



Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações

M. L. P. Antunes^a, F. T. da Conceição^b, G. R. B. Navarro^c

a. UNESP/Campus Sorocaba – NATEL – Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas, Sorocaba, malu@sorocaba.unesp.br

b. UNESP/Campus de Rio Claro, Rio Claro, ftomazini@rc.unesp.br

c. UNESP/Campus de Rio Claro, Rio Claro, grbnavarro@hotmail.com.br

Resumo

O alumínio é um dos elementos mais abundante da crosta terrestre, e no mundo contemporâneo tem grande importância econômica. Porém, a produção mundial de alumínio gera uma enorme quantidade de lama vermelha como resíduo industrial. O armazenamento desse material pode causar sérios danos ambientais e requer uma grande área para a sua disposição. Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Para as diversas aplicações desse resíduo é importante conhecer suas características e evidenciar suas potencialidades. Sendo assim, este trabalho apresenta a caracterização da lama vermelha brasileira ativada por tratamento térmico e in natura (sem tratamento), utilizando diferentes técnicas: análise granulométrica, difração de raios-X, adsorção gasosas – BET, microscopia eletrônica de transmissão, análise térmica, e espectrofotometria de emissão em plasma. Foi possível perceber que o tratamento térmico causa um aumento da área específica da lama, o que favorece sua propriedade de adsorção. Além disso, com a elevação da temperatura, são produzidas maiores quantidades de óxidos de ferro, o que pode facilitar sua aplicação como coagulante, catalisador ou como reagente Fenton, ampliando ainda mais as possibilidades de utilização desse resíduo.

Palavras-chave: lama vermelha, alumínio, análise térmica, caracterização.

1 Introdução

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre e sua produção mundial, atualmente, supera a soma de todos os outros metais não ferrosos. A ele são dadas inúmeras aplicações em diversos setores industriais: automobilístico, construção civil, eletroeletrônico, petroquímico, aeroespacial, embalagens e etc. O minério utilizado para a obtenção do alumínio metálico é a bauxita, sendo ela constituída essencialmente por várias espécies de hidróxido de alumínio e algumas impurezas de ferro e silício (Figueiredo, 2000).

O Brasil possui a terceira maior reserva de bauxita do mundo, perdendo apenas para Guiné e Austrália. Suas reservas somam 3,4 bilhões de toneladas (10% das reservas mundiais) e sua produção anual é de 26 milhões de toneladas/ano (Martines, 2009).

O alumínio é produzido a partir da alumina usando o processo Heroult-Hall. E a alumina é extraída da bauxita pelo Processo Bayer. Cerca de 5 toneladas de bauxita produz duas toneladas de alumina que submetida ao processo de redução (Hall-Herould) consome em média 13.000kW/t e produz 1 tonelada de alumínio (Martines, 2009).

O Processo Bayer se utiliza da propriedade dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita se dissolverem em solução de hidróxido de sódio. Nesse processo, as espécies que contêm alumínio são dissolvidas formando um licor verde que é utilizado na produção de alumina. Os resíduos de óxidos de ferro e outros compostos presentes na bauxita são separados, gerando um resíduo insolúvel, altamente alcalino, denominado lama vermelha (red mud).

A quantidade de lama vermelha gerada pode chegar ao dobro da quantidade de alumina produzida. Dados da literatura mostram que uma variação entre 0,3 e 2,5 toneladas de lama vermelha são geradas a cada tonelada de alumina produzida. A cada ano são produzidas cerca de 90 milhões de toneladas desse resíduo no mundo (Wang et al., 2008).

A lama vermelha não é particularmente tóxica, inclusive, a Environmental Protecyn Agency (EPA) não a classifica como um rejeito perigoso. Entretanto, em função de sua elevada alcalinidade e capacidade de troca catiônica (Collazo et al., 2005) pode causar sérios danos ambientais. A sua disposição precisa ser feita em locais adequados, geralmente lagoas de disposição, construídas com técnicas de elevado custo, que impossibilitam a ocorrência de lixiviação de seus componentes e a conseqüente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas (Wang et al., 2008).

