



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

DANIELLY DA SILVA QUARESMA

ESTUDO HIDROMETALÚRGICO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO PROVENIENTE
DO RESÍDUO DO PROCESSO BAYER

BELÉM
2012

DANIELLY DA SILVA QUARESMA

ESTUDO HIDROMETALÚRGICO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO PROVENIENTE
DO RESÍDUO DO PROCESSO BAYER

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Belém

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Quaresma, Danielly da Silva

Estudo hidrometalúrgico de compostos de titânio proveniente do resíduo do processo Bayer / Danielly da Silva Quaresma; orientador, José Antonio da Silva Souza._ Belém – 2012

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012

1. Hidrometalurgia 2 . Resíduos industriais- reaproveitamento 3.
Lixiviação I. Título

CDD 22.ed. 669.0283

DANIELLY DA SILVA QUARESMA

ESTUDO HIDROMETALÚRGICO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO
PROVENIENTE DO RESÍDUO DO PROCESSO BAYER

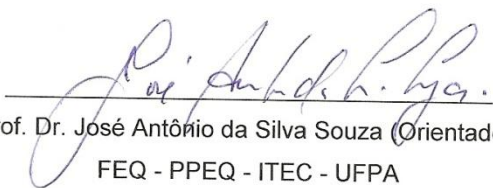
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos

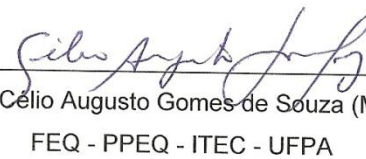
DATA DA AVALIAÇÃO: ____ / ____ / ____

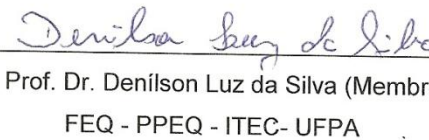
CONCEITO _____

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza (Orientador)
FEQ - PPEQ - ITEC - UFPA


Prof. Dr. Alan Cavalcanti da Cunha (Membro)
UNIFAP


Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza (Membro)
FEQ - PPEQ - ITEC - UFPA


Prof. Dr. Denílson Luz da Silva (Membro)
FEQ - PPEQ - ITEC - UFPA

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, força, coragem e sabedoria.

Agradeço aos meus amados pais Benedito Quaresma e Adalgisa Quaresma por sempre estarem ao meu lado de forma incondicional e por serem a base forte da minha vida.

Ao meu querido irmão Fabrício Quaresma por todo apoio fornecido durante esta caminhada.

Ao meu querido primo João Nazareno Quaresma pela força e incentivo dedicados a mim.

Ao meu namorado Bruno Akio Urakawa por toda dedicação e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza por toda orientação e dedicação.

Ao Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo pelo apoio e dedicação.

A Técnica e amiga Lianne Maria Magalhães Dias e ao Técnico Mário Carneiro por toda ajuda fornecida durante este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Análise Química de Materiais que formaram uma verdadeira equipe em busca da realização deste trabalho Edilson Magalhães, Tayssa Vilhena, Keize Passos, Bruno Viegas, Walquiria Costa e Omilton Quaresma.

Aos meus amigos, Luana Santana, Diego Hildebrando, André Reis e Anderson Pereira por todo apoio e ajuda.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A Alumina do Norte do Brasil S.A (HYDRO ALUNORTE) pelo fornecimento das amostras para os experimentos.

Neste momento final, gostaria de agradecer a todos os Profissionais do Laboratório de Engenharia Química e Instituto de Geociências - Laboratório de Raios-X que contribuíram diretamente na realização deste trabalho.

RESUMO

Estudos realizados no resíduo do processo Bayer, lama vermelha, para reciclagem desse material têm sido intensificados por suas características físico-químicas. O resíduo é constituído por inúmeros óxidos, destes se destaca o óxido de ferro em teores acima de 30% em peso e óxido de titânio em concentrações acima de 5% em peso. Este trabalho estuda a possibilidade de extrair óxido de ferro, objetivando a concentração de compostos de titânio. A extração foi realizada através do processo de calcinação da lama vermelha a 900°C seguida de lixiviação ácida com concentração de H_2SO_4 a 20% e 30% em volume a 60°C, 80°C e 90°C, com retirada de uma alíquota a cada 30 minutos. Durante o processo de lixiviação, foi observada extração intensa dos compostos de ferro, resultando no aumento da concentração de titânio na lama vermelha, verificado em todos os experimentos, com destaque para os que foram realizados a 90°C e H_2SO_4 a 30% em v/v, onde houve extração de 95% de ferro e concentração de até 14% de titânio considerando o balanço de massa global. Diante dos dados obtidos, a lama vermelha torna-se um material interessante para ser utilizado como fonte alternativa para obtenção de minerais de titânio, os quais são encontrados na natureza com um percentual em torno de 8%.

Palavras-chave: Processo Bayer. Lama vermelha. Lixiviação.

ABSTRACT

Studies performed in the Bayer process residue, red mud, for recycling this material has been intensified by their physicochemical characteristics. The residue has several oxides, these stands out the iron oxide content above 30% by weight and titanium oxide at concentrations above 5% by weight. This work studies the possibility of extracting iron oxide, aiming at concentration of titanium compounds. The extraction was carried through process of calcination of red mud at 900°C followed by acid leaching with concentration of H₂SO₄ at 20% and 30% by volume at 60°C, 80°C and 90°C, with removal of an aliquot every 30 minutes. During the leaching process, there was intense extraction of iron compounds, resulting in an increased concentration of titanium at the red mud. This was found in all experiments, especially those which were performed at 90°C and H₂SO₄ at 30% v/v, where was a extraction of 95% iron and concentration of up to 14% titanium considering the global mass balance. From the data obtained, the red mud becomes an interesting material to be used as an alternative source of minerals titanium, which are found in nature with a percentage of around 8%.

Keywords: Bayer process.Red mud.Leaching.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fluxograma 1 - Evolução cronológica e métodos de produção de alumina.....	16
Fotografia 1 - Pátio de bauxita.....	17
Fluxograma 2 - Etapas do Processo Bayer.....	18
Fotografia 2 – Moinho de bolas industrial.....	19
Fotografia 3 – Digestores.....	19
Fotografia 4 – Decantadores.....	20
Fotografia 5 – Precipitadores.....	21
Fotografia 6 – Calcinadores.....	22
Fotografia 7 – Lama Vermelha.....	23
Fotografia 8 – Lagoa de Lama Vermelha, na região Kashipur Orissa.....	26
Fotografia 9 – Lagoa de Lama vermelha que apresenta 212 hectares.....	26
Fotografia 10 - Lagoa de disposição de lama vermelha da ALUMAR.....	27
Figura 1 – Prótese dentária.....	37
Fluxograma 3 – Etapas principais de um processo hidrometalúrgico.....	49
Figura 2- Reator de lixiviação.....	65
Fotografia 11- Reator de lixiviação.....	65
Fotografia 12- Estufa com recirculação de ar.....	66
Fotografia 13- Moinho de Bolas.....	66
Fotografia 14- Forno Mufla.....	67
Fotografia 15- Centrifugação.....	69
Fotografia 16- Fase líquida e sólida.....	69
Fotografia 17 – Licor.....	69
Fotografia 18- Espectrofotômetro SP-220.....	70
Fotografia 19- Coloração para o Fe_2O_3	70
Fotografia 20- Coloração para o TiO_2	70
Fotografia 21- Torta seca e pulverizada.....	71

Gráfico 1- Difratoograma da lama vermelha submetida à secagem.....	74
Gráfico 2- Difratoograma da lama vermelha calcinada a 900°C	75
Gráfico 3- Curva de extração para o ferro (H ₂ SO ₄ a 30% - v/v)	76
Gráfico 4- Curva de extração para o ferro (H ₂ SO ₄ a 20% - v/v)	78
Gráfico 5- Curva de extração para o titânio (H ₂ SO ₄ a 30% - v/v)	79
Gráfico 6- Curva de extração para o titânio (H ₂ SO ₄ a 20% - v/v)	80
Gráfico 7- Efeito da concentração do H ₂ SO ₄ na extração do ferro.....	81
Gráfico 8- Efeito da concentração do H ₂ SO ₄ na extração do titânio.....	82
Gráfico 9- Difratoogramas da LV lixiviada a T=60°C e C _{H₂SO₄} = 20% e 30%- v/v.....	86
Gráfico 10- Difratoogramas da LV lixiviada a T= 80°C e C _{H₂SO₄} = 20% e 30% - v/v.....	87
Gráfico 11- Difratoogramas da LV lixiviada a T= 90°C e C _{H₂SO₄} = 20% e 30% - v/v.....	88
Gráfico 12- Representação da curva de calibração do ferro.....	99
Fluxograma 4- Etapas de diluição da amostra.....	101
Gráfico 13- Representação da curva de calibração para o titânio.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes paíse.....	23
Tabela 2- Reservas mundiais de minério de titânio em 2007.....	40
Tabela 3- Tipos de teste de lixiviação com troca do lixiviante.....	51
Tabela 4- Agentes lixiviantes mais utilizados.....	58
Tabela 5- Reações comuns de lixiviação.....	58
Tabela 6 - Variáveis do processo de lixiviação.....	68
Tabela 7- Composição química da lama vermelha submetida à secagem.....	72
Tabela 8- Análise granulométrica da lama vermelha.....	73
Tabela 9- Composição química da lama vermelha calcinada a 900°C.....	74
Tabela 10- Equação e R^2	77
Tabela 11- Equação e R^2	78
Tabela 12- Equação e R^2	79
Tabela 13- Equação e R^2	80
Tabela 14- Composição química da lama vermelha após a lixiviação.....	84
Tabela 15- Composição química da lama vermelha após a lixiviação.....	84
Tabela 16- Composição química da lama vermelha após a lixiviação.....	85
Tabela 17- Concentração dos compostos na lama vermelha lixiviada.....	85
Tabela 18- Curva de calibração para o ferro.....	99
Tabela 19- Teor de Fe_2O_3 e eficiência de extração.....	102
Tabela 20- Curva de calibração para o titânio.....	104

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO GERAL	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 PROCESSO BAYER	15
2.1.1 Descrição do processo	15
2.1.2 Lama vermelha	22
2.1.3 Aplicação para a Lama Vermelha	30
2.1.4 Lama Vermelha como fonte de dióxido de titânio	35
2.1.4.1 Considerações gerais sobre o titânio	35
2.1.4.2 Obtenção de dióxido de titânio a partir da lama vermelha	44
2.2 HIDROMETALURGIA	48
2.2.1 Granulometria da amostra	53
2.2.2 Agitação da amostra	54
2.2.3 Temperatura de lixiviação	54
2.2.4 Tempo de contato de lixiviação	55
2.2.5 Fatores químicos	55
2.2.6 pH da solução	56
2.2.7 Proporção líquido/sólido (L/S)	56
2.2.8 Natureza do lixiviante	57
2.2.8.1 Lixiviação do ferro a partir de uma bauxita que apresenta baixo teor de gibbsita	58
2.2.8.2 Recuperação de óxido de alumina e ferro a partir da lama vermelha rica em ferro por redução-sinterização	59
2.2.8.3 Lixiviação de ferro a partir do quartzo utilizando ácido oxálico e sulfúrico	61
3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	63
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	63

3.1.1 Lama vermelha	63
3.1.2 Agente lixiviante	63
3.2 EQUIPAMENTOS	63
3.2.1 Descrição do reator de lixiviação	64
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO	75
4.1.1 Efeito da temperatura.....	76
4.1.2 Efeito da concentração de ácido sulfúrico	80
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LAMA VERMELHA APÓS A LIXIVIAÇÃO	83
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA LAMA VERMELHA APÓS A LIXIVIAÇÃO.....	86
5 CONCLUSÃO	89
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS.....	90
APÊNDICE A	97
APÊNDICE B.....	103
APÊNDICE C.....	106
APÊNDICE D.....	107

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais apresentam-se no estado sólido, e podem ser classificados de acordo com sua natureza física, composição química e através dos riscos potenciais ao meio ambiente. A origem da produção destes resíduos resulta das inúmeras atividades industriais que estão estabelecidas em diferentes seguimentos, nos quais a maioria dos processos utilizados gera produtos de interesse, bem como os subprodutos ou resíduos com características e composições muito variadas de natureza inerte ou altamente tóxica com potencial de reciclagem e ou reutilização (MANUAL DE GERENCIAMENTO, 2006).

As principais preocupações com relação à emissão de resíduos estão voltadas para as repercussões que estes materiais podem ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente, uma vez que os resíduos perigosos, produzidos, por exemplo, pelas indústrias dispõem particularmente de atenção e cuidado, pois quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente (TAKENAKA *et al.*, 2011).

Atualmente, a adequada destinação destes resíduos é um dos grandes desafios da humanidade. As mudanças ainda são lentas no que se refere à diminuição do potencial poluidor do parque industrial mundial. Porém, a legislação invoca o princípio da responsabilidade das indústrias em tratar o resíduo desde a sua geração até sua disposição final. Mas, para que tal projeto seja realizado, o gerenciamento requer um bom entendimento do processo que dá origem ao resíduo, promovendo o desenvolvimento de tecnologias de tratamento efetivas e programas de treinamento de pessoas, com o intuito de capacitá-las para que as práticas inadequadas possam ser abolidas.

A unidade industrial da Alumina do Norte do Brasil S.A (HYDRO ALUNORTE), localizada no estado do Pará, a exemplo de muitas indústrias localizadas no mundo, foi criada para produzir e comercializar alumina, óxido de alumínio, Al_2O_3 . Está juntamente com a Mineração Rio do Norte S/A (MRN), a Mineração Bauxita de Paragominas, Alumínio Brasileiro S/A (ALBRAS) e a Usina Hidrelétrica de Tucuruí constituindo o setor produtivo do alumínio no estado e, embora a produção de alumínio tenha grande importância sócio-econômica para o Estado, gera uma grande quantidade de resíduo sólido denominado de Lama Vermelha (LV),

proveniente do processo Bayer para a obtenção da alumina, principal insumo na produção do alumínio primário, provocando dessa forma um passivo ambiental.

Assim como muitas indústrias brasileiras, a HYDRO ALUNORTE possui um programa de gerenciamento de resíduos sólidos, além do monitoramento da qualidade do ar, das emissões atmosféricas e dos efluentes líquidos gerados no processo. O objetivo é atender as exigências estabelecidas pela política nacional do meio ambiente.

O tratamento da lama vermelha, principal resíduo gerado por uma refinaria de alumina, é produzido em grande quantidade e apesar da utilização de modernas tecnologias que a HYDRO ALUNORTE dispõe para efetuar a disposição desse tipo de resíduo, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas de reaproveitamento do material que é depositado em grandes áreas ambientais.

Diante da intensa produção desse tipo de resíduo sólido, aliado ao fato de criar soluções que resultem na elaboração de boas práticas ambientais, a Universidade Federal do Pará, há algum tempo, está desenvolvendo estudos para reciclagem da lama vermelha com o intuito de proporcionar um destino nobre a este rejeito e minimizar os problemas ambientais, uma vez que o mesmo, além de ser gerado em larga escala é altamente alcalino com pH na faixa de 10-13. O estudo do reaproveitamento deste resíduo visa, também, diminuir os problemas de ordem financeira, pois o armazenamento é realizado em depósitos de rejeitos a céu aberto, necessitando de grandes áreas, possibilitando a geração de elevados custos.

A literatura referente à utilização da lama vermelha tem mostrado aplicação deste resíduo na fabricação de materiais de construção (FERNANDEZ *et al.*, 1996 apud HILDEBRANDO, 1998). Outras aplicações incluem-se blocos para pavimentação de estradas, aditivos de terra, etc (O'CONNOR, 1988 apud HILDEBRANDO, 1998).

Diversos estudos realizados no resíduo do processo Bayer, mostram que o mesmo é formado basicamente pela mistura de sílica, argila, óxido de ferro (principalmente com presença de zeólita), óxido de titânio e com uma quantidade residual de hidróxido de sódio. Sendo assim, como a lama vermelha contém uma grande quantidade de compostos químicos valiosos, há necessidade de desenvolver tecnologia para a recuperação de pelo menos algumas das substâncias químicas importantes.

O dióxido de titânio presente nesse resíduo é um ingrediente muito importante e indispensável para algumas indústrias, tais como, tintas, papel, couro, têxteis, produtos farmacêuticos, etc. Esse composto pode ser encontrado em várias fontes minerais. Porém, as mais importantes são as formas ilmenita e rutilo, por apresentarem importância econômica.

Tendo em vista diminuição constante da disponibilidade dos principais minerais de titânio, sabendo-se que o titânio como metal não é encontrado livre na natureza, há uma necessidade de fontes alternativas para a obtenção do dióxido de titânio. Uma dessas fontes pode ser a lama vermelha, a qual é um subproduto na produção de alumina, apesar das informações disponíveis serem restritas com relação às sugestões para a recuperação de dióxido de titânio.

O estudo realizado nesta pesquisa estabeleceu uma forma de reaproveitamento e destinação adequada da lama vermelha, para que não ocorram danos ao meio ambiente e à saúde humana, através da disposição final desse resíduo sólido industrial.

1.1 OBJETIVO GERAL

Concentrar dióxido de titânio contido na lama vermelha, por meio de tratamento hidrometalúrgico e extração da ganga (composta principalmente de óxido de ferro, composto majoritário na composição do resíduo).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um método para a caracterização dos compostos de titânio, resultante da lixiviação, com auxílio de técnicas de Espectrometria, Difração de raios-X e Fluorescência de raios-X.
- Analisar os compostos de ferro e titânio, utilizando técnicas de espectrometria no solubilizado, para controle da operação de lixiviação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROCESSO BAYER

2.1.1 Descrição do processo

Em 1888 Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou um processo, o qual se tornou a pedra angular da indústria mundial de produção de alumínio. O processo Bayer, como se tornou conhecido, é usado para refino de bauxita para obtenção de alumina (óxido de alumínio), o precursor do alumínio. Geralmente, dependendo da qualidade do minério, entre 1,9 e 3,6 toneladas de bauxita são necessárias para produzir 1 tonelada de alumina (PONTIKES, 2005).

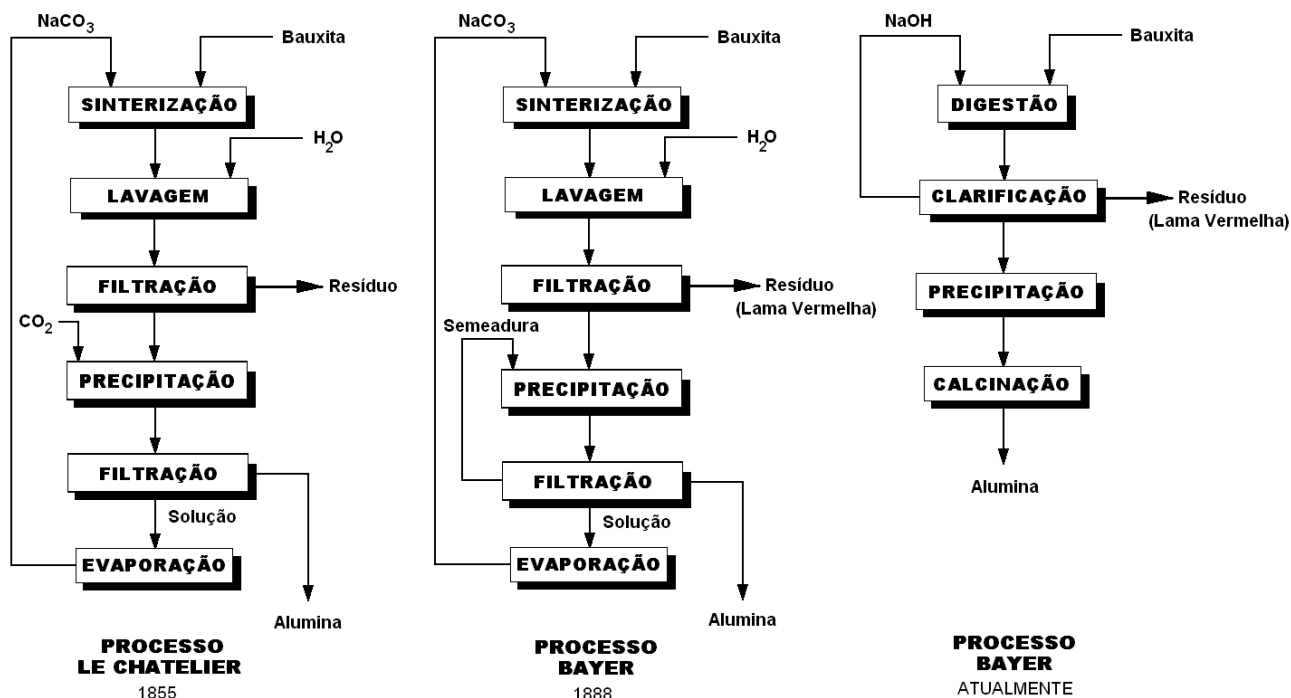
O processo Bayer representa um marco na história da metalurgia, sendo considerado, ao lado do processo de cianetação para tratamento de ouro e prata, o marco do nascimento da hidrometalurgia moderna (HABASHI, 2005 *apud* FILHO *et al.*, 2007).

