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 700°C.	89
Figura 38- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 800°C.	90
Figura 39- Curvas de condutividade x pH, para lamas vermelhas do lote I.	91
Figura 40- Curvas de condutividade x pH, para lamas vermelhas do lote II.	91
Figura 41- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVI-seca.	93
Figura 42- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVI-800.	94
Figura 43- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVII.	94
Figura 44- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVII-800.	95
Figura 45- Influência da redução de área em relação à condutividade, LVI.	96
Figura 46- Influência da redução de área em relação ao pH inicial, LVI.	96
Figura 47- Influência da redução de área em relação à condutividade, LVII.	97
Figura 48- Influência da redução de área em relação ao pH inicial, LVII.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Considerações de qualidade do minério e suas.....	19
Tabela 2 – Produção mundial e brasileira de bauxita [13].....	20
Tabela 3 – Composição Química do resíduo de bauxita produzidos em diferentes localidades em relação ao tipo de minério (Gibsitico-G, Boemitico-B e Diaspórica-D).	26
Tabela 4- Análises mineralógicas de lamas vermelhas provenientes de diversas localidades.	30
Tabela 5- Concentração solubilizadas dos elementos das amostras de lama. Adaptado [2].	50
Tabela 6- Principais temas abordados em estudo sobre lama vermelha	52
Tabela 7- Denominação de amostras de lama vermelha seca e com temperaturas de tratamento de 400 a 900 °C.	68
Tabela 8- Composição química dos lotes I e II de lama vermelha seca e calcinada a 800°C	75
Tabela 9- Concentração de íons solubilizados em diferentes pH e porcentagem em íons solúveis reduzidos pela calcinação.....	92

SUMÁRIO

1. Introdução	14
1.1. Generalidades.....	14
1.2. Organização do trabalho.....	15
2. Objetivos	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. Revisão Bibliográfica.....	17
3.1. Produção de Alumínio.....	17
3.1.1. Matéria-Prima	17
3.1.2. Características do Bauxito da Região de Poços de Caldas	20
3.1.3. Processo de produção da Alumina.....	21
3.2. Resíduo de Bauxita (Lama Vermelha)	24
3.2.1. Generalidades	24
3.2.2. Características Físico-Químicas	25
3.2.3. Risco Ambiental.....	49
3.2.4. Estudos e desenvolvimentos de aplicações para a Lama Vermelha.	51
3.2.5. Considerações Finais	67
4. Procedimento Experimental	68
4.1. Materiais utilizados	68
4.2. Técnicas de Caracterização	69
4.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)	69
4.2.2. Difração de Raios-X – DRX.....	69
4.2.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR.....	70
4.2.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	70
4.2.5. Dilatometria	71
4.2.6. Distribuição granulométrica	71
4.2.7. Picnometria de gás He	72
4.2.8. Área de superfície específica (método BET)	72
4.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
4.2.10. Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA).....	73
4.2.11. Análise Química – ICP	74
5. Resultados e Discussões.....	75

5.1. Caracterização	75
5.1.1. Análise Química - FRX	75
5.1.2. Análise Mineralógica – DRX	76
5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR	78
5.1.4. Análise Termogravimétrica – TG, DTG	80
5.1.5. Dilatometria	81
5.1.6. Distribuição Granulométrica	82
5.1.7. Área Superficial Específica (BET) e Picnometria de gás He	84
5.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
5.1.9. Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA)	86
5.1.10. Solubilização iônica em diferentes pH	92
6. Conclusões	98
7. Atividades Futuras	99
8. Referências bibliográficas	100

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

O Alumínio é o metal não ferroso mais consumido no mundo por suas ótimas características físico-químicas. Para a produção do Alumínio primário em larga escala é utilizado um método responsável por uma enorme geração de resíduo, o processo Bayer [1, 2].

Esse processo prima por obter alumina de alta qualidade (Al_2O_3) que futuramente será revertida em alumínio metálico, para isso a matéria-prima utilizada é a bauxita [1-4]. O minério pode ser representado por um material heterogêneo formado pela mistura de hidróxidos de alumínio hidratados contendo impurezas[5, 6], como: óxidos de ferro, silício, titânio e pequenas concentrações de óxidos de fósforo, níquel e vanádio. O processamento da bauxita gera um resíduo alcalino de baixa granulometria que retém todo o titânio, ferro e sílica vindos da bauxita, além do alumínio não decompostos pelo processo e que combinado ao sódio e ao silício formam um material zeolítico[4-6].

Denominado lama vermelha, este material apresenta baixa granulometria, pH altamente alcalino (10 a 13) e enorme volume gerado. Esses três pilares compõem dois cenários característicos ao resíduo[4-6].

O primeiro, consiste na deposição da lama em lagos construídos para essa finalidade. Esse método é muito eficiente quando amparado por manutenções periódicas, entretanto o custo agregado em manter esses reservatórios íntegros é muito elevado[4, 7].

A segunda vertente baseada na elevada geração de lama vermelha (2 toneladas de bauxita para 1 tonelada de resíduo) leva as indústrias de produção de alumínio a investirem fortemente em pesquisas de reaproveitamento do resíduo como matéria prima para fabricação de novos produtos [2, 4, 5, 8]. Neste termos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas visando desenvolver alternativas viáveis industrialmente para o uso da lama vermelha, dentre as quais podem ser citadas[5]:

- Aplicação na produção de cerâmica;
- Purificação de água de resíduos têxteis;
- Utilização de cargas em aterros para recuperação de solos;
- Neutralização de solos;
- Produção de pigmentos;
- Produção de materiais para construção civil [5].

Entretanto, as diversas aplicações propostas ainda não se mostram viáveis devido à elevada quantidade de resíduo produzida e o pequeno consumo nos processos [1, 5, 9].

Baseado neste cenário a diretriz adotada no desenvolvimento deste estudo são as características e comportamentos coloidais da lama vermelha, voltados principalmente para a influência da calcinação sobre a redução da solubilidade de íons presentes no resíduo.

Essa abordagem visa propiciar o desenvolvimento de métodos mais seguros de descarte, minimizando a lixiviação de íons e reduzindo a agressão ao meio ambiente e a saúde.

1.2. Organização do trabalho

O trabalho está dividido em cinco partes, a primeira apresenta uma breve introdução sobre o tema do trabalho. Em seguida tem-se uma revisão bibliográfica abordando temas referentes à lama vermelha e ao tratamento de resíduos. A terceira etapa consiste na apresentação dos procedimentos experimentais com a descrição e justificativa das técnicas de caracterização adotadas. Na sequência são expostos os resultados e discussões. A finalização do trabalho compreende as conclusões e o planejamento de atividades futuras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

A proposta deste trabalho é o estudo e a caracterização coloidal e microestrutural da lama vermelha em função de diferentes temperaturas de calcinação visando o entendimento do comportamento físico-químico do resíduo.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar as características físicas do material puro e modificado pelo tratamento térmico.
- Avaliar o efeito da calcinação sobre a capacidade de solubilização de íons do resíduo.
- Obter um material menos reativo com potencial para descarte seguro ou retorno a jazida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados temas a respeito do ciclo de geração, características físico-químicas e estudos literários de aplicações e alternativas para lama vermelha em diversos seguimentos.

3.1. Produção de Alumínio

3.1.1. Matéria-Prima

A bauxita é a fonte mineral industrialmente viável para obtenção de alumina (Al_2O_3), porém esta nomenclatura deve ser usada em alusão ao minério bauxito, já que bauxita se refere a uma espécie mineralógica de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, não encontrada na natureza ou sintetizada artificialmente. A Figura 1 ilustra a extração de bauxito em uma jazida da empresa Alcoa Alumínio localizada em Poços de Caldas [5, 10-12].

Figura 1-Mina de Bauxito, Poços de Caldas/MG[7].

Característico de regiões de clima mediterrâneo, tropical e subtropical, o bauxito é abundantemente encontrado na África, América do Sul, Oceania e parte da Ásia. O maior depósito mundial de bauxito está localizado na Guiné seguido pela Austrália, Brasil e Venezuela. No Brasil, as maiores reservas estão localizadas na região norte tendo potencial estimado de 2,5 bilhões de toneladas de minério[1, 2, 13].

O bauxito pode ser classificado de acordo com o tipo de hidróxido predominante, sendo assim considerado como: gibbsítico, boehmitico ou

diásporo. Essa classificação é resultados das condições pelas quais ocorreram os processos de bauxitização. No Brasil, Surinami e Índia os bauxitos são predominantemente gibsiticos, na Europa e China são boehmiticos e diásporo e nas demais localidades são gibsiticos com pequenas quantidades de boehmita e/ou diásporo [2, 5, 8].

Classificado como rocha residual, o bauxito apresenta variação de características mineralógicas, as quais influenciam diretamente o tipo de processo aplicado para produção da alumina. A composição do minério é basicamente definida pela presença de espécies de alumina tri-hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e mono-hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) acrescida de impurezas de compostos de ferro, silício e titânio[5, 7, 8].

A mineração do bauxito requer inicialmente a remoção da terra fértil juntamente com a vegetação que estiverem sobre a jazida para que esse material posteriormente colabore para a recomposição do terreno. A extração é geralmente realizada a céu aberto, já que o minério pode ser encontrado a cerca de 4,5 metros da superfície [1]. A delimitação de uma área de extração requer antes do inicio das atividades estudos de viabilidade, tais como: estudo de vida útil da jazida, verificação da quantidade de alumínio presente no minério, o tipo de hidróxido majoritário e os teores de impurezas como: ferro, sílica reativa e outros óxidos, conforme a Tabela 1. Essas precauções são necessárias para que sejam traçadas estratégias de processamento do minério além da garantia de que a jazida terá vida útil elevada [2, 4, 5, 8].

Tabela 1- Considerações de qualidade do minério e suas consequências[5, 8].

Considerações	Relação de transferência Bauxito / Resíduo	Consequências	Justificativa
Tipo de hidróxido predominante (gibbsite, boemita e diásporo)	Os hidróxidos não solubilizados no processo passam para o resíduo	O beneficiamento pode ser mais eficiente e energeticamente econômico de acordo com a fase de hidróxido predominante no minério, seguindo a ordem: Gibbsite, Boemita e Diásporo	Bauxitas com predominância de boemita e diásporo necessitam de processos mais energéticos para solubilização dos hidróxidos em decorrência da maior estabilidade da estrutura cristalina destes minerais em relação à gibbsite.
Óxido de ferro Óxido de titânio Sílica (quartzo)	São transferidos completamente do bauxito para o resíduo	Baixo teor de óxido de ferro aumenta a filtrabilidade da pasta	O óxido de ferro em meio básico é insolúvel e precipita rapidamente causando entupimento dos filtros.
Sílica reativa (kaolinita) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Caso a solução de bauxito e soda permaneçam em contato por tempo inferior ao necessário, a kaolinita não decomposta é segregada com o resíduo	Formação de precipitados de sodalita (dessilificação)	O consumo de soda pela sílica reativa (Kaolinita) causa o aumento no custo do processo. $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaOH \rightarrow NaSiO_3 + NaAlO_2 + 4H_2O$

A produção mundial de bauxito apresentou crescimento de 67 milhões de toneladas entre os anos de 2001 e 2008, sendo neste último atingida a marca de 205 milhões de ton. Neste mesmo período a produção brasileira apresentou

crescimento de 47% sendo responsável por aproximadamente 13% da produção mundial. Os maiores produtores de bauxita do mundo são Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica sendo o Brasil o terceiro maior produtor, conforme mostra a Tabela 2 [13, 14].

