



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KEIZE LORENNA MARTINS DOS PASSOS

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA UTILIZANDO  
UMA ROTA VIA TRATAMENTO TÉRMICO-HIDROMETALÚRGICO

BELÉM-PA  
2018

KEIZE LORENNNA MARTINS DOS PASSOS

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA UTILIZANDO  
UMA ROTA VIA TRATAMENTO TÉRMICO-HIDROMETALÚRGICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADORES: Emanuel Negrão Macêdo.

Edilson Marques Magalhães.

BELÉM- PA  
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

Passos, Keize Lorena Martins dos  
EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA UTILIZANDO UMA ROTA  
VIA TRATAMENTO TÉRMICO-HIDROMETALÚRGICO / Keize Lorena Martins dos Passos. — 2018  
80 f. : il. color

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Instituto de  
Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo  
Coorientação: Prof. Dr. Edilson Marques Magalhães.

1. Hidrometalurgia. 2. Resíduos industriais- reaproveitamento. 3. Resíduos industriais- tratamento  
térmico. 4. Processos químicos. 5. Ferro. I. Macêdo, Emanuel Negrão, *orient.* II. Título

---

CDD 660.2

KEIZE LORENNA MARTINS DOS PASSOS

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA UTILIZANDO  
UMA ROTA VIA TRATAMENTO TÉRMICO-HIDROMETALÚRGICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos

APROVADA EM: 15/06/2018

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo  
(PPGEQ- ITEC - UFPA – Orientador)



---

Prof. Dr. Edilson Marques Magalhães  
(PPGEP-ITEC-UFPA – coorientador)



---

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza  
(PRODERNA -ITEC - UFPA - Membro)



---

Prof. Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha  
(PPGEP-ITEC/UFPA – Membro)



---

Prof. Dr. Benedito Lobato  
(DCNA – UEPA - Membro Externo)

Dedico este trabalho a minha mãe e minha avó, Maria Gorete e Maria da Graça, respectivamente. Tenho muito orgulho de tê-las em minha vida, meus exemplos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiríssimo lugar e com primazia ao meu Senhor Deus, criador de toda ciência. O qual me guiou até aqui com sua Misericórdia e Graça.

A minha mãe cuidadosa e amorosa, Gorete Martins, que sempre foi minha principal fonte de inspiração e força com seu histórico de garra e lutas. Sempre serei grata pela sua dedicação e apoio. Eu não teria conseguido se Deus não tivesse me dado a dádiva de ser sua filha.

Ao meu saudoso e mui amado irmão, Ney Passos, que vibrava com cada vitória minha como se fosse sua. Consigo imaginar sua expressão de felicidade se estivesse aqui presenciando mais esta conclusão de trabalho. Aprouve o Senhor te levar, mas sempre te trarei vivo em minha memória e em meu coração.

A minha avó, Maria da Graça que, mesmo com toda sua simplicidade, limitações e pouco estudo me dedicou seu tempo e orações. O seu carinho nessa caminhada foi fundamental para eu chegasse até aqui.

Ao meu pai, Nicolau Rodrigues e demais familiares que, mesmo longe, sempre me cobriram de bênçãos e carinho. Todas as expressões de encorajamento vindas de vocês me impulsionaram para que eu concluísse este trabalho.

Ao meu grande amor e amigo, Ronildo Monteiro, por estar comigo sempre. É maravilhoso ter você por perto, seu amor, cumplicidade e respeito sempre fizeram toda a diferença.

A igreja da qual sou membro, Igreja Batista Nova Sião. Sou imensamente grata por toda oração e cobertura espiritual concedida a mim desde o primeiro dia de congregada. Vocês, meus irmãos, fazem parte desse sonho.

As minhas amigas Aline, Quézia, Darlene, Dayriane, Rosivane por toda a palavra de ânimo e coragem e pela amizade sincera.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edilson Marques Magalhães. Que sempre foi um exemplo de profissional e educador. Obrigada por toda sua orientação e diligência concedida a mim. O senhor sempre será uma referência de competência e profissionalismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo. Por toda a dedicação e paciência na realização deste trabalho. Tenho em mim grande admiração pela imensa sabedoria e humildade que o senhor possui principalmente na forma de compartilhar seu conhecimento.

Ao amigo Bruno Viegas que enriqueceu expressivamente este trabalho com conselhos e recomendações. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Minerais, nas pessoas de André Carmo e Joner Alves pela realização da análise de fluorescência de Raios-x.

A minha gratidão àqueles que direta ou indiretamente sonharam comigo para a conclusão de mais essa etapa em minha vida.

*“A verdadeira medida de um homem não se vê na forma como se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas em como se mantém em tempos de controvérsia e desafio.”*

(Martin Luther King)

## RESUMO

Diversos estudos realizados na lama vermelha (resíduo do processo Bayer) mostram que esta pode ser considerada como fonte de matéria-prima secundária para a recuperação/concentração de metais valiosos como o titânio presente 5% em peso aproximadamente. Para isto, é necessária a extração de compostos de ferro presentes em maiores quantidade (35% em peso) na LV. Portanto este trabalho propôs o desenvolvimento de um processo térmico-hidrometalúrgico visando a redução de hematita em magnetita facilitando, dessa forma, a extração de compostos de ferro da LV por meio de lixiviação ácida. O processo consistiu em duas etapas: A primeira etapa possibilitará a obtenção de um material com características magnéticas através da redução de hematita para magnetita por meio de tratamento térmico em atmosfera redutora. Para esta finalidade, misturas de lama vermelha e carvão vegetal foram calcinados em diferentes concentrações em temperaturas de 500°C, 600°C e 1000°C durante 2 horas. As análises de difração de raios X mostraram que a hematita foi reduzida à magnetita em todas as condições experimentais e que para as misturas calcinadas a 1000 °C, além da formação da magnetita, houve também a da maghemita. Na segunda etapa os compostos de ferro agora na fase magnética foram extraídos através de lixiviação com ácido sulfúrico à concentração de 30% (v/v). Análises de Fluorescência de raios X realizada na torta lixiviada constatou a extração de ferro em todos os experimentos, visto que o percentual de ferro na LV in natura era de 34,56% em peso e após o processo térmico-hidrometalúrgico esse percentual não alcançou valores superiores a 4% em peso.

**Palavras-chave:** Lama vermelha, Ferro, Titânio.

## ABSTRACT

Several studies on red mud (Bayer process residue) show that this can be considered as a source of secondary raw material for the recovery / concentration of valuable metals such as titanium present approximately 5% by weight. For this, it is necessary to extract iron compounds present in greater amounts (35% by weight) in the LV. Therefore, this work proposed the development of a thermal-hydrometallurgical process aiming at the reduction of hematite in magnetite thus facilitating the extraction of iron compounds from LV by means of acid leaching. The process consisted of two steps: The first step will allow obtaining a material with magnetic characteristics through the reduction of hematite to magnetite by means of thermal treatment in reducing atmosphere. For this purpose mixtures of red mud and charcoal were calcined at different concentrations at temperatures of 500 ° C, 600 ° C and 1000 ° C for 2 hours. X-ray diffraction analyzes showed that hematite was reduced to magnetite in all experimental conditions and that for the calcined mixtures at 1000 ° C, besides magnetite formation, maghetite was also present. In the second step the iron compounds now in the magnetic phase were extracted by leaching with 30% (v / v) sulfuric acid. X-ray Fluorescence analysis performed on the leached pie found the extraction of iron in all experiments, since the percentage of iron in the LV in natura was 34.56% by weight and after the thermal-hydrometallurgical process this percentage did not reach values greater than 4% by weight.

**Keywords:** Red mud, Iron, Titanium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Fluxograma simplificado do Processo Bayer. ....	20
Figura 2.2: Difratoograma da lama vermelha.....	23
Figura 2.3: Método de disposição a úmido da lama vermelha. ....	26
Figura 2.4: Curvas do Equilíbrio de Boudouard.....	32
Figura 2.5: Diagrama de Chaudron.....	33
Figura 2.6: Etapas de redução.....	35
Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Fe-C-O durante o processo de redução do óxido de ferro.....	36
Figura 3.1: Reator de Lixiviação. ....	40
Figura 3.2: Fluxograma do procedimento experimental. ....	41
Figura 3.3: Fluxograma do procedimento experimental.....	42
Figura 3.4: a) Secador tipo estufa, b) moinho de bolas c) moinho de disco .....	43
Figura 3.5: Moinho de bolas.....	43
Figura 3.6: Forno Mufla. ....	45
Figura 3.7: Licor. ....	46
Figura 3.8: Soluções para análise. ....	47
Figura 4.1: Difratoograma da lama vermelha antes do tratamento térmico.....	50
Figura 4.2: Difratoograma do carvão vegetal.....	51
Figura 4.3: Difratoograma do efeito da temperatura para a LV30% .....	52
Figura 4.4: Difratoograma do efeito da temperatura para a LV40% .....	55
Figura 4.5: Difratoograma do efeito da temperatura para a LV50% .....	55
Figura 4.6: Difratoograma do efeito da temperatura para a LV60% .....	56
Figura 4.7: Difratoograma do efeito da temperatura para a LV70% .....	56
Figura 4.8: Difratoograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 500 °C.....	57
Figura 4.9: Difratoograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 600 °C.....	58
Figura 4.10: Difratoograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 1000°C.....	58
Figura 4.11: Influencia da temperatura na extração do ferro .....	60
Figura 4.12: Influencia da concentração de LV e carvão na extração do ferro.....	61
Figura A.1: Representação da curva de calibração do ferro .....	76
Figura A.2: Etapas de diluição da amostra.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.....	22
Tabela 3.1: Composição material das amostras.....	44
Tabela 4.1: Composição química da lama vermelha in natura.....	48
Tabela 4.2: Composição química do carvão vegetal .....	49
Tabela 4.3: Composição química da LV in natura, LV70%, LV60% e LV50% após processo térmico-hidrometalúrgico.....	63
Tabela 4.4: Composição química da LV in natura, LV70%, LV60% e LV50% após processo térmico-hidrometalúrgico.....	64
Tabela 4.5: Composição química da LV in natura, LV70%, LV60% e LV50% após processo térmico-hidrometalúrgico.....	65
Tabela A. 1: Curva de calibração para o ferro.....	76

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

LV LAMA VERMELHA

EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

IAI INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE

ALUNORTE ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.

CV CARVÃO VEGETAL

EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

LV30% 30% DE LAMA VERMELHA

LV40% 40% DE LAMA VERMELHA

LV50% 50% DE LAMA VERMELHA

LV60% 60% DE LAMA VERMELHA

LV70% 70% DE LAMA VERMELHA

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1.1- MOTIVAÇÃO</b> .....	17
<b>1.2 OBJETIVO GERAL</b> .....	18
<b>1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	18
<b>1.4 SÍNTESE DO TRABALHO</b> .....	18
<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
<b>2.1 PROCESSO BAYER</b> .....	20
<b>2.2 LAMA VERMELHA</b> .....	21
<b>2.2.1 Generalidades</b> .....	21
<b>2.2.2 Composição química e mineralógica da lama vermelha</b> .....	22
<b>2.2.3 Produção e estocagem</b> .....	24
<b>2.3 LIXIVIAÇÃO</b> .....	27
<b>2.4 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO FERRO</b> .....	29
<b>2.4.1 Sistemas Ferro-Oxigênio</b> .....	29
<b>2.4.2 Estudo do processo de redução</b> .....	30
<b>2.4.3 Diagramas de Choudron</b> .....	33
<b>MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	38
<b>3.1 MATERIAS</b> .....	38
<b>3.1.1. Lama vermelha</b> .....	38
<b>3.1.2. Agente lixiviante</b> .....	38
<b>3.1.3. Carvão vegetal</b> .....	38
<b>3.2 EQUIPAMENTOS</b> .....	39
<b>3.2.1- Descrição do reator de lixiviação</b> .....	39
<b>3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	41
<b>3.3.1 Preparo das amostras</b> .....	41
<b>3.3.2 Tratamento Térmico das Misturas</b> .....	44
<b>3.3.3 Extração de compostos de ferro por lixiviação</b> .....	45
<b>3.3.4 Caracterização das misturas após o processo de lixiviação</b> .....	45
<b>3.3.5 Caracterização das amostras de LV e carvão vegetal</b> .....	47
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
<b>4.1 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA</b> .....	48
<b>4.1.1 – Fluorescência de raios x</b> .....	48

4.1.2 – Difração de raio x .....	50
4.2- CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	52
4.2.1- Efeito da temperatura de calcinação na redução da hematita .....	52
4.2.2 Efeito da concentração de carvão vegetal na redução da hematita .....	57
4.3 ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA E OBTENÇÃO DE CURVA DE EXTRAÇÃO .....	59
4.3.1 Influência da temperatura do tratamento térmico na extração de ferro .....	59
4.3.2 Efeito da concentração de carvão vegetal na extração de compostos de ferro.....	61
4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MISTURA LIXIVIADA POR FLUORESCENCIA DE RAIO X.....	62
4.4.1 Análise química do produto após lixiviação a 500°C .....	62
4.4.2 Análise química a 600 °C .....	63
4.4.3 Análise química a 1000 °C .....	64
CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	67
5.1 CONCLUSÃO .....	67
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69
APÊNDICE A – Análise Espectrométrica do Ferro Total com Orto-fenantrolina .....	74
APÊNDICE C- Descrição das Técnicas Utilizadas na Caracterização da LV .....	79

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Desde a indústria alimentícia até a siderurgia, a geração de resíduos industriais se torna uma preocupação a nível mundial, não somente pelos fortes impactos ambientais que estes causam, mas, também, pelo alto custo de programas de gerenciamentos necessários a destinação desses resíduos.

As atividades industriais geram diferentes tipos de resíduos, com características das mais diversas. Dentre essas atividades pode-se destacar diferentes ramos, tais como metalúrgico, químico, petroquímico, celulose e papel, alimentício, mineração, etc. Assim, os resíduos industriais são bastante variados, podendo ser representados por resíduos de processo, resíduos de operações de controle de poluição ou descontaminação, materiais adulterados, materiais e substâncias resultantes de atividades de remediação de solo contaminado, resíduos da purificação de matérias-primas e produtos, cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros e cerâmicas. Entre os resíduos industriais inclui-se grande quantidade de material perigoso (em torno de 40%), que necessita de tratamento especial devido ao seu alto potencial de impacto ambiental e à saúde (TOCCHETTO, 2009).

De acordo com dados do Ministério do Meio Ambiente (MMA) (2011), no ano de 2010 houve uma geração de 97.655.448 toneladas de resíduos sólidos industriais totais no Brasil, sendo destes 3.786.391 toneladas de resíduos perigosos. São considerados perigosos por possuírem características de periculosidade tais como: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade, patogenicidade, além de características mutagênicas ou carcinogênicas, conforme define a PNRS, em alinhamento com a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a), Resíduos Sólidos – Classificação.

A realidade vivida pelo setor industrial no Brasil é bastante peculiar. Apesar de o gerador ser o responsável pelo destino de seus resíduos, a escassez de informações e de alternativas disponíveis para esse fim e a carência de pessoal especializado fazem com que algumas indústrias dispensem pouca ou nenhuma atenção a tal responsabilidade. Esse descaso muitas vezes é motivado pela deficiência na fiscalização e na crença de que o tratamento ou destino adequado dos resíduos acarretará altos custos para as empresas (SISINNO, 2003).

## 1.1- MOTIVAÇÃO

A lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição. Em consequência disso, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento cita entre as atividades industriais mais poluentes a indústria de metais não ferrosos, e, dentre estes, a do alumínio (CUNHA e CORRÊA, 2011).

Em 2013, a Hydro Alunorte produziu 5,5 milhões de toneladas de alumina, o que é proporcional à geração de 5,5 milhões de toneladas de lama vermelha. Para o setor mineral e industrial a lama é vista como uma jazida de grande potencial mineralógico (PINHEIRO *et al.*, 2016). Devido ao fato de mais de 90% da alumina produzida em todo o mundo ser proveniente do processo Bayer, pesquisas que busquem alternativas a este tipo de resíduo têm particular importância. A estocagem desta grande quantidade do resíduo alcalino (lama vermelha) é cara (entre 1 e 2% do preço da alumina), requer uma grande área de disposição (cerca de 1 km quadrado por cinco anos para uma fábrica que produza 1 Mton de alumina por ano) e provoca uma série de problemas ambientais (SINGH *et al.*, 1996). A destinação irregular de resíduos industriais no Brasil gera perdas da ordem de R\$ 600 milhões ao ano aos cofres municipais. Segundo estudo Consultoria Tendências, encomendado pela Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes (ABETRE), apenas 25% de todo material gerado no setor produtivo é tratado corretamente no País.

Tendo em vista a problemática envolvendo a geração de LV, muitos pesquisadores no Brasil e em outros países vem desenvolvendo estudos com a finalidade de proporcionar um reaproveitamento responsável do resíduo oriundo do processo Bayer. Como por exemplo, a obtenção de metais valiosos constituintes na LV. Estudos realizados pela da Universidade Federal do Pará apontam que para a LV possa ser considerada como fonte de matéria prima para concentração /recuperação de metais valiosos como o titânio, é necessário o desenvolvimento de técnicas para a extração de compostos de ferro presentes em maiores quantidades (35% em peso) na LV. Deve-se destacar que a utilização desse rejeito tende a minimizar os problemas ambientais e financeiros, pois como o mesmo é armazenado em depósitos de rejeitos, seria necessário dispor de grandes áreas para que estes depósitos sejam formados, acarretando assim em elevados custos.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um processo TÉRMICO-HIDROMETALÚRGICO visando a extração de compostos de ferro da lama vermelha, o qual viabilize a lama vermelha como fonte de metais valiosos.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Mais especificamente, o processo TÉRMICO-HIDROMETALÚRGICO objetiva:

- O desenvolvimento de mecanismos experimentais (calcinação de misturas de LV e CV nas temperaturas de 500, 600 e 1000°C e, posteriormente, lixiviação destas misturas com ácido sulfúrico (30% v/v) a 90°C.
- Através das técnicas de Difração de raios-X e Fluorescência de raio-x, caracterizar as misturas de LV e CV após calcinação e lixiviação.
- Analisar os compostos de ferro através da técnica de espectrofotometria.