O processo Bayer foi originalmente desenvolvido para atender uma demanda da indústria têxtil, que utiliza o Al_2O_3 como fixador para o tingimento do algodão. Porém somente com a sua associação ao processo eletrolítico de obtenção do alumínio metálico, processo Hall-Heroult (1886), ganhou importância na metalurgia.

Segundo Filho *et al.* (2007), anteriormente ao surgimento do processo Bayer, o beneficiamento da bauxita era realizado através do processo Le Chatelier, desenvolvido cerca de 30 anos antes por Louis Le Chatelier. Esse método consiste no aquecimento da bauxita com Na_2CO_3 a 1200°C , remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado é filtrado, seco e limpo.

O processo Le Chatelier foi substituído pelo processo Bayer, devido à drástica redução no custo de produção da Al_2O_3 que este proporcionou. O processo Bayer é utilizado até hoje praticamente sem mudanças significativas, somente com a substituição do Na_2CO_3 pelo NaOH e pela utilização de pressão durante a digestão (HIND *et al.*, 1999 *apud* FILHO *et al.*, 2007). A literatura não é clara em relação às datas, mas uma evolução cronológica dos métodos de produção de alumina é apresentada no Fluxograma 1.

Fluxograma 1 - Evolução cronológica e métodos de produção de alumina



Fonte: Filho, Alves e Motta (2007).

A bauxita utilizada no Processo Bayer é um minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio. O minério é formado em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Os principais constituintes deste material são a gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, os polímeros boehmita $[\text{AlO}(\text{OH})]$ e diásporo $[\text{AlO}(\text{OH})_3]$, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diásporo, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto teor de gibbsita e ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, além de serem as que apresentam maior interesse comercial (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

O Brasil, além de possuir grandes reservas (especialmente na região de Trombetas, no Pará, e em Minas Gerais), é também um dos maiores produtores do minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. O primeiro uso da bauxita para produzir alumina e alumínio metálico em escala industrial no país foi feito pela Elquisa (atual, Alcan) durante a Segunda Grande Guerra, em 1944.

Segundo Constantino *et al.* (2002, p.490), as impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita, goetita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso, conforme ilustrado na Fotografia 1, até um sólido de cor creme, duro e cristalino. A cor e a composição do sólido podem variar em um mesmo depósito de bauxita. A composição típica da bauxita de uso industrial é: 40-60% de $\text{Al}(\text{OH})_3$; 12-30% de H_2O combinada; 1-15% de SiO_2 livre e combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de outros elementos e óxidos.

Fotografia 1 – Pátio de bauxita

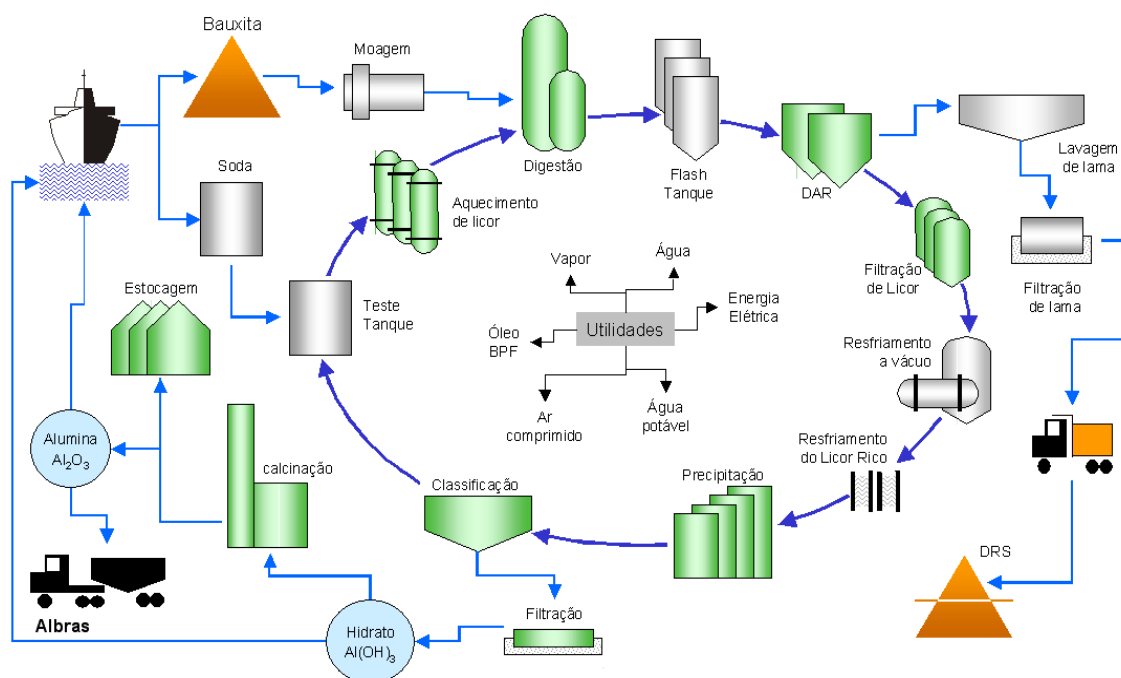


Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

No Processo Bayer é explorada uma importante propriedade química comum aos principais constituintes da bauxita, citados anteriormente. Essa propriedade química refere-se a solubilidade, pois os compostos durante o processo são dissolvidos em solução de Hidróxido de Sódio (NaOH), sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita.

O processo Bayer é frequentemente chamado de ciclo Bayer. Trata-se de quatro etapas: digestão, clarificação, precipitação e calcinação destacadas no Fluxograma 2 apresentado a seguir.

Fluxograma 2- Etapas do Processo Bayer



Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

Antes de iniciar o ciclo Bayer a bauxita é primeiramente triturada em moinhos de larga escala industrial, como pode ser observado na Fotografia 2, e misturada com uma solução de soda cáustica (hidróxido de sódio), sendo em seguida bombeada para tanques de pressão chamados digestores (ilustrados na Fotografia 3), onde o minério é submetido a calor e pressão de vapor. As condições específicas dependem da qualidade da bauxita utilizada, ou seja, da natureza do hidróxido de alumínio, pois a gibbsita apresenta maior solubilidade em solução de soda do que as duas formas $AlO(OH)$ polimórficas. Dessa forma o processo de extração da bauxita rica em gibbsita é o mais econômico.

Fotografia 2 – Moinho de bolas industrial



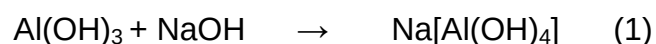
Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

Fotografia 3 - Digestores



Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

No caso do minério ser constituído de uma mistura de dois ou dos três compostos, as condições de digestão são escolhidas considerando-se o componente menos solúvel. O hidróxido de sódio durante a etapa de digestão, reage com os minerais aluminosos de bauxita para formar uma solução saturada de aluminato de sódio, de acordo com a reação¹ abaixo:



Durante a etapa de digestão ocorre a formação de impurezas insolúveis, chamadas de lama vermelha, que permanecem em suspensão e são separadas na etapa posterior, a clarificação.

A clarificação consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (Lama vermelha) da solução de aluminato de sódio. Nesse estágio, a mistura passa através de uma série de tanques *flash* que reduz a pressão até a pressão

atmosférica para em seguida promover a separação da lama vermelha em decantadores de auto rendimento (DAR), como pode ser visualizado na Fotografia 4. Nos decantadores formam-se duas camadas, o sobrenadante que ainda apresenta partículas finas do resíduo sólido e uma camada bem espessa de lama vermelha. A parte sólida proveniente dos decantadores passa por um processo de lavagem e posterior filtração para em seguida ser depositado nos chamados depósitos de resíduos sólidos. O sobrenadante conhecido como licor rico é filtrado para remover as partículas finas de lama vermelha.

Fotografia 4 - Decantadores



Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

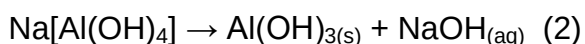
Após a filtração, o licor rico (solução clarificada) é resfriado em trocadores de calor com o intuito de aumentar o grau de supersaturação da gibbsita do licor rico para seguir uma nova etapa, a precipitação, realizada em uma espécie de tanques precipitadores, conforme a Fotografia 5.

Fotografia 5 - Precipitadores

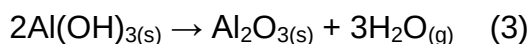


Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

No licor rico (filtrado), durante a etapa de precipitação, é adicionado quantidades consideráveis de sementes de hidróxido de alumínio para acelerar a precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ contido na solução. A presença das sementes promove a colisão dos cristais que estão em solução e assim formam-se vários aglomerados de cristais, os quais são classificados como semente grossa e fina. Os cristais maiores de hidróxido de alumínio são filtrados e lavados para remover a solução cáustica arrastada (concentrada por evaporação retornando à etapa de digestão) e dar origem ao hidrato de alumínio, como pode ser observado na reação 2 a seguir, enquanto que o material fino é reciclado e utilizado na precipitação.



A maior parte dos cristais de hidrato $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ são calcinados em fornos rotativos ou em calcinadores do tipo leito fluidizado de acordo com a Fotografia 6, em temperaturas superiores a 960°C para que a água presente tanto na forma livre ou combinada seja eliminada para produzir o óxido de alumínio, ou seja, a alumina (Al_2O_3), conforme a reação 3 abaixo que descreve a última etapa do processo de obtenção da alumina comercial. A outra parte (uma pequena fração) do hidróxido de alumínio hidratado é usado como tal e vendido comercialmente.



Fotografia 6 - Calcinadores



Fonte: Área técnica da HYDRO ALUNORTE, 2006.

Segundo Pontikes (2005) o refino de quatro toneladas de bauxita produz cerca de duas toneladas de alumina. Uma planta típica de produção de alumina, que utiliza o Processo Bayer, pode obter 4.000 toneladas de alumina por dia. O custo da alumina pode variar muito, dependendo do tamanho da planta, eficiência do processo e do custo da bauxita. A alumina produzida pelo processo Bayer é bastante pura, contendo apenas alguns resquícios, considerados insignificantes de ferro e silício. A impureza principal de soda residual está presente em níveis de 0,2 a 0,6 por cento.

Além de ser a principal matéria-prima para a produção de alumínio metálico, a alumina em si é um importante produto químico e apresenta aplicação em várias indústrias como: química, refratárias, cerâmica e petróleo.

2.1.2 Lama vermelha

A lama vermelha é subproduto do Processo Bayer para a produção de alumina. É um produto insolúvel após a digestão da bauxita realizada em solução de hidróxido de sódio à temperatura e pressão moderadas. A lama vermelha, resíduo do refino da bauxita, de acordo com a Fotografia 7, é uma mistura de compostos que estão originalmente presentes na bauxita e de compostos formados ou introduzidos durante o ciclo Bayer. Durante o processo o resíduo é descartado na forma de uma pasta apresentando concentração de sólidos na faixa de 10-30%, pH em torno de 13 e elevada força iônica. De acordo com a ABNT NBR 10004:2004 a lama vermelha pertence à classe I - resíduo perigoso, ou seja, aquele que apresenta periculosidade em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podendo

causar: risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices; riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada (MANUAL DE GERENCIAMENTO, 2006).

Fotografia 7 – Lama Vermelha.



Fonte: Autor, 2012.

A análise química da lama vermelha revela que esta contém sílica, alumínio, ferro, cálcio, titânio, bem como uma variedade de constituintes menores, a saber: Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, etc. A variação na composição química desse resíduo pode ser observada na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 – Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países

Referência	F ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	LOI ⁽¹⁾	País
Freitas (2003)	46,60	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	-	Brasil
Pan et al (2003)	9,46	7,17	17,75	3,23	2,41	1,51	38,69	0,50	16,38	China
Gencet al (2003)	34,05	25,45	17,06	2,74	4,90	1,86	3,69	-	-	Austrália

⁽¹⁾ – Perdas por ignição.

Fonte: Filho, Alves e Motta (2007).

A lama vermelha apresenta vários constituintes mineralógicos, entre os quais estão presentes em maior frequência: hematita, goetita, gibbsita, boehmita, diásporo, calcita, quartzo, rutilo, anatásio, caulinita, silicatos de alumínio. 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 75µm. A superfície específica (BET) desse material é cerca de 10m²/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;
- 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.

A disposição de resíduos sólidos é um problema comum em toda planta de processamento Bayer. Segundo Pontikes (2005), apesar de serem escassas as informações atuais com relação à forma que a lama vermelha é descartada, relata-se que os métodos convencionais de eliminação desse resíduo giravam em torno da construção de barragens alinhadas ou diques, em que a lama vermelha na forma de lodo era simplesmente bombeada e deixava-se secar naturalmente. Entretanto, a concepção e construção de represamentos de tal resíduo têm variado consideravelmente ao longo dos anos, com a elaboração de práticas de disposição desse material, dependendo da natureza do ambiente em que o mesmo será depositado.

Os responsáveis pelo descarte da lama vermelha na sua forma natural a qual era processada passaram a observar que o funcionamento dessas áreas de disposição convencional era simples e barato, porém, os impactos sobre o lençol freático ao redor do ambiente, e as dificuldades associadas com a reabilitação da superfície, estavam atingindo um potencial elevado, o que obrigou mudanças

significativas nas práticas de eliminação da lama vermelha. Diante desse cenário houve a necessidade de elaborar construções de represamentos duplamente seguros, incorporando uma membrana polimérica, bem como revestimentos com materiais adequados, tendo uma rede de drenagem incorporada no material de revestimento. Dessa forma, os sistemas de disposição drenados foram encontrados para reduzir a ameaça do resíduo ao meio ambiente, e ao mesmo tempo, aumentar a capacidade de armazenamento desse material (PONTIKES, 2005).

Diante das preocupações com relação à disposição da lama vermelha, várias formas de eliminar esse resíduo vêm sendo estudadas para minimizar os danos ambientais que o mesmo pode causar. A literatura sugere soluções que alguns pesquisadores utilizaram que permitem uma eliminação ambientalmente amigável desse resíduo, através da elaboração de um processo que produz lama vermelha com baixa concentração de soda caustica e alumina (PONTIKES, 2005).

Recentemente outro método de produção de lama vermelha foi anunciado pela Virotec International Ltda. Trata-se de uma empresa privada localizada na Austrália, que fornece soluções sustentáveis para problemas de tratamento de resíduos. A empresa elaborou um processo de tratamento para a lama vermelha baseado na utilização da água do mar, o que permite a conversão da alcalinidade do resíduo, atribuída a partir do hidróxido de sódio, em minerais solúveis como: hidróxidos, essencialmente de Ca e Mg, carbonatos e hidrocarbonetos. Dessa forma o pH da lama vermelha é reduzido e pode atingir valores menores que 9 (PONTIKES, 2005).

Relata-se que existem aproximadamente 84 plantas de beneficiamento de alumina no mundo. Desse total apenas sete ainda estão praticando a eliminação no mar de forma planejada devido à escassez de terra (PONTIKES, 2005 *apud* AGRAWAL *et al.*, 2004).

A maioria dos países que possui indústrias de refino da bauxita para produção de alumina, realiza o descarte da lama vermelha em lagoas de disposição. Essa prática é comum, por exemplo, em países como EUA, Índia, França e Brasil (PONTIKES, 2005).

Na Fotografia 8 a seguir pode ser observada uma lagoa de lama vermelha nas proximidades da região de Kashipur Orissa, na Índia. No mesmo país, na Fotografia 9, outra lagoa de disposição desse resíduo gerado na fábrica NALCO em uma localidade chamada Damandjodi, com 212 hectares e acumula cerca de 20

milhões de toneladas de resíduo. Dados referentes a essa fábrica mostram que a lama vermelha produzida na forma de pasta apresenta uma composição com 45% de líquido e 55% de sólido e a mesma é eliminada a 200 t/h.

Fotografia 8 – Lagoa de Lama Vermelha, na região Kashipur Orissa.



Fonte: Pontikes, 2005.

Fotografia 9 – Lagoa de Lama vermelha que apresenta 212 hectares.



Fonte: Pontikes, 2005.

A qualidade da jazida de bauxita utilizada influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada. Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade

de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada. Entretanto, Nunn (1998 *apud* FILHO *et al.*, 2007) afirma que uma típica refinaria gera entre 0,5 e 2,0 ton de lama vermelha seca por ton de alumina produzida.

No Brasil dados publicados sobre a geração de lama vermelha são praticamente inexistentes. Apesar de o país ser o 3º terceiro maior produtor mundial e contar com grandes empresas atuando na produção de alumina, como: o Consórcio de Alumínio do Maranhão (ALUMAR), localizada em São Luís (MA), com capacidade anual de produção de 1,325 milhões de ton; a Alumina do norte do Brasil S.A (HYDRO ALUNORTE), localizada em Barcarena (PA), com capacidade anual de produção de 6,3 milhões de ton, sendo a maior produtora mundial de alumina; a Companhia Brasileira do Alumínio (CBA), na região de Sorocaba (SP), com capacidade anual de produção de 500 mil ton; a Alcoa, com unidades localizadas em Saramenha (MG) e Poços de Caldas (MG), com 140 mil ton e 300 mil ton de produção anual, respectivamente (BERMANN, 2002).

O Consórcio de Alumínio do Maranhão (ALUMAR) é um exemplo entre as indústrias brasileiras citadas anteriormente, que trabalham com o refino da bauxita na produção de alumina e que normalmente depositam o resíduo gerado no processo (lama vermelha) em lagoas projetadas especialmente para este fim, conforme ilustrado na Fotografia 10.

Fotografia 10 - Lagoa de disposição de lama vermelha da ALUMAR



Fonte: Filho, Alves e Motta (2007).

Em alguns países, como a China, a forma de depositar a lama vermelha parece ser um pouco diferente. Segundo Fei *et al.* (2004 *apud* PONTIKES, 2005), relata-se que a maioria da disposição do resíduo é realizada em aterro. No entanto, há uma pequena porcentagem (10%) da lama vermelha que está sendo reciclada para a extração de metal ou utilizada como matéria-prima para fabricação de tijolos.

No Japão, geralmente a lama vermelha é depositada no oceano após neutralização. No entanto, há relatos que as empresas que fabricam alumínio nesse país, desenvolveram técnicas de pré-tratamento da bauxita antes de entrar no Processo Bayer, com o objetivo de reduzir a quantidade de lama vermelha gerada no processo (HYUNA *et al.*, 2004 *apud* PONTIKES, 2005).