Tabela 2 – Produção mundial e brasileira de bauxita [13]

Ano	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Produção Mundial	138	144	146	159	169	177	190	205
Produção Brasileira	14	14	19	22	22	23	24	26,6
%	10	9,7	13	13	13	13	12,6	12
Colocação do Brasil	3°	3°	3°	2°	2°	2°	3°	3°

3.1.2. Características do Bauxito da Região de Poços de Caldas

Os bauxitos da região do Planalto de Poços de Caldas são tipicamente gibbsíticos e apresentam composição média de 52% de alumina e 48% de impurezas, sendo aproveitada no beneficiamento do minério até 44% da alumina disponível. A cor do minério varia do branco ao vermelho, em função do estado de hidratação e do tamanho das partículas de minerais de ferro. As jazidas estão posicionadas sob maciços alcalinos com dimensão aproximada de 1600 km², sendo possível extração a céu aberto a profundidades médias de 4,5 m.

Estes bauxitos são ideais para a produção de alumínio, pois apresentam características favoráveis economicamente para esta aplicação. São compostos predominantemente por gibbsita, condição fundamental para viabilizar a economia

energética no processo de beneficiamento (Processo Bayer), utilizando temperaturas de 135 a 150°C e pressões de 300 a 500 KPa [5, 7, 8].

3.1.3. Processo de produção da Alumina

Em 1855, o beneficiamento do minério era realizado pelo processo Le Chatelier, que se baseava no aquecimento de uma mistura composta por bauxita e Na_2CO_3 a 1200°C para formação de aluminatos. Tratamentos de lavagem e filtração eram empregados para a separação do resíduo e da solução rica em hidróxidos, os quais eram precipitados em $\text{Al}(\text{OH})_3$ pela ação do CO_2 , a solução era novamente filtrada e separada em duas partes: uma composta de solução alcalina, que passa por evaporação para recompor o processo, e a segunda era a alumina ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que passava por processo de secagem e limpeza.

O Processo Bayer substituiu o processo Le Chatelier, pois este gera alumina (Al_2O_3) de alta qualidade em conjunto com a redução no consumo de energia e conseqüentemente redução geral do custo de produção, ele é utilizado até hoje sem modificações significativas.

A evolução dos processos de obtenção de alumina pode ser acompanhada na Figura 2 [1, 5, 8].

Figura 2- Evolução dos processos de obtenção de alumina[5].

O processo Bayer é composto por quatro etapas sendo elas: a digestão, clarificação, precipitação e calcinação esquematicamente representadas na Figura 3.

Figura 3- Ilustração das etapas do processo Bayer para obtenção alumina[5].

O bauxito utilizado no processo industrial é retirado da jazida e estocado no pátio da fábrica, onde são retirados vegetais e rochas. Esse material é encaminhado ao moinho de martelos através de uma esteira. No percurso, o bauxito é submetido à ação de eletroímãs, que tem a função de retirar componentes metálicos indesejados[7].

Embora a moagem não seja definida como uma etapa do Processo Bayer, ela possibilita o aumento de área para que o ataque da soda à alumina disponível seja eficiente. No moinho de martelos, o minério recebe a primeira dose de material alcalino, vindo da etapa de bombeamento do sobrenadante presente no resíduo de bauxita, este material encontra-se a temperatura de 75°C e é uma solução de NaOH diluído[5, 7].

Na primeira etapa do processo, o minério britado é misturado com uma solução de soda cáustica (NaOH), formando uma pasta com alta concentração de sólidos, que será autoclavada e receberá novas doses de NaOH. Nestas condições, um licor verde (solução rica em hidróxidos solúveis) é formado pela dissolução das espécies de alumínio conforme as reações [5, 7, 8, 10-12]:

Gibbsita

Boemita

Diásporo

Ainda nesta etapa ocorre a dissolução da sílica reativa (kaolinita) conforme a Reação (4) e o fenômeno de dessilificação que ocorre pela formação da sodalita conforme a Reação (5) [5, 8, 10]. A sodalita é um aluminossilicato hidratado de estrutura microporosa formada por canais de dimensões moleculares.

A etapa de clarificação consiste em processos de sedimentação (em espessador) e filtração. Nesta etapa a lama vermelha é separada do licor rico em hidróxido de alumínio e bombeada para áreas de deposição (lagos) conforme a Figura 4.

Figura 4- (a) e (b) Lagoa de deposição na Índia, (c) Lagoa de deposição na França e (d) Lagoa de deposição no Maranhão [5, 9].

A disposição do resíduo em lagos artificiais permite o processo de reutilização do material por meio da sedimentação da fração sólida, o sobrenadante alcalino pode ser bombeado de volta à refinaria para recompor o processo [5, 8].

O licor é encaminhado para a terceira etapa, onde ocorre à precipitação do hidróxido de alumínio (alumina tri-hidratada ou hidrato) em solução pelo processo de “cristalização por semente”, que consiste na adição de cristais de gibsita, que servem de semente para nuclear o hidróxido em solução. A precipitação pode ser entendida como a operação reversa à digestão, e ocorre conforme a Reação 6 [5, 7, 8, 10-12].

O hidróxido de alumínio é submetido à última etapa do processo, que inclui lavagem para retirada da soda restante, seguida por calcinação (atualmente realizada em leito fluidizado). O material resultante é a alumina pura de aspecto arenoso e branco, que será utilizada como matéria prima para produção do alumínio [5, 7, 8, 10-12].

3.2. Resíduo de Bauxita (Lama Vermelha)

3.2.1. Generalidades

A lama vermelha é um resíduo tóxico pelo elevado pH e de alto volume de geração. Os elevados montantes de material produzidos devem ser contidos em barragens para isolamento do meio ambiente, resultando em alto custo de gerenciamento do resíduo.

A indústria do alumínio possui grande interesse no desenvolvimento de processos industriais que possam consumir satisfatoriamente o resíduo do Processo Bayer, eliminando a preocupação com a poluição do meio ambiente e reduzindo os custos do processo (armazenamento da lama).

A lama vermelha é um material residual e como qualquer outro resíduo industrial apresenta variações, que são atribuídas à matéria-prima, ao processo industrial e ao tempo de disposição. Esse aspecto impõe ao resíduo de bauxita

um leque de características e comportamentos diferenciados, podendo em uma mesma refinaria o resíduo não apresentar características homogêneas [2, 5, 8, 12].

3.2.2. Características Físico-Químicas

3.2.2.1. Composição Química

A composição química do resíduo de bauxita é um fator influenciado pela composição e pelas condições de processamento do minério. As análises químicas de resíduos provenientes de diversos países podem ser verificadas na Tabela 3 [2, 5, 7, 8].

Tabela 3 – Composição Química do resíduo de bauxita produzidos em diferentes localidades em relação ao tipo de minério (Gibsitico-G, Boemitico-B e Diaspórica-D).

Ref	País	Tipo de Bauxita Ref [3]	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	PF
[3]	Alemanha	D	25-35	22-28	8-24	6-16	4-9	0,5-4	-	-	-	-
[8]	Austrália	G e B	40,5	27,7	3,5	19,9	2	-	-	-	-	-
[3]	Austrália	G e B	31	20	3	27	0,4	4,5	-	-	-	-
[3]	Austrália	G e B	31,2	15,5	3,1	31,3	8,5	3,1	-	-	-	-
[3]	Austrália	G e B	24	24	9	16	4	-	-	-	-	-
[3]	Austrália	G e B	44	40	10	9	-	2	-	-	-	-
[3]	Austrália	G e B	36,2	17,1	3,9	23,8	1,6	3,9	-	-	-	-
[3]	Brasil	G	48,9	14,2	9,7	7,3	-	-	-	-	-	-
[15]	Brasil	G	40,2	19,1	3,07	19,9	9,01	1,23	0,12	0,04	-	9,12
[16]	Brasil	G	30 - 60	10 - 20	10	3 - 50	2 - 8	-	-	-	-	-
[3]	Brasil	G	25,4	19,6	5,3	24	6,2	4,8	-	-	-	-
[3]	EUA	D	30 - 40	16 - 20	10 - 11	11 - 14	6 - 8	5 - 6	-	-	-	-
[3]	EUA	D	10,1	5,5	3,6	23,1	3,6	47,2	-	-	-	-
[8]	EUA	D	30,4	16,2	10,11	11,14	2	-	-	-	-	-
[8]	EUA	D	55,6	12,15	4,5	4,5	1,5-5,0	-	-	-	-	-
[8]	EUA	D	50,54	11,13	-	2,56	9	-	-	-	-	-
[3]	EUA	D	55 - 60	12 - 15	4 - 5	4 - 6	2	5 - 10	-	-	-	-
[3]	EUA	D	28	29	-	11	-	6	-	-	-	-
[3]	Grécia	D	47	14,9	5,5	7,5	-	-	-	-	-	-
[8]	Hungria	G	38,45	15,2	4,6	10,15	8,12	-	-	-	-	-

[3]	Hungria	G	50,5	14,2	7,8	13	5,5	3,5	-	-	-	-
[3]	India	G	32,2	21	12,9	7,73	4,86	3,29	-	-	-	-
[17]	India	G	33,1	18,2	19,6	8,8	5,8	2,7	-	-	-	-
[8]	India	G	45,17	27	5,12	5,7	3,64	-	-	-	-	-
[8]	India	G	33,8	15,58	22,5	6,84	5,2	-	-	-	-	-
[8]	India	G	52,39	14,73	3,3	8,44	4,0-	-	-	-	-	-
[8]	India	G	35,46	23	17,2	5	4,85	-	-	-	-	-
[18]	Itália	D	35,2	20,0	9,2	11,6	7,5	6,7	-	-	-	7,3
[19]	Itália	D	4,1	10,8	0,6	37,5	0,9	22,1	2,0	-	-	18,7
[8]	Jamaica	G	50,9	14,2	6,87	3,4	3,18	-	-	-	-	-
[3]	Jamaica	G	51,5	15	6,7	1,7	0,9	7	-	-	-	-
[3]	Japão	D	39 - 45	17 - 20	2,5 - 4	14-16	7 - 9	-	-	-	-	-
[3]	Russia	D	22,8	28,4	4,3	17	10,8	0,7	-	-	-	-
[8]	Surinami	G	24,81	19	12,15	11,9	9,29	-	-	-	-	-
[3]	Surinami	G	33,4	24,3	3,6	16	8	5	-	-	-	-
[8]	Taiwan	D	41,3	20,21	2,9	17,96	3,8	-	-	-	-	-
[20]	Turquia	D	35,73	23,29	4,08	12,08	7,4	2,81	0,28	0,76	1,34	8,66

A partir destes dados, verificasse a elevada variabilidade química do resíduo. Entretanto, estes valores não comprometem a distinção dos óxidos majoritários comumente encontrados nas lamas, sendo eles: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e NaO_2 [21].

A ocorrência de um ou mais óxidos em maiores ou menores quantidades pode repercutir nas características e propriedades do resíduo, sendo neste caso importante a caracterização particular de cada lama vermelha.

O resíduo gerado pela empresa Alcoa, doado para uso nesta dissertação, teve sua porcentagem de óxidos comparados com a flutuação da composição

química da lama vermelha gerada pela empresa no período de dois anos. Esse estudo pode ser utilizado para a verificação da variabilidade químicas do resíduo gerado em Poços de Caldas em longo prazo.

A Figura 5 mostra a comparação de duas amostras de resíduo extraídas da fábrica no início de 2009 com os dados dos anos de 2007 e 2008. Esse cenário serve de base para compreensão da variação de composição ocorrente com a mudança da frente de extração do minério. É notória a variação dos teores de Fe_2O_3 , Na_2O e Al_2O_3 , fatos que revelam o empobrecimento do minério justificado pela maior concentração de Na_2O . O aumento no teor de Al_2O_3 excluído do processo, juntamente com o rejeito, pode supor a presença de hidróxidos de alumínio mais resistentes aos parâmetros de processamento utilizados (temperatura e pressão) [2, 5, 8]. Por fim, o aumento do teor de Fe_2O_3 no resíduo pode ter causado problemas de filtrabilidade durante o processo tornando-o menos eficiente [5, 8].