## 1.4 SÍNTESE DO TRABALHO

O capítulo 1 apresenta a introdução, a motivação e os objetivos que pautaram a realização deste trabalho como um estudo para o aproveitamento do resíduo do processo Bayer como fonte de metais valiosos como titânio. Também está presente neste capítulo a forma como foi organizado o trabalho.

No capítulo 2 está contida a revisão da literatura na qual foi feita uma abordagem sobre as generalidades da lama vermelha bem como sua produção e aplicações. Em seguida foram apresentados diversos estudos nos quais foram estudadas técnicas de obtenção de titânio a partir da lama vermelha. O capítulo também faz uma abordagem sobre a transformação de hematita em magnetita por meio de uma atmosfera redutora.

O capítulo 3 apresenta os equipamentos, materiais utilizados e as principais etapas da metodologia experimental utilizada.

A análise dos resultados e sua discussão são apresentadas no Capítulo 4, primeiramente, a respeito daquilo que foi obtido pela DRX das amostras após o tratamento térmico e, posteriormente, sobre a espectrofotometria do licor obtido a partir da lixiviação.

Também foram explicados os resultados da fluorescência de raios-X realizada na torta lixiviada.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões das principais atividades que podem ser realizadas em trabalhos futuros.

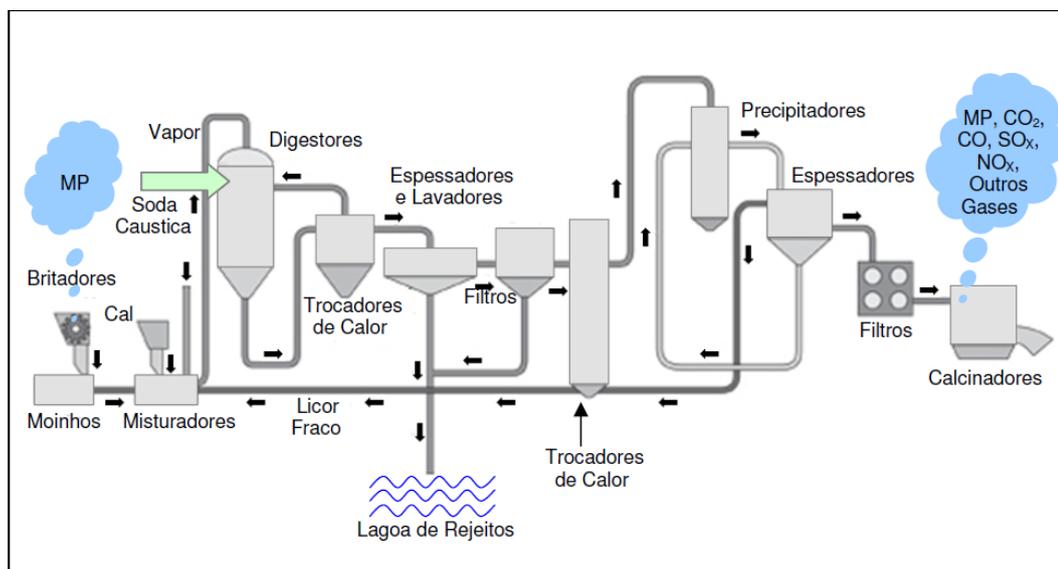
## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 PROCESSO BAYER

O processo Bayer (Figura 2.1) foi patenteado pelo químico austríaco Karl Joseph Bayer em 1888. Este processo é utilizado para o refino da bauxita para a produção da alumina. Anteriormente o beneficiamento da bauxita era feito pelo processo Le Chatelier, aquecendo a bauxita com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$ , porém o processo Bayer reduz drasticamente os custos de produção da alumina, somente substituindo o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pelo hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e pela pressão durante a digestão (SILVA FILHO et. al., 2007).

Figura 2.1: Fluxograma simplificado do Processo Bayer.



Fonte: ABAL (2010)

O estágio inicial, denominado digestão, envolve num primeiro momento a moagem da bauxita, seguida pela digestão com uma solução de  $\text{NaOH}$  sob temperatura e pressão, sendo que a concentração, temperatura e pressão variam de acordo com a natureza da bauxita. Na clarificação ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e a líquida (licor). Logo em seguida vem o espessamento que é um processo de decantação tendo por objetivo adensar o resíduo, aumentando o teor de sólidos, para recuperar uma maior quantidade de  $\text{NaOH}$ . Nesta

fase é comum a adição de polímeros (com hidroxamatos e poliacrilamida) para a indução da floculação das partículas. Logo em seguida vem o processo de filtração e depois a precipitação, quando se dá o resfriamento do licor. Quando o material esfria é feita a adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina para estimular a precipitação. A alumina cristalizada vai para a calcinação e o licor residual com NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão. Em seguida vem a calcinação que é a etapa final do processo, onde a alumina é lavada para remover os resíduos do licor e depois é seca. Daí a alumina é calcinada em aproximadamente 1000°C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, com aspecto arenoso e branco (SILVA FILHO et. al., 2007).

## 2.2 LAMA VERMELHA

### 2.2.1 Generalidades

A lama vermelha é um resíduo sólido proveniente da indústria de beneficiamento da bauxita. É um material complexo, cuja composição química e mineralógica varia muito, dependendo da fonte de bauxita e dos parâmetros do processo tecnológico de produção. Devido ao fato de mais de 90% da alumina produzida em todo o mundo ser proveniente do processo Bayer, pesquisas que busquem alternativas a este tipo de resíduo têm particular importância (RIBEIRO et. al., 2012).

Os custos com a disposição e o gerenciamento da lama vermelha representam grande parte dos custos de produção da alumina. Os custos ambientais associados à disposição da lama vermelha também são altos. Apesar dos avanços tecnológicos obtidos nos últimos anos, a disposição da lama vermelha ainda é um grande problema para a indústria de beneficiamento do alumínio. Portanto, a busca por novas tecnologias, que visem o aproveitamento da lama vermelha representando alternativas capazes de solucionar ou pelo menos amenizar o problema, é fundamental para o Brasil, sexto maior produtor mundial de alumina, e, um dos maiores geradores de lama vermelha no mundo (SILVA FILHO et. al., 2007).

As principais aplicações para o resíduo resumem-se em: utilização como matéria prima na indústria de cimento, fabricação de materiais de construção, fabricação de ladrilhos cerâmicos e recuperação de metais de valor (CORRÊA, 2011). Portanto, o desenvolvimento de novos materiais para aplicações alternativas da lama vermelha é considerado uma grande estratégia, sendo extremamente importante para a geração de produtos com valor agregado a partir do resíduo, podendo proporcionar uma diminuição ou, até mesmo, a eliminação dos

impactos ambientais, além de contribuir com o setor produtivo, por meio da utilização de catalisadores de baixo custo (RESENDE, 2012).

### 2.2.2 Composição química e mineralógica da lama vermelha

A lama vermelha apresenta uma constituição química variada, dependente, diretamente, do tipo de bauxita utilizada no processo. Normalmente, os óxidos encontrados na lama vermelha são  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e outros elementos em menor quantidade, tais como K, V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb, Ni, etc., dispersos em um meio altamente alcalino (SUSHIL, 2008). Normalmente, a lama vermelha retém todo ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (SILVA FILHO, ALVES, 2008).

Na Tabela 2.1 é possível comparar a composição química das principais fontes de geração de lama vermelha do mundo, onde LV representa o resíduo de bauxita analisado neste trabalho.

Tabela 2.1: Composição química da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.

Composto	LV	ALCOA	CBA	ALCAN Canadá	ALCOA Austrália	ALCAN África
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,76	35,67	36,7	37,6	25,45	26,60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	28,68	33,78	29,89	32,45	34,50	48,40
$\text{SiO}_2$	18,29	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
$\text{TiO}_2$	5,63	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
$\text{Na}_2\text{O}$	13,44	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
$\text{CaO}$	1,62	2,34	1,20	3,45	3,69	-
$\text{MnO}_2$	0,17	-	-	-	-	-
$\text{K}_2\text{O}$	< 0,10	-	-	-	-	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10	-	-	-	-	-
$\text{SO}_3$	0,12	-	-	-	-	-
P.F (perda ao fogo)	9,10	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

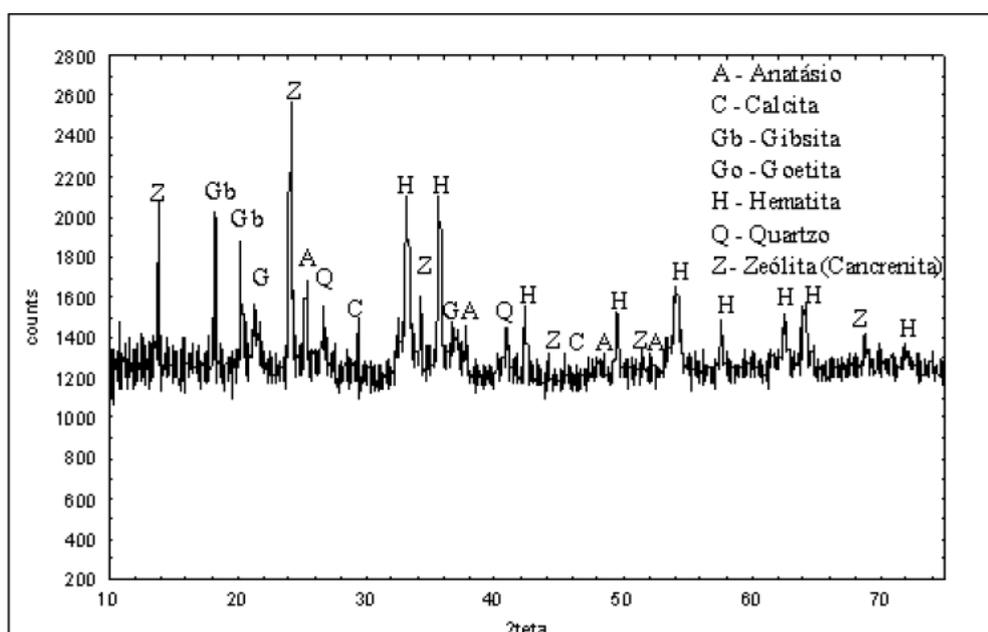
Fonte: Adaptado de SILVA FILHO *et al.* (2007).

A partir da Tabela 2.1, nota-se que há uma grande variação na composição química da lama vermelha, mesmo para as geradas em um mesmo país, como é o caso da ALCOA e CBA. Porém, é consenso que a maioria das lamas vermelhas, o óxido de ferro é o principal constituinte, seguida por óxidos de alumínio, silício e titânio. O óxido de ferro, responsável pela coloração avermelhada (característica da lama vermelha), é considerado o óxido mais conhecido, presente em uma grande variedade de solos e rochas (RESENDE, 2012).

O silício e o alumínio também estão dentre os principais constituintes da lama vermelha. Em condições naturais, eles podem ser encontrados na forma de óxidos ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente) e em sua forma associada, dando origem aos aluminossilicatos (Al/Si), compostos que apresentam, em sua constituição, a combinação de átomos de alumínio e silício. Os principais representantes dos aluminossilicatos são as argilas e as zeólitas. Estes grupos apresentam constituição química similar, contaminada por uma variedade de elementos (RESENDE, 2012).

Baseando-se nas informações fornecidas por BOTELHO (2013), pode-se então classificar os minerais presentes na amostra de resíduo de bauxita da Alunorte (Figura 2.2) em duas categorias, onde a primeira composta por aqueles provenientes da própria bauxita, tais como a gibsita (G), hematita (H), goetita (Go), anatásio (A), quartzo (Q), caulinita (K), e numa segunda categoria seriam aqueles formados durante o processo Bayer, tais como a Calcita (C) e a Cancrenita (C), que possivelmente seria uma espécie de zeólita. A Figura 2.2 mostra as principais fases minerais captadas pela técnica de difração de raios-X.

Figura 2.2: Difratoograma da lama vermelha.



Fonte: MAGALHÃES (2012).

Além dessa variedade de compostos mineralógicos, a lama vermelha é um material considerado interessante em termos de distribuição de tamanho de partículas, sendo constituída tipicamente por 90% do volume abaixo de 75 $\mu$ m. A superfície específica (BET) desse material é cerca de 10m<sup>2</sup>/g (PONTIKES, 2005).

De acordo com as informações acima, observa-se que o resíduo gerado durante a extração da alumina através do Processo Bayer é altamente complexo que difere de outro tipo de lama vermelha, devido às diferentes bauxitas usadas e parâmetros de processo. Dessa forma a lama vermelha deve ser considerada como um grupo de compostos que apresenta características particulares, como (PONTIKES, 2005):

- É produzida durante o Processo Bayer;
- Apresenta suspensões de água e elevada alcalinidade (pH 10-13);
- É constituída principalmente por compostos de ferro, além de possuir uma variedade de elementos químicos e fases mineralógicas;
- É formada por superfícies específicas relativamente altas/distribuição de tamanho de partículas finas (cerca de 95 % < 44  $\mu$ m, i.e. 325 mesh).

### 2.2.3 Produção e estocagem

A qualidade da bauxita e a planta industrial onde o resíduo é gerado influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada. A literatura mostra que há uma variação entre 0,3 a 2,5 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida (WANG, 2012).

As reservas mundiais da bauxita somaram 28,1 bilhões de toneladas, sendo que as principais reservas se localizam na Guiné e na Austrália, com 7,4 bilhões e 6,5 bilhões de toneladas respectivamente, sendo as regiões de clima tropical e subtropical apresentam 90% da produção mundial de bauxita. O Brasil está em 3º lugar com 2,6 bilhões de toneladas, sendo as reservas concentradas na região Amazônica (BRASIL, 2015). No norte do Brasil, são produzidos entre 4,40 milhões e 6,26 milhões de toneladas por ano de lama vermelha (HILDEBRANDO, et al., 2013). Estima-se que cerca de 10,6 milhões de toneladas do resíduo sejam anualmente descartados no país, enquanto que no mundo, este valor atinge mais de 117 milhões de toneladas/ano (RIBEIRO, et al., 2012).

De acordo com Antunes *et al.*, (2011), a lama vermelha não é particularmente tóxica, inclusive a Environmental Protection Agency (EPA) não a classifica como um rejeito perigoso. Entretanto, em função de sua elevada alcalinidade e sua capacidade de troca catiônica, 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 consequente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas.

Historicamente, o resíduo da bauxita tem sido depositado em locais próximos aos de operação, em áreas inadequadas, o que, em muitos casos, propicia a lixiviação do material alcalino. Atualmente, melhorias consideráveis foram feitas na gestão, controle e monitoramento das áreas de resíduos a fim de minimizar risco de contaminação (IAI, 2013).

A disposição inadequada da lama vermelha pode originar problemas como: contaminação da água de superfície e subterrânea por hidróxido de sódio, ferro, alumínio ou outro agente químico; o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina (SILVA FILHO et al., 2007).

A escolha do método de disposição depende de vários fatores como a quantidade de sólidos na lama, características reológicas, localização geográfica e distância da indústria de alumina, topografia e condições climáticas (TAMOTIA, 2000).

No método úmido convencional, a lama é bombeada em uma forma mais diluída, de 15 a 30%, ou ainda 18 a 22% de sólidos, até uma lagoa de decantação, onde a lama sedimenta ficando um sobrenadante cáustico que é recirculado na fábrica. A área da lagoa varia de 100 a 200 acres. Esse método de disposição tem algumas desvantagens, como a poluição de águas subterrâneas e superficiais pela água alcalina; necessidade de grandes áreas, sendo necessária a impermeabilização do solo antes da disposição, com membranas impermeáveis de plástico ou geomembranas; além do risco de rompimento dos diques e derramamento da solução alcalina, prejudicando a fauna e a flora; e necessidade de reabilitação da área (SOTTOVIA, 2015). A Figura 2.3 mostra exatamente a estocagem pelo método úmido.

Figura 2.3: Método de disposição a úmido da lama vermelha.



Fonte: SILVA FILHO, et al., (2007).

O método de disposição conhecido como “*off-shore disposal*” consiste no lançamento da lama vermelha em um corpo hídrico receptor, rio ou oceano. Este tipo de disposição final foi praticamente abandonado. Das 84 plantas de beneficiamento de alumina existentes no mundo, somente 7 ainda utilizam este tipo de disposição devido à escassez de área para disposição final, persistindo em países como Japão e Itália (SILVA FILHO, et al, 2007).

Dentre os métodos de disposição a seco, o mais comumente aplicado à lama vermelha é o “*dry-stacking*”. Este método consiste na disposição progressiva da lama vermelha. A área de disposição é dividida em leitos de secagem, onde a lama vermelha é descarregada até atingir uma determinada altura, passando-se a seguir para o leito de secagem livre e assim por diante. Quando todos os leitos de secagem estiverem ocupados repete-se o ciclo, depositando uma nova camada de lama vermelha no leito de secagem inicial. O “*dry-stacking*” permite a diminuição da umidade através da evaporação e da drenagem. Uma variante do “*dry-stacking*” é a secagem solar. Essa técnica é particularmente aplicável para áreas onde a taxa de evaporação é elevada. (SILVA et al., 2007).

Outro método utilizado é a disposição de “*tailing*” espessado (“*thickened tailing disposal*”). Neste método a lama vermelha é disposta no ponto central da área de disposição, formando um monte cônico. A geometria cônica elimina a necessidade de barragens ou diques,

há um aumento na estabilidade do depósito, facilitando a reintegração da área ao meio ambiente (SILVA et al., 2007).