Na Grécia há apenas uma indústria de alumina. A situação referente ao método de disposição da lama vermelha está mudando. Até 2006 o resíduo era descarregado através de um duto no mar de Antikyra Bay. Um novo projeto, envolvendo filtração de alta pressão com eliminação à seco do material, bem como sua reutilização, está em fase de implantação (PONTIKES, 2005).

Os métodos convencionais de disposição de lamas, ou métodos úmidos, são assim denominados devido a grande quantidade de água de processo que segue com o material sólido para disposição. Os métodos úmidos aplicáveis à lama vermelha consistem em grandes diques onde a lama vermelha é disposta com baixo teor de sólidos. Nos diques, após um período ocorre a separação da mistura em duas fases. Uma das fases corresponde ao material sólido que sedimenta e a outra, menos densa, o sobrenadante alcalino. A operação é simples e barata, consistindo na sedimentação natural da fase sólida e na recirculação do sobrenadante para a fábrica. Porém o potencial de impacto sobre o meio ambiente desse método é alto. A área de disposição final necessária é grande, 100 a 200 acres em média (NGUYEN e BOGER, 1998).

Os custos associados são elevados, devido a necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente através de membranas plásticas ou da aplicação de camada de material impermeável, devido aos riscos de contaminação do solo e do lençol freático, entre outros componentes. A vida útil da área de disposição é curta, normalmente entre 4 a 7 anos, e a reabilitação da área é um processo lento (NGUYEN e BOGER, 1998).

Modernamente novos métodos conhecidos como métodos secos ou semi-secos de disposição tendem a ser aplicados com mais frequência. Estes métodos

surgiram a partir dos avanços ocorridos nas técnicas de deságue dos “tailings” que correspondem a um grupo de rejeitos resultantes do processamento de minérios pela indústria extrativista mineral e caracterizam-se por serem lamas formadas por partículas muito finas.

Segundo Agrawal *et al.* (2004), os métodos secos de disposição apresentam as seguintes vantagens sobre os métodos úmidos: melhor manuseio, maior segurança, geração de um menor volume de lama, menor área ocupada e reabilitação mais fácil da área. Nestes métodos a lama é disposta com um teor de sólido mais elevado, resultando em uma textura pastosa.

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 (SOFRÁ e BOGER, 2002).

Uma variante do “dry-stacking” é a secagem solar. Essa técnica é particularmente aplicável para áreas onde a taxa de evaporação é elevada. A secagem solar utiliza leitos de secagem com baixa profundidade (100 mm) para facilitar a evaporação.

Outro método utilizado é a disposição de tailing espessado. 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 (SOFRÁ e BOGER, 2002).

Normalmente “tailings”, como a lama vermelha, são transportados através de bombeamento. Em várias plantas industriais é comum o bombeamento da lama vermelha por distâncias de 3 a 6 km até os locais de disposição (PURNELL, 2004).

Suspensões de material mineral com elevada concentração, como a lama vermelha, são geralmente fluidos não newtonianos. Estudos reológicos revelaram que a lama vermelha é fortemente tixotrópica e pseudoplástica. Portanto, dois fatores que devem ser levados em consideração durante o deságue da lama vermelha são a viscosidade da lama vermelha e a distância a ser vencida. Para

“tailings” altamente espessados é preferível a utilização de tratores e vagões no transporte (SOFRÁ e BOGER, 2002).

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.

A HYDRO ALUNORTE implementou abrangentes programas ambientais para minimizar ao máximo os impactos ambientais causados pelo acúmulo de Lama Vermelha. Considera-se a solução uma das melhores do setor. Depois de passar por lavagem e filtração a fim de eliminar a água de processo e a soda cáustica, a torta de Lama Vermelha se transforma numa massa grossa que é transportada até o local de descarte por caminhões. Todo o depósito é revestido por membranas para impedir a infiltração para o solo. Toda a drenagem e as águas pluviais são coletadas e levadas à Estação de Tratamento de Efluentes industriais, onde o pH é ajustado e as partículas são eliminadas para atender aos padrões estabelecidos pelas autoridades ambientais. Assim que o depósito estiver cheio, ele é coberto de terra e plantado com espécies vegetais locais (HYDRO, 2011).

A disposição inadequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como: *i)* Contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; *ii)* Contato direto com animais, plantas e seres humanos; *iii)* O vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina; *iv)* Impacto visual sobre uma extensa área (FILHO *et al.*, 2007).

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.

2.1.3 Aplicação para a Lama Vermelha

Diante dos elevados custos com a disposição, gerenciamento e impactos ambientais associados à produção de lama vermelha e 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 representam alternativas capazes de solucionar ou pelo menos amenizar o problema das indústrias que utilizam o Processo Bayer para a produção de alumina.

A utilização da lama vermelha tem sido objeto de pesquisas científicas importantes. Um número surpreendente alto de usos potenciais desse resíduo tem sido relatado na literatura ou patenteados. As várias utilizações incluem o setor metalúrgico, com a produção de ferro, aço, titânio, alumina e álcalis; a produção de materiais de construção, como a fabricação de tijolos, agregados leves, coberturas de tijolos, telhas de revestimento, cimentos, etc; catálise, no ramo das cerâmicas, na produção de louças sanitárias, azulejos, vidros especiais, esmaltes e ferrites, além de diversos usos diretos, através do tratamento de resíduos, como enchimento, fertilizantes e outros.

Dentro do campo das pesquisas científicas sobre aplicação da lama vermelha, vários trabalhos foram desenvolvidos na Universidade Federal do Pará, entre eles:

- Aplicação do rejeito do processo bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural (HILDEBRANDO, 1998);
- Avaliação do sistema de tratamento do chorume utilizado no aterro sanitário do aurá. Proposta de aproveitamento da lama vermelha como adsorvente da matéria orgânica presente no chorume (SOUSA, 2000);
- Estudo da cinética de secagem de agregados produzidos a partir de resíduos do processo bayer (MAGALHÃES, 2008);
- Viabilidade de concentração física de titânio proveniente do rejeito do processo bayer (JÚNIOR, 2008);
- Produção de agregado utilizando lama vermelha: caracterização microestrutural visando sua aplicação em concreto (VIEIRA, 2008);
- Lixiviação de titânio a partir do resíduo do processo bayer: lama vermelha (QUARESMA, 2010);
- Adsorção de alumínio utilizando a lama vermelha como adsorvente (LIMA, 2001);
- Influência das variáveis do processo bayer nas características da lama vermelha utilizada como matéria-prima na indústria cerâmica (FRANCO, 2008);

- Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil (SOUZA, 2010), entre outros.

No setor metalúrgico foram relatados muitos casos de recuperação bem sucedida dos constituintes maiores ou menores presentes na lama vermelha, como por exemplo: a recuperação do ferro, vanádio, cromo, óxido de alumínio, dióxido de titânio. No entanto, essa alternativa ainda não está favorecendo a economia, pois na maioria dos casos, o problema encontra-se no descarte da quantidade restante de lama vermelha que ainda permanece.

Segundo Pontikes (2005), a introdução do resíduo gerado no Processo Bayer, na produção de materiais de construção seria um grande benefício, uma vez que a fabricação em massa de produtos de construção poderia eliminar o problema de descarte da lama vermelha. Dessa forma a lama vermelha seria considerada como uma matéria-prima, e conseqüentemente um valor a sua utilização seria acrescentado e os aspectos econômicos sobre o âmbito industrial tornariam mais favoráveis. Esse método de aplicação para a lama vermelha poderia ser uma solução para a maioria dos países que produzem esse tipo de rejeito, pois seria algo fácil de utilizar e universalmente aplicável.

No campo da construção civil um trabalho realizado por Rossi *et al.* (2008), visa apresentar uma alternativa inovadora para a utilização da lama vermelha. Na pesquisa desenvolvida foi analisado o grau de deterioração de superfícies de concreto expostas à ação abrasiva hidráulica, utilizando como camada reparadora concretos com agregados graúdos advindos do rejeito industrial, lama vermelha. Na metodologia utilizaram-se agregados produzidos com 80% de lama vermelha e 20% de areia fina, além do seixo rolado como referência. Após a determinação das propriedades físicas e mecânicas dos concretos observou-se que a aplicação desses agregados em concretos sujeitos à abrasão é viável. A maior dificuldade encontrada no trabalho foi o método utilizado na produção dos agregados que ainda é artesanal. A alternativa apresentada para o emprego da lama vermelha na produção de concretos resistentes à abrasão hidráulica mostrou-se tecnicamente viável.

O comportamento catalítico da lama vermelha foi outro campo de pesquisa. Estima-se cerca de 12% do total das pesquisas realizadas com o resíduo, foram feitas nesse ramo (ROSSI *et al.*, 2008).

Em uma pesquisa realizada por Pirkanniemi e Sillanpa (2002 *apud* PONTIKES, 2005) tem sido estudado o uso da lama vermelha como suporte na oxidação úmida catalítica de substâncias orgânicas presente em efluentes industriais.

A lama vermelha tem sido aplicada em processos de adsorção para vários tipos de adsorbatos, em efluentes sintéticos e reais, como metais pesados Cu(II), Pb(II), Cd (II), Cr(V) e ânions como fósforo (PO_4^{-3}) e arsênico (As) e pigmentos têxteis (BRUNORI *et al.*, 2005).

A lama vermelha também é utilizada no tratamento de esgotos domésticos, tanto para a remoção de fósforo e formas de nitrogênio (NH_4^- e NO_3^-) como para a remoção de vírus e bactéria (BRUNORI *et al.*, 2005).

Segundo Souza *et al.* (2001 *apud* FILHO *et al.*, 2007), utilizaram a lama vermelha para a adsorção e clarificação de chorume, obtendo uma redução na carga orgânica de 56,67 % e 60 % de remoção de cor.

Alguns produtos desenvolvidos a partir da lama vermelha para o tratamento de matrizes ambientais receberam denominação comercial e alguns foram patenteados. A Kaiser Aluminium & Chemical Company desenvolveram um adsorvente denominado de *Cajunite* (Kirkpatrick, 1996). A Virotec International LTd. (Austrália) desenvolveu um processo em que se obtém um adsorvente a partir da lama vermelha neutralizada com água do mar, que patenteou como *Basecone* o produto obtido como Bauxsol (BRUNORI *et al.*, 2005). A Alcoa conjuntamente com o Departamento de Agricultura do Oeste da Austrália desenvolveu o *Alkaloam*, para uso agrícola (SUMMERS *et al.*, 2002).

Atualmente, os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção, são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes. O carvão ativado, a sílica-gel e as peneiras moleculares correspondem aos adsorventes comerciais mais conhecidos. Entretanto, a utilização desses materiais é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria, podendo ser substituída pela lama vermelha (DALLAGO; SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005).

A lama vermelha, sem tratamento, não apresenta bom rendimento como adsorvedor. Porém quando ativada por tratamento térmico ou químico, sofre aumento na área específica apresentando propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo, o que viabiliza sua aplicação na

remoção dos corantes no tratamento de efluentes líquidos das indústrias têxteis (SOUZA e ANTUNES, 2011).

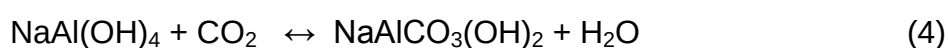
A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas apresentado por esse setor. De acordo com Peternele, Costa e Sallo (2006), 90% dos corantes têxteis que passam pelas estações de tratamento de lodo ativado não sofrem alterações, indo diretamente para os rios.

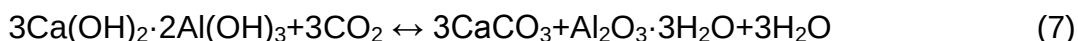
Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis apresentam um nível indesejável de coloração devido à etapa de tingimento, levando à alteração da qualidade das águas ocasionando efeitos danosos ao meio ambiente. Devido a esses problemas, Souza e Antunes (2011) estudaram a possibilidade de utilizar a lama vermelha ativada por tratamento químico por peróxido de hidrogênio e por tratamento térmico a uma temperatura de 500°C como meio adsorvedor do corante Reativo BLUE 19. Através do modelo de Langmuir foi possível obter a capacidade de adsorção da lama vermelha de aproximadamente 192,3 mg/g, podendo-se assim concluir que as condições utilizadas no processo de adsorção foram adequados e favoráveis à remoção do corante em solução aquosa, e que a lama vermelha quando ativada por tratamento químico e térmico apresenta-se como um adsorvedor alternativo e de baixo custo.

Um estudo desenvolvido por Bonenfant *et al.* (2008), características como a alcalinidade e a composição favorecem a lama vermelha no sequestro de carbono via carbonatação, tornando-se uma forma de aplicação do resíduo. A neutralização da lama ocorre como consequência da carbonatação.

A absorção do CO₂ em água pura forma-se o ácido carbônico, um ácido fraco que tem como produtos de dissociação os íons carbonato e bicarbonato. A absorção de CO₂ em meio aquoso pode ser favorecida pela adição de compostos capazes de consumir o ácido ou que reajam com os íons carbonato ou bicarbonato. No caso da absorção ser realizada num meio contendo lama vermelha, a existência de compostos insolúveis e íons solubilizados capazes de reagir com o CO₂ tende a aumentar a capacidade de captura de carbono (BONENFANT *et al.*, 2008).

As principais reações que ocorrem na carbonatação da lama vermelha são as seguintes:





Em experimentos realizados com suspensões de lama vermelha preparadas com salmoura, a alta concentração dos íons Ca_2^+ , Mg_2^+ e Fe_2^+ , proveniente da salmoura, somado ao pH elevado da lama vermelha propiciam um meio reacional adequado ao abatimento do CO_2 , através da formação dos carbonatos insolúveis desses metais. A capacidade das soluções salinas para a captura de CO_2 aumenta com o aumento do pH já que os carbonatos reagem em meio ácido, tornando a liberar o CO_2 (DILMORE, 2009 *apud* LIMA; NASCIMENTO e LEMOS, 2010).

2.1.4 Lama Vermelha como fonte de dióxido de titânio

2.1.4.1 Considerações gerais sobre o titânio

Descoberto como elemento químico em 1791 por William Justin Gregor, padre inglês, no minério da Ilmenita (FeTiO_3), o titânio é um elemento de transição de número atômico 22 e massa atômica 47,90u, que apresenta excelentes propriedades físicas, dentre as quais se destacam o elevado ponto de fusão (1668°C), o ponto de ebulição (3287°C), a baixa massa específica ($4,54 \text{ g.cm}^{-3}$) e o módulo de tensão de elasticidade (acima de $12,7 \times 10^4 \text{ MPa}$). Destas propriedades, destacam-se a massa específica e o módulo de tensão de elasticidade. A maioria dos aços apresenta massa específica em torno de $[7,87 \text{ g.cm}^{-3}]$, ou seja, o dobro da massa específica do titânio; somando-se a isto, tem-se o fato de que as propriedades mecânicas do titânio podem ser melhores que as das referidas ligas, visto que o mesmo apresenta tensão específica e rigidez muito altas. Pelo fato do módulo de elasticidade do titânio ser muito maior que de outros metais leves, como Mg e Al, o mesmo compete com estes para aplicações estruturais espaciais e nanoaeroespaciais, uma vez que seu ponto de fusão é muito maior. O Mg, por exemplo, não pode ser usado acima de 121°C , enquanto que o Ti pode ser usado

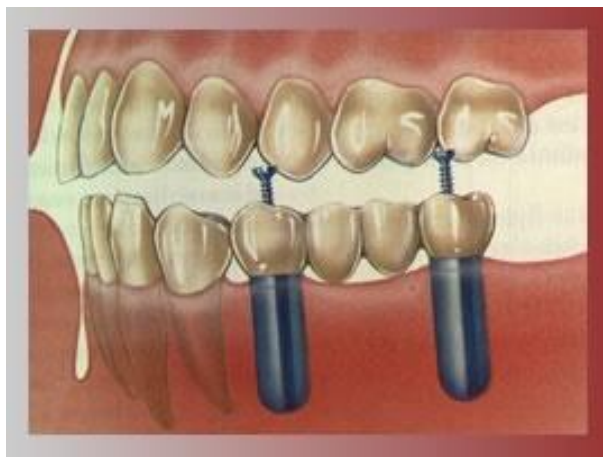
sob temperaturas de até 426°C no ar. Temperaturas maiores que esta provoca sua fragilização pelo oxigênio do ar (BRAGA; FERREIRA e CAIRO, 2007).

Dentre as propriedades químicas destaca-se a alta reatividade deste metal, o que constitui uma desvantagem no seu processamento. O titânio combina-se muito facilmente com outros elementos, principalmente gases como nitrogênio e oxigênio, os quais se dissolvem rapidamente no metal líquido ou sólido acima de aproximadamente 400°C, provocando a perda de ductilidade deste. Como consequência desta alta reatividade frente a gases, é comumente encontrado na crosta terrestre sob a forma de dióxido de titânio TiO_2 , chamado rutilo, na concentração de 0,6% sendo, com isso, o quarto elemento mais abundante dentre os metais estruturais, ficando atrás apenas de Al, Fe e Mg. Em relação aos metais, o titânio apresenta limitada solubilidade com estes, mas tem uma forte tendência a se combinar formando compostos intermetálicos frágeis (BRAGA; FERREIRA; CAIRO, 2007).

Segundo Braga, Ferreira e Cairo (2007), outra propriedade química muito importante é a elevada resistência à corrosão. O Ti e suas ligas têm excelente resistência à corrosão em água do mar e em soluções aquosas de cloretos. O titânio não é tóxico, mas apesar de fisiologicamente inerte, o pó é carcinogênico. Outra consequência importante da sua atoxidade é a grande utilização deste metal e suas ligas como biomaterial, devido à excelente resistência à corrosão, alta força específica e biocompatibilidade.

Diante da elevada resistência a corrosão, além das inúmeras propriedades que o titânio apresenta, o mesmo pode ter variadas aplicações como, por exemplo, em próteses ortopédicas e implantes dentários, este último pode ser observado através da Figura1.

Figura 1 – Prótese dentária



Fonte: Harmony Odontologia, 2010.

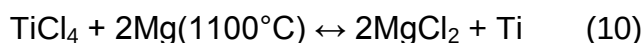
A maior parte das ligas é resistente a uma grande variedade de meios oxidantes como HNO_3 e agentes redutores como HCl e H_2SO_4 , quando estes se encontram diluídos. O titânio é, ainda, resistente à maior parte dos ácidos orgânicos.

William Justin Kroll, em 1946, mostrou que o titânio metálico poderia ser obtido comercialmente pela redução do TiCl_4 com magnésio metálico (processo Kroll), método muito empregado atualmente.

No processo Kroll, a Ilmenita reage com o cloro e o carbono para produzir o tetracloreto de titânio, segundo a reação 9 a seguir.



O tricloreto de ferro é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio é reduzido com magnésio, segundo a reação 10:



O metal obtido por esses processos apresenta aspecto poroso, por isso é conhecido como esponja. O titânio é obtido com a fusão da esponja.

O titânio é encontrado em meteoritos e em rochas lunares. Na crosta terrestre é o nono elemento mais abundante, ocorrendo na natureza na forma de combinações químicas, geralmente, com oxigênio e ferro. O titânio está presente em aproximadamente 45 espécies minerais, entre as quais se destacam os minerais

economicamente viáveis: ilmenita, rutilo e anatásio (BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

A ilmenita é um óxido de ferro e titânio (FeTiO_3) com composição teórica de Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%). A denominação ilmenita tem origem no nome da montanha russa *Ilmenski*, onde a espécie foi encontrada pela primeira vez. O mineral, quando fresco e inalterado, tem cor preta, com lustre metálico a submetálico.