Figura 5 – Verificação da variabilidade química dos lotes de lama vermelha estudados neste trabalho em relação ao resíduo produzido na mesma planta nos anos de 2007 e 2008.

3.2.2.1. Análise Mineralógica –(DRX)

As análises mineralógicas dos resíduos de bauxita encontrados na bibliografia apresentam grande variação em decorrência do método de processamento empregado, variação da composição do minério e pela própria

natureza complexa do espectro que pode induzir a interpretações equivocadas. Na Tabela 4 estão expostas análises mineralógicas encontradas na bibliografia.

Tabela 4- Análises mineralógicas de lamas vermelhas provenientes de diversas localidades.

Ref	Local	Fases predominantes	Difratogramas
[22]	Região sudeste do Brasil (Poços de Caldas)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quartzo ▪ Hematita ▪ Óxido de Alumínio ▪ Gibsita ▪ Silicato de alumínio e sódio	<p>(a)</p>
[15]	Região norte do Brasil	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quartzo ▪ Gibsita ▪ Hematita ▪ Anatásio ▪ Goetita ▪ Caulinita ▪ Cancrenita ▪ Sodalita

			(b)
[10]	Turquia	<ul style="list-style-type: none"> Hematita Gibbsite Boehmite Diásporo Calcita Silicato de alumínio e sódio <p><i>A evidência de outros tipos de hidróxidos de alumínio tem explicação pelo tipo de formação bauxítica da região.</i></p>	<p>1 Hematite-Fe₂O₃ PDF No: 33-664 2 Gibbsite-Al(OH)₃ PDF No: 33-18 3 Na₅Al₃CSi₃O₁₅ PDF No: 15-469 4 Boehmite-AlO(OH) PDF No: 21-1307 5 Diaspore-AlO(OH) PDF No: 5-355 6 Calcite-CaCO₃ PDF No: 5-586</p>
[23]	India	<ul style="list-style-type: none"> Quartzo Hematita Boehmite Gibbsite Anatase Rutilo Bayerita Cancrenita Chantalita Silicato de sódio e alumínio 	<p>1 Anatase 2 Rutile 3 Quartz 4 Hematite 5 Bohmite 6 Gibbsite 7 Bayerite 8 Na₅Al₃CSi₃O₁₅ 9 Cancrinite 10 Chantalite</p>

[24]	Turquia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gibsita ▪ Hematita ▪ Quartzo ▪ Aluminato de cálcio ▪ Óxido de cálcio	<p>(e)</p>
[21]	Região nordeste do Brasil	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hematita ▪ Anatásio ▪ Gibsita ▪ Goetita ▪ Caulinita ▪ Sodalita ▪ Calcita ▪ Chantalita ▪ Halita <p><i>Estão presentes na difração fases de baixa cristalinidade que causam o alargamento e a redução de intensidade dos picos.</i></p> <p><i>Pode ser verificada a presença de material amorfo, podendo ser fases silicatadas do tipo zeólitas.</i></p> <p><i>A formação de compostos de cálcio no processo</i></p>	<p>(f)</p>

		ocorre pela adição de CaO para melhorar a extração do alumínio, a filtrabilidade e reduzir o consumo de NaOH.	
[25]	Japão	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hematita ▪ Goetita ▪ Gibsita ▪ Boehmita ▪ Quartzo ▪ Anatase ▪ Sodalita	<p>(g)</p>
[26]	Grécia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hematita ▪ Gibsita ▪ Diasporo ▪ Goetita ▪ Anatase ▪ Calcita ▪ Bayerita ▪ $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ▪ $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$	<p>(h)</p>

[2]	Região sudeste do Brasil (Poços de Caldas)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hematita ▪ Gibsita ▪ Quartzo ▪ Calcita ▪ Chantalita ▪ $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ (cancrenita)	<p>(i)</p>
[27]	França	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hematita ▪ Gibsita ▪ Boehmita ▪ Goetita ▪ Calcita ▪ Rutilo ▪ Hidrogranada ▪ Peroviskita <p><i>A formação mineralógica da lama vermelha é dividida na parte vinda da bauxita como: óxidos e hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro além de sílica, anatase, rutilo, calcita e outros.</i></p> <p><i>A parte vinda do processamento é composta por fases de hidrosilicatos de sódio e alumínio (sodalita e cancrenita), hidrogranada, titanatos de Na, Ca e Mg, cálcio e alumino silicatos.</i></p>	<p>(ii)</p>

A Figura 6 se refere à lama vermelha caracterizada na Figura (j) da Tabela 4, porém tratada termicamente. As fases predominantes identificadas para o tratamento a 800°C são: hidrogranada, hematita, calcita, rutilo, cal e perovskita.

Nota-se que os picos correspondentes aos hidróxidos de alumínio (boehmita, gibsita e diásporo) desaparecem com o primeiro patamar de tratamento térmico aplicado. Efeito semelhante ocorre com os intensos picos de hidrogranada que são sensivelmente reduzidos com a calcinação.

Picos de calcita são mantidos intactos até 750°C, porém para o último patamar de análise pode ser verificado o início da transformação da calcita em cal (CaO) [27].

Figura 6- Difratoograma de amostras de lama vermelha calcinadas [27].

A Figura 7 apresenta as fases predominantes da lama vermelha seca exposta na Figura (i) da Tabela 4 submetida a diversas temperaturas de tratamento térmico.

As principais fases identificadas são: quartzo, hematita, nefelina e silicato de alumínio sódio potássio. Picos de chantalita, gibsita e calcita presentes na lama vermelha seca desapareceram das amostras calcinadas, entretanto a cancrenita sofreu transformações, migrando para a estrutura da nefelina a 800°C e em seguida para silicato de alumínio sódio potássio no tratamento a 900°C [2].

Figura 7 – Análise mineralógica de amostras de lama vermelha tratadas termicamente [2].

A Figura 8 representa um estudo de evolução das fases de uma lama vermelha brasileira tratadas termicamente no intervalo de 750-1150°C.

No primeiro patamar de análise as fases cristalinas encontradas são: hematita, sodalita e anatásio. Elevando a temperatura de queima para 850°C verifica-se o desaparecimento do anatásio, bem como o surgimento de uma fase transitória do tipo Ca-Si-Al ou Na-Si-Al, que resultará em nefelina.

Em 950°C as principais fase encontradas são: hematita, sodalita e nefelina, sendo estas as fases mantidas para o ultimo patamar de análise [21].

Figura 8 – Análise da evolução de fases da lama vermelha pelo tratamento térmico [21].

3.2.2.2. Infra-Vermelho

A Figura 9 representa o espectro de FTIR de duas lamelas vermelhas italianas. A banda de $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de hidroxilas de água adsorvida, seguida por um pico próximo a 1630 cm^{-1} , que pode ser atribuído a vibrações de moléculas de água.

Na região de $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ há picos que referem-se a ligações Si-O e Al-O assim como picos na região de $560\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ que representam vibrações de 4 ou 6 anéis tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 .

Picos relacionados a vibrações da ligação Fe-O estão presentes na faixa de $460\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, outras ligações metal oxigênio também estão evidentes na região de $1100\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$, esse tipo de vibração pode ser atribuída a ligações simétricas estiradas de Si-O-Al [28].

Figura 9- Análise de infra vermelho de lama vermelha italiana Adaptado [28].

O espectro representado na Figura 10 indica bandas correspondentes a vibrações das ligações químicas superficiais de uma lama vermelha.

Hidroxilas são identificadas pela banda de $3550\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$, seguida de picos referentes ao CaCO_3 em 2920 e 1450 cm^{-1} . Vibrações estiradas de Fe-O estão presentes nas regiões de 550 e 440 cm^{-1} , outras vibrações metal oxigênio podem ser verificadas em 980 cm^{-1} para Si-O e 620 cm^{-1} para Al-O [10].

Figura 10- Análise de infra vermelho de lama vermelha turca [10].

3.2.2.3. Análise Térmica

A Figura 11 mostra resultados de TG e DTA de uma lama vermelha grega, nos quais a perda de massa ocorre em quatro etapas sendo de 30-145°C a primeira calculada em 1% da perda total e que corresponde a evaporação de água física. A segunda e a terceira referem-se a perda de água estrutural dos hidróxidos que ocorrem nos intervalos de 145-440°C e 440-600°C, representando juntas 7,15% de perda de massa. Por fim houve entre 600-800°C a última perda de massa estimada em 3,69% referente à liberação de CO₂ vindo da decomposição da calcita.

Na análise térmica diferencial há três picos endotérmicos notáveis. Os dois primeiros estão associados à desidratação da gibsita e do diásporo, respectivamente, nas bandas de temperatura de 270-320°C e 510°C. Em 805°C é verificado o terceiro pico que é atribuído a decomposição da calcita decorrente da perda do CO₂ pela ação da temperatura.

Após essa ultima reação endotérmica, pode ser verificada a ocorrência de um pico exotérmico pouco pronunciado que representa a decomposição do silicato carbonato de sódio e alumínio [26].

Figura 11- TG e DTA de lama vermelha grega [2].

A Figura 12 representa a análise térmica de uma lama vermelha Italiana. Nesta análise a primeira perda de massa ocorre entre 60-150°C e pode ser atribuída a perda de água superficial. A próxima perda de massa ocorre entre 240-310°C e pode representar a perda de moléculas de água localizadas nos canais internos (água zeolítica) da cancrenita e da sodalita.

O pico entre 310-490°C pode indicar o início da decomposição dos carbonatos e a desidratação da gibsita. Para a temperatura de 500°C ocorre a desidratação da boehmita formando óxido de alumínio [28].

Figura 12- DTG de lamas vermelhas italianas, adaptado [28].

A Figura 13 expressa à análise térmica diferencial de uma lama vermelha brasileira, onde o primeiro pico endotérmico representado de 100-150°C indica a perda de água de umidade seguida da perda de água zeolítica e desidroxilação dos compostos de ferro na faixa de temperatura de 150-280°C.

A decomposição da gibsita é mostrada pelo pico endotérmico ocorrente em 310°C [15].

Figura 13- DTG de lama vermelha nordestina [15].

A análise térmica expressa na Figura 14 pertence a uma lama vermelha turca. Nesta análise a primeira perda de massa estimada em 7,6%, está relacionada ao pico endotérmico que ocorre entre 145-229°C, o qual representa a perda de água física presente na lama vermelha. A segunda grande perda de massa ocorrida entre 229-395°C foi calculada em 4,84% e esta relacionada à decomposição da gibsita.

Representados por uma perda de massa de 1,9% os picos endotérmicos ocorridos em 514 e 574°C se referem à decomposição da boehmita e do diásporo.

A decomposição do carbonato de cálcio expressa 1,7% de perda de massa, se deu no intervalo de 680-776°C. Essa temperatura relativamente baixa para

decomposição de grupos carbonatos é atribuída à grande quantidade de álcalis presentes na lama vermelha, os quais podem promover a redução de temperatura das reações [10].

Figura 14- TG/DTA de lama vermelha turca [10].

Na Figura 15 está apresentada a análise térmica de um resíduo turco. Os dois primeiros pico endotérmicos ocorridos nos intervalos de 240-350°C e 460-590°C podem relacionar-se respectivamente a perda de água adsorvida a superfície das partículas e a água estrutural.

A decomposição de sulfatos e carbonatos ocorreram respectivamente nos intervalos de 700-780°C e 850-940°C [20].

Figura 15 – Análise Térmica TG/DTG da lama vermelha turca [20].

A lama vermelha chinesa mostrada na Figura 16 foi submetida a ensaio térmico e apresenta 3% de perda de massa entre 20-105°C representando à perda de água física adsorvida as partículas. A segunda perda de massa de 3,6% esta indicada entre 105-450°C e pode ser relacionada à água ligada quimicamente.

Em seguida é verificada uma perda de massa de 4,3% na região de 560-720°C, essa ultima reação pode estar associada à de composição da calcita [12].