A metodologia de eliminação a seco consiste na filtração da lama vermelha até adquirir consistência semi-seca, com porcentagem de sólidos superior a 65%. O resíduo da bauxita deve ser lavado de forma a recuperar a soda e minimizar a alcalinidade do mesmo. O “bolo” de resíduo seco é transportado até o local de eliminação, onde é despejado sem tratamento adicional (IAI, 2013).

Praticamente todas as fábricas de alumina do mundo depositam a lama vermelha em lagoas artificiais ou aterros. Os reservatórios podem ser revestidos por argila impermeável e/ou uma lona sintética (QUARESMA, 2012).

Na Hydro do Brasil (2016), a lama vermelha passa por uma lavagem e filtragem, a fim de eliminar a água de processo e a soda cáustica, se transformando em uma pasta grossa, sendo transportada até o local de descarte. O depósito é revestido por membranas para evitar a infiltração para o solo, e a drenagem e águas pluviais são coletadas e levadas para a Estação de Tratamento de Efluentes Industriais, controlando-se o pH e eliminando as partículas para atender aos padrões estabelecidos pelas autoridades. Quando o depósito está cheio, ele é coberto por terra e plantado espécies vegetais locais. A tecnologia de deposição é denominada dry stacking (HYDRO, 2016).

As formas de disposição do resíduo (lama vermelha) são bem variadas, cada método escolhido depende de inúmeros fatores, que passam pela disponibilidade de área, gerenciamento do resíduo, custo da tecnologia aplicada entre outros. No entanto, a técnica de eliminação da lama vermelha gerada em grande quantidade, tem que atender as normas ambientais estabelecidas para que os impactos ao meio ambiente sejam sanados ou pelo menos minimizados (QUARESMA, 2012).

### 2.3 LIXIVIAÇÃO

Entende-se por lixiviação a extração de matérias solúveis de um produto por meio de solvente adequado, ou ainda, extração pela via líquida de elemento ou de moléculas inorgânicas ou orgânicas contidas ou fixadas sobre uma matriz sólida, com os mecanismos químicos ou biológicos (ACADEMIE DES SCIENCES, 1998). Os testes de lixiviação desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais reais e potenciais. Eles são utilizados para estimar a estabilidade química

dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização ou de disponibilidade dos constituintes. Do mesmo modo, eles podem servir para modelar a migração de um contaminante de uma matriz sólida para o meio ambiente em condições reais. Neste caso, os dados poderão ser empregados em análises de risco em relação à destinação final e também para alternativas de transporte (CAUDURO, 2003).

Segundo Cauduro (2003), estes ensaios são utilizados tanto para fins científicos, quando se pretende determinar o comportamento de uma substância em face de fenômenos físico-químicos que ocorrem durante uma percolação, como para caracterizar a periculosidade de um resíduo. Neste caso, o teste de lixiviação pode ser empregado na classificação de resíduos sólidos desde que os mesmos não estejam perfeitamente caracterizados como resíduos perigosos, segundo as normas adotadas.

A partir das considerações anteriores, os ensaios podem ser aplicados nas tendo em vista os seguintes objetivos:

- Avaliação de risco relacionada a uma dada situação (classificação de resíduo, local do aterro);
- Decisão pela administração, ou pelo operador, da admissibilidade em aterro de um dado resíduo;
- Controle de qualidade e de conformidade de resíduos para uma determinada destinação;
- Otimização das condições de exploração em tocante, por exemplo, das misturas a fazer ou não.

As condições nas quais os testes de lixiviação são executados são determinadas procurando atender os objetivos especificados. Operacionalmente, os modos gerais de contato especificam uma relação ideal que será estabelecida entre a natureza da solução de lixiviação, a relação massa líquida/ amostra sólida, contato resíduo/solução, frequência de agitação e temperatura (CAUDURO, 2003).

Vários fatores influenciam na velocidade e nível de lixiviação de elementos contidos em uma matriz sólida. Estes fatores podem ser agrupados em fatores físicos (granulometria da amostra, temperatura, agitação e tempo de contato), químicos (a influência do pH, a influência de agentes complexantes, potencial de oxidação-redução, a natureza do lixiviante) e biológicos.

Estes últimos, entretanto, dependem em geral dos demais fatores, em particular pH, geração de matéria orgânica ou desenvolvimento de condições redutoras (QUARESMA, 2013).

## 2.4 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO FERRO

### 2.4.1 Sistemas Ferro-Oxigênio

O sistema Fe-O pode ser descrito por seis fases  $Fe_xO_y$ , nas quais o ferro apresenta diferentes estados de oxidação. Estas fases são o ferro metálico (subdividido em ferro-alfa, ferro-gama e ferro-delta), wustita, magnetita, hematita (GUERRA, 2015).

A magnetita apresenta a composição química  $Fe_3O_4$ , correspondendo a 72,4% de ferro e 27,6% de oxigênio quando pura. Normalmente de cor cinza escuro para preto, tem peso específico da ordem de  $5,16 \text{ t/m}^3$ . É fortemente magnética, propriedade extensamente explorada por métodos que tornam possível a separação parcial da ganga nas mineradoras. A magnetita apresenta estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido (GUERRA, 2015). O óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura (MAGALHÃES, 2008).

A hematita é o maior estado de oxidação do ferro, apresentando a composição química  $Fe_2O_3$ , correspondendo a 69,9% de ferro e 30,1% de oxigênio, quando pura. Apresenta estrutura hexagonal compacta, é de cor normalmente acinzentada e tem peso específico aproximado de  $5,25 \text{ t/m}^3$ . É um dos mais importantes tipos de minério de ferro, particularmente o mais importante no Brasil e ocorre em muitos tipos de rochas e origens (GUERRA, 2015).

Dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica ( $Fe_2O_3$ ) são obtidos: maghemita,  $\gamma$ -  $Fe_2O_3$ , e hematita,  $\alpha$  -  $Fe_2O_3$ . Para distinguir a maghemita da hematita ( $\alpha$  -  $Fe_2O_3$ ), a primeira passou a ser chamada de  $\gamma$ -  $Fe_2O_3$ . A maghemita possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), é um espinélio normal, e apresenta grande similaridade com a magnetita, sendo inclusive ferromagnética e, portanto capaz de ser separada através de concentração magnética. Nas análises microscópicas, alguns fatores são observados para diferenciar a maghemita da hematita. A maghemita é essencialmente circular por ser formada pela oxidação do Ferro metálico solidificado. As fases hematita, magnetita, são identificadas pela forma como estas refletem a luz incidente, através de ajustes na luz

polarizada direcionada à amostra. A hematita apresenta estrutura hexagonal compacta (GUERRA, 2015).

A wustita apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A wustita é instável em temperaturas abaixo de 560°C, quando ela se decompõe em Fe  $\alpha$  + magnetita (4"FeO"  $\Rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe- $\alpha$ ), embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável. A fórmula da wustita é comumente descrita como "FeO", indicando um átomo de ferro para um átomo de oxigênio, mas na verdade a wustita sempre se apresenta insuficiente em ferro, logo o correto é se referir a este composto pela fórmula Fe<sub>x</sub>O, onde x está em torno de 0,95 (GUERRA, 2015).

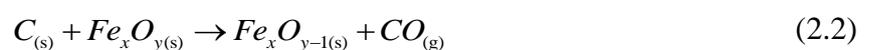
#### 2.4.2 Estudo do processo de redução

O processo de redução dos óxidos de ferro pelo carbono acontece via intermediários gasosos em quase que sua totalidade. Através deste modelo os óxidos de ferro seriam reduzidos pelo gás redutor CO. Apenas uma fração pouco significativa do processo de redução ocorreria segundo uma reação do tipo sólido-sólido, ou seja, entre o óxido de ferro e o material carbonáceo diretamente (NOGUEIRA, 2010).

A redução do óxido de ferro ocorre em etapas, começando pelo maior estado de oxidação do ferro até o menor, na sequência Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / FeO / Fe, em temperaturas acima de 560°C (GUERRA, 2015).

Segundo Rao (1974), é geralmente aceito que a redução do óxido de ferro pelo carbono ocorra através dos gases intermediários CO e CO<sub>2</sub>, de acordo com o seguinte mecanismo:

Início da reação:



Propagação



Onde:  $x = 1, 2$  ou  $3$ ; quando  $y = 1, 3$  ou  $4$



A reação de gaseificação do carbono através do  $\text{CO}_2$ , transformando-o em monóxido, é conhecida como Reação de Boudouard (Equação 2.4) e constitui uma etapa fundamental em processos de redução dos óxidos de ferro.

Término da reação:



As Equações 2.5 e 2.6 denotam a transferência de massa do CO e do  $\text{CO}_2$ , respectivamente, proveniente do interior da amostra para a atmosfera em torno da amostra. Os mecanismos que regem a transferência de massa são mostrados adiante.

De acordo com Rao (1974), o carbono reage com o oxigênio do ar, se houver, mais o oxigênio proveniente da dissolução dos óxidos de ferro, segundo a Equação 2.2, formando CO. A reação sólido-sólido (óxido + carbono), apesar de em pequena quantidade, também contribui para a formação de CO.

Na prática, o produto gasoso da redução carbotérmica do óxido de ferro constitui-se de uma mistura gasosa CO- $\text{CO}_2$ . A proporção em que eles são formados depende da temperatura e da pressão parcial dos gases em que ocorre a redução. Nas Equações 2.7, 2.8 e 2.9 pode-se perceber que o produto gasoso da reação do óxido de ferro com o gás CO, torna-se reagente na reação de Boudouard, ou seja, o produto gasoso de uma reação é o reagente da outra, e vice-versa, como se pode observar a seguir (NOGUEIRA, 2010).



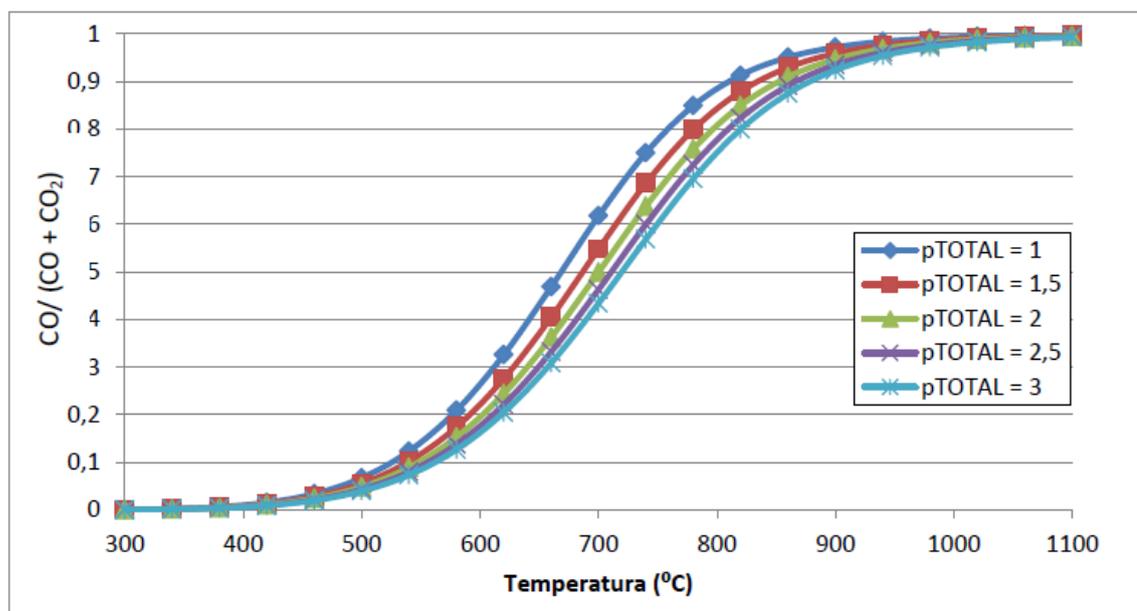
Da análise das Equações 2.7, 2.8 e 2.9, pode-se perceber que o processo de redução do óxido de ferro não possui estequiometria definida. Os valores dos coeficientes dependem das velocidades das reações parciais, ou seja, da reação de redução do óxido pelo gás CO e principalmente, da reação de Boudouard (reação de gaseificação do carbono). A reação global pode ser representada pela Equação 2.10:



Onde os valores dos coeficientes p, u e v dependem das constantes de equilíbrio e das velocidades relativas das reações parciais.

A Figura 2.4 a seguir apresenta diferentes curvas que representam o equilíbrio de Boudouard em função do teor percentual de CO e da temperatura. A atividade do carbono, tendo como referência a fase grafita é igual a um e a cada uma dessas curvas estão associados diferentes valores de pressão total do sistema (MENDES, 2012).

Figura 2.4: Curvas do Equilíbrio de Boudouard.



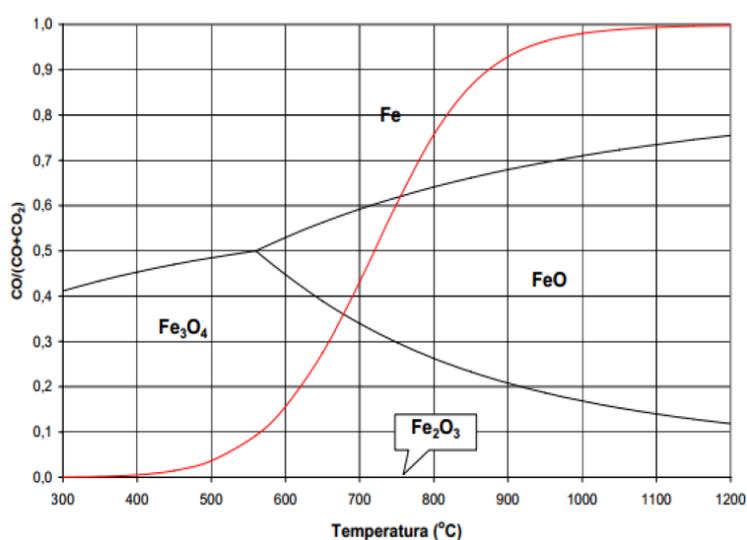
Fonte: Mendes (2012)

A região posicionada à esquerda da curva de Boudouard, o dióxido de carbono é mais estável em menores temperaturas. Nesse caso, a reação que ocorre no sentido inverso ao da Equação 2.4 é predominante termodinamicamente, isto é, há tendência de decomposição do monóxido de carbono em carbono e  $\text{CO}_2$ . Para a região localizada à direita da curva de Boudouard, a predominância termodinâmica é de formação de CO a partir da reação entre carbono e  $\text{CO}_2$  (gaseificação do carbono) em maiores temperaturas. Como a reação de gaseificação do carbono é endotérmica, ela é favorecida em maiores temperaturas, em concordância com o princípio de Le Chatelier. Assim sendo, para temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$ , a composição da atmosfera é de praticamente 100% de CO (MENDES, 2012).

### 2.4.3 Diagramas de Choudron

Segundo Mendes 2012, o Diagrama de Chaudron (Figura 2.5) é um diagrama de oxirredução e se constitui num instrumento importante para compreensão do processo de redução dos óxidos de ferro. Ele é obtido, para um sistema no qual o monóxido de carbono é o agente redutor, pela superposição dos diagramas Fe-C e Fe-O sobre a curva de Boudouard e fornece a estabilidade dos diferentes óxidos de ferro e do ferro metálico em função da temperatura e da composição do CO e do  $\text{CO}_2$ .

Figura 2.5: Diagrama de Chaudron.



Fonte: MENDES (2012)

A análise do gráfico permite inferir que, ao ponto em que a curva de Boudouard (linha vermelha) intercepta a curva wustita/ferro metálico, estão associados valores de temperatura mínima (750°C) e a composição da atmosfera gasosa para a redução de wustita a ferro metálico.

É também possível observar que a redução de magnetita para wustita só é possível para valores de temperatura acima de 650°C.

A curva da reação de Boudouard em vermelho, que define o equilíbrio entre o carbono e as fases gasosas CO e CO<sub>2</sub> também é projetada no diagrama de Chaudron.

A esquerda da curva de Boudouard, ou seja, para baixas temperaturas, a reação é reversa no sentido de haver decomposição do CO em carbono e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo este último estável.

Por outro lado, quando se tem maiores temperaturas, ou seja, a direita da curva de Boudouard, haverá reação do dióxido de carbono com o carbono e produzirá o monóxido de carbono (CO) que será estável nessa faixa de temperatura.

Pelo diagrama, observa-se que para temperaturas, aproximadamente, acima de 1000 °C a reação de Boudouard é completa, ou seja, a fase consiste de 100% de CO.

Segundo SANTOS 2013, vários modelos cinéticos para a redução gás-sólido de minérios de ferro foram desenvolvidos, sendo os principais: o modelo topoquímico e o modelo do núcleo não reagido, segundo os quais a redução se dá a partir da superfície das partículas para o centro, sendo que, no modelo topoquímico, as partículas manteriam sua geometria original. Sendo as principais etapas descritas a seguir:

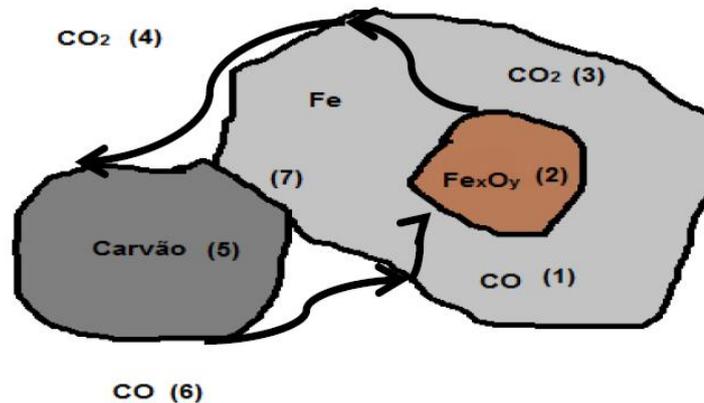
- 1) Difusão de CO através da camada de ferro metálico;
- 2) Reação de redução dos óxidos metálicos;
- 3) Difusão de CO<sub>2</sub> através da camada de ferro metálico
- 4) Difusão de CO<sub>2</sub> até a partícula de carvão;
- 5) Reação de Boudouard;

6) Difusão do CO a partir da partícula de carvão;

7) Redução Sólido-Sólido;

Estas etapas podem ser esquematizadas através da figura 2.6.