Em termos de classificação mineralógica, a ilmenita pertence ao subgrupo ilmenita do grupo hematita, cuja fórmula geral é MTiO_3 , onde o “M” pode ser um dos metais: ferro, magnésio, zinco ou manganês. A transformação do Fe^{2+} em Fe^{+3} é comum devido à oxidação do mineral. A forma cristalina da ilmenita altera-se para uma mistura amorfa FeO , Fe_2O_3 e TiO_2 , segundo um processo de intemperismo muito lento. A oxidação e, posterior, lixiviação do ferro, pela ação da água, resulta em um aumento do teor de TiO_2 . O produto final dessa alteração pode ser rutilo, anatásio ou leucoxênio. Este último corresponde a um estágio muito avançado de alteração da ilmenita, apresentando-se como um mineral de cor cinzenta e brilho baço. As espécies resultantes da alteração da ilmenita são conhecidas como minerais secundários de titânio (BALTAR; SAMPAIO; ANDRADE e 2005).

A ilmenita fresca é solúvel em H_2SO_4 e HCl , todavia, as formas modificadas são praticamente insolúveis em ácido (GARNAR e STANAWAY, 1987).

O rutilo é um dióxido de titânio (TiO_2) essencialmente cristalino. A presença de impurezas, tais como SiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Al_2O_3 e FeO , invariavelmente reduz o teor de TiO_2 para a faixa de 94 a 98%. O elevado teor em Ti faz com que o rutilo seja o mais valorizado entre os minerais de titânio. O nome rutilo vem do latim *rutilus* que significa “avermelhado”. Pertencem à classe mineralógica do rutilo, a pirolusita (MnO_2) e a cassiterita (SnO_2), entre outros. Da mesma forma o anatásio (TiO_2) também cristaliza no sistema tetragonal, possuindo cor e brilho variáveis. Nas areias de praias os grãos de anatásio apresentam-se com pequena translucidez e cores variando do amarelado ao cinza, com índice de refração acima de 2,5. O anatásio é um óxido de titânio trimorfo, isto é, uma das três formas polimorfas do rutilo e da brookita. O anatásio, quando transparente, é usado como gema. O nome anatásio

vem do grego *anataxis* que significa “prolongamento”(BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

A produção de titânio é obtida com base em depósitos primários ou secundários. Nos depósitos do primeiro tipo, o rutilo raramente é encontrado em concentrações economicamente aproveitáveis. Nesses depósitos, os minerais de titânio ocorrem associados aos minerais de ferro. Por sua vez, os depósitos secundários ocorrem em forma de *placers*, localizados nas áreas de praias ou próximas às mesmas. Nesses *placers*, conhecidos simplesmente como areia de praia, o quartzo é o mineral predominante. A areia pode conter, simultaneamente, os minerais ilmenita e rutilo, além de outros minerais de interesse econômico como zirconita e monazita (BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

Em ambos os tipos de depósitos, a ilmenita é sempre mais comum do que o rutilo, sendo as reservas conhecidas de ilmenita em todo o mundo muito maiores que as de rutilo. De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2001).

A Tabela 2 apresenta a situação das reservas mundiais de minério de titânio, onde é possível verificar que a China apresenta reservas da ordem de um quarto do total do mundo, seguida pela África do Sul, Índia e Austrália. As reservas mundiais atendem à demanda atual e novas reservas minerais poderão ser desenvolvidas rapidamente, caso a demanda pelo minério de titânio se intensificar (SANTOS, 2010).

O Brasil, figura como detentor da quinta maior reserva mundial de ilmenita. Outros importantes depósitos de ilmenita ainda não devidamente avaliados ocorrem ao longo da costa brasileira, na forma de depósitos de placeres de praias ou em terraços marinhos, no litoral do nordeste, sudeste e sul do país (SANTOS, 2010).

O país também é o detentor das maiores jazidas de titânio na forma de anatásio, que ocorrem nos estados de Minas Gerais e Goiás. A notável quantidade deste tipo de minério deve ser registrada como um recurso explorável no futuro (SANTOS, 2010).

Tabela 2- Reservas mundiais de minério de titânio em 2007

Reservas mundiais de minério de titânio (x 1.000 t)				
Países	Reservas de Ilmenita	%	Reservas de Rutilo	%
China	350.000	25,42	---	---
África do Sul	220.000	15,97	24.000	27,60
Índia	210.000	15,25	20.000	23,00
Áustrália	160.000	11,63	31.000	35,65
Brasil	84.000	6,10	2.500	2,87
Noruega	60.000	4,35	---	---
EUA	59.000	4,28	1.800	2,06
Canadá	36.000	2,62	---	---
Moçambique	21.000	1,52	570	0,65
Vietnã	14.000	1,02	---	---
Ucrânia	13.000	0,94	2.500	2,88
Outros países	150.000	10,89	4.600	5,29
Total	1.377.000	100,00	86.970	100,00

Fonte: Santos (2010).

Os depósitos primários de minerais de titânio quase sempre são lavrados pelo método a céu aberto. O minério é desmontado por explosivo e transportado por caminhões até os equipamentos de cominuição.

A lavra dos depósitos de areia de praia consiste na remoção do capeamento seguida da lavra do corpo mineralizado, geralmente por meio de dragas com capacidade de até 2.500 t/h. Algumas dragas utilizam caçambas, também chamadas de alcatruzes, para facilitar a retomada do minério na frente de lavra. Os depósitos de areia de praia contêm cerca de 98% de minerais de ganga que são separados e devolvidos à cava, como enchimento. Há uma tendência para utilização de unidades móveis para a pré-concentração na própria frente de lavra. Praticamente, todo o rejeito é retornado a cava para reabilitação da área lavrada. Argila e matéria orgânica (basicamente, árvores e raízes) são encontradas nesses depósitos e fazem parte do capeamento. Nas operações de lavra, esses materiais devem ser removidos e depositados em áreas especiais, para posterior utilização na reabilitação do solo. Assim, o solo removido é devolvido ao ambiente, complementando a etapa de reabilitação da área minerada. Usualmente os métodos

de lavra desses depósitos apresentam uma recuperação que varia entre 80 e 90% (BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

O mercado engloba o titânio metálico e o dióxido de titânio (TiO_2). O titânio metálico é usado em indústrias metalúrgicas, químicas, elétricas, cerâmicas, etc. (FROES, 1987).

Por sua vez, o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas características de opacidade, alvura, resistência ao ataque químico, poder de cobertura e ausência de toxidez, é amplamente utilizado na fabricação de pigmento empregado nas indústrias de tinta, papel, plástico, borracha, fibras, vernizes, entre outros (ELLIS, 1987).

O dióxido de titânio é um material muito atrativo devido às suas múltiplas aplicações. Segundo Hanzl (2009 *apud* Baltar; Sampaio e Andrade 2005), o dióxido de titânio pode ser utilizado como foto-catalisador, suporte catalítico, sensores, células foto voltaicas.

O TiO_2 disponível comercialmente possui área superficial relativamente baixa, na ordem de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o que compromete parcialmente sua aplicabilidade (HANZL, 2009 *apud* BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

O dióxido de titânio utilizado em células fotoeletroquímicas possui área superficial com valor próximo a $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Comercialmente esse material é utilizado como pigmento branco em tintas, agente opacificante em tintas coloridas, branqueador de papel, carga para plásticos e borracha e em menor escala é usado para alvejar e remover o brilho do náilon (LEE, 2004).

Cerca de 90% dos concentrados de minerais de titânio produzidos no mundo são utilizados na produção do dióxido de titânio. Em 2002, o consumo mundial do pigmento, foi estimado em 4,1 milhões de toneladas (GAMBOGI, 2003 *apud* BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

Devido ao fato de que a sua produção implica utilização de sofisticados processos químicos, o titânio tem preço mais elevado do que outros materiais estruturais, como o alumínio e o aço (LYND, 1985).

O dióxido de titânio pode ser produzido através dos processos de sulfatação e cloretação.

O dióxido de titânio é produzido nos Estados Unidos desde 1918 (LYND, 1985).

Os processos mais usados para obter pigmentos de titânio (sulfatação e cloretação), utilizam como matérias-primas concentrados de ilmenita e de rutilo (sintético ou natural), respectivamente. Os fatores básicos que influenciam na seleção de um desses processos são:

- A escassez de rutilo necessário ao processo de cloretação em contra posição à quantidade de ilmenita necessária ao processo de sulfatação;
- Fornecimento de cloro e oxigênio, nem sempre disponível com facilidade;
- Fornecimento de enxofre, sempre com maior disponibilidade que o cloro;
- Geração de efluente nocivo ao meio ambiente, mais elevado no processo de sulfatação.

Dependendo do processo empregado para a produção do dióxido de titânio e do tratamento final da superfície, o pigmento pode apresentar diferentes propriedades funcionais, como dispersão, durabilidade, opacidade e tonalidade.

O processo por sulfatação foi o primeiro a ser usado em escala comercial para obtenção do dióxido de titânio com base em ilmenita ou escória de titânio (um produto derivado do tratamento térmico da ilmenita). Leucoxênio e rutilo não podem ser usados nesse processo por serem insolúveis ou parcialmente solúveis. A produção de dióxido de titânio por meio desse processo consiste em reagir ilmenita (ou a escória de titânio) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) quente, resultando na formação de sulfatos de titânio, ferroso e férrico (posteriormente, reduzido a ferroso). O sulfato ferroso é removido, após o resfriamento, por centrifugação. Em seguida, a solução ácida de sulfatos de titânio é hidrolizada com soda cáustica, formando hidróxido de titânio que é precipitado, por hidrólise, filtrado e calcinado. No entanto, o interesse por esse processo tem diminuído em função de produzir pigmento de qualidade inferior para a maioria das aplicações, e também de problemas ambientais decorrentes da grande quantidade de rejeito gerado na forma de sulfato de ferro: cada tonelada de dióxido de titânio obtida pelo processo via sulfatação gera 7t de resíduos, enquanto pelo processo de cloretação a relação é de 1:1. O processo por sulfatação produz a forma de pigmento denominado anatásio, o tipo mais indicado para uso em indústrias de papel, cerâmica e tinta para impressão (BALTAR; SAMPAIO; ANDRADE e 2005).

O processo de cloretação permite a obtenção de pigmentos com baixo custo. O pigmento é obtido por meio da reação do rutilo (natural ou sintético) com gás de

cloro a quente, produzindo o tetracloreto de titânio (TiCl_4) volátil, que é oxidado, com ar ou oxigênio a 1.000°C , para formar dióxido de titânio (TiO_2). Em seguida, o produto é calcinado para remoção de cloretos residuais. A operação é finalizada com a moagem do dióxido de titânio para o controle da distribuição granulométrica do pigmento (0,2 a 0,4 μm) e tratamento superficial, com a finalidade de prover uma cobertura especial no produto final visando adequá-lo aos diferentes meios.

Cerca de uma tonelada de cloreto é necessária para produzir de 5 a 6 toneladas de pigmento. O consumo de cloreto depende da quantidade de ferro contido no rutilo, e a ilmenita não pode ser usada nesse processo, devido ao seu elevado teor em ferro, o que implicaria a formação de grande quantidade de rejeito na forma de cloreto de ferro.

Hidróxido de cálcio é adicionado ao cloreto de ferro, resultante do processo, produzindo hidróxido de ferro e cloreto de cálcio, os quais podem ser descartados sem causar grandes problemas ambientais. O efluente gerado no processo varia com a matéria-prima de TiO_2 e é quatro vezes menor em volume que aquele produzido por meio do processo de sulfatação.

As especificações da matéria-prima para esse processo exigem o controle de elementos químicos (Mg, Mn, Ca, P, etc.) que favorecem a formação de cloretos com temperatura de ebulição superior à do reator. Quanto mais elevados são os teores dessas impurezas, mais freqüentes as paradas do reator. Minérios com pequenas quantidades de urânio e tório são inaceitáveis ao processo. Observa-se uma tendência mundial pela utilização do processo por cloretação. Atualmente, cerca de 60% do dióxido de titânio produzido no mundo é proveniente das usinas de cloretação (BALTAR; SAMPAIO e ANDRADE, 2005).

O interesse comercial pelo titânio cresceu muito com a demanda da indústria aeroespacial (LEE, 1996).

Em 2003 a produção mundial de ilmenita foi cerca de dez vezes maior do que a produção de rutilo. Os maiores produtores de ilmenita são a Austrália, África do Sul e Canadá, enquanto Austrália, África do Sul e Ucrânia são os maiores produtores de rutilo. A Austrália é o maior produtor mundial de concentrados de minerais de titânio, suprimindo 40% do mercado mundial da ilmenita e 25% do mercado mundial do rutilo. Os sete maiores produtores controlam 93% da produção

mundial. O Brasil, em 2003, produziu aproximadamente 82 mil toneladas de ilmenita e 2,3 mil toneladas de rutilo (MAIA, 2004).

2.1.4.2 Obtenção do dióxido de titânio a partir da lama vermelha

Dióxido de titânio é um ingrediente muito importante e indispensável em um número de indústrias, tais como tintas, papel, couro, têxteis, produtos farmacêuticos, etc. A ilmenita e o rutilo formam as fontes minerais mais importantes para a produção de dióxido de titânio. Com diminuição constante da disponibilidade de rutilo e da qualidade de ilmenita, há necessidade de fontes alternativas para o dióxido de titânio. Uma dessas fontes pode ser a lama vermelha (KASLIWAL e SAI, 1999, p. 73-87).

Processos de enriquecimento para o dióxido de titânio na lama vermelha vêm sendo estudados com o intuito de promover a reciclagem deste resíduo industrial e assim minimizar impactos ambientais.

Diante das propriedades excepcionais do titânio metálico que o tornam um material forte, leve, bio-inerte e resistente a corrosão, sabe-se que o custo de processamento vinculado a ele é considerado caro e complexo pelas indústrias aeroespaciais e bioquímicas. No entanto, os custos são tolerados por essas indústrias, pois as vantagens da utilização do titânio superam as despesas (AGATZINI-LEONARDOU *et al.*, 2008).

Uma análise da literatura relata que não existe um método simples para a recuperação de titânio a partir da lama vermelha. Há dois processos possíveis para recuperar o titânio presente no resíduo do Processo Bayer, denominados de pirometalúrgico e hidrometalúrgico. O processo pirometalúrgico de fundição geralmente inclui a extração de fluxos de ferro-gusa, soda e alumina (que podem ser reciclados de volta para o Processo Bayer) e um de escória contendo titânio, sílica, cal, alumina residual e magnésio. A fase de escória é tratada para obter um produto de alto grau de dióxido de titânio, além de um resíduo que pode ser utilizado como alimento para um forno de cimento (AGATZINI-LEONARDOU *et al.*, 2008).

O ferro, titânio e alumínio podem ser recuperados a partir do resíduo de lama vermelha por calcinação, de preferência entre 800°C e 1350°C, e fusão do material com um agente de redução carbonáceo em um forno elétrico, obtendo-se ferro fundido, e uma escória contendo substancialmente todo dióxido de titânio, alumina e

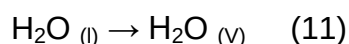
sílica. O ferro metálico pode ser separado e a escória é digerida com ácido sulfúrico aquoso, de preferência com pelo menos uma concentração de 60%. Após essa etapa, é obtida uma solução de sulfato de alumínio e titânio, além de um resíduo insolúvel de sílica (AGATZINI-LEONARDOU *et al.*, 2008).

Experimentos realizados por Agatzini-Leonardou *et al.* (2008) utilizaram o processo de lixiviação, baseado na extração do elemento titânio com solução de ácido sulfúrico em condições atmosféricas e sem utilizar qualquer tipo de tratamento preliminar. O delineamento estatístico e análise dos experimentos foram realizados, a fim de determinar os efeitos principais e as interações dos fatores do processo de lixiviação, os quais foram: a normalidade do ácido, temperatura e a relação sólido-líquido. A eficiência de recuperação de titânio, com base em peso da lama vermelha chegou a 64,5%. A caracterização da lama vermelha inicial, bem como o resíduo lixiviado foi realizada por difração de raios-X, TG-DTA e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

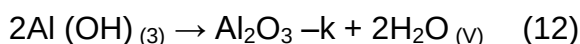
Uzhidy *et al.* (1983) sugerem a cloração seletiva de ferro a partir da lama vermelha, sendo necessário primeiramente realizar uma calcinação neste resíduo em temperatura de 800-900°C, para posteriormente ser clorada a 500°C para obter cloreto de alumina.

Segundo Sglavo *et al.* (2000) as possíveis reações de estado sólido podem ser resumidas da seguinte maneira:

Em temperaturas próximas a 100 °C ocorre à perda de água livre presente no material:



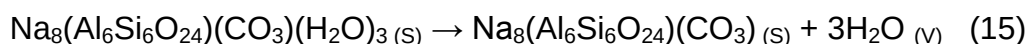
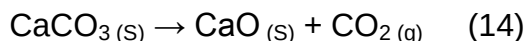
Entre 250 e 280°C, a gibsitita se decompõe e dá lugar a uma alumina de transição crisptocristalina (Al_2O_3 -k), de acordo com a reação a seguir:



No intervalo de temperatura entre 300 e 350°C, ocorre a desidroxilação da goetita com a formação da hematita:



A faixa de temperatura entre 388 e 850°C, ocorre uma sequencia de eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como descarbonatação da calcita e da sodalita:



De acordo com Ercag e Apak (1997) deve ser feita uma mistura de lama vermelha com dolomita e coque, submetê-la a peletização e sinterização a 1100°C e posterior fundição a 1550°C para produzir ferro gusa e uma escória contendo titânio. A obtenção da escória passa por um processo de lixiviação com 30% de ácido sulfúrico a 90°C. Deste processo tem-se uma eficiência de recuperação de titânio em 84,7%.

O processo de enriquecimento de dióxido de titânio na lama vermelha pode ser realizado por lixiviação com ácido clorídrico e posterior calcinação do resíduo lixiviado com carbonato de sódio. Os dados cinéticos da lixiviação dos vários constituintes da lama vermelha foram obtidos experimentalmente usando um reator agitado. Neste processo de recuperação de TiO_2 , ocorreu um aumento de 18% para 36% na primeira etapa e 76% após a segunda etapa (KASLIWAL e SAI, 1999, p. 73-87).

Os processos pirometalúrgicos enfrentam problemas relacionados ao elevado consumo de energia e geração de resíduos sem valor econômico, os processos hidrometalúrgicos ainda são uma promessa para o futuro, apesar das poucas pesquisas realizadas neste campo. No entanto, os processos hidrometalúrgicos podem oferecer uma alternativa interessante para a reciclagem de titânio, se a dissolução do ferro for controlada (AGATZINI-LEONARDOU *et al.*, 2008).

De acordo com Bhatnagar *et al.* (1945, p. 378-381) uma forma de extrair o dióxido de titânio da lama vermelha, inclui a realização de uma lixiviação, uma das etapas do processo hidrometalúrgico, utilizando como agente lixiviante o ácido sulfúrico, seguido por hidrólise e calcinação. A recuperação final do TiO_2 através deste processo chegou a 70%.

Segundo Zimmer *et al.* (1978), a obtenção do óxido de titânio pode ser realizada por um processo de digestão da lama vermelha, com ácido sulfúrico concentrado, a fim de produzir sulfatos que podem ser lixiviados com água. Posteriormente, a solução final pode ser aquecida a um pH=1 para precipitar o hidrato de óxido de titânio por hidrólise.

Experimentos estatisticamente projetados analisaram a recuperação de titânio a partir da lama vermelha, por meio de uma lixiviação utilizando ácido sulfúrico. Os resultados do experimento relataram que cerca de 70% de titânio foi recuperado através da lixiviação com ácido sulfúrico com concentração 4N, a 90°C (SAYAN e BAYRAMOGLU, 2000 *apud* AGATZINI-LEONARDOU *et al.*, 2008).

Alguns estudos mostram o uso de ultra-som para acelerar ou iniciar reações químicas. Recentemente, os efeitos do ultra-som nesse tipo de reação estão sendo revistos. Polyukhin (1978) analisou a aplicação de ultra-som em metalurgia extrativa.