O Armazenamento desse material requer uma grande área para sua disposição, além de cuidados permanentes com a manutenção dessas áreas, o que acarreta um elevado custo às indústrias de refino da Bauxita.

Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nos últimos anos, existem diversos estudos utilizando a lama vermelha: na construção civil (Mymrin et al. e 2001, Keragia, 2010), como insumo de cimento (Vangelatos et al, 2009 e Zhang et al, 2009), na produção de material cerâmico (Pontikes et al, 2009 e Bernardo et al., 2009), como catalisador (Paredes et al, 2004 e Sushil et al., 2008), como reagente foto-fenton (Costa et al, 2010), na captura de CO₂ (Yadav et al.,2010), bem como adsorvedor de metais, de compostos orgânicos (Zhou et al, 2010) e de corantes (Gupta et al., 2009) entre outros.

Para as diversas aplicações desse resíduo é importante conhecer suas características para evidenciar suas potencialidades. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é apresentar a caracterização da lama vermelha brasileira in natura (sem tratamento) e dessa lama quando ativada por tratamento térmico. Para isso, foram utilizadas diferentes técnicas: análise granulométrica, difração de raios-X, adsorção gasosas – BET, microscopia eletrônica de transmissão, análise térmica, e espectrofotometria de emissão em plasma. Assim, foi possível identificar as diferenças entre a lama in natura e a lama tratada termicamente, e discutir possíveis aplicações desse resíduo.

2 Metodologia

Lama vermelha e sua ativação

A lama vermelha foi fornecida por uma indústria de refino da bauxita, localizada na cidade Alumínio, interior do estado de São Paulo (Brasil). Inicialmente, esse

material foi seco em estufa a 100°C e assim foram produzidas as amostras de lama vermelha denominadas aqui de lama sem tratamento (LV).

As lamas tratadas termicamente foram inicialmente secas em estufas e submetidas à queima, em uma mufla por 3 horas, a temperatura de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C (LV400, LV500, LV600, LV700 e LV800).

O pH de todas as amostras foi medido, observa-se que todas as amostras apresentam pH em torno de 10, confirmando a alta alcalinidade das mesmas.

Caracterização das amostras de lama vermelha

As amostras de lama vermelha sem tratamento e amostras ativadas termicamente foram caracterizadas quanto à sua composição química, granulometria, estrutura cristalina, área superficial específica, comportamento térmico e morfologia, como descrito a seguir:

Composição Química

A composição química da lama vermelha foi obtida utilizando-se um espectrofotômetro de emissão em plasma indutivamente acoplado (ICP-ES) do Laboratório Acme (Analytical Laboratories LTDA, Vancouver Canadá). Foram analisadas amostras de lama sem tratamento (LV) e amostras da lama ativada termicamente a 500°C (LV500).

Análise granulométrica

Para a classificação do tamanho das partículas constituintes da lama foi utilizada a escala granulométrica da ABNT (NBR 6502/95). A análise granulométrica foi realizada por peneiramento e por sedimentação de sólidos em meio líquido utilizando-se o método da pipeta (IAC, 1996).

Área Superficial específica

As áreas superficiais específicas das amostras de lama vermelha foram obtidas através da adsorção física de nitrogênio (N₂) a baixas temperaturas, e foram calculadas empregando o método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller – Brunauer et AL, 1938). Os dados de adsorção foram obtidos utilizando um equipamento Porosímetro Micromeritics ASAP 2010.

Análise térmica

O comportamento térmico da amostra de lama vermelha sem tratamento foi estudado utilizando-se um equipamento NETZSCH, modelo 209 F1 Phoenix, para se obter a análise térmica gravimétrica (TGA), com software analisador Proteus. Os ensaios foram obtidos a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 900°C.

Estrutura Cristalina por Difração de Raios-X

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

Morfologia e composição das amostras por MET/EDS

A morfologia das partículas constituintes da lama e sua evolução com o tratamento térmico foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão (MET), Philips CM200, operado a 200kV. Esse equipamento permitiu obter as

micrografias e realizar uma análise da composição das partículas através da microanálise por raios-X acoplado ao equipamento (EDS/MET). Para essa análise as amostras de lama em pó, foram secas e preparadas sobre telas de cobre, recobertas com carbono utilizadas em microscópios eletrônicos de transmissão.