Figura 2.6: Etapas de redução.



Fonte: MENDES (2012).

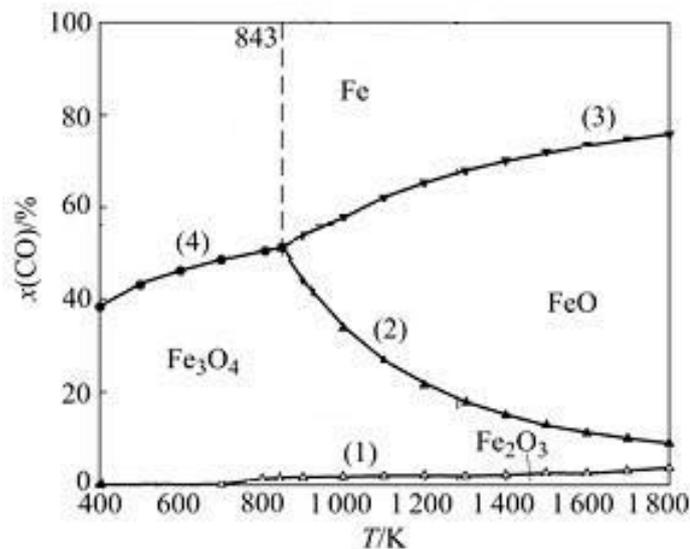
As principais variáveis que são consideradas na redução de minérios de ferro por reductor gasoso são: temperatura, vazão e composição do gás reductor, porosidade do minério ou aglomerado, granulometria e morfologia do minério, área de contato entre metal e óxidos parcialmente reduzidos e difusão iônica e gasosa através dos produtos da redução.

A gaseificação do carbono, como mencionado anteriormente, é uma reação endotérmica e fortemente dependente da temperatura, ou seja, a taxa de redução de óxidos de ferro é altamente favorecida com o aumento da temperatura fazendo desta, um fator diferencial para sucesso do processo. Porém alguns autores tem demonstrado em seus trabalhos que a temperatura não é o único fator que influencia de forma precisa. Fatores como a composição da atmosfera gasosa, o tipo de carvão, a catálise, por exemplo, dos componentes das cinzas do carvão ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a análise química do carvão, a estrutura de poros do carvão, as condições de pré-aquecimento e as condições experimentais (por exemplo, eficiência de transferência de

calor para a reação altamente endotérmica) também favorecem a redução de óxidos de ferro. A seguir serão abordados alguns destes trabalhos (REIS, 2008).

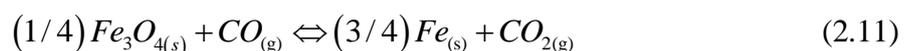
Xiao-Bin *et al.* (2009), com o objetivo de recuperar alumina e ferro, mostrou que através de análises termodinâmicas é possível reduzir a hematita para magnetita e posteriormente obter ferro metálico. Os autores realizaram uma mistura de lama vermelha, carbonato de sódio, calcário e carbono. Após a mistura, o material foi queimado a 1050 °C durante 90 min. Os resultados mostraram que é possível obter um material com 61,78% de magnetita e um concentrado com 60,67% de ferro. A Figura 2.7 representa um diagrama de Chaudron apresentado no trabalho do autor, no qual mostra o comportamento das reações mencionadas anteriormente e suas respectivas regiões de predominante ocorrência dos óxidos de ferro ( $Fe_2O_3$ , FeO,  $Fe_3O_4$  e Fe.). O diagrama de fase relaciona as reações com monóxido de carbono em porcentagem e a temperatura em kelvin.

Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Fe-C-O durante o processo de redução do óxido de ferro.



Fonte: Adaptado de XIAO-BIN (2009).

O diagrama da Figura 2.10 relaciona a quantidade de CO produzida na atmosfera com a temperatura do processo. Os números de série ao lado das curvas representam as reações correspondentes: (1), (2) e (3) são representados pelas Equações 2.7, 2.8 e 2.9, respectivamente. Segundo Xiao-Bin *et al.* (2009), a curva (4) pode ser representada pela Equação 2.11.



Esses autores afirmam que pode ocorrer a transformação direta da magnetita para ferro metálico. Porém, essa reação só pode acontecer para temperaturas menores que 843 K, ou seja, 570 °C, já que para esse intervalo de temperatura a wustita não está na sua forma estável.

O diagrama da Figura 2.10 delimita também as fronteiras de estabilidade dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em termos da temperatura e da quantidade de monóxido de carbono na atmosfera gasosa. Dessa forma, pode-se relacionar para uma dada temperatura qual a quantidade de monóxido de carbono necessária para que as reações de redução ocorram, ou para uma dada composição fixa de CO, qual a temperatura mínima necessária para que tais reações ocorram. Nota-se também que o limite de transformação da hematita para magnetita se confunde com o eixo horizontal, uma vez que bastam pequenas quantidades de CO para reduzir a hematita à magnetita. Pode-se visualizar também no diagrama de equilíbrio, que à proporção que as temperaturas de redução aumentam, um percentual maior de monóxido de carbono é exigido para que ocorra alguma transformação de fase, principalmente na última etapa, em que ocorre a redução da wustita para ferro metálico. Tendo em vista a rica composição química da lama vermelha, alguns autores estudam as transformações de fase do óxido de ferro com a finalidade de extraí-lo objetivando a recuperação de metais valiosos presente no resíduo.

Considerando transformações de fase do óxido de ferro é possível encontrar na literatura alguns trabalhos utilizando a lama vermelha

Atasoy (2011) empregou um processo de redução alumino-térmico para produção de compósitos de liga de ferro. Para isso, foram utilizados lama vermelha (como fonte de óxidos redutíveis tais como óxidos de sílica, ferro e titânio), carbono sólido e pó de alumínio, a mistura foi reduzida a 1000°C sob monóxido de carbono gasoso. A redução da hematita ocorre a cerca de 900°C. Os resultados mostram que através de um mecanismo de reação sólido-liquido o total de óxidos ferrosos na lama foram reduzidos levando a formação de FeAlSi e ligas de FeC.

Liu *et al.* (2015) também adotou o processo de redução/calcinação para recuperação de óxidos de ferro da lama vermelha juntamente com a separação magnética. Os resultados experimentais indicaram que a recuperação de ferro e o grau de ferro total foram de 91% e 60% respectivamente, com parâmetros ótimos de 700°C, num período de 20 minutos, 50% de carbono e 4% de aditivos.

Wan-Chao *et al.* (2008) submeteu a lama vermelha ao processo de redução/calcinação onde os parâmetros ótimos propostos foram: proporção de pó de carbono: lama vermelha 18:100, proporção de aditivos: lama vermelha foi de 6:100 numa temperatura de 1300°C por 110 minutos. O resultado alcançou um teor de ferro total em materiais concentrados foi de 88,77% e um índice de recuperação de 81,40%.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

#### 3.1 MATERIAS

##### 3.1.1. Lama vermelha

A lama vermelha foi cedida pela empresa Hydro Alunorte, situada na cidade de Barcarena (distante de Belém aproximadamente 40 km). O resíduo foi armazenado em recipientes de PVC e transportado até a Usina de Materiais do laboratório de Engenharia Química na UFPA.

##### 3.1.2. Agente lixiviante

O agente lixiviante utilizado nos experimentos de lixiviação foi uma solução de ácido sulfúrico, preparada a partir de ácido sulfúrico P.A. (fabricante: Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA; densidade =  $1,84 \text{ g/cm}^3$ ; pureza = 98%). A utilização deste ácido em comparação com o ácido clorídrico (que também é utilizado como agente lixiviante) se dá pelo fato de ser mais barato, suportar temperaturas elevadas, pois o ácido clorídrico possui grande volatilidade. Uma outra vantagem é o fato do ácido sulfúrico ter uma maior afinidade aos compostos de ferro.

##### 3.1.3. Carvão vegetal

Para a realização deste trabalho, utilizou-se 3 kg de carvão vegetal comercializado na região metropolitana de Belém. O qual foi britado para redução de tamanho e moído em

moinhos de discos dentro da Usina de Materiais, LEQ - Laboratório de Engenharia Química-UFPA, possuindo uma faixa granulométrica inferior a 1,70 mm.

### 3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão especificados a seguir:

- Estufa: Marca FABBE Ltda. – DIMATE;
- Moinho de bolas: Marca CIMAQ S.A, MODELO Work Index série 005;
- Moinho de Disco: Marca MARCONI, modelo MA700
- Forno tipo Mufla: Marca QUIMIS;
- Balança analítica: Marca GEHAKA, modelo BG2000;
- Manta aquecedora: Modelo Q321A26, Capacidade 2000 mL, 220V, 455W;
- Centrífuga Excelsa baby: Marca Fanem, modelo 206;
- Espectrofotômetro UV VISIVEL – BIOSPECTRO SP – 220;
- Espectrômetro de fluorescência de raios X: Marca PANalytical
- Difratorômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 ( $\theta / \theta$ );
- Microscópio Eletrônico de Varredura - Hitachi Analytical TableTop SEM TM3030;
- Moinho de bolas MARCONI – MA 500/CFT;
- Regulador de temperatura: Marca FISATOM, Modelo 411;
- Reator de lixiviação confeccionado especificamente para utilização dos ensaios experimentais.

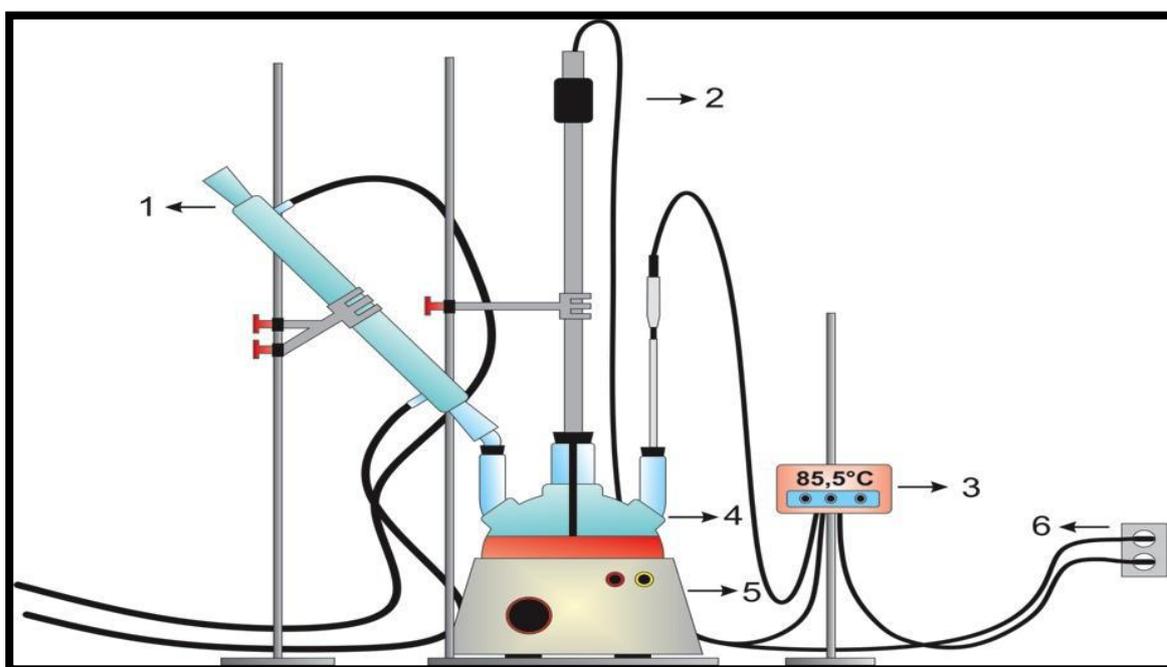
#### 3.2.1- Descrição do reator de lixiviação

Para a remoção de ferro e outros constituintes da lama vermelha foi utilizado um reator com três vias superiores de acesso com capacidade de 2000 mL. Na via central estão acoplados um selo d'água e um agitador mecânico, ambos com funções de evitar perdas de

ácido sulfúrico e promover a agitação da mistura (lama vermelha e ácido sulfúrico), respectivamente. Em uma das vias laterais está acoplado um acessório em vidro que está diretamente acoplado a um condensador e a uma seringa, que são responsáveis pela condensação de possíveis vapores de ácido sulfúrico e pela coleta de amostras, respectivamente. Por fim, na ultima entrada encontra-se acoplado, através de uma sonda, um regulador de temperatura, que controla as temperaturas durante o processo de lixiviação. Maiores detalhes podem ser vistos na Figura 3.1 e Figura 3.2.

Figura 3.1: Reator de Lixiviação.

(1) Condensador; (2) Agitador mecânico; (3) Regulador de temperatura; (4) Balão de vidro; (5) Manta aquecedora; (6) Fonte de energia.



Fonte: MAGALHÃES (2012).

Figura 3.2: Fluxograma do procedimento experimental.



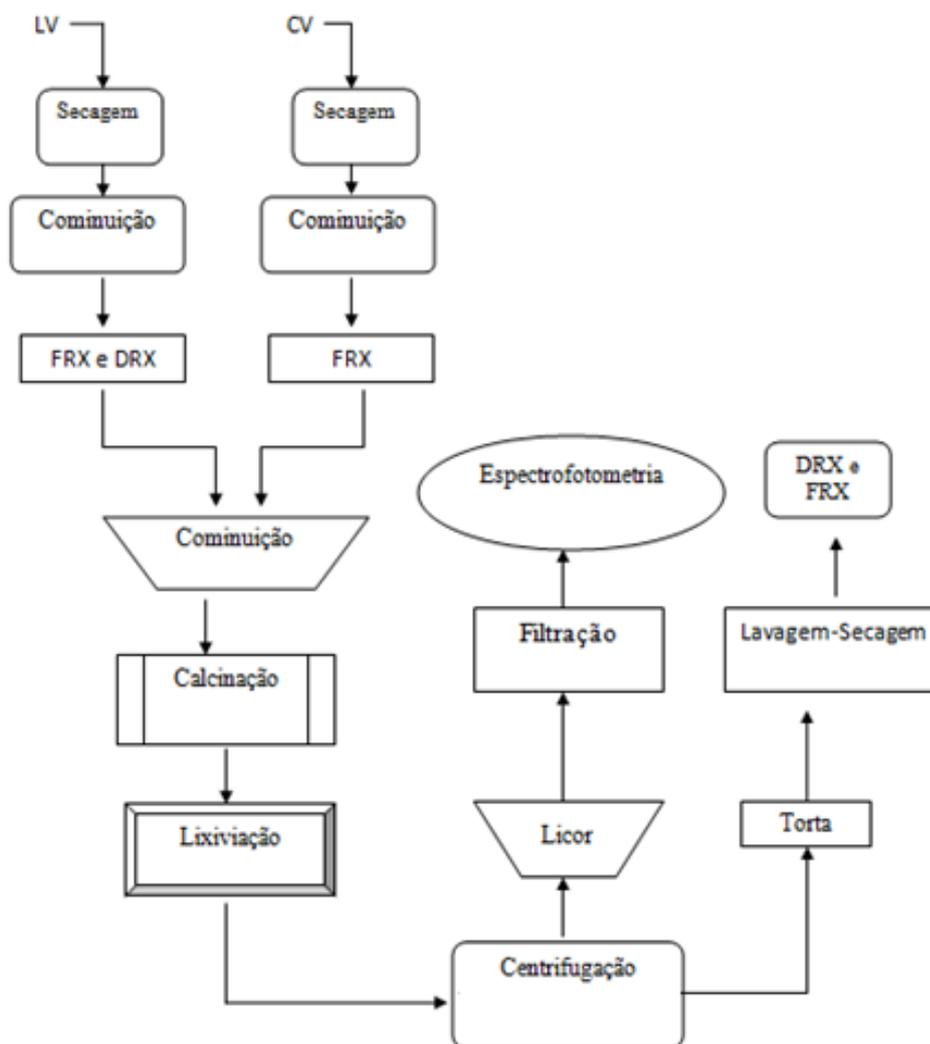
Fonte: Autor (2017).

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Preparo das amostras

A Figura 3.3 representa esquematicamente um fluxograma das etapas do procedimento experimental realizada na Usina de Materiais, localizada no laboratório da Faculdade de Engenharia Química – UFPA.

Figura 3.3: Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor (2017).

Como podemos observar no fluxograma da Figura 3.3, antes do procedimento experimental propriamente dito, houve a fase de preparação da matéria-prima. Foi realizada a secagem da lama vermelha (LV) em um secador do tipo estufa a 105 °C aproximadamente durante 24 h, para que houvesse a remoção da umidade do material. Em seguida, o material seco foi encaminhado para a cominuição em moinho de bolas, durante 30 minutos. Posteriormente a desagregação por cominuição, a granulometria da lama vermelha foi ajustada para a malha abaixo de 100 *mesh*. Após o ajuste, a LV foi analisada com as técnicas de fluorescência e difração de raios X. O carvão foi britado e moído em um tempo de 45 minutos

para o preparo de 3 kg de carvão classificado. A Figura 3.4 mostra o secador do tipo estufa, o moinho de bolas e o moinho de disco, usados para a etapa de preparo das amostras.

Figura 3.4: a) Secador tipo estufa b) moinho de bolas c) moinho de disco



Fonte: Autor (2017).

Após a fase de preparação das amostras, a lama vermelha e o carvão vegetal foram misturados em diferentes proporções utilizando um moinho de bolas (figura 3.5) as quais podem ser observadas na tabela 3.1.

Figura 3.5: Moinho de bolas.



Fonte: Autor (2017).

Tabela 3.1: Composição material das amostras.