Técnicas de extração sonoquímicas juntamente com os métodos clássicos tornaram-se mais rápidos e seletivos na extração de metais (BARRERA-GODINEZ *et al.*, 1992).

O ultra-som também foi utilizado para aumentar a taxa de dissolução em vários sistemas sólido-líquido e também tem um efeito positivo sobre a taxa de lixiviação. Estes efeitos podem ser explicados por cavitação levando ao aparecimento de microfissuras nas superfícies sólidas submetidas a ultra-sonografia. O ultra-som também aumenta o coeficiente de difusão de espécies solúveis, este efeito permite que os agentes de lixiviação penetrem mais rapidamente no fundo de capilares (THOMPSON e DORAISWAMY, 1999).

Além disso, se o reagente sólido estiver na forma de um pó, a técnica do ultra-som pode causar a ruptura de partículas, com consequente aumento da área de superfície disponível para a reação. Poderia esperar que o aumento da área de superfície por si só seria suficiente para explicar qualquer reatividade aumentada devido ao ultra-som (MASON, 1991).

De acordo com informações fornecidas com relação à lama vermelha (subproduto do Processo Bayer), bem como os problemas de disposição do resíduo no ambiente, devido à alta alcalinidade e a grande quantidade de material que é eliminado, uma intensa investigação tem sido conduzida para promover a recuperação de substâncias valiosas presentes na lama vermelha (PATEL *et al.*, 1992).

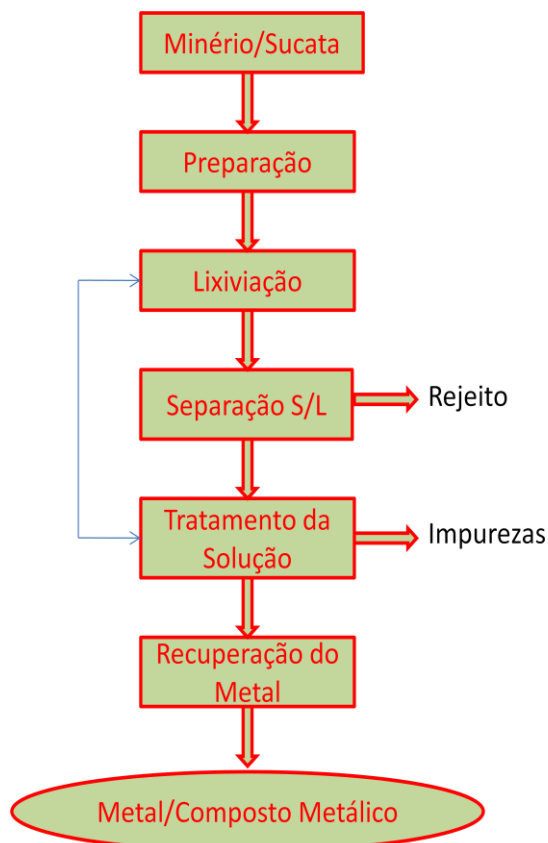
O trabalho realizado por Sayan e Bayramoglu (2004) objetivou modelar e otimizar o efeito do ultra-som sobre a lixiviação de TiO_2 com ácido sulfúrico a partir da lama vermelha. Os rendimentos de lixiviação dos subprodutos Al_2O_3 e Fe_2O_3 também foram estimados a fim de calcular a seletividade da lixiviação do TiO_2 , principal produto. A pesquisa preocupou-se principalmente com a etapa de lixiviação. Durante o desenvolvimento do trabalho foram investigados cinco parâmetros: o poder do ultra-som, temperatura, tempo de lixiviação, concentração do ácido e a relação do sólido com o líquido. De acordo com os resultados obtidos, os principais fatores que influenciaram a lixiviação do TiO_2 foram a concentração do ácido e a temperatura. As outras variáveis tiveram efeitos relativamente pequenos. O uso de ultra-som resultou em um aumento de 20% em comparação a lixiviação do TiO_2 em condições idênticas, porém sem a utilização do ultra-som.

2.2 HIDROMETALURGIA

Segundo Ciminelli (2006) o termo Hidrometalurgia designa processos de extração de metais nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução do mineral-minério contendo os metais de interesse em meio aquoso. As aplicações tradicionais da hidrometalurgia incluem a produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, cobre, titânio, terras-raras, dentre outros.

Genericamente um processo hidrometalúrgico pode ser representado através das seguintes etapas, conforme ilustra o Fluxograma 3.

Fluxograma 3 – Etapas principais de um processo hidrometalúrgico



Fonte: Autor, 2012.

A primeira etapa do Fluxograma 3, a preparação, consiste na adequação e ajuste das propriedades físico-químicas do sólido, tais como: granulometria, composição, teor, natureza química e porosidade, para a etapa seguinte (lixiviação). Em alguns casos, a preparação para a lixiviação exige modificações químicas do minério ou concentrado, e para esses casos podem ser utilizados processos pirometalúrgicos.

A etapa inicial é considerada importante, pois a mesma facilita a extração do metal, por exemplo, através da obtenção de uma nova fase mais acessível à dissolução ou pela criação de caminhos para que os reagentes possam penetrar na matriz sólida que contém o metal a ser lixiviado.

A segunda etapa do fluxograma hidrometalúrgico corresponde à lixiviação que consiste na dissolução seletiva de minerais contendo o metal ou metais de interesse, através do contato do sólido (minério ou concentrado) com a fase aquosa contendo ácidos, geralmente o ácido sulfúrico, bases ou agentes complexantes, em

determinadas condições de temperatura e pressão. A lixiviação pode ser realizada em leitos estáticos e tanques agitados (CIMINELLI, 2006).

Após a etapa de lixiviação, seguem as operações que consistem em separar o sólido do líquido, as quais podem ser: ciclonagem, espessamento e filtração para a obtenção do licor, o qual contém o metal de interesse.

A etapa de tratamento do licor produzido na lixiviação visa à purificação e a concentração da solução que contém o metal dissolvido, até os níveis adequados a etapa seguinte de recuperação. A realização desta etapa pode ser efetuada por precipitação, adsorção em carvão ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solvente.

A última etapa do fluxograma hidrometalúrgico tem como objetivo a recuperação do metal, através de processos de precipitação/cristalização ou na forma metálica.

Como foi mencionado anteriormente, o processo de lixiviação consiste na dissolução do mineral que contém o metal de valor, através de uma solução aquosa do agente lixiviante. Ao se executar uma lixiviação, tem-se como objetivo realizar uma separação.

De um modo geral o sucesso deste processo de separação está relacionado a vários fatores, entre eles está a escolha do agente lixiviante, o qual deve ser barato; específico, para não dissolver os elementos indesejáveis; solúvel em água e reciclável para não submeter o procedimento de extração do metal a elevados custos (HECK, 2002).

Segundo Lewin e Col (1994) existem duas grandes categorias de testes de lixiviação: teste de lixiviação de extração e teste de lixiviação com troca do lixiviante.

No teste de lixiviação de extração, o lixiviante não é renovado. Durante o teste de lixiviação a solução lixiviante está em contato com o material por um período de tempo específico. O lixiviado é separado da amostra e analisado no final (procedimento normal) ou durante o ensaio, para monitoração da concentração dos contaminantes. Estes testes podem ser divididos em quatro categorias, conforme os cenários naturais possíveis (LEWIN E COL, 1994):

- 1) Testes de lixiviação com agitação: desenvolvidos para atingir rapidamente as condições de equilíbrio. Medem principalmente as propriedades químicas do sistema;

- 2) Testes de lixiviação sem agitação: fornecem dados sobre mecanismos físicos limitantes da taxa no processo de lixiviação de amostras monolíticas. Estes testes são muito aplicados aos rejeitos radioativos;
- 3) Testes de lixiviação em seqüência química: uma bateria de teste de lixiviação com agitação é executada através de aumentos progressivos de soluções lixivantes agressivas. As frações resultantes não são bem definidas em termos da especiação química e não fornecem dados quantitativos, portanto, não podem ser aplicados às condições de campo;
- 4) Testes com concentrações crescentes: amostras de material in natura são colocadas repetidamente em contato com o mesmo lixiviado em baixas razões cumulativas líquido/sólido.

De acordo com Lewin e Col (1994) durante o teste de lixiviação com troca do lixivante, o lixivante é continuamente ou intermitentemente renovado para manter o processo de lixiviação. Os testes contínuos podem ser conduzidos em períodos de extração alterados com períodos secos para estudos dos efeitos de desidratação ou condições constantes de fluidez. Estes testes fornecem informações a respeito da cinética da mobilidade dos contaminantes auxiliando na investigação de mecanismos mais complexos de lixiviação. Este teste está dividido de acordo com as categorias apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3- Tipos de teste de lixiviação com troca do lixivante

Categoria	Definição
Testes em série	O lixiviado é removido e novo lixivante é colocado em períodos desejáveis de extração.
Testes onde o lixivante flui ao redor do resíduo	O lixivante flui continuamente através de amostras monolíticas por tempo determinado.
Testes onde o lixivante flui através do resíduo	O lixivante é passado continuamente ou intermitentemente pelo meio de um cilindro aberto contendo o material solidificado por várias semanas, ou mesmo anos.
Testes Soxhlet	Equipamentos tipo Soxhlet são usados para ferver, condensar e recircular o lixiviado repetidamente por meio ou ao redor do material.

Fonte: Autor, 2012.

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 (NEDER, 1998). Assim sendo, 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.

Genericamente, estes ensaios procuram simular em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e de dessorção que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo, quando disposto no meio ambiente. Tal ensaio pode simular parcialmente vários anos do fenômeno natural de lixiviação (ARROIO e HIGA, 1984). Além do mais os ensaios de lixiviação são necessários pela insuficiência atual de teorias sobre o contato de um resíduo com um solvente e sobre a análise físico-química da solução obtida após a filtração. Entretanto, apesar das diversas técnicas de ensaio de lixiviação disponíveis nenhuma delas é capaz de reproduzir, isoladamente, todas as condições variáveis que se observam na natureza (ROCCA *et al.*, 1993). A partir das considerações anteriores, os ensaios podem ser, portanto, realizados com os seguintes objetivos específicos:

- 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.

Qualquer que seja o objetivo estabelecido, a realização de um ensaio de lixiviação deveria permitir, segundo Veron(1986), a obtenção das seguintes informações:

- Identificação de poluentes lixiviáveis;
- Concentração máxima de cada elemento poluente no lixiviado, o que corresponde à quantidade potencialmente mobilizável no resíduo;
- Identificação dos fatores que controlam esta concentração (cinética, evolução biológica);
- Evolução da composição do lixiviado ao longo do tempo sob efeito conjugado da atenuação de processos físico-químicos e da evolução biológica do resíduo podendo provocar novas reações.

Vários fatores influenciam na velocidade e nível de lixiviação de elementos contidos em uma matriz sólida. Estes fatores podem ser agrupados em fatores físicos, químicos e biológicos. Estes últimos, entretanto, dependem em geral dos demais fatores, em particular pH, geração de matéria orgânica ou desenvolvimento de condições redutoras. A seguir estão listados os fatores que afetam a lixiviação.

2.2.1 Granulometria da amostra

O tamanho da partícula condiciona a superfície do material exposta à lixiviação. A proporção da área da superfície pelo volume, o tamanho médio da partícula e estrutura interna do poro no material, controlam a área da superfície onde a dissolução de sólido para líquido ocorre. Áreas com superfícies maiores por massa ou volume facilitam a dissolução (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997).

Conforme Ohlweiler (1985), o tamanho da partícula do sólido pouco solúvel em equilíbrio com o soluto dissolvido afeta a solubilidade e a constante do produto de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta apreciavelmente quando o tamanho das partículas é menor que 1 a 2 μm : o efeito torna-se praticamente desprezível quando o tamanho das partículas é maior do que 10 μm . Quando o tamanho da partícula é suficientemente pequeno, a área superficial por molécula torna-se bastante grande para que a energia superficial deva ser levada em conta na descrição do equilíbrio.

Em princípio, a solubilidade é mínima para uma solução em equilíbrio com a superfície plana do sólido: esta seria a solubilidade normal, em distinção à solubilidade própria das pequenas partículas. Os cristais muito pequenos são mais solúveis do que os grandes cristais em virtude da maior energia livre daqueles. Uma molécula situada em uma superfície decididamente convexa é menos completamente rodeada por suas moléculas vizinhas do que outra situada sobre uma superfície plana, por isso, uma molécula situada em uma superfície convexa acha-se sujeita a forças atrativas mais fracas e pode mais facilmente passar para a solução (OHLWEILER, 1985).

2.2.2 Agitação da amostra

Em um teste dinâmico de lixiviação o fluxo de um líquido passado pela partícula é função da energia aplicada ao sistema e da quantidade de fluido cisalhado entre as porções adjacentes de água. Sistemas agitados onde as partículas permanecem em suspensão e não se sedimentam geralmente resultam em vários graus de mistura e transferência de massa (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997).

O método de agitação pode interferir no sistema alterando os resultados do lixiviado. A maceração é um meio estático, onde não há agitação entre o meio lixiviante e a amostra. Este tipo de ensaio é mais comumente utilizado quando se quer saber a solubilidade da amostra em meio aquoso. Já os ensaios com agitação do conteúdo exigem que seja agitado o meio lixiviante, deixando a amostra sem agitação, fazendo com que haja somente circulação do lixiviante por meio ou envolta da amostra. Os demais modos de agitação (linear, vertical ou rotacional) produzem uma grande agitação entre a amostra e o lixiviante. A percolação é onde se passa, através de uma carga hidráulica, um volume de lixiviante sob condições de referência.

2.2.3 Temperatura de lixiviação

A temperatura é uma propriedade intrínseca de um sistema e afeta a solubilidade e a taxa de reações dos constituintes envolvidos. Ela varia com o clima, com a profundidade, com a localização e com as reações químicas que possam

ocorrer em um cenário de disposição. Todas estas condições seriam difíceis de serem simuladas e não são bem conhecidas, a princípio, na maioria dos casos.

Segundo Ohlweiler (1985) o efeito da temperatura sobre a solubilidade dos sólidos depende do efeito térmico observado no processo da dissolução. A dissolução na maioria dos sólidos ocorre com a absorção de calor. De fato, a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis, em geral aumenta com a elevação da temperatura, correspondentemente, os respectivos valores do produto de solubilidade termodinâmico costumam ser maiores para temperaturas mais altas.

2.2.4 Tempo de contato de lixiviação

É definido como o tempo no qual o lixiviante fica em contato com o resíduo e deve ser tal que as concentrações máximas dos elementos contaminantes possam ser obtidas acima ou bem próximas do equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo.

O objetivo principal ao desenvolver um método de lixiviação é estabelecer tempos ou períodos de extração exequíveis, ou seja, que possibilitem a realização de testes em laboratório e que os resultados possam de alguma maneira representar uma situação de referência. Este fator é muito importante para atingir ou aproximar ao equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo. Pesquisas têm sido feitas para estudar formas de reduzir o tempo de contato que varia de teste para teste, sendo o mais comum o período de 24 horas e há outros que descrevem períodos de 18 horas para obtenção do lixiviado pronto para análise.

2.2.5 Fatores químicos

Os fatores químicos que influenciam a lixiviação se relacionam com os processos fundamentais controlando a solubilidade dos sólidos, tais como: a influência do pH, no controle da solubilidade de fases químicas específicas; A influência de agentes complexantes solúveis orgânicos e inorgânicos, movendo constituintes outrora insolúveis; O papel do potencial de oxidação-redução, na solubilidade de constituinte mutante; processos de dessorção onde constituintes dissolvidos inicialmente retornam para a fase sólida.

2.2.6 pH da solução

A dessorção são em grande parte uma função do pH. Isso leva a conclusão de que a liberação como uma função do pH é uma característica muito comum da lixiviação com a qual muitos aspectos podem ser correlacionados. Muitos metais exibem um aumento marcante na solubilidade em valores altos e baixos de pH, por exemplo, chumbo e zinco. O pH inicial do lixiviante e o pH de equilíbrio podem divergir bastante, particularmente se a proporção de líquido/sólido (L/S) ou a proporção da massa do material seco sendo lixiviado para massa do lixiviante é baixa e a fase sólida domina o sistema (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997).

Em termos de controle de pH a distinção precisa ser feita entre os sistemas fechados e abertos para a atmosfera. No último caso, o pH pode ser fortemente influenciado pelo aumento da concentração de CO₂ do ar. O grau de umidade é importante para a taxa de carbonatação. Poros parcialmente preenchidos levam a uma carbonatação rápida devido à difusão 10 mil vezes mais rápida do dióxido de carbono no ar do que na água. A capacidade de neutralização do ácido do material sob estudo é um parâmetro crucial nesse contexto, pois determina o tempo de neutralização do material alcalino (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997). O nível e controle de pH são fatores extremamente importantes na avaliação da lixiviabilidade, especialmente para os metais. Em alguns métodos são previstos os usos de mais de uma solução lixiviante para ajustar as condições ideais para extração dos constituintes. Isto ocorre principalmente quando o resíduo possui uma alcalinidade intrínseca que precisa ser corrigida. Em muitos testes de lixiviação o pH não é controlado e, portanto é regido pelo material submetido a testes.

2.2.7 Proporção líquido/sólido (L/S)

É compreensível que nenhuma razão lixiviante/resíduo pode ser adotada para representar as condições reais de lixiviação no meio ambiente durante um longo período de tempo. Esta razão pode ser simulada para cenários específicos. Quase sempre a razão real é baixa e para permitir simular as piores condições de exposição dos resíduos, são adotadas razões elevadas entre o lixiviante e o resíduo. Essas considerações práticas incluem o fato de que o líquido pode ser mais facilmente separado do sólido em L/S alta e é mais fácil obter uma quantidade

suficiente de líquido para a análise. Outro fator a considerar reside na diluição dos elementos quando o resultado é expresso em mg/l de solução. Esta influência deixa de existir se o resultado da lixiviação for expresso em mg/kg de resíduo.

2.2.8 Natureza do lixivante

O ideal seria adotar um lixivante igual àquele que estaria em contato com o resíduo no meio ambiente. Contudo, esta condição é impossível de reproduzir em testes de lixiviação práticos. O pH do solvente de lixiviação, o potencial de oxidação e frequentemente toda a composição muda com o tempo. A qualidade do lixivante altera as condições do procedimento de lixiviação, produzindo resultados variados para soluções padrões diferentes. Se o lixivante possui qualidade alcalina, provavelmente serão extraídos produtos não liberados se o lixivante for ácido. Além dos fatores físicos e químicos, outros fatores interferem no procedimento de lixiviação, como: o número de extrações utilizado e o método analítico.

Os principais mecanismos conhecidos que podem causar lixiviação dos constituintes de um resíduo são (CONNER, 1990):

- Solubilização;
- Transporte do resíduo através do sólido por difusão molecular;
- Transporte de resíduo através da camada lixiviada;
- Transporte do resíduo através da camada de contorno entre o resíduo e o lixivante;
- Reações químicas que podem ocorrer entre o resíduo e o lixivante.

Em um teste de lixiviação que utiliza um sólido finamente dividido e uma agitação rápida do lixivante, o tempo necessário para que as concentrações dos constituintes estejam em equilíbrio é de 18 a 24 horas (CONNER, 1990).

Existe uma variedade de agentes lixivantes, porém os reagentes mais utilizados para esta finalidade estão listados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4- Agentes lixiviantes mais utilizados

Mineral / Metal	Reagente
Óxidos	H ₂ SO ₄
Sulfatos	H ₂ O, H ₂ SO ₄
Sulfetos	Fe ₂ (SO ₄) ₃
Cu, Ni	NH ₃ , NH ₄ CO ₃
Al (OH) ₃	NaOH
Au, Ag	NaCN

Fonte: Heck (2002).