3 Resultados e Discussões

Composição Química

A composição química da lama sem tratamento (LV) e da lama tratada a 500°C (LV500) é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da lama vermelha sem tratamento e da lama tratada termicamente a 500°C

	(LV) Lama vermelha sem tratamento (%)	(LV500) Lama vermelha calcinada a 500°C (%)
Al ₂ O ₃	22,87	24,32
Fe ₂ O ₃	27,04	28,97
SiO ₂	19,19	20,76
TiO ₂	2,98	3,22
CaO	2,17	2,33
Na ₂ O	8,01	7,97
MnO	0,16	0,17
MgO	0,04	0,04

Percebe-se que metade da composição química da lama é constituída por óxidos de alumínio e óxidos de ferro. A composição química da lama vermelha brasileira analisada é muito semelhante à da lama da Austrália (Snars et AL., 2009) quando comparados os três principais constituintes. Já, a lama produzida na Alemanha e na Espanha (Snars et AL., 2009), apresentam maiores concentrações de óxido de ferro e menores concentrações de óxidos de silícios.

Ao ser comparada à lama produzida em outra planta brasileira de refino da bauxita, observa-se que as concentrações são bem diferentes (Snars et AL., 2009), demonstrando que não só a origem da bauxita, bem como o processo de refino pode produzir lamas com composições diferentes.

Outro fato percebido é que a queima da lama a 500°C, altera sua composição química, levando a um aumento nas concentrações de Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ e SiO₂.

Análise Granulométrica

A análise granulométrica da lama vermelha permitiu classificar este resíduo quanto ao diâmetro médio de suas partículas e esse resultado é apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Análise granulométrica da lama vermelha e das lamas ativadas por tratamento térmico

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

A maioria das partículas constituintes da lama apresentam diâmetro que correspondem à faixa de 0,05mm a 0,002mm (fração silte). Utilizando-se a classificação textural de solos proposta pela United States Department of Agriculture (USDA) (Camargo et al, 2009) a lama vermelha se enquadraria como um material franco-argilo-siltosa, que se caracteriza por apresentar coesão mesmo a seco, porosidade muito pequena, intensos fenômenos de capilaridade, alguma plasticidade e existência de fenômenos de adsorção.

Percebe-se que mesmo variando a temperatura de ativação da lama, o tamanho das partículas praticamente não se altera.

Área Superficial Específica

Os valores de área específica da lama vermelha sem tratamento e das lamas tratadas termicamente, são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Áreas Superficial Específica (BET) das amostra de lama vermelha

Amostra de Lama	Área Superficial Específica (m ² /g)
LV	31,25
LV400	39,06
LV500	38,52
LV600	27,27
LV700	22,64
LV800	15,99

O tratamento térmico das amostras contribui com um aumento da área específica, porém a partir de 600°C há uma redução da área específica. O diâmetro dos poros observados para a lama sem tratamento e para as lamas a partir de 600°C correspondem a mesoporos (3nm a 4nm). Já para as amostras tratadas a 400°C e 500°C, o diâmetro médio dos poros encontra-se entre 1nm a 4nm, sendo caracterizados como microporos e mesoporos.

Análise térmica

Como pode ser visto na fig. 1, entre 200 e 900°C, a perda de massa total é de 12,18% (TGA). Ainda pode perceber-se também que nessa figura (DTG) ocorre perda de massa em 5 fases:

- 1) Entre 50 e 150°C - correspondente à perda de água presente na amostra.
- 2) Entre 200 e 400°C - que pode estar associada à decomposição da gibsita e boehmita, uma vez que esses hidróxidos sofrem transformação de fase até sua completa transformação em alumina alfa (Antunes et al, 2003). Nesta mesma faixa de temperatura pode ainda ocorrer a decomposição da goethita com a formação de hematita.
- 3) Entre 500 e 550°C – Pode ocorrer a transição do quartzo (Atasoy, 2005).
- 4) Entre 600°C e 700°C – Pode ocorrer a decomposição da calcita (Pascual et al, 2009).
- 5) Entre 750°C e 900°C – ocorre a fusão de silicatos presentes na amostra (Atasoy, 2005).