<b>L.V</b>	<b>C.V</b>	<b>Massa da mistura (g)</b>
<b>50</b>	50	100
<b>50</b>	50	100
<b>50</b>	50	100
<b>60</b>	40	100
<b>60</b>	40	100
<b>60</b>	40	100
<b>70</b>	30	100
<b>70</b>	30	100
<b>70</b>	30	100
<b>40</b>	60	100
<b>40</b>	60	100
<b>40</b>	60	100
<b>30</b>	70	100
<b>30</b>	70	100
<b>30</b>	70	100

Fonte: Autor (2017).

O tempo de calcinação utilizado nos experimentos está baseado no trabalho de Mishra *et al.* (2001), no qual os autores afirmam que o tempo aproximado pode variar de acordo com a natureza da lama vermelha estudada, porém de uma forma geral, pode-se afirmar que a completa redução pode ser conseguida com aproximadamente 2 horas de queima.

### 3.3.2 Tratamento Térmico das Misturas

A segunda etapa é responsável pela calcinação que ocorre nas misturas de LV e CV. O carvão nesse processo exerce a função de agente redutor. O material homogeneizado segue para o tratamento térmico nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C. Estes são colocados em cadinhos de níquel dentro do forno como mostrado na Figura 3.6. O tratamento térmico ocorre durante um período de duas horas após ter sido atingida a temperatura desejada.

Figura 3.6: Forno Mufla.



Fonte: Autor (2017).

### 3.3.3 Extração de compostos de ferro por lixiviação

Para a extração dos compostos de ferro, as respectivas misturas foram adicionadas no reator de lixiviação juntamente com a solução de ácido sulfúrico 30% v/v, sendo esse processo foi realizado em uma temperatura de lixiviação de 90°C durante 5 horas.

### 3.3.4 Caracterização das misturas após o processo de lixiviação

A caracterização das misturas compreende as duas etapas:

1- Decantação das misturas lixiviadas, a qual fornece a geração de duas fases (líquida e Sólida)

2- Análises das fases líquida (LICOR) e sólida (TORTA) utilizando-se técnicas de espectrofotometria e fluorescência de raios x, respectivamente.

Na torta foram realizadas de 8 a 9 lavagens com água destilada para retirada completa de ácido sulfúrico, em seguida o material seguiu para secagem por um período de 24h. O material seco foi homogeneizado em grau e pistilo e, posteriormente, submetido a análise de fluorescência de raio x. O licor límpido, como mostra a Figura 3.7, foi analisado para óxido de ferro. As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro na região do ultravioleta e

infravermelho. A massa sólida, agora sem resíduos de solução ácida é analisada tanto para óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), realizadas através de técnicas de Fluorescência de raios-x e Difração de raios-X.

Figura 3.7: Licor.



Fonte: Autor (2017).

A determinação do composto de ferro foi obtida através da análise espectrofotométrica do ferro total com orto-fenantrolina, utilizando comprimento de onda de 510nm. Após a preparação das soluções, verificou-se o desenvolvimento de uma coloração laranja-avermelhado, característico da orto-fenantrolina na presença de ferro. como podemos observar na Figura 3.8. A metodologia empregada para a determinação dos compostos de ferro e titânio está descrita nos Apêndices A e B, respectivamente.

Figura 3.8: Soluções para análise.



Fonte: Autor (2017).

### 3.3.5 Caracterização das amostras de LV e carvão vegetal

A descrição das técnicas de caracterização das misturas de LV e carvão vegetal utilizadas neste trabalho podem ser observados no APÊNDICE C.

Para a execução deste trabalho, as análises de Fluorescência de Raios-X foram realizadas no Instituto SENAI, sito em Belém-Pa. Foram realizadas análises químicas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), em equipamento de bancada, modelo *Epsilon 3XLE*, tubo de Raios-X cerâmico de Ródio e nível de potência máxima de 15 W, da marca PANalytical. Os dados foram adquiridos através do *software Epsilon 3* e a interpretação foi realizada com a aplicação *Omnian*, ambos da PANalytical.

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA. As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (teta-teta), tubo de raios X de Co. Foram utilizadas as seguintes condições: faixa angular de varredura entre 4 e 75° ( $2\Theta$ ), voltagem 40 kV e corrente 30 mA; tamanho do passo de 0,02 ° ( $2\Theta$ ), e tempo/passos de 20 s, fenda divergente de 1/4°, máscara de 10 mm e rotação com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1 e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore Plus* versão 2.1b, também da PANalytical.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As amostras de LV *in natura* e carvão vegetal foram analisadas separadamente através das técnicas de fluorescência de raio-x e difração de raio-x descritas no Apêndice C, as quais têm a finalidade de obtenção da composição química e mineralógica das amostras, respectivamente.

##### 4.1.1 – Fluorescência de raios x

A Tabela 4.1 indica a composição química da lama vermelha *in natura* calculada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF). Podem-se observar os altos teores dos principais óxidos que constitui a LV, como o óxido de ferro, sendo este o componente mais expressivo em termos de composição com 34,56% em peso, seguido do óxido de alumínio, óxido de silício, óxido de sódio e óxido de titânio.

Tabela 4.1: Composição química da lama vermelha *in natura*.

LV. Elemento	Peso (%)
SiO <sub>2</sub>	18,67
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>5,86</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,82
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>34,56</b>
CaO	1,83
MnO	0,14
K <sub>2</sub> O	0,11
Na <sub>2</sub> O	12,80
SO <sub>3</sub>	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19
ZrO <sub>2</sub>	1,31
Outros	-

**Fonte: Autor (2017)**

A caracterização semiquantitativa e qualitativa da lama vermelha *in natura* são relevantes para uma completa análise da metodologia aplicada neste trabalho, possibilitando assim uma comparação entre LV *in natura* e as misturas nas quais foram aplicadas o tratamento térmico e a técnica de lixiviação química abordadas em tópicos anteriores. A composição química inicial da LV justifica a realização deste trabalho, pois através dessa análise, observa-se que o resíduo já apresenta 5,86% em peso de titânio, antes de qualquer tratamento. Portanto, a extração do ferro possibilita elevar ainda mais a concentração de titânio. Dessa forma tornando a LV um material que pode ser considerado como fonte de titânio. Já que, segundo Magalhães (2012), o percentual de titânio em minerais de titânio está em torno de 8% em peso.

A fluorescência de raios x além de quantificar os elementos, os apresenta na sua estrutura mais estável que são os óxidos. Para o caso do ferro, este é apresentado na forma de hematita que é sua forma mais estável. Entretanto, é possível que essa quantidade de ferro não esteja somente na forma de hematita, como também na forma de goethita ou outro mineral de ferro. Portanto, fora necessário que se realizasse uma análise mineralógica do material através da difração de raios X, a fim de identificar quais minerais estão presentes na lama vermelha.

A Tabela 4.2 mostra a composição química do carvão vegetal utilizado neste trabalho antes do tratamento térmico.

Tabela 4.2: Composição química do carvão vegetal.

Elemento	Peso (%)
SiO <sub>2</sub>	3,27
TiO <sub>2</sub> *	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
CaO	3,29
MgO	0,41
K <sub>2</sub> O	1,03
SO <sub>3</sub>	0,53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34
CO <sub>2</sub>	90,94
Outros	-

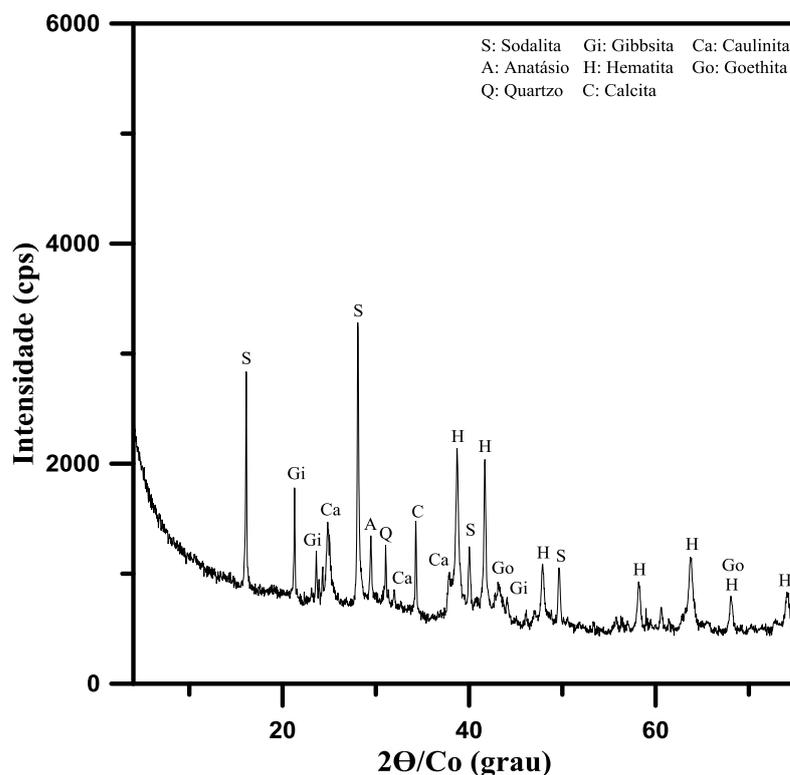
**Fonte: Autor (2017)**

Os resultados da Tabela 4.2 mostram consideráveis valores de CO<sub>2</sub> que seria proveniente do carbono presente no carvão. Apesar de sua concentração inferior a 0,1%, o teor de titânio está apresentado, por se tratar de um dos elementos de interesse.

#### 4.1.2 – Difração de raio x

As análises por difração de raios X permitiram a identificação das fases minerais presentes nos materiais antes e após o tratamento térmico. Através destas análises foi possível identificar as transformações minerais que ocorreram na lama vermelha após o processo, bem como as respectivas caracterizações das matérias-primas que foram utilizadas. A Figura 4.1 mostra a análise mineralógica para a lama vermelha na forma *in natura*.

Figura 4.1: Difratograma da lama vermelha antes do tratamento térmico.



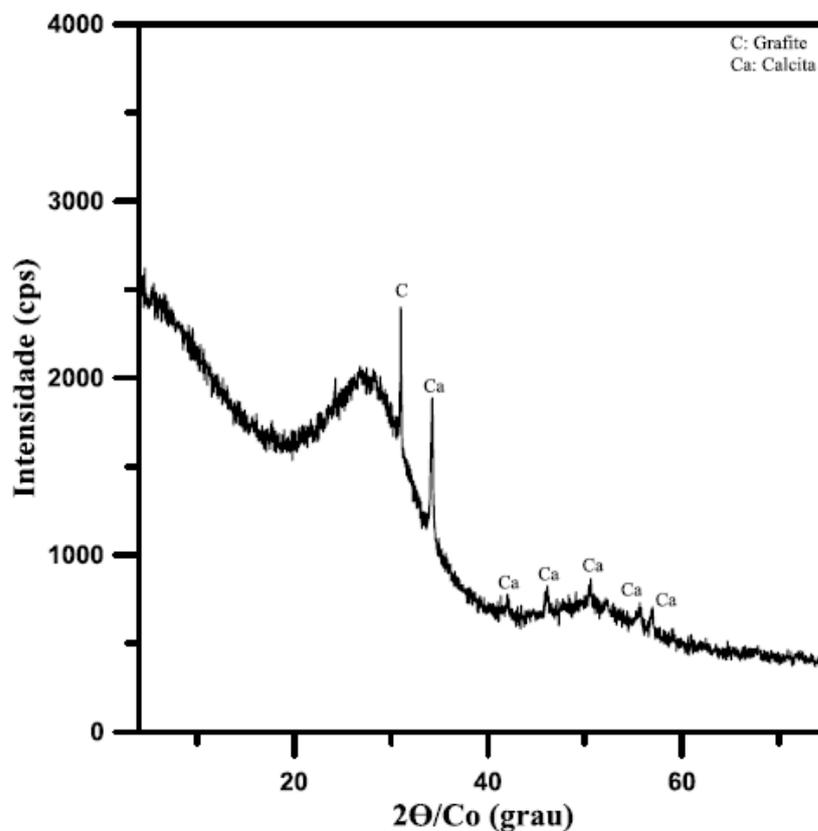
Fonte: Autor (2017)

A Figura 4.1 mostra os resultados da difração de raio x a qual identificou as fases mineralógicas tais como: gibbsita (Q), caulinita (Ca), anatósio (A), hematita (H), goethita (Go),

quartzo (Q) e calcita (C), sodalita (S). Sendo estas duas últimas formadas durante o processo Bayer.

A caracterização mineralógica do carvão vegetal pode ser observada no difratograma da figura 4.2.

Figura 4.2: Difratograma do carvão vegetal.



Fonte: Autor (2017)

A partir da figura 4.2, é possível notar a presença das respectivas fases mineralógicas: grafite (carbono) e calcita. A presença da primeira fase está relacionada com a constituição característica da matéria-prima, enquanto que a presença da outra fase, calcita, está relacionada ao processo de fabricação do carvão, apresentando-se como contaminante neste material.

Nos tópicos a seguir serão examinados os efeitos das temperaturas do tratamento térmico bem como da concentração do carvão vegetal na mistura com lama vermelha em proporções definidas no capítulo 3. Para isto, serão analisadas informações contidas na literatura que explicam a influência dessas variáveis na extração de compostos de ferro e concentração de titânio.

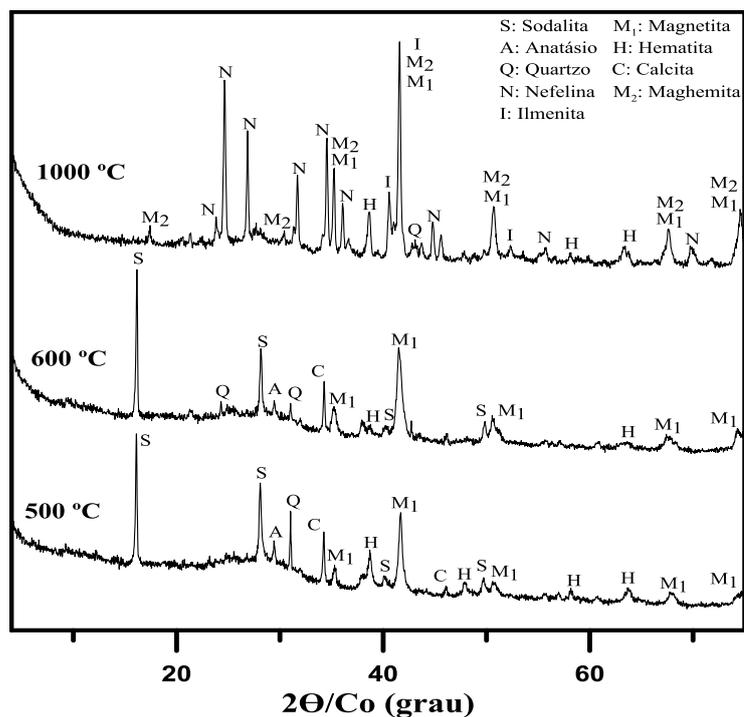
## 4.2- CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

### 4.2.1- Efeito da temperatura de calcinação na redução da hematita

A seguir serão apresentados os mesmos difratogramas apresentados no tópico anterior agora sob a perspectiva da influencia da temperatura dos tratamentos térmicos em que as misturas de lama vermelha com carvão vegetal foram submetidas.

A Figura 4.3 apresenta o difratograma realizado na mistura que contém 30% de lama vermelha (LV30%). Essa mistura foi submetida a um tratamento térmico nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C durante 2 horas. O objetivo dessas análises foram o de avaliar a influência da temperatura na redução da hematita à magnetita para uma concentração fixa de lama vermelha e carvão vegetal, neste caso, 30 e 70%, respectivamente.

Figura 4.3: Difratograma do efeito da temperatura para a LV30%.

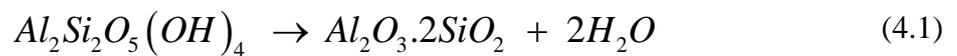


Fonte: Autor (2016).

Analisando a Figura 4.3 para as três temperaturas analisadas, nota-se que, em comparação com o difratograma da lama vermelha *in natura* (Figura 4.1), as fases que sofreram transformação foram: gibbsita, goethita e caulinita. Segundo Mercury *et al.* (2010), a gibbsita

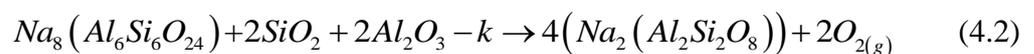
se decompõe na faixa de 250 a 280 °C devido a perda de água de cristalização. Entre 300 a 350 °C ocorre a desidroxilação da goethita (FeO(OH)) com a formação de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Segundo CHENG et al., (2012) na faixa de temperatura de 450 °C a 650 °C ocorre o processo endotérmico de desidroxilação da caulinita, no qual a caulinita se transforma em metacaulinita. Essa transformação é dividida em dois processos, no primeiro ocorre a perda de água estrutural e a destruição da estrutura das folhas da caulinita e no segundo processo ocorre a recombinação da alumina e da sílica para a formação da estrutura da metacaulinita, conforme a Equação 4.1:

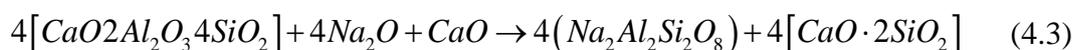


A metacaulinita é praticamente amorfo, com maior massa específica, porosidade e área superficial e se torna mais reativo em relação a caulinita. Esta faixa de temperatura de formação da metacaulinita pode variar dependendo da natureza da caulinita, sendo esta variação explicada pela diferença nos tamanhos das partículas de cada amostra, bem como sua cristalinidade (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015).