Figura 16 – Análise Térmica TG/DTG da lama vermelha chinesa [12].

A Figura 17 expressa o comportamento térmico de uma lama vermelha brasileira. São verificadas na TG três grandes perdas de massa, sendo elas referentes aos intervalos de 50-260°C, 260-691°C e 692-1250°C e calculadas em 4,73; 5,52 e 2,53% respectivamente.

O primeiro pico mostrado é discreto e descreve a perda de água superficial seguido por um pico fortemente pronunciado a 275°C que se refere a decomposição da gibsita em alumina de transição ($x\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou criptocristalina. Nas temperaturas de 305 e 345°C há dois picos pouco evidentes que podem estar indicando a decomposição da goetita em hematita [21]. A 680 e a 1198°C estão os últimos dois picos de transformação da análise, sendo o primeiro a provável descarbonatação da calcita e o segundo a decomposição da sodalita ou a fusão de outros silicatos.

Figura 17 – Curva TG/DSC da lama vermelha da região norte do Brasil [21].

O ensaio dilatométrico verificado na Figura 18 mostra o comportamento de térmico de uma lama vermelha brasileira.

No intervalo da temperatura ambiente a 870°C é verificado um discreto comportamento expansivo representado por 0,4%, podendo ser atribuído a eliminação de água e desidratação dos hidróxidos.

Na faixa de 870-1170 a contração dimensional atingida pela amostra é da ordem de 10%, entre 1170 e 1230°C a mudança brusca de inclinação remete ao início da sinterização, causando na amostra contração de 20%.

Na última faixa de análise de 1230-1350°C a amostra sofre a ultima variação dimensional calculada em 20%, sendo na ultima temperatura verificada a fusão total da amostra.

Conforme visto na Figura 17, a hipótese da fusão de compostos silicatados a 1198°C pode ser confirmada pela retração ocorrida a 1170°C no ensaio dilatométrico, essa relação pode ser ainda melhor estabelecida considerando que com o aumento de 60°C há retração de 20% significando o incremento na fase líquida, confirmada pela fusão do material a 1350°C [21].

Figura 18 – Dilatometria da lama vermelha (a) variação dimensional, (b) imagens das amostras para patamares de temperatura [21].

3.2.2.4. Distribuição Granulométrica

A granulometria da lama vermelha é um fator variável em decorrência do processo e da mineralogia da bauxita [24]. Porém, apesar da variabilidade de condições, o resíduo é constituído de partículas finas sendo cerca de 95% inferiores a 44µm [5].

A Figura 19, mostra a distribuição granulométrica obtida por dispersão de laser de uma lama vermelha grega. As partículas identificadas apresentam diâmetro inferior a 28µm, sendo 50% desta partículas menores que 2,4µm [29].

Figura 19- Distribuição granulométrica da lama vermelha grega[29].

A Figura 20 representa a distribuição de partículas de uma lama vermelha brasileira. Verifica-se que 100% das partículas apresentam diâmetro inferior a 18 μm sendo 50% das partículas de diâmetro máximo de 2 μm [2].

Figura 20 – Distribuição granulométrica da lama vermelha brasileira [2].

A Figura 21 mostra a distribuição granulométrica de uma lama vermelha proveniente do nordeste brasileiro. Verifica-se na curva que o tamanho de partículas está compreendido entre 0,07 e 100 μm . Nesta distribuição pode ser verificado que 50% das partículas apresentam dimensões inferiores a 3,8 μm , além de 90% das partículas estarem abaixo de 8,42 μm [21].

Figura 21- Distribuição discreta e acumulada da granulométrica da lama vermelha [21].

Baseando-se nas análises granulométrica de diferentes lamas vermelhas é possível concluir que embora variável, a granulometria do resíduo assume dimensão média de 2,73 e 11,14 μm para 50 e 90% das partículas respectivamente.

3.2.3. Risco Ambiental

A lama vermelha pode oferecer uma série de riscos ambientais decorrentes de falhas no armazenamento, como contaminação de solos, águas, além de danos à saúde. Neste caso, a exploração de rotas capazes de neutralizar e reduzir a capacidade de contaminação do resíduo são de extrema importância [2, 5, 30].

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** demonstra o efeito sobre a solubilidade de íons presentes em lamas vermelhas submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Esses dados revelam que rotas de calcinação elaboradas podem apresentar resultados satisfatórios quanto à redução de íons solúveis e por consequência inserir o resíduo em uma classe de menor periculosidade [2, 30, 31].

Tabela 5- Concentração solubilizadas dos elementos das amostras de lama. Adaptado [2].

Amostras	Elementos detectados (mg/L)																pH final
	Fe	Ca	Zr	Mn	V	Nb	Sr	Cr	As	Zn	Cu	Sn	Y	Cd	Rb	Se	
LV-SECA	130,44	76,72	6,62	10,48	24,93	5,08	7,06	-	8,09	9,31	23,08	11,76	-	9,63	4,18	6,78	10,61
LV-600	89,44	68,86	5,47	-	16,73	5,90	-	-	9,98	10,79	15,85	-	7,23	-	6,99	6,32	10,30
LV-700	35,26	39,26	-	10,62	-	3,63	5,64	-	6,89	12,44	23,88	13,80		5,45	12,77	7,23	12,24
LV-800	38,88	35,86	3,81	13,89	13,33	-	5,61	-	4,94	10,80	19,87	13,52	7,26	-	10,56	-	11,71
LV-900	105,91	97,06	-	-	-	-	9,22	12,18	11,09	-	21,96	-	10,56	-	4,61	-	7,15

3.2.4. Estudos e desenvolvimentos de aplicações para a Lama Vermelha

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para a utilização e valorização da lama vermelha como matéria prima para novos produtos como a Tabela 6.

Neste item serão expostos os principais temas e estudos publicados a respeito da utilização da lama vermelha como:

- Desenvolvimento de alternativas para o uso da lama vermelha como matéria prima para a elaboração de materiais.
- Recuperação de metais valiosos do resíduo por diferentes métodos
- Avaliação dos prejuízos aos organismos vivos expostos ao deságüe de lama vermelha em ambientes marinhos.
- Desenvolvimento de cerâmica de blindagem de radiação
- Avaliação reológica da lama vermelha em matrizes cimentícias
- Capacidade de troca catiônica da lama vermelha

Tabela 6- Principais temas abordados em estudo sobre lama vermelha

Referência	País	Característica da LV utilizada	Material	Principais conclusões
[20]	Turquia	Seca e Calcinada 500°C	Produção de vitrocerâmica, porcelanato, fritas, revestimentos e esmaltados	<p>Foi estudada a produção de porcelanatos, fritas e revestimentos esmaltados por massas cerâmicas elaboradas a base de lama vermelha.</p> <p>Experimentalmente foi comprovado que a lama vermelha não tem propriedades físicas apropriadas para que seja usada sem adições como matéria prima para vidrados, pois o vidro preparado com lama vermelha pura apresentou propriedades não satisfatórias: opacidade e craquelamento. Neste caso para que estes materiais apresentem propriedades satisfatórias são necessárias adições de outras matérias primas.</p> <p>Porcelanatos adequados puderam ser formulados para máxima utilização de lama vermelha de 35,95 wt%. As principais características das amostras foram: superfície brilhosa, cores variadas e baixa porosidade.</p>

				<p>A composição das fritas foram testadas até que fossem obtidas amostras adequadas. Foram formuladas fritas de superfície brilhosa nas cores branca, bege e preta, além de uma composição fosca de coloração bege e marrom.</p> <p>Os revestimentos esmaltados apresentaram problemas de fissura por tensão devido a diferentes coeficientes de expansão entre o corpo cerâmico e o vidrado, porem esse efeito pode ser corrigido com a adição de sílica ao sistema.</p>
[32]	Brasil	Seca	Produção de pigmento na fabricação de ladrilhos e piso prensado	<p>Foi proposta a avaliação da capacidade de pigmentação da lama vermelha sobre massas cerâmicas convencionais a base de argila e a avaliação das características cerâmicas da lama vermelha.</p> <p>Os resultados das análises de propriedades cerâmicas da lama vermelha mostraram que o resíduo não é adequado para ser usado isoladamente como material cerâmico. A lama vermelha apresenta elevada porosidade aparente após queima em temperaturas usuais de fornos cerâmicos industriais (950-1100°C) e coloração variando de marrom a marrom escura. O baixo teor de sílica e a elevada porcentagem de óxido de ferro</p>

				<p>podem ser os responsáveis por essa baixa sinterização.</p> <p>A utilização de uma mistura homogeneizada de 50% em massa de lama e 50% de areia moída, queimada a $1050 \pm 50^{\circ}\text{C}$ produziram cerâmicas pretas com porosidade aparente quase nula e retração linear de cerca de 4%, sendo essas características adequadas para produção de ladrilhos.</p> <p>A garantia da funcionalidade da mistura de lama vermelha a aplicação em ladrilhos permitiu estudos de pigmentação de argilas.</p> <p>Adições de 10 e 20% de lama vermelha às argilas geraram após a queima, cerâmicas de coloração clara (amarela, vermelha-clara e branca). Porém, a boa homogeneização das matérias primas é essencial para que não ocorra a formação de pintas pretas pelo corpo cerâmico. Uma alternativa para minimizar esse efeito pode a utilização de moagem prévia em moinho de bolas a seco por uma hora.</p> <p>As misturas a base de lama vermelha podem ser formuladas de modo a obter cores variando de rosa a marrom escuro, passando</p>
--	--	--	--	---

				por tons próximos ao comercial.
[33]	Brasil	Seca	Blocos estruturais	<p>O artigo sugere a produção de massas cerâmicas produzidas pela mistura de lama vermelha e argila para produção de blocos estruturais.</p> <p>Foi formulada uma massa de 60% LV e 40% argila com pouca retração linear. Essa massa foi extrudada em boquilha com seções circulares vazadas para minimizar problemas de reologia na extrusão.</p> <p>As amostras foram submetidas a ensaios de compressão, lixiviação e solubilização e apresentaram todos os parâmetros dentro das normas brasileiras.</p> <p>Foi construída uma casa modelo utilizando os blocos a base de lama vermelha, onde foi calculada economia de 30% quando comparada a uma construção convencional, isso porque o tempo de montagem é reduzido, menor uso de argamassa e a acomodação da rede elétrica e hidráulica no interior dos blocos.</p>
[16]	Brasil	Seca e Calcinada a	Adsorvente de corantes têxteis	Este trabalho aposta nas características de adsorção da lama vermelha para “limpar” a água impregnada de corantes utilizada

		500°C		<p>em indústrias têxteis.</p> <p>As amostras de lama vermelha seca e calcinada em pH natural apresentaram pouca adsorção do pigmento, entretanto a utilização de um meio ácido com pH 4 foi muito satisfatória.</p> <p>A lama vermelha seca e calcinada não apresentaram diferenças significativas na adsorção do pigmento RB19, sendo alcançada por ambas adsorção da ordem de 155 mg g^{-1}. Esse resultado supera a capacidade de adsorção de outros meios alternativos como: casca de eucalipto, carvão da casca do coco, serragem e outros.</p> <p>Os resultados obtidos mostram que a lama vermelha em condições controladas apresenta elevado potencial como adsorvedor para remoção de corantes de efluentes têxteis.</p>
[34]		Calcinada 950°C	Blocos de concreto para pavimentação	<p>O estudo consiste em utilizar lama vermelha calcinada na formulação de massas cerâmicas para blocos para pavimentação.</p> <p>A preparação da mistura para blocos de concreto é basicamente formada pela mistura de brita, areia, cimento e água. Neste estudo utilizou-se lama vermelha extrudada e queimada 950°C.</p>