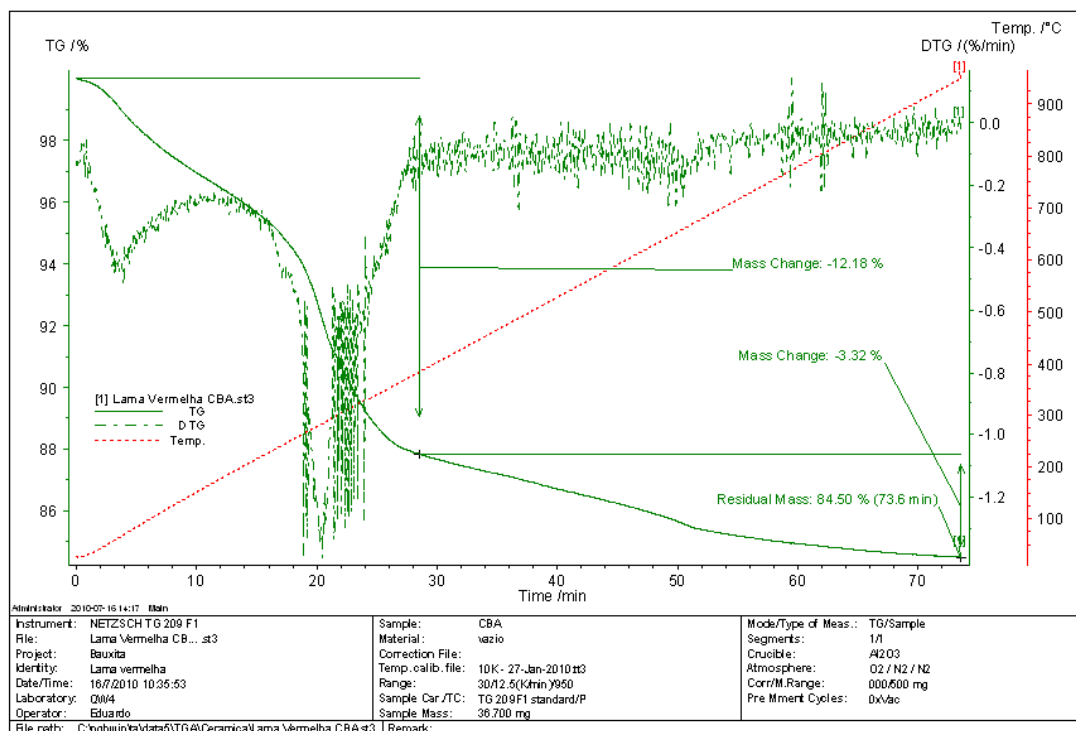


Fig.1 – Curvas TGA e DTG da lama vermelha

Estrutura Cristalina por Difração de Raios-X

A fig. 2 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de lama vermelha sem tratamento e das lamas calcinadas a temperaturas entre 400°C e 800°C.

A lama vermelha sem tratamento apresenta como fases cristalinas: hematita, Goetita, Gibsita, Boehmita, Quartzo, Calcita, Soldalita, Caulinita, Rutilo e silicatos de sódio e alumínio, todas fases coerentes com a análise química do material.

Com a queima da lama a 400°C, observa-se que os picos correspondentes a Gibsita, boehmita e goethita desaparecem, indicando que a queima nessa temperatura provoca a decomposição desses cristais. Esse resultado está de acordo com o que se observa na análise térmica, onde é perceptível uma perda de massa nessa faixa de temperatura, uma vez que hidroxilas devem ser eliminadas para a formação dos óxidos.