Nos difratogramas a 1000°C constata-se a presença de nefelina. De acordo Mercury *et al.* (2010), as quantidades consideráveis de Na<sub>2</sub>O e Si<sub>2</sub>O na lama vermelha, torna propícia a formação, durante o processo de calcinação, de Nefelina. Havendo perda de água estrutural da lama vermelha quando esta tem sua temperatura aumentada de 749 a 949°C ocorre a reação de parte da sodalita desidratada com restos de alumina e sílica amorfa para formar a Nefelina numa primeira etapa, de acordo com a Equação 4.2:



Em uma segunda etapa, ocorre a reação da fase transitória do tipo anortita CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> para dar lugar a nefelina:



Alem da nefelina [Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] temos também o aparecimento de três novas fases: magnetita (a partir de 500 °C), maghemita (em 1000 °C) e ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), ambas também

em 1000 °C. Segundo Krimpalis (2008), acima de 600 °C ocorre a formação da maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Uma vez que o tratamento térmico foi realizado em atmosfera redutora, a maghemita é termodinamicamente estável e não pode se transformar em hematita. Já a formação da magnetita, de acordo com o que foi explicado, está relacionada ao processo de redução da hematita.

Observa-se também nos difratogramas que o anatásio (TiO<sub>2</sub>) está presente nas misturas calcinadas a 500 e 600 °C, porém ao ser calcinada a 1000 °C o titânio reage com o óxido de ferro presente na LV dando origem a ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>). Portanto, para a temperatura de calcinação de 1000 °C o titânio passa da forma livre (anatásio) para a forma combinada com o ferro (ilmenita).

A transformação das fases sodalita e calcita são observadas no tratamento térmico feito a 1000°C. De acordo com Mercury *et al.* (2010), na faixa de temperatura entre 388 e 850 °C, ocorre uma sequência de eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como descarbonatação da calcita e da sodalita, de acordo com as Equações 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente.



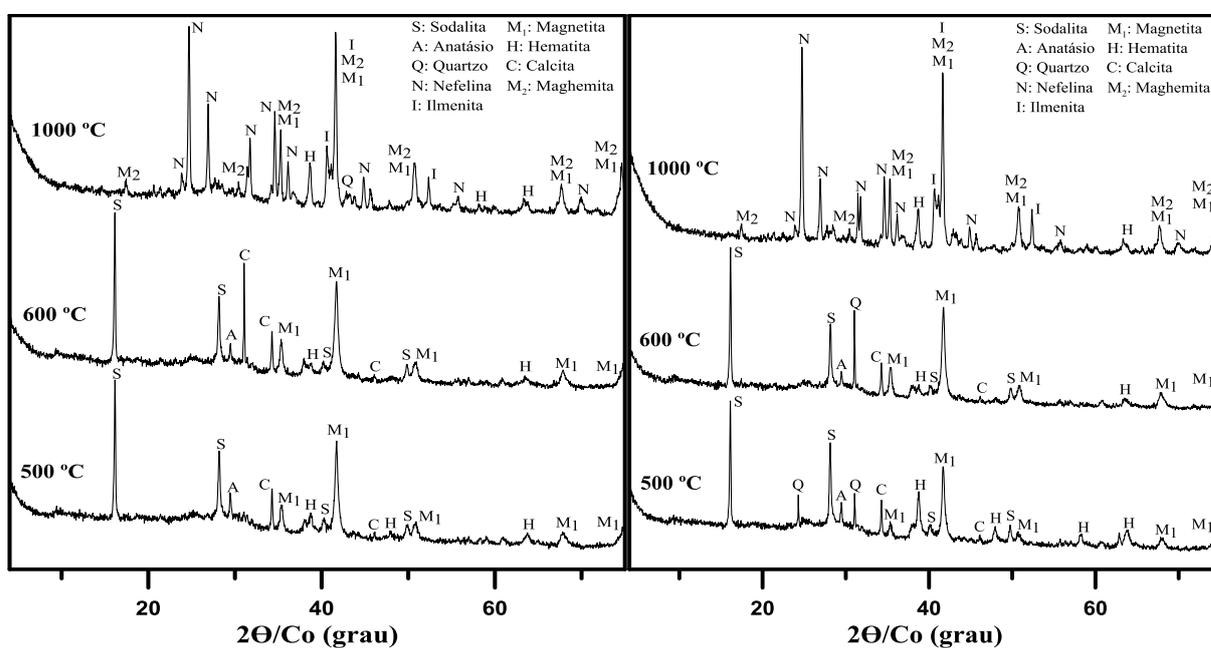
O aumento da concentração de magnetita com a temperatura está baseado na reação de Boudouard, pois sendo esta reação endotérmica, o aumento da temperatura faz com que ocorra uma maior formação de CO, e este atuará como agente redutor no processo de redução da hematita à magnetita. Já para a hematita, nota-se o efeito contrário, uma vez que o aumento da temperatura favorece a formação de CO, aumentando, dessa forma, a eficiência na redução da hematita. Portanto, à medida que a reação avança no sentido de formação de magnetita, a concentração de hematita diminui.

Entretanto, ainda permanece uma pequena quantidade de hematita na mistura. Esta quantidade é proveniente da parte que não foi completamente reduzida à magnetita e também não se transformou em maghemita. Isto está relacionado com o controle da atmosfera da mufla,

uma vez que os experimentos não foram realizados em uma atmosfera inerte, ou seja, na ausência de oxigênio. A redução da hematita tornou-se mais difícil, pois a presença de oxigênio no meio faz com que dificulte o processo de redução.

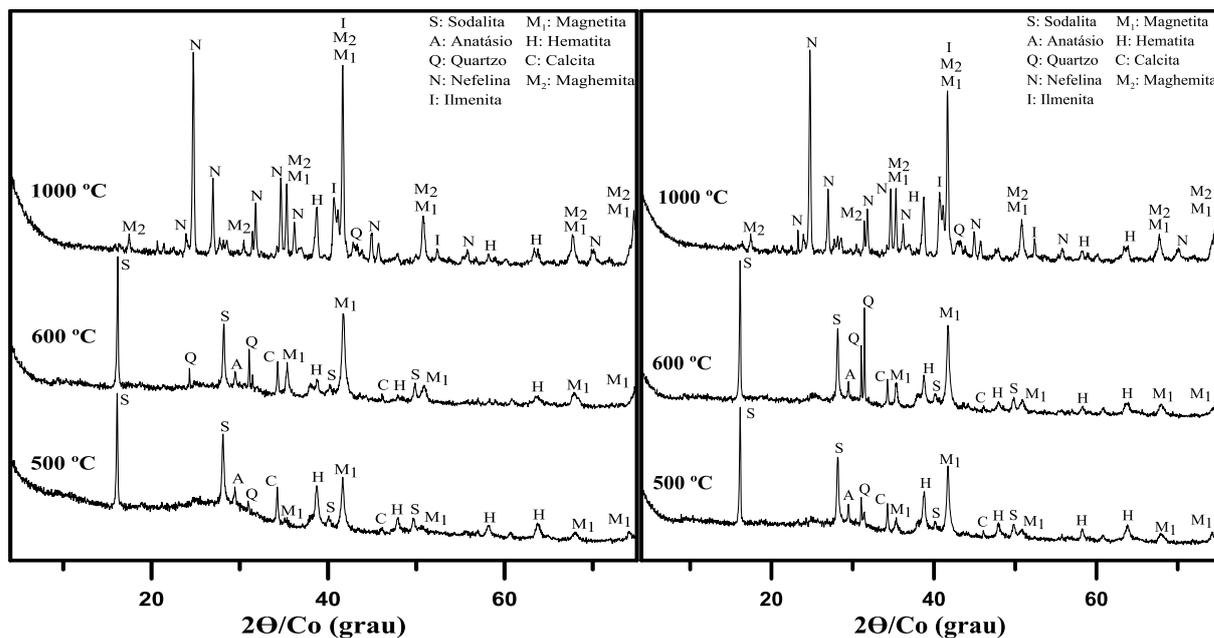
As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os difratogramas realizados nas misturas que contém 40% de lama vermelha (LV40%), 50% de lama vermelha (LV50%), 60% de lama vermelha (LV60%) e 70% de lama vermelha (LV70%), respectivamente. Essas misturas foram submetidas a um tratamento térmico nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C durante 2 horas.

Figura 4.4 e 4.5: Difratograma do efeito da temperatura para a LV40% e LV50%.



Fonte: Autor (2017).

Figura 4.6 e 4.7: Difratoograma do efeito da temperatura para a LV60% e LV70%.



Fonte: Autor (2017).

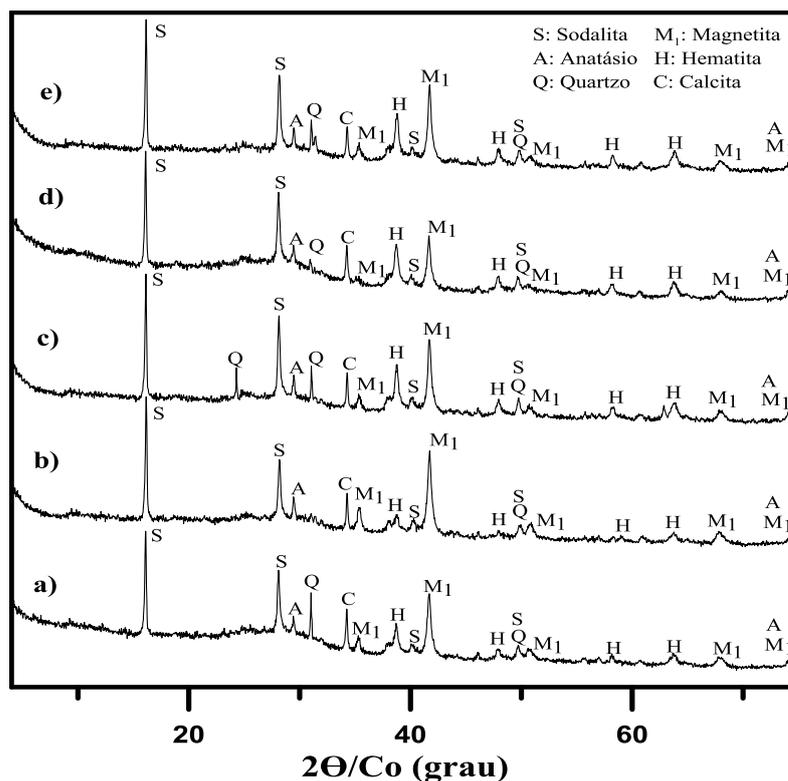
Os difratogramas apresentados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam comportamentos similares aos da Figura 4.3. Para as temperaturas de 500 e 600 °C, têm-se a presença dos seguintes minerais: sodalita (S), anatásio (A), calcita (C), magnetita (M<sub>1</sub>), hematita (H) e quartzo (Q). A presença do mineral de magnetita pode ser confirmado nos difratogramas devido a presença dos picos em 35,496; 41,781 e 67,884 grau, os quais são característicos do mineral. Já a identificação do anatásio, para as misturas calcinadas a 500 e 600 °C pode ser confirmado pela presença do pico em 29,4806 grau. Porém, para as misturas calcinadas a 1000 °C nota-se a transformação dessa fase, uma vez que nessa temperatura o titânio reage com o ferro dando origem a ilmenita.

Para a temperatura de 1000 °C, têm-se a presença dos seguintes minerais: maghemita (M<sub>2</sub>), quartzo (Q), nefelina (N), magnetita (M<sub>1</sub>), hematita (H) e ilmenita (I). A identificação do mineral de maghemita pode ser confirmado nos difratogramas devido a presença dos picos em 17,490 e 30,542 grau, que são picos característicos do mineral. Já a identificação da ilmenita pode ser confirmada pela presença dos picos em 40,6678 e 52,3641 grau. Nessa temperatura de calcinação verifica-se também uma elevada concentração de nefelina. Isso se deve ao fato de que a lama vermelha apresenta quantidade consideráveis de sódio e sílica, os quais são os precursores da nefelina. As demais transformações, aqui presentes, podem ser explicadas pelos mesmos motivos já discutidos para os difratogramas da Figura 4.3.

#### 4.2.2 Efeito da concentração de carvão vegetal na redução da hematita

Os resultados dos difratogramas para as misturas submetidas ao tratamento térmico na temperatura de 500°C durante 2 horas são apresentados na Figura 4.8. O objetivo dessa análise consiste em avaliar a influência do carvão vegetal como agente redutor na transformação de hematita em magnetita. O percentual de lama vermelha aumenta gradativamente conforme explicitado nos gráficos de (a) a (e). Este padrão se repetirá nos demais difratogramas.

Figura 4.8: Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 500 °C.



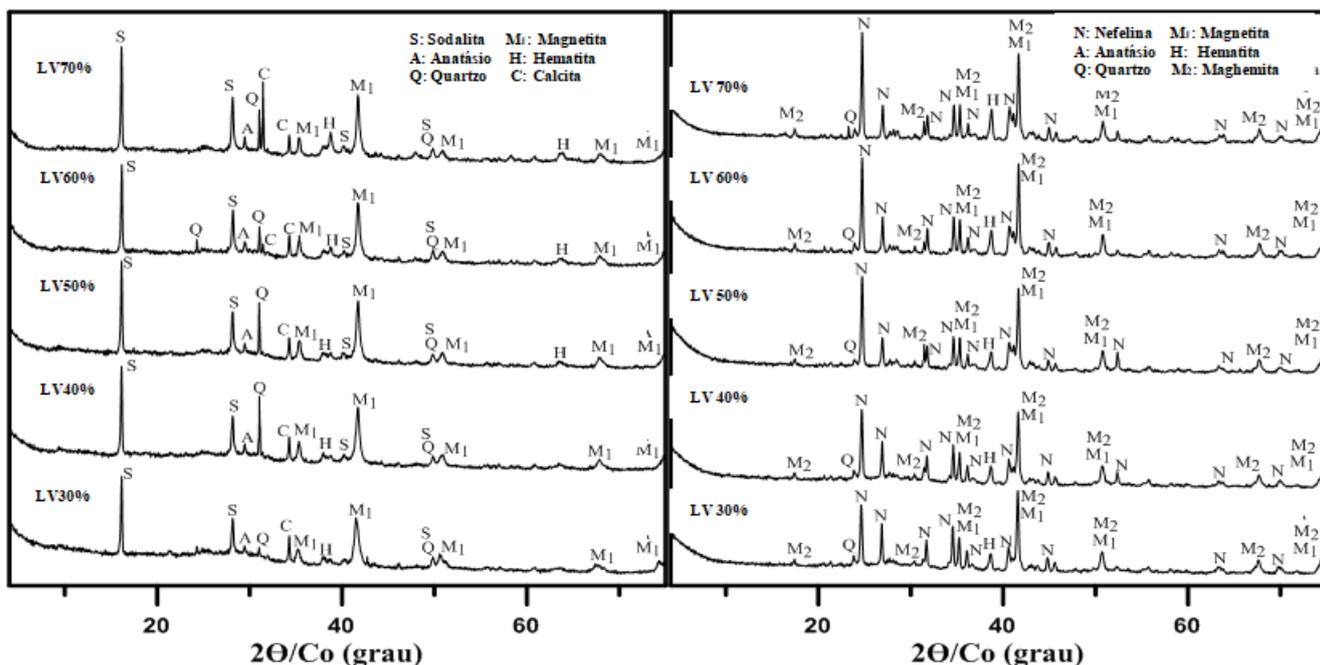
Fonte: Autor (2016).

Com base na análise dos difratogramas da Figura 4.8, pode-se afirmar que, para a temperatura de 500 °C, no que diz respeito à transformação de fases, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito relevante, pois os difratogramas apresentam comportamentos similares, com poucas diferenças nas intensidades dos picos. Nota-se também a presença do

mineral de anatásio em todos os difratogramas, confirmando que a sua transformação para ilmenita está ligada ao efeito da temperatura.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os difratogramas para as misturas submetidas a um tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000 °C, respectivamente, durante 2 horas.

Figura 4.9 e 4.10: Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 600 °C e 1000°C.



Fonte: Autor (2017).

Fonte: Autor (2017).

A partir da análise dos difratogramas das Figuras 4.9 e 4.10, pode-se afirmar que, para as temperaturas de 600 e 1000 °C, no que diz respeito a transformação de fases, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito significativo, pois os difratogramas apresentam comportamento similares, com poucas diferenças nas intensidades dos picos.

De uma forma geral, pode-se afirmar que, no que diz respeito a transformações de fases, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito significativo (para as temperaturas de 500, 600 e 1000 °C), pois os difratogramas apresentaram comportamentos similares, com poucas diferenças nas intensidades dos picos.

Dessa forma, com o objetivo de verificar a influência da quantidade de carvão vegetal na mistura, foram analisadas de forma conjunta todas as misturas que foram calcinadas a uma mesma temperatura, porém em concentrações diferentes de lama vermelha e carvão vegetal.