				<p>Essa chamota foi utilizada em substituição a areia e brita em proporções de 46, 62, 78 e 100% em peso.</p> <p>Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência a compressão simples, e apresentaram resultados satisfatórios para as misturas de 78 e 100%, podendo por norma serem utilizados como bloco de concreto para pavimentação (BCP) em tráfego de veículos comerciais.</p> <p>A medida de absorção de água foi realizada apenas para a amostra a 100%, a qual apresentou menor absorção em relação a amostra de referencia para todos os tempos de ensaio (1, 3, 7 e 28 dias) sendo esta característica o resultado de maior empacotamento de partículas.</p> <p>No ensaio de desgaste por abrasão a amostra referencia apresentou 23% de desgaste enquanto a amostra com lama vermelha apresentou 37%, no entanto esse valor é inferior aos 40% estipulados por norma.</p> <p>Baseado nestes tipos de ensaios segundo norma a chamota de lama vermelha em substituição a 100% de areia e brita pode ser utilizada para fabricação de BCP.</p>
--	--	--	--	---

[35]	Brasil	Seca	Avaliação das características reológicas de pastas cimentícias por substituição a parte do cimento por lama vermelha	<p>Foram avaliadas as características reológicas de uma pasta cimentícia elaborada com lama vermelha em substituição a parte do cimento.</p> <p>A inclusão de lama vermelha no sistema influenciou diretamente as propriedades reológicas da pasta. O resíduo pode ter causado maior aglomeração de partículas devido à elevada área superficial, cerca de 17 vezes maior que a do cimento.</p> <p>As alterações reológicas foram notadas para todas as composições, resultando em aumento da viscosidade e da tensão de escoamento de acordo com o aumento de lama vermelha aplicada.</p>
[36]	Alemanha	Úmida	Desague da lama vermelha em profundidade em ambiente marinho	<p>A grande produção de lama vermelha implica em muitas ações de descarte deste resíduo em mares e oceanos. Este artigo reúne uma série de pesquisas que foram realizadas para avaliar os impactos desta ação aos organismos marinhos.</p> <p>Uma análise envolvendo algas confrontadas com lama vermelha dispersa verificou variação na quantidade de indivíduos presentes nas amostras analisadas, porém apesar da variação, o estudo não foi considerado conclusivo para definir os impactos do</p>

				<p>resíduo sobre esses organismos.</p> <p>Testes realizados com bacalhaus colocados jaulas a 4 e 10 m do solo marinho durante o bombeamento do resíduo por cinco dias, resultaram em 14 e 60 % de mortalidade dos peixes colocados a 10 e 4m respectivamente. O teste foi repetido em água não contaminada para garantir que não houve influencia de nenhum outro fator o experimento foi repetido em águas não contaminadas e não houve mortalidade dos peixes. A análise dos peixes mortos detectou que as guelras dos animais estavam impregnadas por material aglutinado proveniente do resíduo, as guelras não puderam ser limpas nem pelo uso de esfoliação.</p> <p>Outro experimento feito com peixes e camarões em laboratório mostrou que partículas aglutinadas de LV se fixaram nas brânquias dos organismos em teste, sendo estes incapazes ou muito lentos para se livrarem do resíduo quando colocados em meio não atingido pelo material.</p> <p>Ensaio laboratoriais realizados com organismos bentônicos contaminados por lama vermelha verificou a desintoxicação dos animais quando colocados em água limpa, porém o tempo deste</p>
--	--	--	--	---

				<p>processo varia de uma espécie para outra.</p> <p>Os efeitos da intoxicação por lama vermelha estudados em larvas e embriões de arenque mostrou que os animais podem ser severamente afetados. Os ovos expostos a lama vermelha diluída na água em qualquer concentração foram recobertos por uma camada quase homogênea de resíduo impedindo a oxigenação dos embriões e promovendo mortandade de 50% deles. As larvas mais crescidas sofrem com o entupimentos da boca e esôfago por lama vermelha, não sendo conhecido se esses organismos são capazes de eliminar.</p> <p>Estudos envolvendo plânctons mostraram que esses organismos não são capazes de distinguir as partículas de alimento das partículas de l_v, resultando em um processo de desnutrição seguido de morte.</p> <p>De modo geral verificasse que a lama vermelha causa danos provavelmente irreversíveis a organismos a ela expostos, porém ainda hoje muitos países praticam o deságüe do resíduo em corpos hídricos receptores assumindo danos reduzidos ou neutralização do resíduo.</p>
--	--	--	--	---

[37]	India	Seca	Preparação e testes de cimentos especiais	<p>O estudo consiste na preparação de clínqueres preparados com diversos resíduos, sendo a lama vermelha o principal deles.</p> <p>Os clínqueres preparados apresentaram cinco composições formuladas a partir de Cal (C), Lama Vermelha (LV), Gesso (G), Bauxita (B) e Cinza Volante (CV) e foram submetidos a queima em temperaturas de 1200 a 1350°C.</p> <p>A formulação (C+LV+CV) apresentou coloração creme, característica mole e de fácil fragmentação, as fases formadas foram C_3A, β-C_2S e C_2F. O segundo clínquer formulado por (C+LV+B), contendo de 25 a 40% de lama vermelha, demonstrou a presença das fases: C_3A, $C_{12}A_7$, C_4AF e C_2F. Sendo que maiores quantidades de lama vermelha refletem na redução das fases C_3A e $C_{12}A_7$ e aumento de C_2F. O clínquer apresentou elevada dureza e coloração marrom escuro.</p> <p>A terceira mistura (C+LV+G+B) assemelhou-se a primeira em coloração e aspecto. Para maiores quantidades de lama vermelha na formulação a cor se tornou mais escura e a densidade aumentou.</p> <p>A quarta (C+G+LV+CV) e a quinta formulação (C+G+LV+B+CV)</p>
------	-------	------	---	---

				<p>apresentaram reduzida formação de fases cimentícias e conseqüentemente atingiram baixa ou nenhuma resistência.</p> <p>O tempo de queima não influenciou na resistência da primeira mistura, que se manteve abaixo dos valores do cimento portland convencional. Para a segunda e a terceira verificou-se que a proporção de C2F foi reduzida com o aumento da C4AF, além do aumento da resistência durante 1,5h de queima.</p> <p>Os resultados indicam a viabilidade na obtenção de cimentos especiais de boa qualidade e que podem ser obtidos em temperaturas mais baixas do que o cimento portland convencional.</p> <p>As misturas (C+LV+B) e (C+LV+G+B) apresentaram resistência compatível com o cimento portland com 28 dias, sendo esta aumentada pela queima em 1300°C.</p> <p>As formulações contendo cinza volante não são adequadas para preparação de clínqueres pois todos os teste resultaram em cimentos de baixa qualidade. Em contrapartida para matérias-primas com relação entre 0,8-1,2 entre oxido de ferro e alumínio a temperatura de queima é significativamente reduzida e alta</p>
--	--	--	--	---

				qualidade do cimento pode ser alcançada.
[38]	Turquia	Solução	Recuperação de metais	<p>A diálise foi o método adotado neste estudo para a recuperação de metais valiosos presentes na lama vermelha.</p> <p>A utilização de dialise donnan tem sido muito comum para concentrar e remover cátions de efluentes, lamas e outros resíduos industriais. No caso da lama vermelha é proposta a recuperação do sódio, ferro, alumínio e titânio.</p> <p>A análise da recuperação dos metais foi feita com base em uma mistura padrão de 10g de lama vermelha em 100ml 7,14M HCl, filtrada e diluída em 1L de água destilada. A recuperação dos cátions presentes na solução de lama vermelha diluída (solução doadora) foi realizada por diálise Donnan e analisada com base em diferentes concentrações de HCl (solução receptora).</p> <p>O fluxo de íons metálicos através da membrana é considerado alto para concentrações de HCl entre 1 e 0,05M. Essa condição juntamente com as elevadas quantidade de íons presentes na solução de lama vermelha ($\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Ti}^{4+}$) remetem a seguinte condição de fluxo: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Ti}^{4+}$. Entretanto, quando analisada a quantidade de íons transportados é verificada</p>

				<p>a seguinte seqüência: $\text{Na}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+}$, esse comportamento pode ser justificado com base na reatividade dos íons bem como pelo tamanho dos mesmos.</p> <p>A recuperação de metais pelo método de diálise pode ser considerado satisfatório, tendo em vista fator de recuperação médio do Na foi de 0,68 e do Fe, Al e Ti de aproximadamente 0,39.</p>
[23]	India	Úmida	Produção de materiais de blindagem de radiação	<p>Este artigo trata da fabricação de cerâmicas a base de lama vermelha capazes de promoverem blindagem a radiação X.</p> <p>A lama vermelha possui compostos como: hematita, anatase e rutilo que são importantes fontes de material para produção de fases capazes de interferir na propagação de radiação X. Porém, para que as fases desejadas sejam formadas se faz necessária a utilização de matérias primas fonte de bário e fosfato.</p> <p>A submissão da mistura destes três materiais a ciclos de sinterização possibilita a formação de fases como: óxido de bário ferro titânio – tetragonal, oxido de ferro titânio- cúbico, magnetita e brafesita ortorrômbica, entre outros. Todas essas fases compõem uma densa matriz capaz de desenvolver elevada</p>

				<p>resistência mecânica e efeitos de proteção contra propagação da radiação.</p> <p>O desempenho do material cerâmico como blindagem da radiação foi analisado em comparação ao de outros dois materiais usualmente aplicados nesta função: concreto e chumbo. O método de ensaio consiste na incidência de radiação em diferentes intensidades sob as amostras onde é especificada a espessura (HVT) necessária destas para que a intensidade inicial seja reduzida em 50%.</p> <p>Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, pois a cerâmica é capaz de fornecer blindagem eficaz em espessura reduzida quando comparada ao concreto.</p> <p>Ensaio de compressão e impacto classificaram as amostras como adequadas de acordo com a norma aplicada, sendo possível a utilização deste material na construção de ambientes expostos a radiação.</p> <p>O efeito de blindagem observado nesta cerâmica pode ser atribuído à formação morfológica densa e integrada das fases desenvolvidas no processo de sinterização, e a característica</p>
--	--	--	--	---

				própria de cada fase.
[39]	Brasil	-	Provar a capacidade de troca catiônica das lamas vermelhas	<p>O objetivo deste estudo é mostrar que a lama vermelha tem capacidade de trocar o sódio por cátions de prata e cálcio.</p> <p>A amostra de lama vermelha preparada para trocar íons Na^+ por Ag^+ foi colocada em contato com uma solução de nitrato de prata e a amostra preparada para trocar Na^+ por Ca^{2+} foi colocada em contato com uma solução de cálcio.</p> <p>Com base no teor de sódio obtido por análise química foram realizados cálculos para estimar a quantidade de prata e de cálcio que poderiam ser trocadas. Para a prata que tem raio iônico maior que o do sódio foi verificada porcentagem de troca superior a 90% do valor teórico e para o cálcio foi verificada troca de 100%.</p> <p>Os cálculos realizados para verificar a relação entre $\text{NaO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ para um silicato de alumínio e sódio identificado nas lamas vermelhas não apresentaram resultados satisfatórios sugerindo que durante a reação entre a bauxita e o hidróxido de sódio há formação de mais de uma estrutura zeolítica capaz de realizar trocas catiônicas.</p>

3.2.5. Considerações Finais

A lama vermelha é um resíduo muito valioso haja vista sua composição, neste caso inúmeros estudos com foco na extração destes elementos tem sido realizados, aplicações em catalisadores e principalmente estudos na área de construção civil visando à incorporação da lama em parte do cimento, clínquer, blocos estruturais, revestimentos e vidratos.

Entretanto, é de extrema importância que em paralelo com esses projetos de incorporação do resíduo em processos produtivos sejam empenhados esforços na redução do potencial perigoso da lama vermelha.

A calcinação, conforme verificado nos ensaios bibliográficos apresenta elevada capacidade de alteração das características superficiais da lama vermelha podendo resultar em significativa redução da lixiviação e da solubilidade de íons presentes no resíduo.