Os picos correspondentes à hematita aumentam de intensidade à medida que a temperatura se eleva, ficando bem pronunciados à temperatura de 800°C. A partir de 700°C o pico da magnetita parece surgir indicando a formação de mais uma fase cristalina do ferro com o aumento da temperatura.

A calcita praticamente desaparece a 600°C, indicando sua decomposição, de acordo com a análise térmica.

Nota-se que o pico do Quartzo, à medida que a temperatura se eleva, diminui de intensidade indicando uma perda de cristalinidade, devido a vitrificação desse componente.

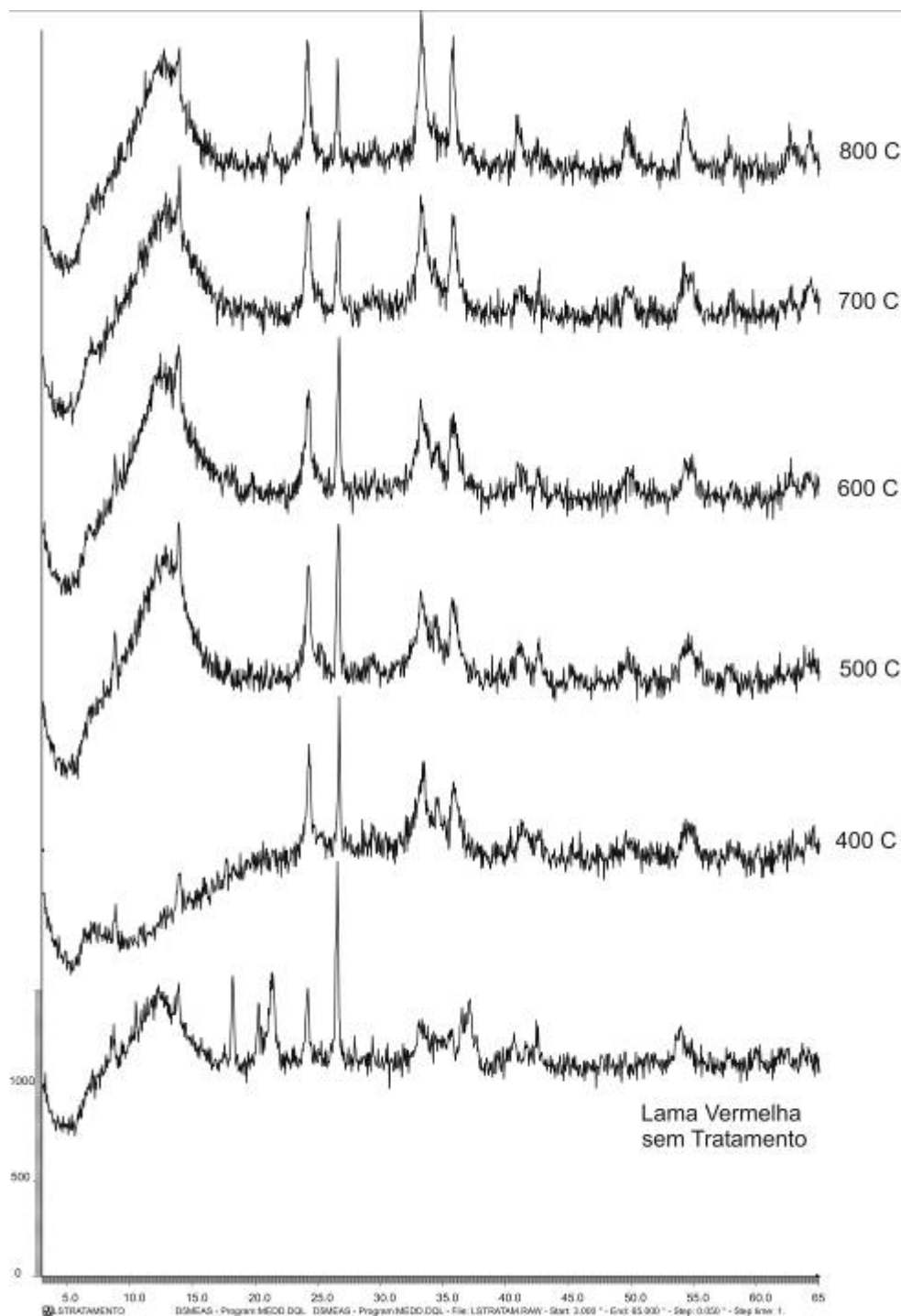


Fig. 2 – DRX da Lama vermelha e das lamas tratadas termicamente

Morfologia e composição das amostras por MET/EDS

A análise morfológica das partículas constituintes da lama vermelha observada por microscopia eletrônica de transmissão pode ser observada na fig. 3. A lama é constituída por partículas de diferentes tamanhos e formas. As partículas menores (50nm) apresentadas nessa figura foram analisadas por EDS, o que permitiu identificá-las como partículas compostas por ferro.

A análise por EDS permitiu identificar partículas compostas pelos seguintes elementos: Al, Fe, Si, Ca e Ti (fig. 4), mostrando um bom acordo com os resultados de composição química e difração de raios-X apresentados anteriormente.