O processo de lixiviação pode ser explicado através de 3 tipos de reações estequiométricas, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5- Reações comuns de lixiviação

Tipo	Reação genérica	Composto
Solvatação de íons pela água	$\text{MeX}_{(s)} = \text{Me}^{2+}_{(aq)} + \text{X}^{2-}_{(aq)}$	CuSO ₄
Ataque ácido	$\text{MeO}_{(s)} + 2\text{H}^{+}_{(aq)} = \text{Me}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	ZnO
Ataque alcalino	$\text{Me}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)} = \text{MeO}_2^{-}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	Al ₂ O ₃

Fonte: Heck (2002).

A maioria dos metais de transição apresenta-se solúvel em ácido sulfúrico, seja através do simples contato do metal com o ácido, ou pela utilização de variáveis como a temperatura de calcinação do minério ou resíduo, granulometria, porcentagem de sólidos, concentração do ácido, temperatura, intensidade de agitação e tempo de lixiviação, os quais possam facilitar o processo de extração do metal de interesse utilizando o ácido sulfúrico como agente lixiviante. Os tópicos a seguir mostram exemplos de lixiviação.

2.2.8.1 Lixiviação do ferro a partir de uma bauxita que apresenta baixo teor de gibbsita

A remoção do óxido de ferro a partir da bauxita tornou-se recentemente o objetivo de muitos pesquisadores por duas razões: o baixo teor de ferro em bauxitas, com menos de 2% em peso de Fe₂O₃, encontra aplicação na produção de refratários

e a remoção de ferro a partir da bauxita antes do Processo Bayer reduz os problemas ambientais associados à disposição de lama vermelha. Duas amostras de bauxita calcinada do Alabama contendo 2,7% e 8% de Fe_2O_3 submetidos à classificação hidráulica seguido por separação magnética poderia reduzir o ferro para um valor abaixo de 2,5%, comum a recuperação de alumina menor que 17%. Em outro estudo o minério de bauxita do Alabama contendo 2,7% de Fe_2O_3 foi finamente triturado e tratado por calcinação e redução com hidrogênio a 800°C. A separação magnética do material obteve um produto com 1,5% de Fe_2O_3 . Muitos pesquisadores têm relatado a remoção de ferro a partir da bauxita, juntamente com o seu mecanismo de lixiviação utilizando ácido clorídrico (REDDY *et al.*, 1999).

Neste trabalho foi estudada a cinética de lixiviação para a remoção de ferro a partir de uma bauxita de baixo grau de gibbsita com ácido clorídrico. A temperatura e a concentração do ácido tiveram forte influência sobre a remoção do ferro. A remoção do cálcio foi quantitativa dentro de um curto período com ácido diluído. O mecanismo para a dissolução de ferro seguido de uma equação de primeira ordem apresentou uma energia de ativação aparente de 81,0 kJ/mol. Usando o ácido a 4M ocorreu uma remoção de mais de 98% de ferro na forma de hematita, juntamente com cerca de 10% de alumina (REDDY *et al.*, 1999).

2.2.8.2 Recuperação de óxido de alumina e ferro a partir da lama vermelha rica em ferro por redução-sinterização

A lama vermelha contém consideráveis quantidades de soda cáustica, alumina, óxido de ferro, óxido de titânio e outros menores constituintes valiosos. É o principal resíduo proveniente da extração alcalina de alumina a partir da bauxita, através do processo Bayer. Atualmente, cerca de 6×10^7 t de lama vermelha é descarregada para o meio ambiente a cada ano em todo o mundo. Uma quantidade de lama vermelha não só ocupa um espaço precioso, mas também ameaça o meio ambiente por causa do elevado teor básico, o qual polui o solo e a água subterrânea. Desta forma o tratamento e a disposição de lama vermelha têm atraído muita atenção. Até agora, muitos pesquisadores têm realizado uma série de estudos sobre a utilização eficaz e abrangente da lama vermelha, e uma variedade de maneiras tem sido propostas para lidar com a lama vermelha, como o método de

alta pressão hidro-química, a redução de torrefação, separação magnética direta (XIAO-BIN *et al.*, 2009).

No método de alta pressão hidro-química, a lama vermelha é lixiviada em alta temperatura ($>260^{\circ}\text{C}$) e alta alcalinidade (razão molar de $\text{Na}_2\text{O para Al}_2\text{O}_3 > 10$) para recuperar soda cáustica e alumina, onde o óxido férrico presente na lama vermelha não pôde ser recuperado. Este método ainda não foi aplicado na indústria a mais de meio século de pesquisa, por razões técnicas e econômicas, tais como, a facilidade do aparecimento da corrosão em alta temperatura e baixa concentração de alumina na solução resultante após a lixiviação (XIAO-BIN *et al.*, 2009).

O principal objetivo da redução de torrefação e separação magnética direta é recuperar o óxido férrico da lama vermelha, sem considerar a recuperação de soda cáustica e alumina. No método de separação magnética direta, o teor obtido de magnetita e ferro a partir da lama vermelha são relativamente baixos, cerca de 55% e 35%, respectivamente (XIAO-BIN *et al.*, 2009).

A recuperação de soda cáustica, óxido de alumina e de ferro é um caminho fundamental para utilizar exaustivamente a lama vermelha. O método de sinterização é uma forma eficaz de lidar com o alumínio contendo matérias-primas com baixa relação de massa de alumina e sílica, e facilita a recuperação de ferro no processo de sinterização. No entanto, ainda existem muitos problemas para recuperar a soda cáustica, ferro e alumina da lama vermelha por sinterização. Em primeiro lugar, a lama vermelha é rica em ferro e tem uma baixa relação de massa de alumina à sílica ($A/S < 1,5$), bem como alto teor de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 35\%$). Em segundo lugar, o óxido de ferro (principalmente hematita), sílica e alumina presentes na lama vermelha devem ser convertidos em silicatos de magnetita, cálcio e aluminato de sódio, respectivamente, ao mesmo tempo, a fim de recuperar economicamente o óxido de ferro e alumina durante o processo de sinterização. Mas, há poucos trabalhos relatados neste campo. Por isso, é necessário estudar o comportamento do elevado teor de ferro na lama vermelha no processo de sinterização, a fim de efetivamente utilizá-lo (XIAO-BIN *et al.*, 2009).

No estudo realizado utilizou-se como matéria prima, a lama vermelha, a qual apresenta elevado conteúdo de ferro. Este material foi empregado para promover a recuperação de óxido de alumina e ferro através do processo de redução-sinterização, lixiviação e beneficiamento magnético. Resultados de análises termodinâmicas mostram que o óxido férrico deve ser reduzido a Fe se a redução do

óxido férrico e a formação de aluminato de sódio e silicato de cálcio acontecer simultaneamente. Os resultados experimentais indicaram que a recuperação de alumina da lama vermelha pode chegar a 89,71%, a taxa de recuperação de Fe e o grau de concentrado de magnetita são 60,67% e 61,78%, respectivamente (XIAO-BIN *et al.*, 2009).

2.2.8.3 Lixiviação de ferro a partir do quartzo utilizando ácido oxálico e sulfúrico

Os minerais industriais, a exemplo do quartzo, normalmente contêm algum teor de ferro. A literatura indica que muitos depósitos já conhecidos são contaminados por pequenas quantidades (0,5-3%) de minerais de ferro. Desta forma a dissolução de óxidos de ferro é um problema de particular interesse para os produtores de tais minerais industriais (GROUDEV *et al.*, 1978 *apud* VEGLIÓ *et al.*, 1998).

A presença de quantidades de ferro férrico e/ou ferroso em caulim, quartzo, areia e argila pode impedir a sua utilização em vários campos industriais. Em geral, o ferro que ocorre em tais matérias-primas é prejudicial, pois: interfere na transparência do recipiente de vidro incolor, prejudica a transmissão em fibras ópticas; afeta negativamente na produção de produtos de silício puro, por exemplo, silício metálico, carboneto de silício e silicato de sódio (VEGLIÓ *et al.*, 1998).

Esforços consideráveis têm sido direcionados para a remoção de contaminantes de ferro por meios físicos e químicos. No entanto, técnicas de separação física como a flutuação são geralmente menos eficazes para a remoção de ferro do que a lixiviação química. A lixiviação ácida redutora é um dos processos químicos mais conhecidos para beneficiamento de minerais de interesse industrial. A lixiviação ácida convencional com ditionito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), empregado para lixiviar minerais industriais utilizados na produção de cerâmicas, vidros, papel, etc, nem sempre permitem que os produtos sejam obtidos com qualidade (CONLEY e LLOYD, 1970 *apud* VEGLIÓ *et al.*, 1998).

Outras técnicas também estão disponíveis, tais como aquelas à base de dióxido de enxofre e lixiviação ácida convencional com H_2SO_4 ou HCl . Mas estes são caros e os efluentes que são produzidos são ambientalmente inaceitáveis (VEGLIÓ *et al.*, 1998).

Assim, há um interesse no desenvolvimento de alternativas tecnológicas, tais como uma lixiviação com ácido orgânico, que pode ser mais eficaz e ambientalmente aceitável (VEGLIÓ *et al.*, 1996).

A utilização de diferentes ácidos inorgânicos e orgânicos, exercendo ação complexante ou redutora, para a dissolução de compostos de ferro, tem sido objeto de vários estudos teóricos e experimentais. A maioria destes são focados sobre o mecanismo de dissolução de hematita e magnetita, utilizando várias substâncias químicas e condições experimentais (VEGLIÓ *et al.*, 1998).

Alguns trabalhos têm sido relatados na literatura sobre a utilização do ácido oxálico na remoção de ferro a partir de minerais industriais (VEGLIÓ *et al.*, 1996).

Estudos revelam que o ácido oxálico reage com a superfície do Fe (III) para formar íons complexos. Uma vez que o complexo de superfície é formado, o mecanismo de dissolução difere dependendo do mineral de ferro em estudo. No caso da magnetita, onde os íons férricos e ferrosos estão presentes na superfície, o mecanismo envolve a dissolução redutiva da superfície dos íons Fe (III), e um processo autocatalítico envolvendo a formação de oxalato de ferro é observado (LITTER e BLESÁ, 1988 *apud* VEGLIÓ *et al.*, 1998).

Pesquisas demonstram que de todos os possíveis ligantes complexantes carboxílicos, o ácido oxálico é o mais eficaz para a dissolução do ferro (TORO *et al.*, 1990 *apud* VEGLIÓ *et al.*, 1998).

O mecanismo de ação do ácido oxálico pode ser para complexar e/ou reduzir o Fe (III) para Fe (II). Tem sido demonstrado que os valores de pH (<1,5) produzem uma via redutora para o processo, enquanto que em pH (2-3) a ação complexante do ácido oxálico prevalece. Além disso, a presença de Fe (II) em solução pode aumentar a cinética do processo (VEGLIÓ *et al.*, 1996).

Uma lixiviação por meio de ácido oxálico e sulfúrico foi estudada sob uma variedade de condições experimentais, para a dissolução de óxidos de ferro (contaminante) a partir de uma amostra de quartzo (VEGLIÓ *et al.*, 1998).

O efeito positivo do ácido oxálico na extração de ferro teve um rendimento 35-45% durante a lixiviação. De acordo com as condições experimentais estabelecidas, utilizando o ácido sulfúrico, o rendimento de extração de ferro variou de 3 a 9%, dependendo do teor de ácido sulfúrico (VEGLIÓ *et al.*, 1998).

3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Lama vermelha

A lama vermelha (resíduo proveniente do Processo Bayer), principal matéria prima utilizada neste trabalho, foi gentilmente cedida pela HYDRO ALUNORTE (Alumina do Norte do Brasil S.A) que está localizada a 40Km de Belém no Município de Barcarena-PA. No local da coleta foram determinados: pH igual a 12,80; umidade de 48% em peso e massa específica igual a 2,13 g/cm³.

3.1.2 Agente lixiviante

O agente lixiviante utilizado foi o ácido sulfúrico PA (H₂SO₄) adquirido pela Silex Comércio e Serviços Ltda, para preparar soluções com concentrações de 20% e 30% em v/v.

3.2 EQUIPAMENTOS

As especificações dos equipamentos utilizados estão descritas a seguir:

- Estufa com circulação e renovação de ar: Marca MARCONI, Modelo MA035/5, 220V-3000W, Nº de Série 101000540-DIMAT (Divisão de Materiais), Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Moinho de bolas: Marca CIMAQ s.a, Nº de Série 005 - DIMAT (Divisão de Materiais), Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Forno mufla microprocessado: Marca QUIMIS, Modelo Q318M24, 220V-3720W, Nº de Série 09075662 - DIMAT (Divisão de Materiais), Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Balanças semi - analíticas:

- Marca: GEHAKA, Modelo BG2000, Nº de Série 03050206001003-LAQM (Laboratório de Análise Química de Materiais), LEQ- Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

Marca: GEHAKA, Modelo BG2000, Nº de Série 604305-DIMATE (Divisão de Materiais), LEQ - Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Manta aquecedora: Marca QUIMIS, ISO 9001, Modelo Q321A16-110V-455W, Nº de Série 09034809, Capacidade de 2000 mL- LAQM (Laboratório de Análise Química de Materiais), LEQ- Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Regulador de temperatura: Marca Fisatom, Modelo 411, Nº de Série 0979005 Indica e regula a temperatura de 0 a 400°C conforme "set point", opera sistema PID. - Utilizáveis em mantas aquecedoras e agitadores magnéticos modelos 753R e 754R. - Características: - Sistema de alarme sonoro. - Sensor PT 100. - Inclui haste traseira para fixação no suporte. Sonda comprimento 35cm com cabo. - Junta cônica de 24/40 - Carga máxima de 1250W em 115V- LAQM (Laboratório de Análise Química de Materiais), LEQ- Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Reator de lixiviação: confeccionado especificamente para utilização dos ensaios experimentais- LAQM (Laboratório de Análise Química de Materiais), LEQ- Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

- Centrífuga EXCELSA BABY I: Marca FANEM, Modelo 206 - 110V-0,440KW, Nº de Série DM.6389- LAQM (Laboratório de Análise Química de Materiais), LEQ- Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

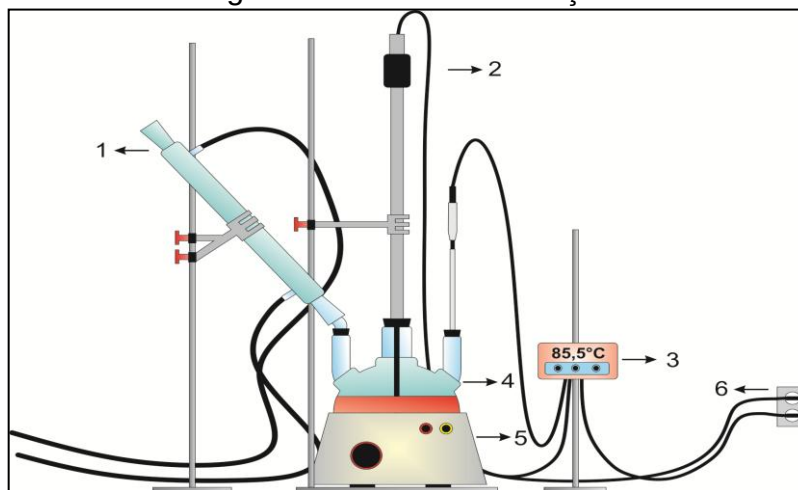
- Espectrofotômetro: Marca Biospectro, Modelo SP-220, Faixa de comprimento de onda 200-1000nm, Voltagem-115/230 v- LAQM (Laboratório de Análise Química de Materiais), LEQ- Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

3.2.1 Descrição do reator de lixiviação

O processo de extração dos vários constituintes presentes na lama vermelha foi executado em um reator de lixiviação que consiste de um balão de vidro com três entradas. Sua capacidade é de 2000 mL. Na entrada 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 entradas 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 última entrada encontra-se

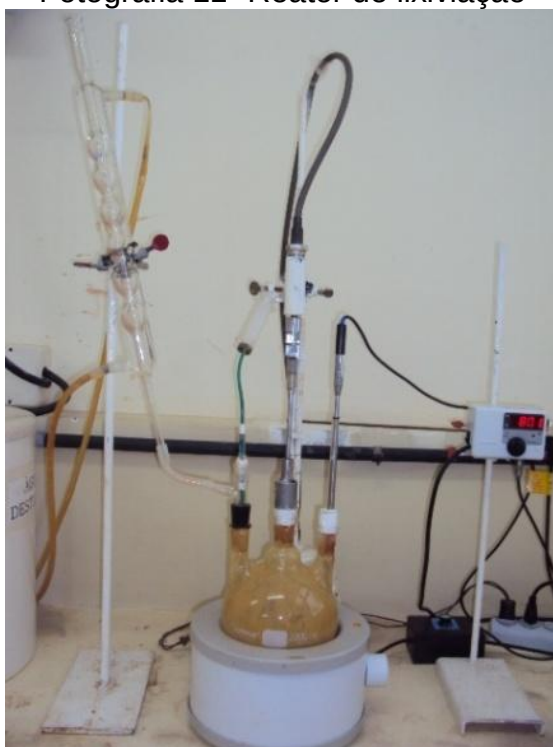
acoplado, através de uma sonda, um termostato, que controla as temperaturas durante o processo de lixiviação. Maiores detalhes podem ser vistos na Figura 2 e Fotografia 11.

Figura 2- Reator de lixiviação



Fonte: Magalhães, 2012.

Fotografia 11- Reator de lixiviação



.Fonte: Autor, 2012.

- (1) Condensador; (2) Agitador Mecânico; (3) Termostato; (4) Balão de Vidro; (5) Manta Aquecedora; (6) Fonte de Energia.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Após o recebimento da lama vermelha ao Laboratório de Engenharia Química - UFPA, especificamente na Divisão de Materiais (DIMAT), a mesma passou por um processo de secagem a 100°C em estufa com recirculação de ar, como pode ser observado na Fotografia 12, durante 24 h e posteriormente moída em um moinho de bolas, conforme mostra a Fotografia 13, por um período de 30 minutos para promover a diminuição das partículas do material para em seguida ser calcinada em um forno mufla, como pode ser observado na Fotografia 14, a uma temperatura de 900°C. O processo de calcinação fez-se necessário para que os compostos de ferro presentes na lama vermelha ($\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - estrutura estável) sofressem uma transformação para a fase $\text{FeO}_{(1-x)}$, e parte da fase magnética do óxido de ferro (Fe_3O_4) que possui maior solubilidade em ácido sulfúrico, assim promover uma maior eficiência no processo de lixiviação.

Fotografia 12- Estufa com recirculação de ar



Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 13- Moinho de Bolas



Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 14- Forno Mufla



Fonte: Autor, 2012.

Após o pré-tratamento da lama vermelha, para fins de comparação, algumas análises foram executadas antes do processo de lixiviação, objetivando-se a caracterização química e mineralógica do resíduo. A composição química foi determinada com o auxílio de técnicas como fluorescência de raios-X e as fases mineralógicas foram identificadas através de técnicas de difração de raios-X. Os resultados obtidos estão na próxima seção primária.

Para adequar a lama vermelha ao experimento foram definidas as variáveis a serem utilizadas no processo, tais como: temperatura de lixiviação, tempo de lixiviação, relação sólido/líquido (S/L), concentração do ácido sulfúrico ($C_{H_2SO_4}$) e a quantidade de lama vermelha calcinada (M_{LV}), conforme mostra a Tabela 6.