### 4.3 ANÁLISE POR ESPECTROFOTOMETRIA E OBTENÇÃO DE CURVA DE EXTRAÇÃO

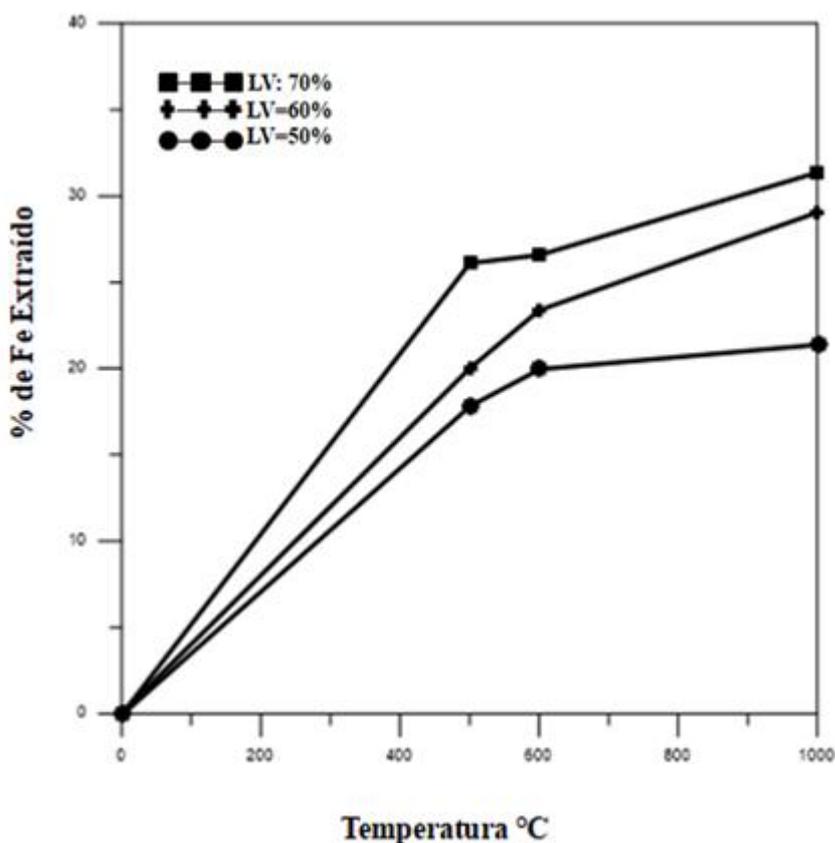
Após o tratamento térmico das misturas de lama vermelha e carvão vegetal, as misturas calcinadas, foram submetidas ao processo de lixiviação. O material lixiviado (LICOR) foi analisado por técnica de espectrofotometria a qual fornece o percentual de compostos de ferro extraídos no processo de lixiviação.

#### 4.3.1 Influência da temperatura do tratamento térmico na extração de ferro

As amostras de lama vermelha nas concentrações 70%, 60% e 50% calcinadas a 1000°C, 600°C e 500°C, foram lixiviadas com ácido sulfúrico a 30% por 5 horas. A Figura 4.11 mostra a influencia da temperatura dos tratamentos térmicos nas misturas de lama vermelha com carvão vegetal.

Segundo Mendes (2012), a temperatura é um dos principais parâmetros que influenciam no processo de redução o que justifica as temperaturas do tratamento térmico. O aumento da temperatura promove aumento na taxa de redução, tendo em vista que as reações envolvidas no fenômeno são termicamente ativadas, como é caso da gaseificação do carbono que é uma reação endotérmica e fortemente dependente da temperatura.

Figura 4.11: Influencia da temperatura na extração do ferro.



Fonte: Autor (2017).

A Figura 4.11 mostra a evolução na extração de compostos de ferro com o aumento de temperatura. É possível observar que a extração mais expressiva ocorre na temperatura de 1000°C na LV a 70%. Isto pode ser explicado através da transformação para a fase magnética do óxido de ferro, promovida pela temperatura de calcinação e adição do agente redutor. Pois essa transformação magnética (reação de Boudouard) é endotérmica, ou seja, o aumento de temperatura favorece a formação de CO, e este atuará na redução de hematita em magnetita. Essa fase magnética possui maior solubilidade em ácido sulfúrico o que facilita a extração de compostos de ferro no licor proveniente da lixiviação.

Como foi mencionado anteriormente para temperaturas até 500 °C não são observadas mudanças significativas na magnetização da lama vermelha fato que pode ser observado no gráfico da Figura 4.11, onde se confirma que a menor extração de compostos ocorreu na temperatura de 500 °C.

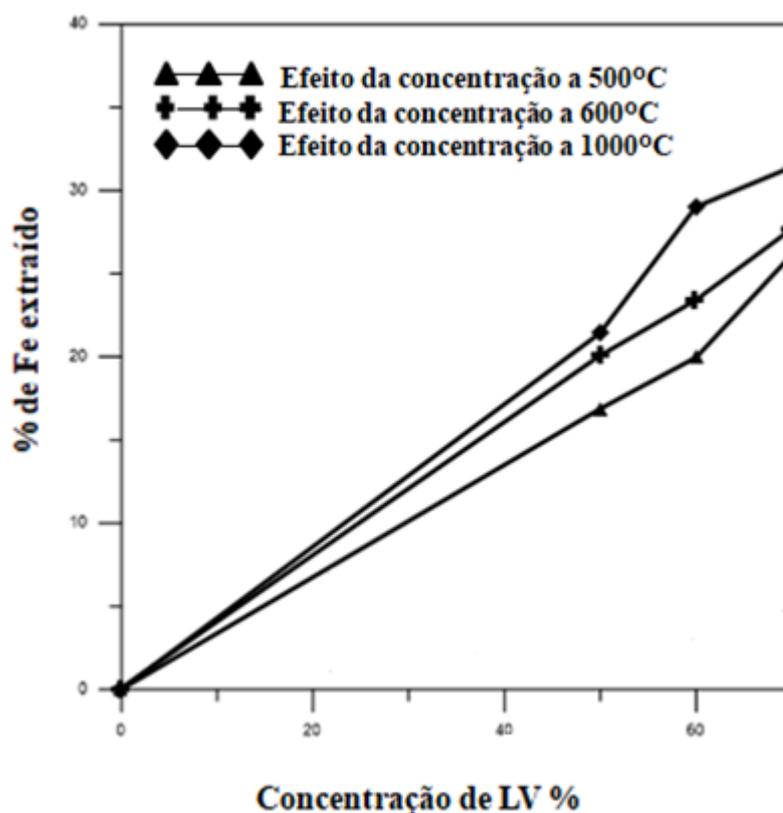
Portanto, afirma-se que quanto maior for a temperatura de calcinação maior será a quantidade de compostos de ferro a serem extraídos da LV. O maior percentual de extração

alcançado foi de aproximadamente 22% de compostos de ferro para a lama vermelha a 70% na temperatura de 1000°C.

#### 4.3.2 Efeito da concentração de carvão vegetal na extração de compostos de ferro

A Figura 4.12 apresenta os resultados dos experimentos de lixiviação realizados após o tratamento térmico nas misturas de LV carvão vegetal. Na Figura 4.12 pode ser observada a influencia da variação da concentração de LV e carvão vegetal na extração de compostos de ferro no licor obtido após lixiviação em função da variação do percentual da lama vermelha das misturas LV50%, LV60% e LV70% para as diferentes temperaturas do tratamento térmico submetido às amostras.

Figura 4.12: Influencia da concentração de LV e carvão na extração do ferro.



Fonte: Autor (2017).

A partir da análise da figura 4.12 é possível notar que houve maior extração de compostos de ferro para a mistura LV70% e CV30% para as três temperaturas do tratamento térmico, uma vez que nessa condição é onde se apresenta maior quantidade de lama vermelha

nas amostras. Com relação às curvas de extração referente aos tratamentos térmicos a 500°C e 600°C para a mistura LV70% e CV30% são observados valores aproximados para o percentual de extração de ferro no licor convergindo para 18% em volume.

É válido ressaltar que mesmo que se altere o percentual de carvão vegetal na mistura, o efeito da temperatura é mais relevante que o efeito da concentração de carvão vegetal.

#### 4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MISTURA LIXIVIADA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS X

Após o tratamento térmico-hidrometalúrgico as misturas de LV e CV foram analisadas através de fluorescência de raios X. A análise faz-se necessário para que seja comprovada a extração dos compostos de ferro.

##### 4.4.1 Análise química do produto após lixiviação a 500°C

Na Tabela 4.3 é apresentada uma comparação dos resultados das análises químicas realizadas na LV in natura com as misturas de lama vermelha e carvão após serem submetidas ao tratamento térmico a 500°C e ao processo de lixiviação. Analisando o resultado da tabela pode-se comprovar que o fato de não haver concentração expressiva de compostos de ferro confirma as análises do item 4.3 onde esses compostos foram extraídos por meio de lixiviação ácida após tratamento térmico. O menor percentual de concentração de ferro na torta é observado para as concentrações de 50% de lama vermelha e 50% de carvão vegetal obtendo-se percentual de concentração de 1,65%.

Tabela 4.3: Composição química da LV in natura, LV70%, LV60% e LV50% após processo térmico-hidrometalúrgico.

LV- elementos	LV <i>in natura</i> % em peso	LV70% após lixiviação % em peso	LV60% após lixiviação % em peso	LV50% após lixiviação % em peso
SiO <sub>2</sub>	18,67	21,26	23,98	28,30
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>5,86</b>	<b>5,55</b>	<b>4,90</b>	<b>5,35</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,82	1,11	0,98	0,84
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>34,56</b>	<b>2,65</b>	<b>1,81</b>	<b>1,65</b>
CaO	1,83	0,91	0,94	0,64
MnO	0,14	0,11	-	-
K <sub>2</sub> O	0,11	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	12,80	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,17	24,65	22,48	16,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,25	0,25	0,25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	1,31	0,77	0,65	0,61
Outros	-	42,56	43,80	45,72

Fonte: Autor (2017).

É relevante atentar para as quantidades expressivas de sílica após a lixiviação, aqui considerada como impureza, isso explica não termos maiores concentrações de compostos de titânio. Estas quantidades elevadas de sílica podem ser explicadas devido às possíveis reações que ocorrem durante o processo de lixiviação, onde pode ser visto a preferência de reação do ácido pelos óxidos de ferro, cálcio e sódio.

Como pode ser observado na tabela 4.3 o ferro foi extraído em todos os experimentos. É possível também constatar que, em comparação com a lama vermelha *in natura*, não houve concentração de compostos de titânio, isto ocorre em consequência da alta concentração de carbono proveniente da calcinação do carvão vegetal.

#### 4.4.2 Análise química a 600 °C

Os resultados das análises químicas realizadas nos resíduos lixiviados após tratamento térmico a 600°C estão apresentados na Tabela 4.4. Nota-se que o melhor desempenho foi o

experimento realizado com 70% de LV e 30% de carvão onde houve a menor quantidade de ferro concentrado na torta e conseqüentemente maior concentração de titânio no resíduo.

Tabela 4.4: Composição química da LV in natura, LV70%, LV60% e LV50% após processo térmico-hidrometalúrgico.

LV- elementos	LV- <i>in natura</i> % em peso	LV70% após lixiviação % em peso	LV60% após lixiviação % em peso	LV50% após lixiviação % em peso
SiO <sub>2</sub>	18,67	33,73	30,19	17,25
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>5,86</b>	<b>7,29</b>	<b>5,63</b>	<b>4,05</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,82	1,24	0,98	1,00
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>34,56</b>	<b>2,63</b>	<b>1,68</b>	<b>1,94</b>
CaO	1,83	0,71	0,73	0,90
MnO	0,14	0,11	-	-
K <sub>2</sub> O	0,11	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	12,80	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,17	18,97	19,57	26,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,27	0,26	0,23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	1,31	1,12	0,81	0,53
Outros	-	33,75	39,97	47,80

Fonte: Autor (2017).

Nota-se que em comparação com os experimentos realizados a 500°C houve um pequeno aumento na concentração de óxidos de titânio a 600°C, de 5,55% para 7,29% nas misturas de LV a 70%. Isso pode ser esclarecido pela influência da temperatura, a qual foi mais efetiva na redução da hematita a magnetita, concentrando, dessa forma, compostos de titânio. Porém em comparação com a concentração da lama vermelha *in natura* este resultado é pouco expressivo. Isso pode ser explicado pelo fato de embora ter ocorrido extração de compostos de ferro, ainda permaneceu na torta uma grande quantidade de carvão após calcinação o que impossibilitou que o titânio fosse concentrado no material.

#### 4.4.3 Análise química a 1000 °C

Na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados obtidos dos experimentos realizados a 1000°C.

Tabela 4.5: Composição química da LV in natura, LV70%, LV60% e LV50% após processo térmico-hidrometalúrgico.

LV- elementos	LV- <i>in natura</i> % em peso	LV70% após lixiviação % em peso	LV60% após lixiviação % em peso	LV50% após lixiviação % em peso
SiO <sub>2</sub>	18,67	36,96	27,89	33,55
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>5,86</b>	<b>5,15</b>	<b>3,77</b>	<b>4,74</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,82	1,81	1,35	1,51
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>34,56</b>	<b>3,81</b>	<b>1,58</b>	<b>2,16</b>
CaO	1,83	0,98	0,69	0,62
MnO	0,14	0,11	-	-
K <sub>2</sub> O	0,11	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	12,80	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,17	24,48	18,78	18,56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,27	0,25	0,26
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	1,31	0,97	0,63	0,73
Outros	-	25,35	44,90	37,79

Fonte: Autor (2017).

Para os experimentos a 1000°C é observado um percentual de concentração de ferro de 3,81% maior se comparado com a concentração do metal nas temperaturas de 500°C e 600°C os quais são 2,65% e 2,63% respectivamente, resultados referentes a concentração 70% de LV.

Nas tortas oriundas do tratamento térmico a 1000°C houve uma diminuição em peso de compostos de titânio se comparado com a lama vermelha *in natura* e com as outras temperaturas de calcinação deste trabalho. Isto pode ser explicado devido o titânio a 1000°C sofrer uma transformação de fase de anatásio para ilmenita que é sua forma combinada com ferro dificultando assim a concentração de titânio na torta lixiviada.

É possível notar através dos resultados no resíduo lixiviado após tratamento térmico, que o aumento de temperatura proporciona maior extração de óxidos de ferro no licor e conseqüentemente um decréscimo na concentração desses óxidos no resíduo lixiviado. Portanto ao comparar os resultados das tortas lixiviadas com lama vermelha *in natura*, verifica-se diminuição do percentual de compostos de ferro em todos os resíduos lixiviados.

É importante ressaltar que, de acordo com as tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, que o óxido de alumínio, assim como o óxido de ferro, foi extraído em todos os experimentos submetidos a metodologia deste trabalho. De acordo com Xiao-Bin *et al.* (2009), o aumento de temperatura, a adição de carbono bem como a duração do tratamento térmico aumenta a taxa de recuperação de óxido de alumínio.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 CONCLUSÃO

A combinação das duas etapas do processo térmico hidrometalúrgico desenvolvido possibilitaram a extração de compostos de ferro para todas as misturas de LV e CV cumprindo com o objetivo principal deste trabalho.

As análises de difração de raios X mostraram também que através de tratamento térmico, nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C, é possível reduzir a hematita à magnetita, para todas as proporções de lama vermelha e carvão vegetal utilizadas no presente trabalho.

As curvas de extração mostram maior êxito para o tratamento térmico a 1000°C nas proporções de 70% de lama vermelha e 30% de carvão vegetal. O percentual de extração de compostos de ferro foi de 22% em peso.

Para os experimentos realizados a 500°C e 600°C, as análises de fluorescência de raios X comprovaram que houve resultados pouco expressivos de concentração de titânio na torta lixiviada, este fato pode ser explicado pela grande quantidade de carbono na torta lixiviada. A 1000°C este resultado se agrava devido a esta temperatura ocorrer a transformação da forma livre do titânio (anatásio) para sua forma combinada (ilmenita), dificultando a concentração deste composto.

O maior percentual em peso de titânio concentrado foi verificado para as condições experimentais de LV 70% e CV 30% com temperatura de calcinação de 600°C, para essas condições o percentual encontrado foi de 7,29% em peso, visto que a lama vermelha in natura apresenta 5,86% em peso de titânio, indicando, dessa forma, um resultado pouco expressivo.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à grande abrangência do assunto abordado neste estudo, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a continuação do presente trabalho:

- Realizar um estudo térmico da mistura, lama vermelha e carvão vegetal, nas seguintes temperaturas: 700, 800 e 900 °C durante 2 horas;
- Realizar a modelagem matemática da cinética de redução da hematita;
- Tentar solubilizar os compostos de titânio concentrados no material após a lixiviação visando a sua recuperação;
- Aplicar a técnica de fluorescência de raios X nas misturas antes e após o processo de calcinação em todas as misturas, a fim de calcular a eficiência do processo de redução da hematita;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL: Associação Brasileira do Alumínio. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 10 de outubro de 2017, 14h45min.

ACADEMIE DES SCIENCES. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Rapport n° 42. Lavoisier Tec&Doc, Paris, août 1998, 440p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2004a). NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT.

ANTUNES, M. L. P.; *et al.* Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de Suas Propriedades Para Futuras Aplicações. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 3, 2011, São Paulo. **Anais..** São Paulo, 2011. p. 2-3.

ATASOY, A. Reduction of ferric oxides in the red mud by the aluminothermic process. In: INTERNATIONAL ADVANCED TECHNOLOGIES SYMPOSIUM, 6, 2011, Elzasig. **Anais..** Elazig, 2011. p. 2-3.

AZEVEDO, L. M.S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e nióbio Metálico.** 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BOTELHO, F. A. **Absorção do dióxido de carbono por resíduo de bauxita em torres de absorção.** 2012.. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2013.

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2013.** Brasília, 2013. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 19 de abril de 2017, 20h30min.

CAUDURO, F.; ROBERTO, S. **Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos.** Im: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL 28, 2002, Cancún. Anais. Cancun, 2002.

CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1–13, out. 2012.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 85-93. 2011.

GUERRA, Sandra de Castro. **Determinação de parâmetros cinéticos que influenciam na taxa de redução do óxido de ferro em pelotas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Application of Bauxite Waste from Amazon Region in the Heavy Clay Industry. *Materials Research*, v. XVI, n. 6, p. 1418-1422, Nov/Dez 2013. ISSN 1516-1439.

HYDRO. **Bauxita e alumina – ponto de partida para a produção de alumínio**. Belém, 2012. Disponível em <<http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Produtos/Bauxita-e-alumina/>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2018, 13h47min.

IAI. Bauxite Residue Management: Best Practice. International Aluminium Institute. World Aluminium. European Aluminium Association. [S.l.], p. 32. 2013.

KRIMPALIS, N. *et al.* Magnetic properties in red mud after thermal treatment. **Journal of optoelectronics and advanced material**, v. 10, n. 5, p. 1085-1088, 2008.

LIU, Y. *et al.* Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite. **Thermochimica Acta**, v. 588, p. 11-15, 2014.

MAGALHÃES, C. C. C. **Estudo da aplicabilidade do ácido de Caro como agente de lixiviação do cobre**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente) – Faculdade De Engenharia da Universidade do Porto, 2009.