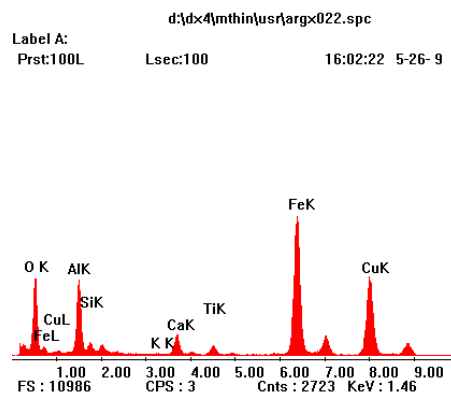
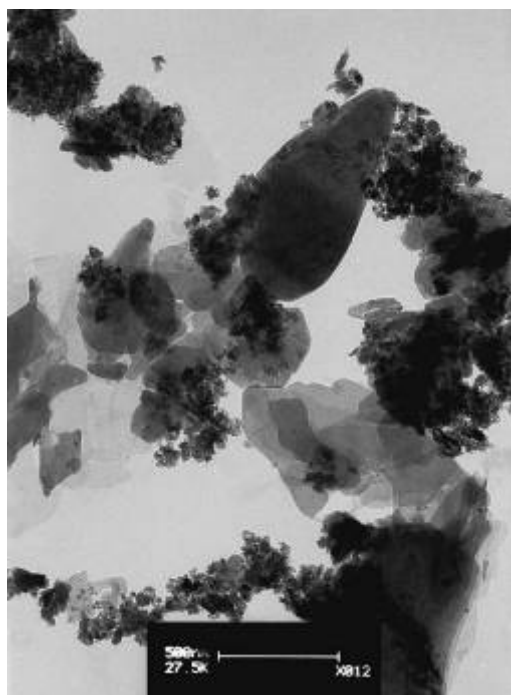


Fig. 4 – EDS de uma partícula constituinte da lama vermelha.

Fig. 3 – Imagem de MET da lama vermelha sem tratamento térmico

Também foram obtidas imagens das lamas ativadas termicamente por microscopia eletrônica de transmissão. Com a queima a partir de 500°C, observam-se pequenos poros e estrias nas partículas. A 800°C as partículas apresentam um formato mais arredondado, parecendo coalescer e começando a se fundir.

4 Conclusões

Os principais constituintes da lama vermelha produzida na cidade de Alumínio (S.P.) e da lama ativada termicamente são óxidos de alumínio, óxidos de ferro e óxidos de silício. Sendo, portanto, um material que pode ser utilizado quando se tem interesse por esses elementos químicos.

A maioria das partículas constituintes da lama (57- 64% da massa da lama) apresenta diâmetro correspondente à faixa de 0,05mm a 0,002mm, caracterizando-se como um material que apresenta coesão mesmo a seco, porosidade muito pequena, intensos fenômenos de capilaridade, alguma plasticidade e existência de fenômenos de adsorção.