As concentrações estabelecidas para as soluções de ácido sulfúrico neste trabalho (20% e 30% em volume) foram definidas após os testes realizados considerando uma baixa concentração desta solução (10% em volume) e uma alta concentração (50% em volume), onde ambos não apresentaram eficiência no processo de extração do componente majoritário presente na lama vermelha, o óxido de ferro. Além deste fator, os experimentos realizados com concentração da solução de ácido sulfúrico a 10% em volume foi extremamente complexa, pois ocorreu dificuldade na separação líquido-sólido das alíquotas retiradas, devido as mesmas apresentarem aspecto viscoso e após a obtenção da parte líquida (licor) observou-se uma aparência gelatinosa, possivelmente pela presença de sulfato de

alumínio que precipitou durante o processo de lixiviação. Com relação aos ensaios executados com a concentração de 50% em volume a extração ocorreu também com dificuldades durante todo o processo, devido o aparecimento do fenômeno da corrosão na palheta de agitação, o que foi solucionado posteriormente com a utilização de um material mais resistente. Porém, após a análise nos licores extraídos constatou-se uma baixa extração de ferro, devido à ocorrência do efeito do íon comum, ou seja, existe uma elevada quantidade de sulfato, o que provavelmente impediu a solubilização do ferro e consequente solubilização dos outros constituintes.

Diante do exposto acima se verificou que não seria viável a realização do processo de lixiviação nestas condições.

Tabela 6 - Variáveis do processo de lixiviação

Temperatura	Tempo	S/L	C_{H2SO4}	M_{LV}
60°C	8h	1/10	20% e 30%	100g
80°C	8h	1/10	20% e 30%	100g
90°C	8h	1/10	20% e 30%	100g

Fonte: Autor, 2012.

Após a definição das variáveis do processo e posterior montagem do reator de lixiviação, além da escolha do teste de lixiviação a ser utilizado, o qual foi definido para este estudo como o teste de lixiviação de extração com agitação. Após os respectivos ajustes, foi dado início aos experimentos. Cada experimento foi realizado em triplicata para obtenção de uma maior confiabilidade nos resultados alcançados. Desta forma, de acordo com a Tabela 6 foi realizado um total de 18 corridas experimentais.

Em cada corrida experimental, primeiramente, são adicionados 1000 mL de solução de ácido sulfúrico no reator. Em seguida a solução é pré- aquecida até uma temperatura próxima da temperatura de lixiviação, isso é necessário devido a reação da lama vermelha com o ácido sulfúrico ser exotérmica, sendo assim não podemos adicionar a lama vermelha com a solução de ácido sulfúrico já na temperatura de lixiviação. Alcançada a temperatura de pré-aquecimento são adicionados 100g de lama vermelha no reator. Após ser atingida a temperatura de lixiviação, a cada 30 minutos são retiradas amostras de 50 mL do reator, que posteriormente foram

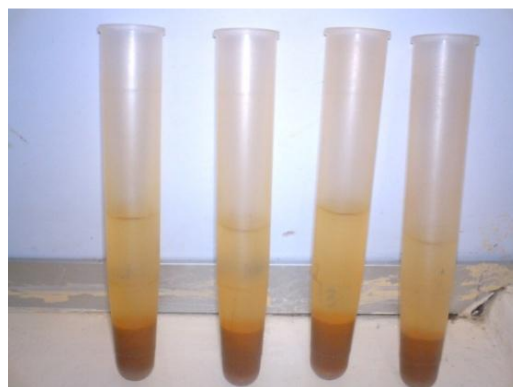
submetidas a uma operação de centrifugação, como pode ser observado na Fotografia 15, a qual proporcionou a obtenção de duas fases: uma líquida (LICOR) e outra sólida (TORTA), conforme a Fotografia 16.

Fotografia 15- Centrifugação



Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 16- Fase líquida e sólida



Fonte: Autor, 2012.

O licor foi submetido a uma filtração para retirada de possíveis partículas residuais. Na torta realizou-se uma lavagem, em média de 4 a 5 vezes com água destilada, para remover resquícios da solução ácida e posteriormente foi submetida à secagem (100°C) em estufa com recirculação de ar. O licor límpido, como mostra a Fotografia 17, foi analisado para óxido de Ferro (Fe_2O_3) e óxido de Titânio (TiO_2). As análises destes compostos foram realizadas em um Espectrofotômetro na região do ultra violeta e infra vermelho, conforme a Fotografia 18.

Fotografia 17 - Licor



Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 18- Espectrofotômetro SP-220



Fonte: Autor, 2012.

A determinação do composto (Fe_2O_3) foi obtida através da análise espectrofotométrica do ferro total com orto-fenantrolina, utilizando comprimento de onda de 510nm. Após a realização do procedimento da análise, verificou-se o desenvolvimento de uma coloração laranja-avermelhado, como pode ser observado na Fotografia 19, característico da orto-fenantrolina na presença de ferro. Com relação à determinação do (TiO_2). Utilizou-se a análise espectrofotométrica do titânio com peróxido de hidrogênio, através do comprimento de onda igual a 380nm. Durante o experimento ocorreu a formação de uma coloração amarela, conforme a Fotografia 20, indicativo do peróxido de hidrogênio na presença de titânio. A metodologia empregada para a determinação dos compostos de ferro e titânio está descrita nos Apêndices A e B, respectivamente.

Fotografia 19- Coloração para o Fe_2O_3 

Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 20- Coloração para o TiO_2 

Fonte: Autor, 2012.

A torta seca e pulverizada, como mostra a Fotografia 21, foi analisada tanto para óxido de Ferro (Fe_2O_3) como para óxido de Titânio (TiO_2) através de técnicas de Fluorescência de raios-x e Difração de raios-x.

Fotografia 21- Torta seca e pulverizada



Fonte: Autor, 2012.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o pré-tratamento da matéria prima foi realizada o processo de caracterização deste material. A Tabela 7 mostra a análise química da lama vermelha submetida ao processo de secagem e a Tabela 8 a sua análise granulométrica. Observa-se consideráveis valores para os teores de ferro, alumínio, silício, sódio e titânio na Tabela 7.

Tabela 7- Composição química da lama vermelha submetida à secagem

Constituintes da lama vermelha	(%) peso
Fe ₂ O ₃	29, 538
SiO ₂	17, 283
CaO	1, 082
Al ₂ O ₃	22, 539
TiO ₂	4,058
Na ₂ O	12, 508
V ₂ O ₅	0,280
MgO	0, 148
K ₂ O	0, 027
PF (Perda ao Fogo)	12, 035

Fonte: Autor, 2012.

Tabela 8- Análise granulométrica da lama vermelha

# Tyler	Diâmetro das Malhas D# (µm)	Diâmetro Médio Di (µm)	Massa retida (g)	%Retida	%Passante	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
+30	500	500,0	0,00	0,00	100,00	0,00	100,00
-30+42	500/315	412,5	0,09	0,09	99,91	0,09	99,91
-42+60	315/250	282,5	1,07	1,07	98,93	1,16	98,84
-60+100	250/160	205,0	2,10	2,10	97,90	3,26	96,74
-100+115	160/125	142,5	2,35	2,35	97,65	5,61	94,39
-115+150	125/100	112,5	1,23	1,23	98,77	6,84	93,16
-150+170	100/80	90,0	0,40	0,40	99,60	7,24	92,76
-170+200	80/71	75,5	0,00	0,00	100,00	7,24	92,76
-200+250	71/63	67,0	1,10	1,10	98,90	8,34	91,66
-250+270	63/53	58,0	0,50	0,50	99,50	8,84	91,16
-270+325	53/45	49,0	2,90	2,90	97,10	11,74	88,26
-325+400	44/37	40,5	0,15	0,15	99,85	11,89	88,11
-400	37	37	88,11	88,11	--	100,00	0,00
			Σ100 g	Σ100 %			

Fonte: Santos, 2012.

A Tabela 9 apresenta a composição química da lama vermelha calcinada a 900°C utilizada no processo de lixiviação. Pode-se observar que o resíduo analisado está constituído por uma mistura de óxidos sendo Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e Na_2O os componentes majoritários. Observa-se também, um ligeiro aumento nas quantidades dos constituintes majoritários em relação à lama vermelha sujeita ao processo de secagem, em decorrência de possíveis reações de estado sólido, acarretando na evaporação da água de cristalinidade.

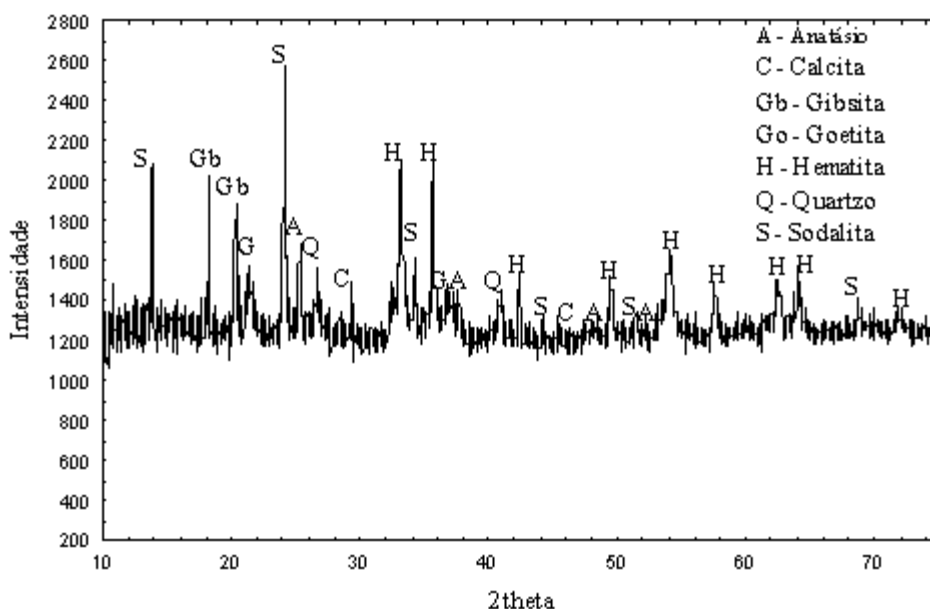
Tabela 9- Composição química da lama vermelha calcinada a 900°C

Constituintes da lama vermelha	(%) peso
Fe ₂ O ₃	34,88
SiO ₂	18,675
CaO	1,594
Al ₂ O ₃	25,698
TiO ₂	4,592
Na ₂ O	13,071
K ₂ O	0,058
PF (Perda ao Fogo)	1,432

Fonte: Autor, 2012.

De um modo geral, os minerais provenientes da bauxita e que também estão presentes na lama vermelha, são: a gibsita (Gb), hematita (H), goetita (Go), anatásio (A), quartzo (Q), calcita (C). Com relação aos minerais formados durante o processo Bayer, destaca-se: a sodalita (S), como pode ser observado no Gráfico 1.

Gráfico 1- Difratoograma da lama vermelha submetida à secagem



Fonte: Autor, 2012.

A caracterização mineralógica da lama vermelha calcinada a 900°C por difração de raios-X está destacada no Gráfico 2. Observa-se no difratograma que os minerais identificados na LV foram: Hematita e a nefelina, com a presença de fases de baixa cristalinidade não identificadas pelo DRX. A presença de nefelina é justificada da seguinte forma: o fato da lama vermelha ser composta de quantidades consideráveis de Na_2O e Si_2O , torna propícia a formação durante o processo de sinterização de espécies do tipo $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{15}$, a decomposição dessas espécies e segundo Rivas *et al.*(2010) a reação de parte da sodalita desidratada com restos de alumina e sílica amorfa reagem para formar a nefelina, segundo a reação:

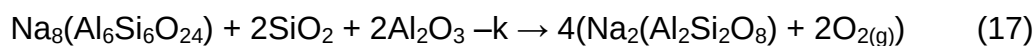
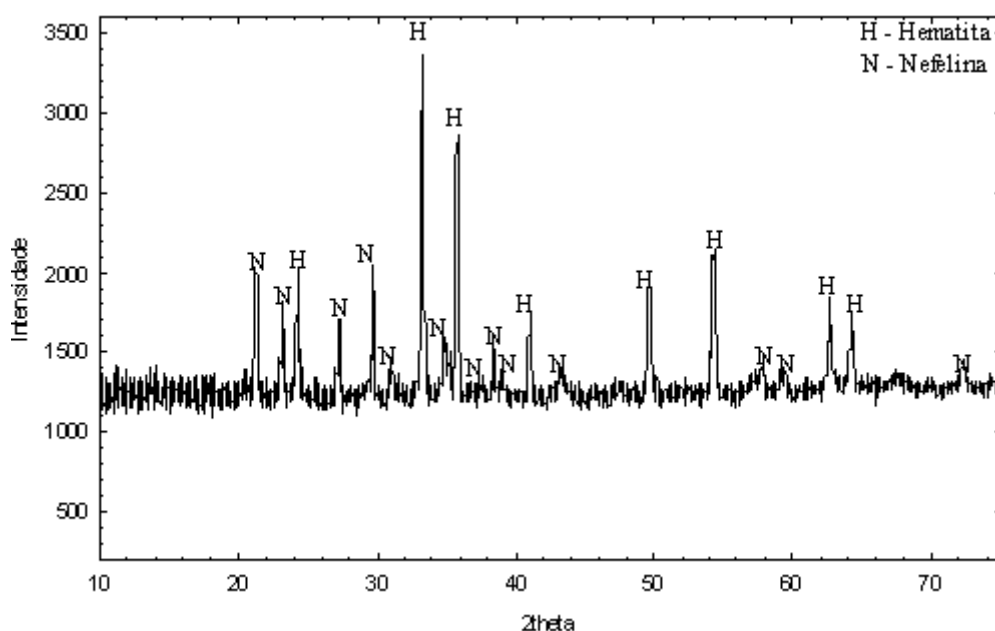


Gráfico 2- Difratograma da lama vermelha calcinada a 900°C



Fonte: Autor, 2012.

4.1 CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO E TITÂNIO

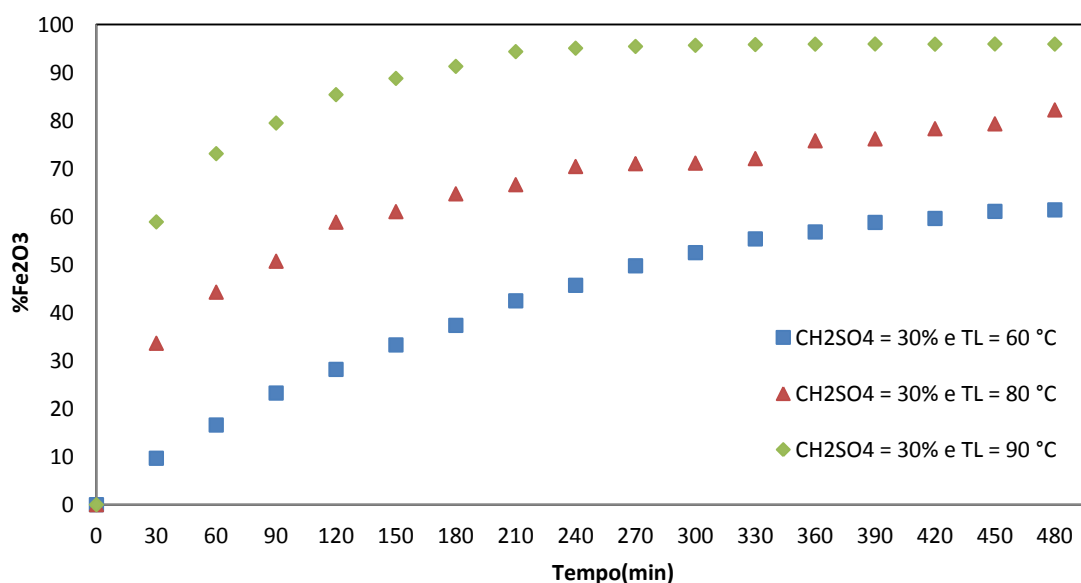
Através da metodologia empregada no processo de lixiviação realizado neste trabalho, foi possível obter uma curva de extração para o ferro e titânio. O comportamento de cada curva de extração obtida em função das principais variáveis consideradas neste estudo, são: a temperatura de lixiviação e a concentração da

solução de ácido sulfúrico, as quais são apresentadas e discutidas a seguir, de acordo com os resultados alcançados.

4.1.1 Efeito da temperatura

O Gráfico 3 mostra a evolução na extração de ferro com o tempo de lixiviação em função das temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C e concentração do ácido sulfúrico de 30% - v/v. Observa-se que a extração de ferro é relativamente baixa, em torno de 58%, nos experimentos realizados a 60°C, no entanto para temperaturas de 80°C e 90°C a extração aumenta significativamente, devido a solubilidade do ferro aumentar com o aumento da temperatura, alcançando uma eficiência de extração de 95% para os experimentos realizados com a lama vermelha lixiviada a 90°C e eficiência de 70% para os que foram executados a 80°C. Também pode ser observado o tempo ótimo de lixiviação para os experimentos realizados a 90°C que é alcançado em torno de 4h de lixiviação, visto que a partir desse tempo a extração do ferro torna-se praticamente constante. Em relação ao tempo ótimo de lixiviação para os demais experimentos (60°C e 80°C) não podemos afirmar com precisão o tempo ótimo, visto que existem variações consideráveis nos percentuais de extração até o final do experimento e diante deste aspecto verificou-se que seria necessário um tempo de lixiviação superior ao de 8h para que a extração estabiliza-se.

Gráfico 3- Curva de extração para o ferro (H_2SO_4 a 30% - v/v)



Fonte: Autor, 2012.

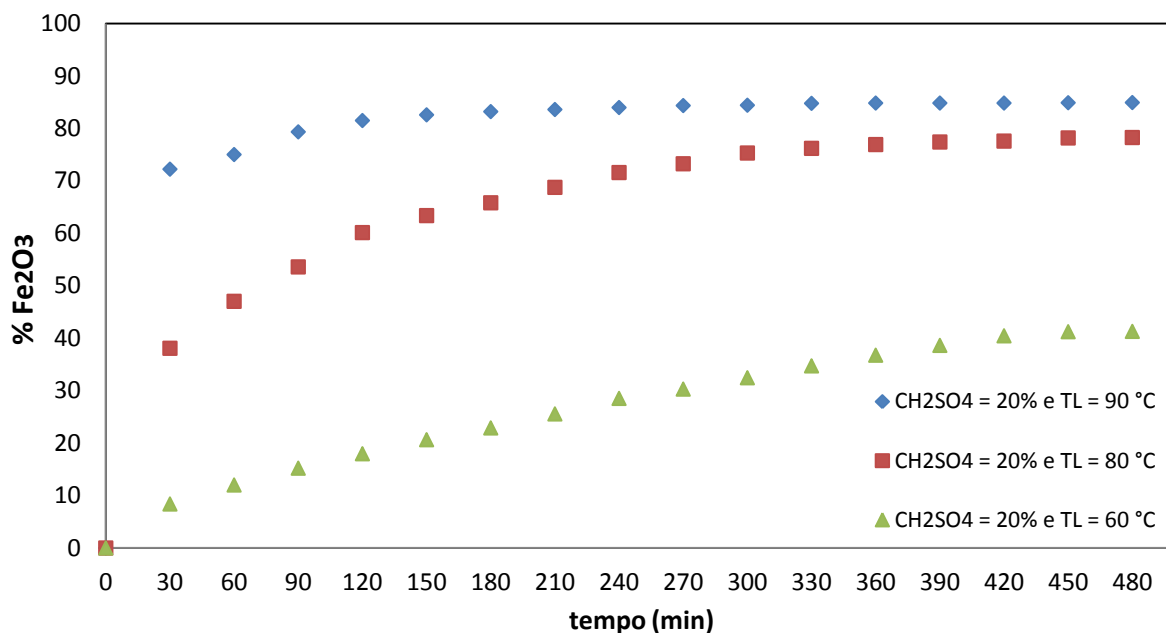
Após a plotagem do Gráfico 3 foram obtidos o R^2 e a equação que melhor se ajustou aos dados de cada curva de extração, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10- Equação e R^2

Curva de extração	Equação	R^2
$C_{H_2SO_4} = 30\%$ $T_L = 60^\circ C$	$y = -3E-14x^6 + 5E-11x^5 - 3E-08x^4 + 1E-05x^3 - 0,0021x^2 + 0,3728x - 0,0047$	0,9998
$C_{H_2SO_4} = 30\%$ $T_L = 80^\circ C$	$y = -3E-13x^6 + 4E-10x^5 - 3E-07x^4 + 9E-05x^3 - 0,0145x^2 + 1,3566x + 0,9634$	0,9957
$C_{H_2SO_4} = 30\%$ $T_L = 90^\circ C$	$y = -6E-13x^6 + 1E-09x^5 - 6E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0306x^2 + 2,5021x + 1,7171$	0,9929

Fonte: Autor, 2012.