Partindo desta constatação, optou-se por submeter o resíduo à rotas de calcinação definidas, com o objetivo de analisar a influência da redução de área e do ciclo térmico sobre a diminuição da periculosidade da lama vermelha.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais utilizados

Os materiais empregados neste trabalho são provenientes de dois lotes de rejeito industrial (Lama Vermelha) do processo Bayer que foram gerados pela unidade Alcoa (Alcoa Alumínio S.A.) de Poços de Caldas.

O resíduo foi recebido na forma de pasta com pH próximo de 10,9.

As amostras foram submetidas à secagem em estufa a 110°C por 24 h. Após a secagem foi feita a desaglomeração em almofariz de alumina e passada em peneira ABNT de 230 µm.

O material peneirado foi então submetido a queima em forno Lindberg 1300, de resistência de carbetto de silício, seguindo taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera oxidante até alcançar a temperatura de ensaio e mantendo-se constante durante 4 h. O resfriamento ocorreu naturalmente até a temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico as amostras foram mantidas em estufa a 110°C para evitar a absorção de água.

De acordo com o lote ao qual pertencem e a temperatura de calcinação, as amostras ficaram denominadas conforme a Tabela 7.

Tabela 7- Denominação de amostras de lama vermelha seca e com temperaturas de tratamento de 400 a 900 °C.

Amostras	Lote I	LVI-seca*	LVI-400	LVI-500	LVI-600	LVI-700	LVI-800	-
	Lote II	LVII-seca*	LVII-400	LVII-500	LVII-600	LVII-700	LVII-800	LVII-900

* lama vermelha in natura

4.2. Técnicas de Caracterização

4.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de Raios X tem como objetivo determinar a quantidade (%) de um elemento na amostra. A quantificação dos elementos é feita com base em amostras padrões.

A análise pode identificar elementos de número atômico maior ou igual a 5, que podem estar dosados desde ppm a perto de 100%. O princípio aplicado é a emissão de raios X, que causa a retirada de elétrons das camadas mais internas do material irradiado, sendo necessário um rearranjo para balanceamento de cargas que gera a emissão de fótons (característico ao elemento que o liberou).

As amostras foram colocadas em moinho de disco e submetidas a técnica de quarteramento Jones, em seguida foram prensadas. A perda ao fogo foi determinada por pesagem da amostra antes da queima em mufla a 1050°C e pesagem da amostra após aquecimento para terminação da massa final.

A análise realizada neste trabalho foi semiquantitativa, os resultados foram obtidos pela utilização de um aparelho Philips modelo PW2400, localizado no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.2. Difração de Raios-X – DRX

Foi feita análise da composição das fases mineralógicas presentes nas amostras de resíduos. Foi usado um difratômetro X Bruker AXS Modelo D8 Advance, com radiação K_{α} do cobre ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com passo de $0,02^{\circ}$ por segundo, no intervalo de $5^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$.

4.2.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma importante ferramenta na determinação de estruturas moleculares de compostos.

A técnica consiste na interação entre a radiação infravermelha e a vibração dos átomos (10^{12} a 10^{14} Hz) presentes nas moléculas dos compostos. A análise pode ser feita a partir da absorção ou da transmissão da radiação em função do número de onda da emissão infravermelha.

As amostras foram preparadas pela mistura de 0,1g de KBr com adição de 0,001g de amostra. Esse material foi moído e homogeneizado em almofariz de ágata e prensado uniaxialmente a 3 ton/cm^2 por 30 segundos. As pastilhas apresentaram área de $3,79 \text{ cm}^2$ e foram mantidas em estufa a vácuo por 24h na temperatura de 80°C .

Para coleta de dados foram feitas 128 varreduras utilizando o método de transmissão. O equipamento utilizado foi um Nicolet (Thermo Scientific), modelo Nexus 6700, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Na análise termogravimétrica verificaram-se as perdas de massa sofrida pelas amostras em função da temperatura.

Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1500°C , em um equipamento Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP, localizado no Departamento de Engenharia Civil na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.5. Dilatometria

A dilatometria é uma técnica adotada para monitorar a expansão e/ou contração de uma amostra submetida a um ciclo térmico, onde podem ocorrer reações, fusão e sinterização causando variações dimensionais.

O experimento consiste na colocação de uma haste de baixo coeficiente de dilatação em contato com a amostra dentro de um forno. O aquecimento causa variação dimensional na amostra, gerando deslocamento da haste. A mudança de dimensão da amostra quando aquecida é relacionada ao tamanho inicial e geralmente é dado em $\Delta L/L_0(\%)$, sendo $\Delta L=L-L_0$ (L , o comprimento final medido e L_0 , o comprimento inicial da amostra).

As amostras medidas foram pastilhas de diâmetro 12,71 mm e 0,36 mm de espessura, preparadas por prensagem uniaxial (3 ton/cm²). O ensaio foi da temperatura ambiente até 1200°C sob taxa de aquecimento de 5°C/min em um dilatômetro modelo RB-3000-20 BP, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.6. Distribuição granulométrica

A análise da distribuição granulométrica a laser é fundamentada na passagem de um feixe de laser por uma célula óptica, por onde circula a amostra em meio aquoso. O feixe de laser é espalhado pelas partículas, e coletado por um detector capaz de classificar o espalhamento em intervalos de ângulos. Partículas de diâmetro elevado são relacionadas a ângulos baixos, e partículas menores são associadas a ângulos altos de espalhamento de luz.

As amostras de lama vermelha utilizadas neste ensaio foram preparadas pela dissolução de 0,5 g de lama vermelha em 50 mL de água destilada, a dispersão foi acrescentada em 500 mL de água destilada até que fosse indicado no granulômetro obscurecência entre 13 e 15. O equipamento utilizado nesta análise foi um Mastersizer S long bed, com range de 0,05 a 555 μm , da marca Malven, localizado no Departamento de Engenharia Civil na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.7. Picnometria de gás He

A picnometria de gás é usada para determinação do volume verdadeiro de um sólido. O princípio da técnica é o preenchimento de uma câmara com gás He para determinação da pressão referencia (P1), em seguida o gás é transferido para uma câmara preenchida por uma massa conhecida de amostra e uma nova pressão pode ser identificada (P2). Admitindo comportamento ideal do gás, pode ser calculado o volume do sólido pela equação(7)

$$P1(Va - Vs) = P2 (Va - Vs + Ve)$$

(7)

As densidades reais das amostras foram determinadas a partir de uma média de 5 medidas para cada amostra. O equipamento utilizado foi o Multipicnometer, da marca Quantachrome MVP 5DC, localizado no Departamento de Engenharia Civil na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.8. Área de superfície específica (método BET)

O método de obtenção da área superficial consiste na adsorção física de um gás inerte em baixa temperatura à superfície da amostra sólida.

As amostras foram previamente submetidas a um tratamento térmico, realizado à temperatura de 100°C durante 24 horas sob pressão de 100 µm de Hg (13,33 Pa) utilizando uma unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada para a remoção de possíveis espécies adsorvidas à superfície.

As medidas foram realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics) localizado no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é geralmente utilizada para estudos morfológicos, de superfície e estruturas.

O princípio da técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra. Na interação, parte do feixe é absorvido e parte refletido. A parcela refletida é coletada por um detector que converte o sinal em imagem de BSE (imagem de elétron retroespalhado) ou de ES (elétrons secundários). É possível que haja também emissão de Raios X, que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície (EDS).

A preparação das amostras foi feita por deposição de filme de ouro sobre o pó por sputtering.

Neste trabalho foram utilizadas imagens geradas por emissão de elétrons secundários, o equipamento adotado foi da marca Philips, modelo XL30 EDAX, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.10. Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA)

Quando partículas dispersas em solução de um meio contínuo líquido apresentam cargas superficiais e sofrem ação do campo elétrico alternado de alta frequência respondem com um movimento oscilatório e resulta na transferência de momento para o líquido que gera uma onda acústica de amplitude proporcional à carga superficial e conhecida como efeito ESA (Electrokinetics Sonic Amplitude).

As amostras preparadas para este ensaio foram compostas por uma mistura de água DI e lama vermelha, sendo 5% em peso de lama vermelha em um volume de 200 mL.

A avaliação da mobilidade eletroforética e da condutibilidade da dispersão das amostras em relação ao pH foram obtidas em um equipamento Matec - modelo ESA 9800 – Zeta Potential Analyser, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.11. Análise Química – ICP

Foram preparadas três dispersões de pHs natural, 4 e 3 para cada lote de lama vermelha. A preparação consistiu na mistura de 0,5g de resíduo a 500 mL de água destilada, para as amostras de pH alterado foi adicionado HNO_3 até que o pH desejado fosse atingido. As dispersões foram centrifugadas por 45 min a 4000 RPM e o sobrenadante foi extraído e analisado por ICP para quantificação dos íons dispersos na solução nos diferentes pHs.

A análise química de sobrenadante da lama vermelha em diferentes pH foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de plasma induzido (ICP OES). O objetivo principal da espectroscopia atômica é identificar elementos e quantificar suas concentrações em meios variados. O procedimento consiste em consiste em três etapas gerais: atomização, excitação e emissão. Uma vez que o elétron é excitado, átomo emite radiação, que é característica desse elemento em particular, assim faz-se sua identificação.

Essa análise foi realizada no Instituto de Química no Laboratório de Química Analítica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Foram estudadas as características da lama vermelha utilizando técnicas de Fluorescência de Raios X, DRX, FTIR, TG, Dilatometria, Distribuição granulométrica, Picnometria de gás He, BET, ESA e ICP.

5.1. Caracterização

Neste trabalho foram usados dois lotes de resíduo calcinados em diferentes temperaturas, como apresentado na Tabela 7 do item 4.1.

5.1.1. Análise Química - FRX

Os dois lotes de lama vermelha inicialmente foram submetidos à análise química para verificação de variabilidade química entre lotes, conforme mostra a Tabela 8. Nesta tabela são referenciados os elementos majoritários separadamente e os óxidos minoritários como uma porcentagem única (Ox min). A perda ao fogo (PF) foi obtida pelo aquecimento até 1050°C.

Tabela 8- Composição química dos lotes I e II de lama vermelha seca e calcinada a 800°C

Óxidos	LVI-seca	LVII-seca	LVI-800	LVII-800
Fe ₂ O ₃	25,6	25,1	29,9	27,5
Al ₂ O ₃	22,8	20,6	22,5	21,6
SiO ₂	20,3	19,4	20,2	23,2
Na ₂ O	11,3	11,1	11,6	9,5
TiO ₂	3,9	4,4	4,7	5,0
CaO	1,6	1,9	1,8	2,3
K ₂ O	1,7	1,6	1,8	1,9
ZrO ₂	0,5	0,1	0,8	0,5
Ox min	2,0	2,2	2,0	2,6
PF	10,3	13,6	4,7	5,9

Ambos os lotes de resíduo seco estudados não mostraram variações significativas de composição química, podendo ser classificados como homogêneos entre si. Porém as amostras calcinadas apresentam teores de óxidos ligeiramente maiores do que as secas, esse efeito ocorre por restrição da técnica de fluorescência de raios X, pois durante a calibração do equipamento foi utilizada uma amostra seca padrão. Para os itens calcinados, a utilização dos parâmetros de calibração torna o erro da análise mais acentuado.

5.1.2. Análise Mineralógica – DRX

A composição mineralógica da lama vermelha seca a 110 °C é apresentada na Figura 22 onde são indicadas as fases mineralógicas presentes na lama vermelha.

Figura 22- Composição mineralógica da lama vermelha seca dos lotes I e II. Hematita - Fe_2O_3 (H), Anatase - TiO_2 (A), Sodalita - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (S), Gibsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gi), Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$ (Go), Quartzo - SiO_2 (Q).