A lama vermelha sem tratamento apresenta uma área específica de 31,25m²/g. O tratamento térmico a 400° e 500°C provoca um aumento da área específica. Sendo assim, quando o interesse de aplicação desse material for a utilização de alta área específica (como meio adsorvedor) a melhor condição da lama para isso é o tratamento térmico entre 400°C e 500°C.

O tratamento térmico a partir de 400°C faz com que os hidróxidos de alumínio, hidróxidos de ferro desapareçam, devido à decomposição desses materiais em óxidos de transição.

O tratamento térmico leva a um aumento da concentração de óxidos de ferro da amostra. Sendo assim quando o interesse for por aplicações que se utilizem do óxido de ferro (como coagulante, catalisador e reagente Fenton) a ativação térmica

da lama é importante.

5 Referências

Antunes, M.L.P., Santos, H.S. 2003. Thermal transformation of synthetic bayerite and nordstrandite as studied by electron-optical methods. 2001 – A Clay Odyssey 387-394.

Atasoy, A. 2005. An Investigation on Characterization and thermal analysis of the Ausghinish red mud. Journal of thermal Analysis and Calorimetry. 81, 357-361.

Bernardo, E., Esposito, L., Rambaldi, E., Tucci, A., Pontikes, Y., Angelopoulos, G.N. 2009 Sintered esseneite-wollatonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste. Journal of the European Ceramic Society 29, 2921–2927.

Brunauer, S., Emmett, Teller, P.H. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309-319.

Camargo, O.A., Moniz, A.C., Jorge, J.A., Valadares, J.M.A.S. 2009. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Instituto Agronômico. Campinas.

Collazo, A., Fernandez, D., Izquierdo, M., Novoa, X.R., Perez, C. 2005. Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel painting. Process in Organic Coating. 52, 351-358.

Costa, R.C.C., Moura, F.C.C., Oliveira, P.E.F., Magalhães, F., Ardisson, J.D., Lago, R.M. 2010. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton Reaction and reduction of Cr(VI). Chemosphere 78, 1116–1120.

Figueiredo, B. R., 2000. Minérios e Ambiente. Unicamp, Campinas.

Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Suhas. 2009. Low-Cost Adsorbents: Growing approach to waste water treatment – a Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 39,783–842.

IAC. Instituto Agronômico de Campinas. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico Boletim Técnico N° 106.

Kehagia, F. 2010. A successful pilot project demonstrating the re-use potential of bauxite residue in embankment construction. Resources, Conservation and Recycling 54, 417–421.

Martines, R. A. C. Economia Mineral do Brasil 2009. http://www.dnpm.gov.br/Economia_Mineral_do_Brasil_2009, acessado em janeiro/2011.

Mymrin V. A., Vásquez-Vaamonde, A. J. 2001. Red Mud of Aluminum Production waste as basic component of new construction materials. Waste Manege Res. 19, 465-469.

Paredes, J.R., Ordóñez, S, Vega, A., Diez, F.V. 2004. Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 47, 37–45.

- Pascual, J., Corpas, F.A., Lopez-Beceiro, J., Benitez-Guerrero, M., Artiga, R. 2009. Thermal characterization of a Spanish red mud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 96, 407 – 412.
- Pontikes, Y., Rathossi, C., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, G.N., Jayaseelan, D.D., Lee, W.E. 2009. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceramics International* 35, 401–407.
- Snars, K., Gilkes, R.J. 2009. Evaluation of Bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*. 46, 13-20.
- Sushil, S., Batra, V.S. 2008. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 81, 64–77.
- Vangelatos, I., Angelopoulos, G.N., Boufonous, D. 2009. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of ordinary Portland Cement. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 473–478.
- Zhang, N., Su, H., Liu, X., Zhang, J. 2009. Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious materials. *Journal of Hazardous Materials* 167, 927-932.
- Wang, S; Ang, H.M; Tadé, M.O., 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere* 72, 1621-1635.
- Yadav, V.S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S.S., Singh, M., Raju, C.B. 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of Hazardous Materials* 176, 1044–1050.
- Zhou, Y. F., Haynes, R.J. 2010. Sorption of heavy metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40, 909–977.

Agradecimento: FAPESP