MAGALHÃES, Edilson Marques. **Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a concentração e/ou extração de compostos de titânio.** 2012. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2012.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos..** Tese (Doutorado em Instituto de Ciências Exatas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MENDES, Anderson Henrique Borges. **Estudo do perfil térmico em aglomerados autorredutores de minério de ferro.** 2012. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

MERCURY, J. M. R. *et al.* Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria**, v. 15, n. 3, p. 445-460, 2010.

Ministério do Meio Ambiente. (MMA). (2011). Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Recuperado em 30 de abril, 2018, de [http://www.mma.gov.br/estruturas/253/\\_publicacao/253\\_publicacao02022012041757.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf).

MISHRA, B.; STALEY, A.; KIRKPATRICK, D. Recovery and utilization of iron from red mud. **Light Metals**, 149-156, 2001.

NOGUEIRA, A. E. A. **Estudo da redução carbotérmica de minérios de ferro na forma de pelotas ou misturas autorredutoras em forno rotativo..** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

QUARESMA, Danielly da Silva. **Estudo hidrometalúrgico de compostos de titânio proveniente do resíduo do processo Bayer.** 2012. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2012.

PINHEIRO, E. R. *et al.* Química-mineral das camadas inertizadas em lama vermelha da Hydro Alunorte. **22º CBECiMat** - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

PONTIKES, Y. **Red Mud Project**. Disponível em: [www.redmud.org/home.html](http://www.redmud.org/home.html). Acesso em: 24 janeiro. 2018.

RAO, M. *et al.* Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation. **Light Metals**, v. 4, p. 125-130, 2013.

REIS, W. L. C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. 2008. 147f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos.. São Carlos, 2008.

RESENDE, E. C. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos**. 2012. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras.. Lavras, 2012.

RIBEIRO, L. S. et al., 2014 incorporação de lama vermelha in natura e calcinada em cerâmica vermelha. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v Cuiabá, MT, Brasil.

ROCHA JÚNIOR, C. A. F.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese de zeólitas do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim *flint*. **Cerâmica**, v. 61, p. 259-268, 2015.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. V.1, 2ª ed. Ed. Edgard Blasher Ltda, 408p, São Paulo, S.P, 1989.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química nova**, v. 31, n. 5, p. 322-338, 2007.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 985-989, 2008.

SINGH, M. Upadhayay, S. N. PRASAD, P. M. *Waste Management* 16, 8 (1996) 665.

SISINNO, C. L.S Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 19(2):369-374, mar-abr, 2003.

SOTTOVIA, Livia. **Utilização de lama vermelha para oxidação eletrolítica assistida por plasma de liga de alumínio**. 2015.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Bauru, 2002.

SUSHIL, S. et al. Application of industrial waste based catalysts for total oxidation of propane. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 2, p. 568-578, Feb. 2011.

TAMOTIA, S. K. Management of Red Mud. **Processing of Fines**. 2000.

TOCCHETTO, M. R. L. Gerenciamento de resíduos sólidos industriais. Curso de especialização em tratamento e disposição final de resíduos sólidos e líquidos. Universidade Federal de Goiás, 2009.

WANG, S; ANG, H.M; TADÉ, M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, v. 72, n. 11, p. 1621-1635, 2008.

WAN-CHAO, L.; JIA-KUAN, Y.; BO, X. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**, v. 1, p. 187-192, 2008.

XIAO-BIN, L. *et al.* Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by rection sintering. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, pp. 1342-1347, 2009.

## APÊNDICE A – Análise Espectrométrica do Ferro Total com Orto-fenantrolina

A metodologia descrita neste anexo foi desenvolvida pelo Centro de Geociências – Departamento de Geoquímica e Petrologia no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal do Pará.

### **Procedimento da metodologia:**

- 1- Tomar uma alíquota da solução a ser analisada e transferir para balão volumétrico de 100ml de capacidade (dependendo do conteúdo de ferro na amostra a ser analisada);
- 2- Adicionar 5mL de solução de cloridrato de hidroxilamina (10%), agitar, e deixar em repouso por 10 minutos;
- 3- Pipetar 10mL de solução de citrato de sódio (10%), mais 10mL de solução de orto-fenantrolina (0,1%) e completar o volume com água deionizada;
- 4- Homogeneizar e deixar em repouso por 1 hora;
- 5- Medir a absorvância ou transmitância da solução em cubeta de 1cm e comprimento de onda ( $\lambda=510\text{nm}$ ).

### **Preparação das soluções:**

- Solução de Cloridrato de Hidroxilamina (10% - m/v): dissolver 50g do reagente cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ), em água deionizada e diluir em balão volumétrico de 500mL.
- Solução de Citrato de Sódio (10% - m/v): dissolver 100g de citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada para balão volumétrico de 1000mL.
- Solução de Orto-fenantrolina (0,1% - m/v): dissolver 1g de orto-fenantrolina monohidratada ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em 100 mL de água deionizada quente, e diluir com água deionizada para balão volumétrico de 1000mL.
- Preparação de uma solução padrão de ferro a 100ppm (0,1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$ ): pesar 0,4911 g de sulfato ferroso amoniacal [ $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] e transferir por meio de um funil a um balão volumétrico de 1000mL. Lavar bem o funil e o gargalo do frasco. Adicionar aproximadamente 300mL de água deionizada para dissolver o sal, a seguir adicionar

lentamente 15mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:1, e 10mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado. Agitar e completar o volume com água deionizada. Neste trabalho, utilizou-se a solução padrão vendida comercialmente.

### **Preparação da Curva de Calibração:**

A partir da solução padrão de ferro a 100ppm construir uma curva de calibração de 0,00 até 5,00ppm. A metodologia empregada na construção da curva de calibração é semelhante à utilização na complexação da solução a ser analisada.

### **Cálculos:**

Como,  $V \times C = V' \times C'$

Então  $V \times 100 = 100 \times 1$  (para concentração de 1 ppm)

$V = 1\text{mL}$  (da solução padrão de 100 ppm)

Assim, devemos tomar o volume de 1mL da solução padrão de 100 ppm, adicionar a seguir 5 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina, 10 mL de solução de citrato de sódio, 10 mL de solução de orto-fenantrolina e por fim, completar com água deionizada para balão volumétrico de 100 mL, conforme a metodologia anteriormente citada. Para os demais padrões seguir o cálculo conforme foi mostrado anteriormente.

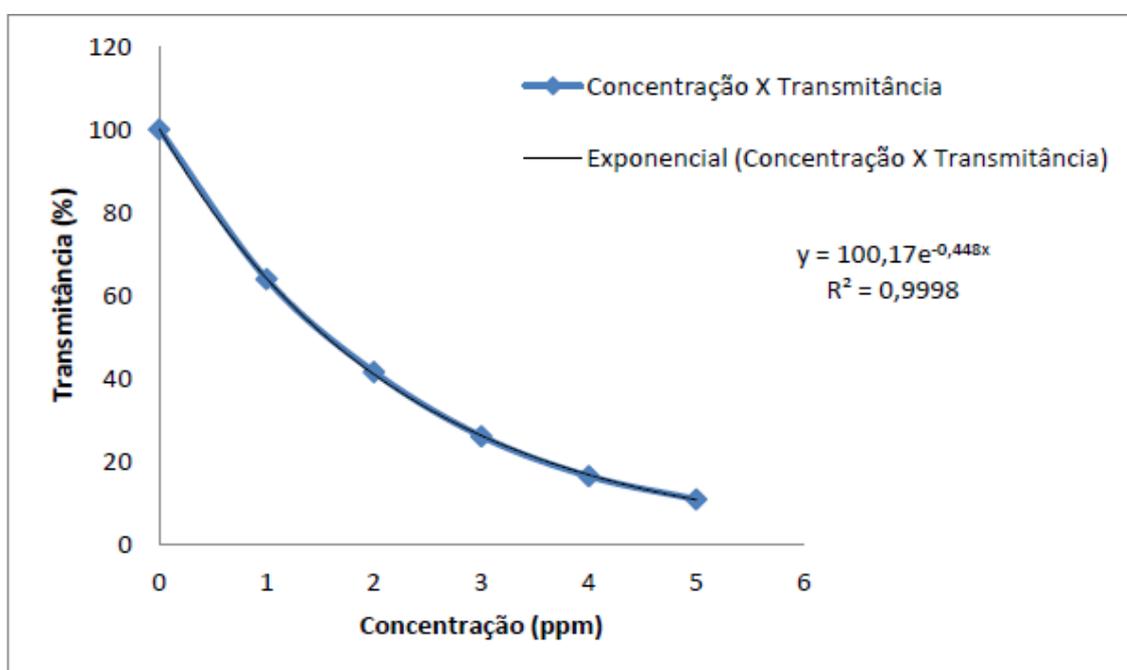
Para a análise de ferro deste estudo, após a preparação da curva foram medidos os valores de transmitância para cada padrão, conforme pode ser observado na Tabela A.1 e através dos dados obtidos foi possível construir a curva de calibração para o ferro, como pode ser verificado no gráfico da Figura A.1.

Tabela A.1: Curva de calibração para o ferro

Concentração(ppm)	Transmitância (%)
0	100
1	63,9
2	41,5
3	26
4	16,4
5	10,8

Fonte: Autor, 2017

Figura A.0.1: Representação da curva de calibração do ferro



Fonte:

Autor, (2017).

### Determinação da concentração de ferro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na amostra original:

A determinação da concentração de ferro total na alíquota analisada é efetuada por meio de uma curva de calibração obtida através de padrões de concentração conhecida, conforme foi apresentado na Tabela A.1. Dependendo do valor médio de transmitância (T) a ser verificado na alíquota analisada, podemos calcular a concentração de ferro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) através da curva de calibração, e posteriormente na amostra original. No Exemplo 1 a seguir são exibidos os cálculos utilizados neste trabalho, para promover a determinação da concentração de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) no licor (amostra original) extraído do material retirado após 5

horas referente ao início do processo de lixiviação nas seguintes condições: 100 g de lama vermelha a 40% e carvão vegetal a 60% calcinada a 1000°C, solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a uma concentração de 30% em volume, relação sólido/líquido de 1/10 e temperatura de 90°C.

**Exemplo 1:**

Após a execução da metodologia realizada em triplicata, verificou-se que o valor médio de transmitância da alíquota analisada foi de 33,34 (T) para a concentração de lama vermelha a 40% e carvão vegetal a 60%. Utilizando-se da equação ( $y = 100,17e^{-0,448x}$  onde  $y$  = valor de transmitância e  $x$  = valor da concentração) que melhor se ajustou aos dados da curva de calibração, foi possível calcular a concentração de ferro total na alíquota, da seguinte forma:

$$y = 100,17e^{-0,448x}$$

$$33,34 = 100,17e^{-0,448x}$$

$$\frac{33,34}{100,17} = e^{-0,448x}$$

$$0,332834 = e^{-0,448x}$$

$$\ln(0,332834) = \ln(e^{-0,448x})$$

Como Ln e exp são funções inversas uma da outra, segue que:

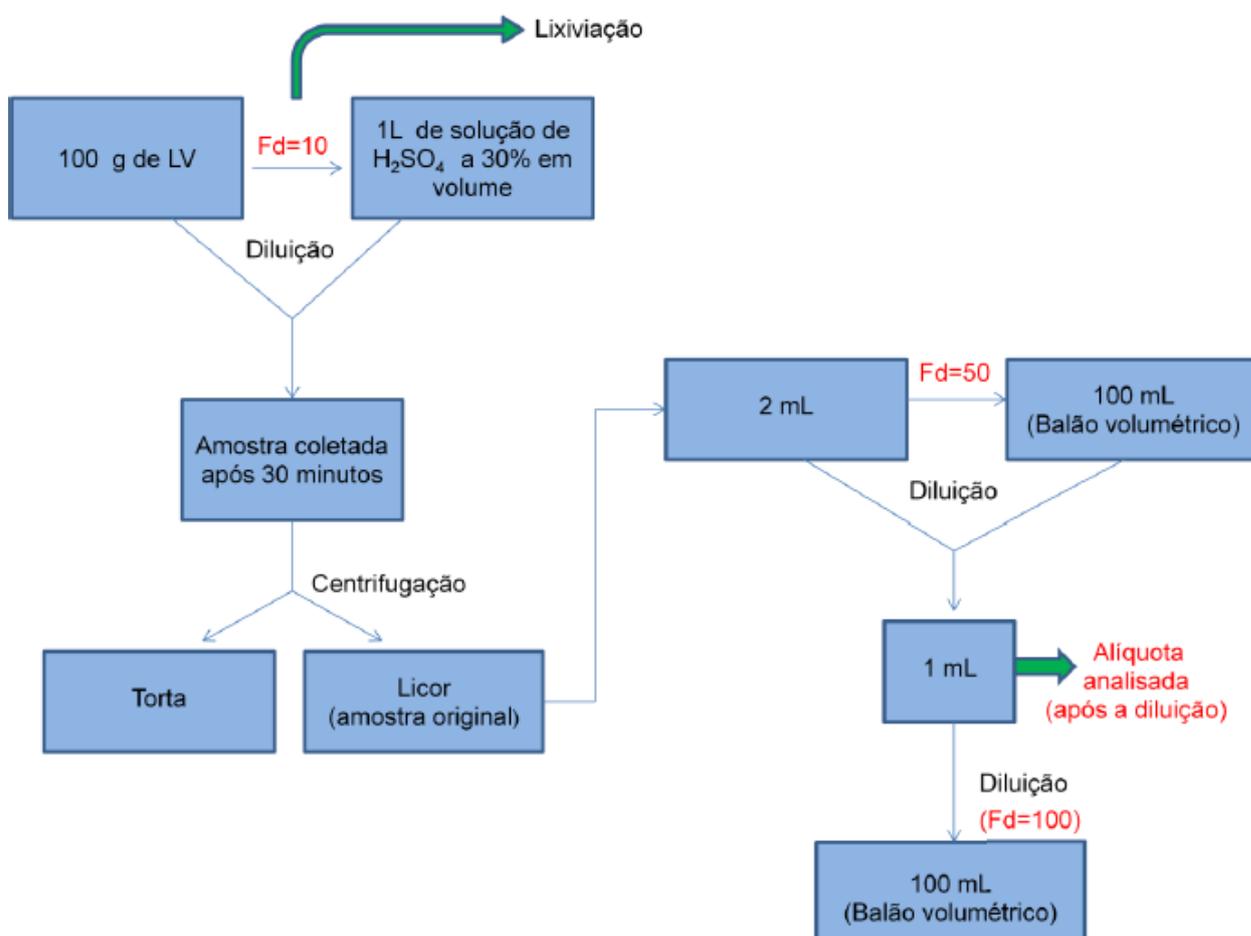
$$-1,10011 = -0,448x$$

$$x = \frac{-1,10011}{-0,448}$$

$$x = 2,455605$$

O valor encontrado para x corresponde a concentração de ferro total na alíquota (Ca). Para saber a concentração de ferro na amostra original (licor extraído após 5 horas de lixiviação), é necessário considerar o fator de diluição da amostra (Fd), conforme apresenta o Fluxograma da Figura A.2.

Figura A.0.2: Etapas de diluição da amostra



Fonte: autor, 2017

Através do Fluxograma da Figura A.2, observa-se que o fator de diluição da amostra é obtido através da multiplicação de cada fator resultante das diluições, logo  $Fd = 50000$ . Sabendo-se que  $1\% = 10000$  ppm, têm-se:

$$\% \text{ Fe} = Ca \times Fd / 10000$$

$$\% \text{ Fe} = 2,455605 \times 50000 / 10000$$

$$\% \text{ Fe} = 12,278025$$

O valor encontrado está em Fe, pois a solução padrão utilizada na análise encontra-se nesta forma. Para transformar em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  multiplica-se o resultado obtido pelo fator = 1,42972, logo:

$$\% \text{ Fe} = 12,278025 \times 1,42972$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 17,5541379 \text{ (presente no licor obtido)}$$

#### APÊNDICE C- Descrição das Técnicas Utilizadas na Caracterização da LV

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de materiais cerâmicos, as mais usuais são: análise química, análise térmica, análise mineralógica através de difração de raios X, além de propriedades tecnológicas que refletem os resultados do tratamento térmico como a retração linear, porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica (SANTOS, 1989).

As análises de difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem como resultados as fases presentes no material cerâmico, e a relação dos elementos constituintes do material cerâmico com a sua proporção na forma de óxidos, respectivamente. Através da combinação da análise química, qualitativa e quantitativa, onde os elementos são todos considerados existindo na forma de óxidos, têm-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes no material cerâmico. Essa técnica tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios-X. Esse conceito é o de análise racional (SANTOS, 1989).

##### Análise por fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios X (XRF – X-Ray Fluorescence) é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas.

A XRF basicamente divide-se em duas variantes analíticas distintas: a baseada na dispersão por comprimento de onda (WDXRF), existente em mais de 15.000 laboratórios no mundo, e a dispersão por energia (EDXRF), em 3.000 laboratórios (IAEA, 1999). A WDXRF desenvolveu-se nos meados da década de 60, enquanto que a EDXRF dez anos após, com o surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio.

#### Analises por Difração de raios-X

A técnica de difração de raios X é baseada em um fenômeno da Física Ondulatória chamado de interferência. Este fenômeno ocorre quando uma onda, ao encontrar uma fenda ou um obstáculo da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda, sofre desvios. Se a interferência sofrida pelo feixe gerar uma dispersão de feixes em direções específicas, tem-se o fenômeno da difração.

Nesta técnica, um feixe de raios X é incidido sob diferentes ângulos na amostra e parcialmente refletido pelos seus planos cristalográficos, com um ângulo igual ao incidente, e detectado por um sensor. Para determinados ângulos de incidência, são gerados sinais com intensidades diferentes que indicam a posição dos planos atômicos na estrutura (AZEVEDO, 2010).