A evolução das fases mineralógicas das amostras em função da temperatura de calcinação pode ser verificadas na Figura 23 para o lote I, e na Figura 24 para o lote II.

Nota-se que, com a ação do tratamento térmico, ocorre a redução e até o desaparecimento de picos referentes ao quartzo e a sodalita, indicando a possível formação de material vítreo. A influência do aumento da temperatura impõe alterações de fases ao óxido de titânio, presente até 800°C sob a forma anatase e migrando para a fase Rutilo (R) evidente na amostra tratada a 900°C.

Nos patamares 700°C, 800°C e 900°C verifica-se o surgimento de uma fase denominada Nefelina - $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ (N) que pode estar relacionada ao desaparecimento da sodalita e do quartzo.

Figura 23- Composição mineralógica da lama vermelha do lote I seco e tratado termicamente. Hematita - Fe_2O_3 (H), Anatase - TiO_2 (A), Sodalita - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (S), Gibsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gi), Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$ (Go), Quartzo - SiO_2 (Q).

Figura 24- Composição mineralógica da lama vermelha do lote II seco e tratado termicamente. Hematita - Fe_2O_3 (H), Anatase - TiO_2 (A), Sodalita - $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ (S), Gibsite - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gi), Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$ (Go), Quartzo - SiO_2 (Q), Rutilo - TiO_2 (R).

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

As propriedades superficiais dos resíduos secos e tratados termicamente podem ser caracterizadas pela análise por infravermelho como mostra a Figura 25 e a Figura 26.

A estrutura Si-O-Al, pode ser identificada por dois tipos de vibrações características: o estiramento assimétrico da rede (860 a 1120 cm^{-1}), e o estiramento simétrico da rede (580 a 680 cm^{-1}). Anéis simples de 4 ou 6 tetraedros de estrutura TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al), podem ser verificados pela presença de vibrações na região de 520 cm^{-1} . A absorção na banda de 420 a 460 cm^{-1} , pode indicar vibrações características as ligações de Fe-O, Si-O e Al-O. Todas essas vibrações eram esperadas pela verificação de gibsite, sodalita, goetita e hematita na difração de raios X. Vibrações referentes a bandas de água são

verificadas nas regiões de 3000 a 3600 cm^{-1} e de 1600 cm^{-1} . Hidroxilas adsorvidas aos hidróxidos podem ser identificadas pela absorção presente em 3677 cm^{-1} . As vibrações na região de 1400 cm^{-1} são características a presença de carbonatos [10, 28].

Figura 25- Espectro de FTIR das amostras do lote I.

Figura 26- Espectro de FTIR das amostras do lote II.

5.1.4. Análise Termogravimétrica – TG, DTG

A análise térmica das lamelas secas e calcinadas a 800°C mostrada na Figura 27 indicam a existência de perdas de massa fortemente pronunciadas. A primeira ocorre a 135°C indicando a perda de água superficial, seguida pela a 300°C que indica a perda de água zeolítica para todas as amostras além da desidratação da gibsita e da goetita apenas para os itens secos [15, 28].

Os decréscimos de massa presentes em temperaturas superiores aos 500°C podem ser relacionados à decomposição de carbonatos [10, 12, 15, 28].

Figura 27- Análise térmica das lamas dos lotes I e II (a e b) dtg das lamas secas e calcinadas a 800. °C, (c e d) Tg das lamas secas e calcinadas a 800°C.

Através da análise da Figura 27d, pode-se explicar a elevada perda ao fogo citada na análise química das amostras calcinadas a 800°C. A TG evidencia 2,05% de perda de massa referente à água física para as amostras de ambos os lotes. O segundo declive da curva indica a perda de água zeolítica que representa 1,95% de perda de massa para a amostra do lote I e 2,53% para a do lote II. A elevada porcentagem de água eliminada se deve a higroscopia do material. O mecanismo de absorção de água do ambiente é favorecido pelo tempo que a amostra permanece no forno após a calcinação até que seja atingida a temperatura ambiente.

5.1.5. Dilatometria

A Figura 28, mostra a variação dimensional das amostras em função da temperatura.

Figura 28- Dilatometria das amostras de lama vermelha dos lotes I e II secas e tratadas termicamente.

O comportamento dos resíduos secos e calcinados é semelhante até 800°C, não havendo variação de dimensão que possam ser considerada significativa. Porém, ultrapassando a temperatura de 800°C os efeitos dimensionais se tornam imediatos, sendo mais pronunciados para as amostras do lote I.

A variação dimensional, por menor que seja, é um indicativo do início da sinterização. Inicialmente, ocorre o arredondamento das partículas e a formação de pescoços entre elas, porém a variação dimensional se dá de forma discreta até os 800°C.

No intervalo de 1100-1180°C, a modificação dimensional se torna evidente, e pode ser considerada produto da eliminação de poros. O próximo estágio, que pode ser alcançado é a completa eliminação de poros residuais e o crescimento de grãos [40].

5.1.6. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica realizada nesta dissertação foi feita sem a utilização de dispersantes, sendo identificadas as dimensões médias dos aglomerados formados pelas partículas do resíduo. A Figura 29 (a) e (b), mostra

a granulometria dos dois lotes de lama vermelha. Nos detalhes destas figuras, pode ser analisada a região onde as partículas apresentam discrepância de dimensões.

Figura 29- (a) Distribuição granulométrica das amostras do lote I, (b) Distribuição granulométrica das amostras do lote II.

A distribuição do tamanho de partículas é distinta entre lotes, entretanto o comportamento com respeito ao tratamento térmico é o mesmo. As famílias de partículas mais grossas (1 a 11 μm e de 11 a 100 μm) aumentam com a diminuição da família mais fina (0,06 a 1 μm) .

Para temperaturas mais elevadas como 600, 700 e 800°C é notada a crescente tendência de homogeneização dos tamanhos de partículas. Com o fornecimento de energia, as partículas podem se agregar causando o aumento do diâmetro médio da distribuição.

5.1.7. Área Superficial Específica (BET) e Picnometria de gás He

A Figura 30 mostra a evolução da área de superfície específica em função das temperaturas de calcinação. Inicialmente o efeito verificado diferencia-se do padrão esperado, que seria a redução imediata de área pela submissão ao tratamento térmico. Os perfis das curvas dos dois lotes apresentam comportamento diferente, porém em temperaturas mais elevadas pode ser observado que valores semelhantes de área são atingidos para ambos os lotes, esse comportamento sugere a homogeneização dos tamanhos de partículas e o fechamento de poros.

Figura 30- Evolução da Área de Superfície Específica das amostras dos lotes I e II.

O aumento de área pode ser atribuído à liberação da estrutura zeolítica presente na lama vermelha. A água contida no interior dos poros da zeólita só pode ser evaporada a temperaturas superiores a 200°C, estendendo-se a temperaturas mais elevadas para eliminação de moléculas de água alocadas em poros mais internos [11, 15, 41].

Conforme visto na TG, a total eliminação de água zeolítica para as amostras secas ocorre a 400 °C. Nesta temperatura, a total liberação dos poros da zeólita indica o alcance da maior área que pode ser atingida por esta estrutura. O aumento de temperatura, leva ao crescimento das partículas, e por conseqüência, a área composta pelas superfícies destas é diminuída.

Esses fenômenos de variação de área enfrentam mecanismos concorrentes até 400°C, a partir desta temperatura a área máxima da zeólita está disponível e a área referente à superfície das partículas é reduzida com o aumento da temperatura.

A Figura 31, mostra o comportamento da densidade, que apesar de apresentar tendência diferente entre os lotes não expressa variações significativas.

Figura 31- Evolução da densidade das amostras dos lotes I e II.

5.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 32, mostra a microscopia eletrônica de varredura das amostras secas e calcinadas a 800°C. Essa técnica de caracterização permite a análise morfológica da estrutura das amostras sendo verificado que cada partícula de lama vermelha consiste na formação de aglomerados de nanopartículas.

A estrutura superficial irregular juntamente com a presença de fases higroscópicas podem ser fatores importantes relacionadas à elevada capacidade do material em recuperar água do ambiente.

Figura 32- Microscopia Eletrônica de Varredura das lamas vermelhas dos lotes I e II secas e calcinadas.

5.1.9. Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA)

As Figura 33 aFigura 38 se referem ao comportamento da mobilidade eletroforética em relação ao pH. Pode ser observado que as amostras submetidas à calcinação a 400, 500 e 600 °C apren tam pouca variação dos pontos isoelétricos entre lotes, podendo estes serem considerados coincidentes entre as respectivas amostras conforme mostram as Figura 33Figura 36. Isto significa que o comportamento coloidal do material deve permanecer igual para a incorporação do material em um sistema aquoso. A única variação esperada

seria relacionada à redução da área de superfície específica. Como a maioria dos usos do material está associado a dispersões aquosas, pode-se esperar que o comportamento reológico do sistema seja função unicamente do tamanho dos aglomerados e das características físico-químicas da superfície, logo devem ser muito próximas umas das outras.

As Figura 37 e Figura 38 tratam das amostras calcinadas a 700 e 800°C, onde o comportamento observado diferencia das demais amostras e pode ser resultado da modificação superficial das partículas causada pela já comprovada formação de fase. Os pontos isoelétricos destas amostras não ocorrem no mesmo pH demonstrando capacidade de aglomeração diferenciada em decorrência da provável heterogeneidade das fases presentes.

A região em torno de pH 4 mostra um efeito de retorno das curvas, esse comportamento pode estar representando a saturação de íons na solução em decorrência da degradação superficial das partículas além da compressão da dupla camada elétrica [42].

Figura 33- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas secas.

Figura 34- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 400°C.

Figura 35- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 500°C.

Figura 36- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 600°C.

Figura 37- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 700°C.

Figura 38- Curvas de mobilidade eletroforética x pH das lamas vermelhas calcinadas a 800°C.

As Figura 39 e Figura 40 tratam do comportamento da condutividade das lamas vermelhas em função da variação do pH. O principal efeito verificado consiste na redução da condutividade elétrica de acordo com aumento da temperatura de tratamento térmico. Isto deve ser consequência do aprisionamento do sódio iônico que é a espécie mais solúvel do sistema. O aumento da temperatura leva ao coalescimento das partículas ao mesmo tempo que deve aumentar a solubilização e incorporação do sódio na estrutura cristalina dos grãos do resíduo. Isso pode ser indiretamente verificado pelo pH inicial das lamas que tem uma tendência geral de diminuir com o aumento da temperatura de calcinação. Vale lembrar que as espécies de sódio na forma de óxidos ou hidróxidos se solubilizam em água formando bases fortes e elevando o pH inicial das lamas em água.

Em pH próximo de 4 há a ocorrência da elevação abrupta dos valores de condutividade elétrica. Esse efeito pode estar ocorrendo em decorrência da saturação da solução em H^+ e da solubilização de espécies presentes na superfície das partículas, levando a degradação do comportamento eletrocinético observado nas Figura 33 a Figura 38.

Figura 39- Curvas de condutividade x pH, para lamas vermelhas do lote I.

Figura 40- Curvas de condutividade x pH, para lamas vermelhas do lote II.

5.1.10. Solubilização iônica em diferentes pH

Na Tabela 9 estão indicadas as concentrações de íons solubilizados em diferentes pH e para lamas in natura e calcinadas a 800 °C, juntamente com o cálculo da porcentagem de íons solúveis após a calcinação das amostras. O objetivo aqui foi de verificar o efeito da calcinação na solubilização das lamas vermelhas bem como do pH. Analisando os dados da tabela verifica-se que a calcinação tem efeitos significativos quanto à redução na solubilidade dos íons, sendo a situação mais satisfatória observada entre as amostras mantidas em pH natural.

O ótimo resultado de redução de íons no pH característico das amostras é uma facilidade que favorece a utilização de menos recursos de tratamento de resíduo para aplicações de neutralização do material.

Tabela 9- Concentração de íons solubilizados em diferentes pH e porcentagem em íons solúveis reduzidos pela calcinação.

	Amostra	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	Na (mg/L)
pH 10	LVI-seca	1.665	1,801	0,062	19,45
	LVI-800	0,092	1,158	<0,01	5,956
	Íons Solúveis após a calcinação (%)	5,6	64,3	---	30,6
	LVII-seca	3.364	2,545	0,382	22,35
	LVII-800	0,633	1,561	<0,01	7,771
	Íons Solúveis após a calcinação (%)	18,81	61,33	---	34,77
pH 4	LVI-seca	37,91	10,141	2,013	69,25
	LVI-800	17,25	4,905	0,989	25,15
	Íons Solúveis após a calcinação (%)	45,5	48,4	49,1	36,3

	LVII-seca	17,65	7,638	1,04	36,95
	LVII-800	9,433	3,915	0,239	19,05
	Íons Solúveis após a calcinação (%)	53,44	51,25	22,9	51,55
pH 3	LVI-seca	43,55	10,297	0,971	74,75
	LVI-800	19,81	4,737	0,603	25,55
	Íons Solúveis após a calcinação (%)	45,5	46	62,1	34,2
	LVII-seca	19,81	7,712	0,117	32,31
	LVII-800	10,125	3,962	0,091	23,25
	Íons Solúveis após a calcinação (%)	51,55	51,37	7,77	71,95

Os gráficos nas Figura 41 a Figura 44 demonstram a redução na concentração de íons das amostras secas em relação às calcinadas a 800°C.

Figura 41-Concentração de Íon x pH nas amostras de LVI-seca.

Figura 42- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVI-800.

Figura 43- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVII.

Figura 44- Concentração de Íon x pH nas amostras de LVII-800.

A redução de íons solúveis verificadas para as amostras tratadas termicamente são resultados de dois mecanismos ocorrendo em conjunto.

O principal efeito a ser considerado é a redução de aproximadamente 43% da área superficial específica das lamas secas em relação às calcinadas a 800 °C. A diminuição da área de contato sólido-líquido dificulta o efeito de lixiviação característico desta relação, podendo ser evidenciada a influência deste efeito na redução da condutividade e consequentemente na quantidade de íons disponíveis na solução conforme as Figura 45 e Figura 47, sendo de 58,68% para LVI e 79,78% para LVII.

O pH inicial também sofre influência da redução de área, porem em menor proporção do que a condutividade conforme Figura 46 e Figura 48.

Figura 45- Influência da redução de área em relação à condutividade, LVI.

Figura 46- Influência da redução de área em relação ao pH inicial, LVI.

Figura 47- Influência da redução de área em relação à condutividade, LVII.

Figura 48- Influência da redução de área em relação ao pH inicial, LVII.

O segundo possível efeito ocorrido pode ser à incorporação de íons solúveis na estrutura das fases presentes decorrente do tratamento térmico, esse feito pode estar relacionado a redução de solubilidade em 41,32% para LVI e 20,22% para LVII.

6. CONCLUSÕES

A proposta deste trabalho para redução do risco de manuseio e estocagem/descarte da lama vermelha foi bem sucedida em ambos os lotes de resíduo estudados.

O tratamento térmico propiciou às amostras calcinadas a 800°C aproximadamente 43% de redução da área superficial específica quando comparada às amostras de lama vermelha seca. A menor área de contato disponível colabora para a redução da vulnerabilidade dos íons solúveis presentes no resíduo à lixiviação.

Ensaio de condutividade e concentração de íons em solução confirmaram a relação dos tratamentos térmicos com a diminuição da solubilidade dos sistemas.

A redução da condutividade é um claro sinal de que a solubilidade do meio está sendo reduzida, esse resultado pôde ser comprovado por uma análise quantitativa de íons solúveis em pHs variáveis para lamas secas e calcinadas a 800°C sendo verificada a validade da afirmação.

Esse resultado pode ser em parte atribuído a incorporação de íons à estrutura mineralógica presente no resíduo. Porém, o efeito da redução da área de contato sólido-liquido tornando as partículas menos vulneráveis a lixiviações foi o principal responsável pela redução da solubilidade em 58,68% para o lote I e 79,78% para o lote II.

Baseado nos resultados obtidos nesta dissertação é possível afirmar que a adoção de rotas de calcinação tem elevado potencial sobre a redução da periculosidade do resíduo, minimizando riscos de manuseio e estocagem.

7. ATIVIDADES FUTURAS

As atividades futuras destinadas a este trabalho são:

- Ensaios reológicos sob aplicação de campo magnético.
- Estudo de verificação da estabilidade das partículas quanto à redução da solubilidade de íons.
- A composição química do resíduo apresenta grande semelhança com a composição de vidros da cor âmbar, baseado neste contexto será iniciada a modificação da composição química do resíduo para transformá-lo em matéria-prima para a indústria vidreira.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. www.alcoa.com/brazil/pt/home.asp. 2010 [cited 2010 12/05].
2. Manfroi, E.P., *Avaliação da Lama Vermelha como material Pozolânico em Substituição ao Cimento para Produção de Argamassas*, in *Engenharia Civil*. 2009, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis. p. 152.
3. Gois, C.C., *Floculantes Hidroximatos e Poliacrilamida na Sedimentação de Resíduo do Processo Bayer da Planta de Poços de Caldas*, in *Departamento de Engenharia de Minas* 2003, Universidade Federal de Ouro Preto p. 98.
4. Santos, P. S., *Tecnologia das Argilas*. Vol. 2. 1987, São Paulo.
5. Silva Filho, E.B; Alves, M.C; Da Motta, M., *Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas.*, in *Revista Matéria* 2007. p. 322-338.
6. Vera, R.L.C; Koiti, A; Silva, D.O; Oliveira, O., *Preparação de Compostos de Alumínio a partir da Bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático*, in *Química Nova*. 2002. p. 490-498.
7. Arruda Falcão, A., *Análise Química de Resíduos Sólidos para Estudos Agroambientais*, in *Instituto de Química*. 2005, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 97.
8. Paramguru, R.K., P.C. Rath, V.N. Misra, *Trends in red mud utilization - A review*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2005. **26**(1): p. 1-29.
9. www.redmud.org/Disposal.html. 2010 [cited 2010 26/08].
10. Alp, A., M.S. Goral., *The influence of soda additive on the thermal properties of red mud*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003. **73**(1): p. 201-207.
11. Khajavi, S., Jasen, J., Jacobus, C., *Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **132**(3): p. 510-517.
12. Lin, C.X., Liu. Y., Wu, Y.G., *Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(1-2): p. 255-261.
13. <http://www.abal.org.br>. 2010 [cited 2010 12/07].
14. www.ibram.org.br. 2010 [cited 2011 15/02].
15. Hildebrando, E.A., Souza, J.A.S., Neves, R.F., *Influência do Tipo de Argila nas Propriedades Físico-Mecânicas do Corpos Cerâmicos Obtidos com Lama Vermelha* in *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* 2006.
16. Silva Filho, E.B.,; Brander, W., Silva, J. V. L.,; Moreira Alves, M.C., Motta, M., *Tratamento de Efluentes Têxteis por Adsorção em Lama Vermelha*, in *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2005.

17. Singh, M., Upadhyay, S.N., Prasad, P.M., *Preparation of iron rich cements using red mud*. Cement and Concrete Research, 1997. **27**(7): p. 1037-1046.
18. Sglavo, V.M., Compostrini, R., Maurina, S., Carturan, G., Monagheddu, M., Budroni, G., Cocco, G., *Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 1: Thermal behaviour*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(3): p. 235-244.
19. Sglavo, V.M., Maurina, S., Conci, A., Salviati, A., Carturan, G., Cocco, G., *Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2. Production of clay-based ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(3): p. 245-252.
20. Yalcin, N., Sevinc, V., *Utilization of bauxite waste in ceramic glazes*. Ceramics International, 2000. **26**(5): p. 485-493.
21. Rivas Mercury J.M., Vasconcelos, N.S.L.S., Paiva, A.E.M., Cabral, A.A., *Estudo do Comportamento Térmico e Propriedades físico-mecânicas da Lama Vermelha*, in *Revista Matéria*. 2010. p. 445-460.
22. Ribeiro, D.V., Morelli, M.R., *Estudo de Viabilidade da Utilização do Resíduo de Bauxita como Adição ao Cimento Portland*, in *18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 2008.
23. Amritphale, S.S., Anshul, A., Chandra, N., Ramakrishnan, N., *A novel process for making radiopaque materials using bauxite - Red mud*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(4): p. 1945-1951.
24. Souza Villar, F., *Estudo do Adensamento e Ressecamento de Resíduos de Mineração e Processamento de Bauxita*, in *Departamento de Engenharia Civil*. 2002, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. p. 485.
25. Hyun, J., Endoh, S., Masuda, Kaoru., Shin, H., Ohya, H., *Reduction of chlorine in bauxite residue by fine particle separation*. International Journal of Mineral Processing, 2005. **76**(1-2): p. 13-20.
26. Tsakiridis, P.E., Leonardou, S., Oustadakis, P., *Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **116**(1-2): p. 103-110.
27. Pera, J., Boumaza, R., Ambroise, J., *Development of a pozzolanic figment from red mud*. Cement and Concrete Research, 1997. **27**(10): p. 1513-1522.
28. Castaldi, P., Silveti, M., Santona, L., Enzo, S., Melis, P., *XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals*. Clays and Clay Minerals, 2008. **56**(4): p. 461-469.
29. Leonardou, S.A., Oustadakis, P., Tsakiris, P.E., Markopoulos, C., *Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**: p. 579-586.
30. *NBR 10.004 - Classificação de Resíduos Sólidos* 2004.
31. *NBR 10.005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. 2004.

32. Santos, S. P., Pucci, J., *Estudos preliminares sobre a possibilidade do emprego de lama vermelha como pigmento na fabricação de ladrilhos cerâmicos de piso*, in *Revista Engenharia, Mineração e Metalurgia*. 1962: São Paulo. p. 128-131.
33. Souza, J. A. S; Souza C. A. G; Macedo E. N., *Reciclagem da Lama Vermelha Oriunda da Indústria de Alumina na Fabricação de Blocos Vazados para a Construção Civil*, in *54º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. 2010.
34. Sotero, R.H., Souza I. A., Rivas, J. M., *Aproveitamento de Resíduo de Bauxita na Fabricação de Blocos de Pavimentação Aglomerados com Cimento*, in *53º Congresso Brasileiro de Cerâmica* . 2009.
35. Liberato, C.C., Romano, C.R.,; John, V. M.,Gouvêa, D., Pilleggi, R. G., *Impacto das Características Físicas da Lama Vermelha nas Propriedades Reológicas de Pastas Cimentícias* in *18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*. 2010.
36. Dethlefsen, V., Rosenthal, H., *Problems With Dumping of Red Mud in Shallow Waters. A Critical Review of Selected Literature*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1973. **2**: p. 267-280.
37. Singh, M., S.N. Upadhayay, and P.M. Prasad, *Preparation of special cements from red mud*. *Waste Management*, 1996. **16**(8): p. 665-670.
38. Cengeloglu, Y., E. Kir, and M. Ersoz, *Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001. **244**(2): p. 342-346.
39. Santos, S.P., Pucci, J., *Estudo sobre a capacidade de troca de cátions de lamas vermelhas*, in *Revista Engenharia, Mineração e Metalurgia*. 1962: São Paulo.
40. Tebcheran, S.M., Varela, J. A.,Brankovic, Z., Brankovic, G., *Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante*, in *Revista Cerâmica*. 2003: São Paulo. p. 99-109.
41. S.E.Dann, J.A.Armstrong., *Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. **41**: p. 89-97.
42. Pandolfelli, V.C., Oliveira, I.R., Studart, A., Pileggi, R., *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. 2000, São Paulo. 195.