O Gráfico 4 apresenta também a evolução na extração de ferro com o tempo de lixiviação em função das temperaturas de $60^\circ C$, $80^\circ C$ e $90^\circ C$, agora para uma concentração de ácido sulfúrico de 20% -v/v. Da mesma forma como ocorreu para os experimentos descritos no Gráfico 3, a temperatura continua sendo o fator principal para a extração do ferro, confirmando o aumento da solubilidade dos compostos em função da elevação da temperatura. Observa-se através das curvas de extração que a maior eficiência do processo de lixiviação, em torno de 84%, ocorre nos experimentos conduzidos a $90^\circ C$. Para os ensaios experimentais realizados a $60^\circ C$ e $80^\circ C$ as eficiências alcançadas são 38% e 65%, respectivamente. Observa-se um tempo ótimo de lixiviação de 4h para os experimentos realizados na temperatura de $90^\circ C$.

Gráfico 4- Curva de extração para o ferro (H₂SO₄ a 20% - v/v)

Fonte: Autor, 2012.

Na Tabela 11 constam o R² e as equações que apresentaram melhor ajuste para os dados das curvas de extração obtidas no Gráfico 4.

Tabela 11- Equação e R²

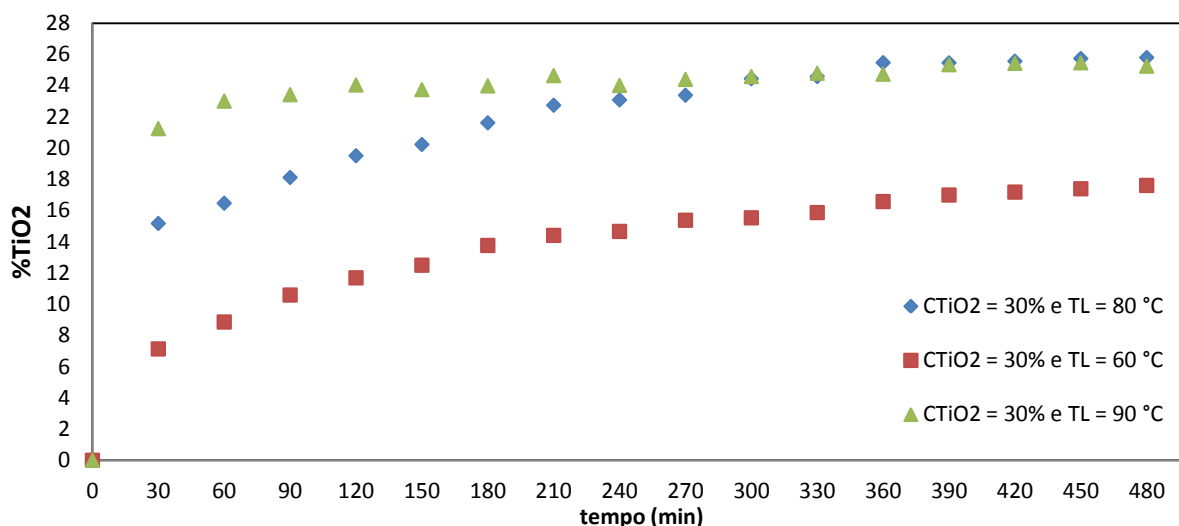
Curva de extração	Equação	R ²
C _{H2SO4} = 20% T _L = 60°C	$y = -8E-14x^6 + 1E-10x^5 - 7E-08x^4 + 2E-05x^3 - 0,0033x^2 + 0,3406x + 0,1535$	0,9997
C _{H2SO4} = 20% T _L = 80°C	$y = -3E-13x^6 + 5E-10x^5 - 3E-07x^4 + 0,0001x^3 - 0,0178x^2 + 1,5495x + 1,197$	0,995
C _{H2SO4} = 20% T _L = 90°C	$y = -9E-13x^6 + 1E-09x^5 - 9E-07x^4 + 0,0003x^3 - 0,0407x^2 + 2,973x + 3,2203$	0,9662

Fonte: Autor, 2012.

Nos Gráficos 5 e 6, podem ser analisados o comportamento da curva de extração de titânio presente na lama vermelha em função do tempo de lixiviação, nas temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C. Nos respectivos gráficos observa-se a influência da temperatura na extração de compostos de titânio, a qual é a mesma encontrada na extração do Ferro, ou seja, quanto maior a temperatura maior a extração, devido o aumento da solubilidade. Os dados experimentais apresentados

no Gráfico 5 foram obtidos em solução de ácido sulfúrico a 30% - v/v apresentando uma eficiência de extração de 25% para os experimentos realizados a 90°C e eficiências de 16% e 24% para os experimentos conduzidos a 60°C e 80°C, respectivamente. Para as corridas experimentais obtidas em solução de ácido sulfúrico a 20% - v/v, conforme o Gráfico 6 apresentaram eficiência de extração com valores próximos a 13%, 20% e 25% para os experimentos conduzidos a 60°C, 80°C e 90°C, respectivamente. O tempo ótimo de lixiviação é aproximadamente 4h para o processo de lixiviação realizado a 90°C.

Gráfico 5- Curva de extração para o titânio (H₂SO₄ a 30% - v/v)



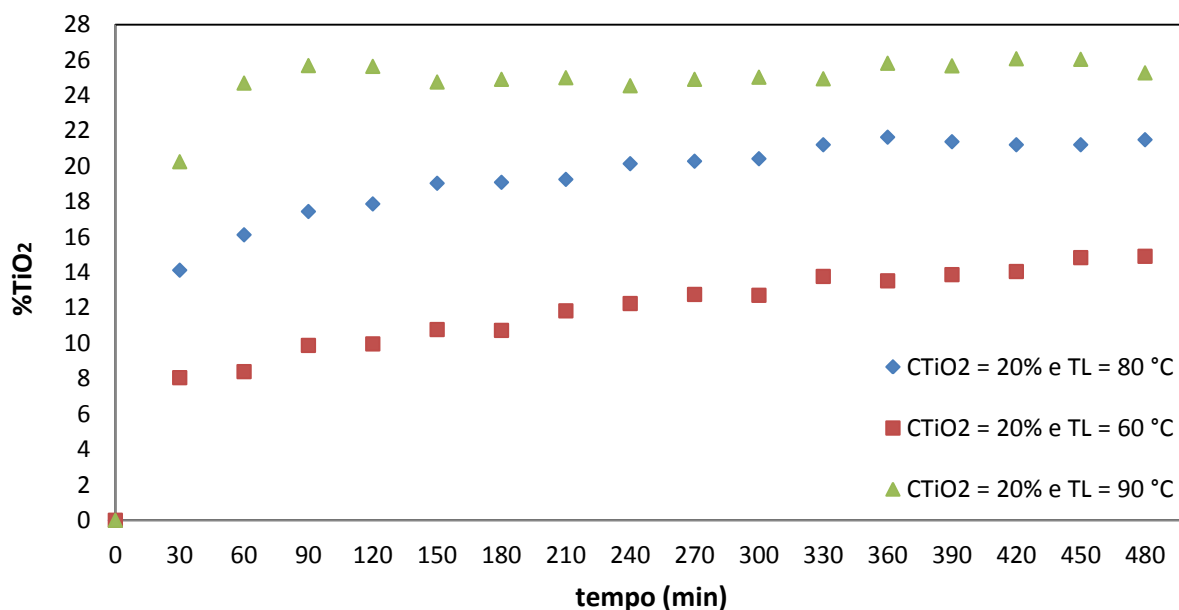
Fonte: Autor, 2012.

Da mesma forma foram obtidos o R^2 e a equação de ajuste, para as curvas de extração de TiO₂ presentes no Gráfico 5, de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12- Equação e R^2

Curva de extração	Equação	R^2
C _{H2SO4} = 30% T _L = 60°C	$y = -7E-14x^6 + 1E-10x^5 - 7E-08x^4 + 2E-05x^3 - 0,0032x^2 + 0,2844x + 0,2447$	0,9954
C _{H2SO4} = 30% T _L = 80°C	$y = -2E-13x^6 + 3E-10x^5 - 2E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0081x^2 + 0,6136x + 0,6727$	0,9843
C _{H2SO4} = 30% T _L = 90°C	$y = -3E-13x^6 + 4E-10x^5 - 3E-07x^4 + 8E-05x^3 - 0,0125x^2 + 0,9061x + 0,8373$	0,9728

Fonte: Autor, 2012.

Gráfico 6- Curva de extração para o titânio (H₂SO₄ a 20% - v/v)

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados de R^2 e equação de ajuste dos dados das curvas de extração do Gráfico 6 encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13- Equação e R^2

Curva de extração	Equação	R^2
$C_{H_2SO_4} = 20\%$ $T_L = 60^\circ C$	$y = -1E-13x^6 + 2E-10x^5 - 1E-07x^4 + 3E-05x^3 - 0,0045x^2 + 0,333x + 0,3106$	0,9852
$C_{H_2SO_4} = 20\%$ $T_L = 80^\circ C$	$y = -1E-13x^6 + 2E-10x^5 - 1E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0073x^2 + 0,5816x + 0,5462$	0,9838
$C_{H_2SO_4} = 20\%$ $T_L = 90^\circ C$	$y = -2E-13x^6 + 4E-10x^5 - 2E-07x^4 + 7E-05x^3 - 0,0118x^2 + 0,9077x + 0,4674$	0,9914

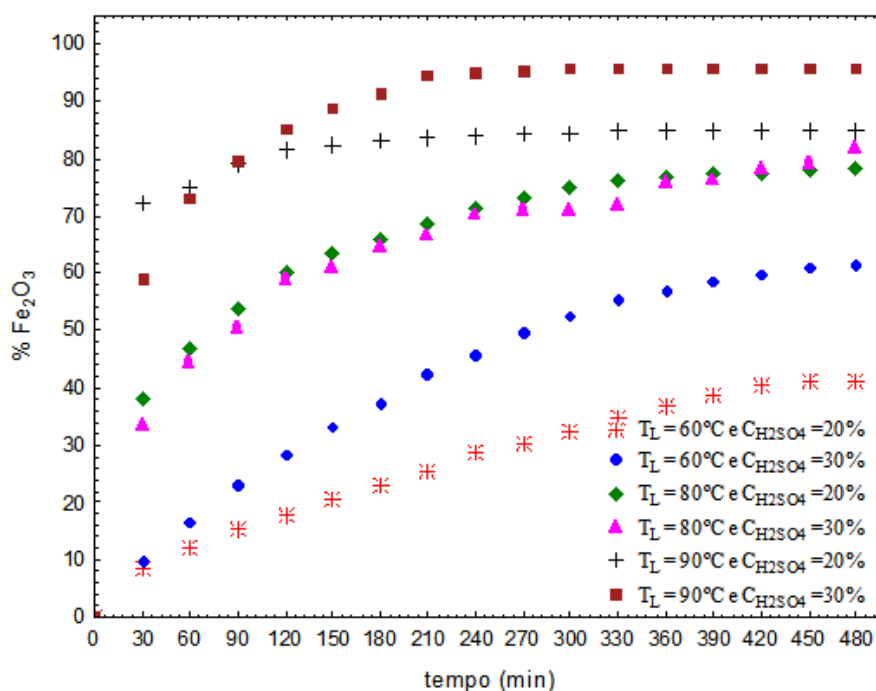
Fonte: Autor, 2012.

4.1.2 Efeito da concentração de ácido sulfúrico

O Gráfico 7 apresenta o efeito da concentração de ácido sulfúrico sobre a extração de ferro em função do tempo de lixiviação e das temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C. Pode ser observado que as extrações aumentam gradativamente com

o decorrer do tempo de lixiviação, bem como é observado que aumentando a concentração do agente lixiviante aumentamos também seu poder extrativo, ocasionando uma maior eficiência de extração para as maiores concentrações. Também pode ser observado, por meio da ferramenta estatística t-student que não houve diferenças significativas na extração do ferro na temperatura de 80°C nas concentrações de 20% e 30%-v/v (ver Apêndice C), onde podemos afirmar que neste caso o efeito da temperatura é mais pronunciado do que o efeito da concentração, ao contrário do que acontece com os experimentos conduzidos a 60°C e 90°C, nos quais se percebe claramente a influência da concentração do ácido sulfúrico na extração do ferro, sendo mais eficiente para os dados experimentais obtidos a uma concentração do ácido sulfúrico de 30%. O tempo ótimo de lixiviação está em torno de 4 h para o experimento realizado a 90°C.

Gráfico 7- Efeito da concentração do H_2SO_4 na extração do ferro



Fonte: Autor, 2012.

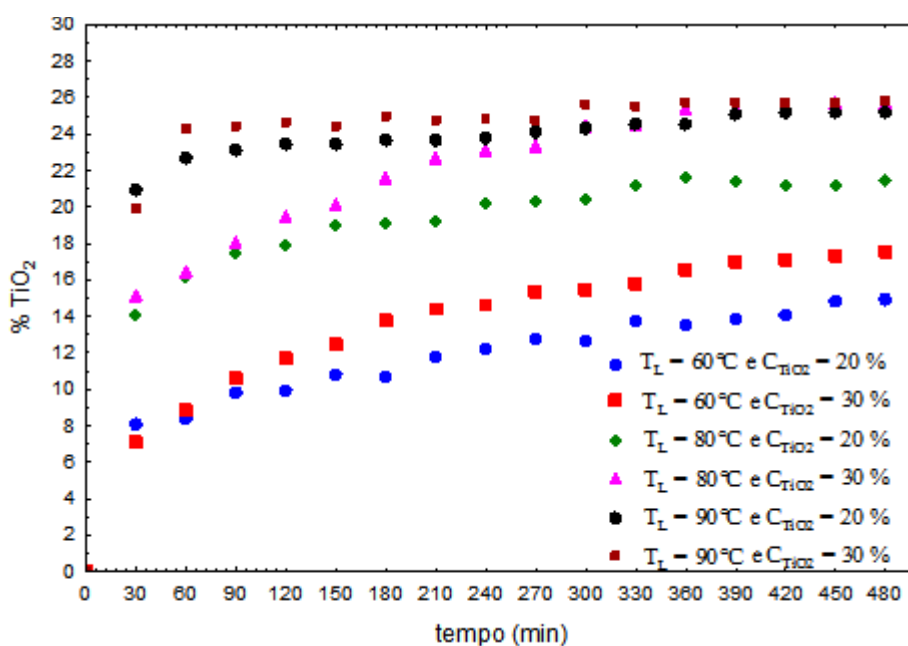
O Gráfico 8 apresenta a influência da concentração da solução de ácido sulfúrico na extração de compostos de titânio presentes na lama vermelha. Neste gráfico verifica-se que para a lixiviação realizada a 90°C com concentração de ácido sulfúrico de 30%-v/v, o comportamento da evolução na extração é o mesmo quando realizado a 90°C e concentração de 20%-v/v, informação observada após a análise

estatística utilizando a ferramenta t-student (ver Apêndice D), confirmando que variando a concentração, a mesma não apresentou uma influencia direta na extração, neste caso.

Nos experimentos conduzidos a 60°C e 80°C pode ser observado um pequeno aumento da eficiência na extração do titânio quando a concentração da solução ácida passa de 20% para 30% - v/v.

De um modo geral, podemos afirmar que a extração dos compostos de titânio não teve relevância significativa, pois o agente lixiviante apresentou preferência em relação ao ferro (Fe_2O_3), o qual se apresenta como componente majoritário na composição da lama vermelha, o que se verifica através da elevada eficiência encontrada na extração deste composto, principalmente para os experimentos realizados a 90°C e concentração de 30%-v/v da solução ácida.

Gráfico 8- Efeito da concentração do H_2SO_4 na extração do titânio



Fonte: Autor, 2012.

Além do que foi relatado anteriormente, o principal composto de titânio encontrado neste resíduo é o anatásio (forma mais estável), o qual foi verificado através da análise de difração de raios-x antes e depois do processo de lixiviação e que diante da baixa eficiência no processo de extração do titânio, constatou-se que para os parâmetros experimentais estabelecidos, não foi possível promover a solubilização deste composto de titânio presente na forma de anatásio.

As pequenas quantidades lixiviadas do óxido de titânio, provavelmente são devido a alguns compostos de titânio que se encontram em uma forma livre, tais como: titanato de sódio, titanato de cálcio, que são formados durante a digestão da bauxita, e possíveis compostos de ferro e titânio formados durante o processo de calcinação, mais provavelmente a ilmenita (FeTiO_3).

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LAMA VERMELHA APÓS A LIXIVIAÇÃO

A análise química da lama vermelha após o processo de lixiviação faz-se necessário para comprovarmos se houve a concentração de compostos de titânio. Nas Tabelas 14, 15 e 16 são apresentados os resultados obtidos da referida análise química realizada por fluorescência de raios-X.

Observa-se através dos resultados no resíduo lixiviado que com o aumento da temperatura, maior é a extração do óxido de ferro, onde ocorre um decréscimo da quantidade de óxido de ferro no resíduo lixiviado. Pode ser observado nas Tabelas 14, 15 e 16 que para os experimentos realizados com uma temperatura constante de lixiviação e variando a concentração de ácido sulfúrico, os melhores resultados para a extração do ferro são aqueles realizados com a maior concentração de ácido (30%-v/v), proporcionando uma maior concentração de composto de titânio na LV.

Verifica-se também que a lama vermelha lixiviada ainda apresenta quantidades consideráveis de sílica e óxido de alumínio, aqui considerados como impurezas, isso explica não termos maiores concentrações de compostos de titânio. As quantidades elevadas de sílica e óxido de alumínio podem ser explicadas devido às possíveis reações que ocorrem durante o processo de lixiviação, onde pode ser visto a preferência do ácido pelos óxidos de ferro, cálcio e sódio, segundo as reações:

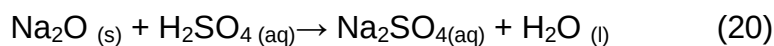
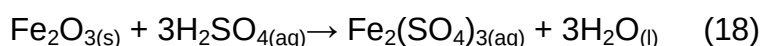


Tabela 14- Composição química da lama vermelha após a lixiviação

Constituintes	$C_{H_2SO_4}= 20\%$; $T= 60^{\circ}C$	$C_{H_2SO_4}=30\%$; $T=60^{\circ}C$
	(%) peso	(%) peso
Fe_2O_3	26,67	23,32
TiO_2	6,20	6,64
CaO	0,30	0,20
SiO_2	35,82	37,71
Al_2O_3	12,48	11,37
Na_2O	0,69	0,83
PF (Perda ao Fogo)	16,58	17,85

Fonte: Autor, 2012.

Tabela 15- Composição química da lama vermelha após a lixiviação

Constituintes	$C_{H_2SO_4}= 20\%$; $T= 80^{\circ}C$	$C_{H_2SO_4}= 30\%$; $T= 80^{\circ}C$
	(%) peso	(%) peso
Fe_2O_3	12,49	10,26
TiO_2	6,40	7,63
CaO	0,58	0,10
SiO_2	44,72	49,20
Al_2O_3	12,84	13,25
Na_2O	0,84	0,61
PF (Perda ao Fogo)	20,44	17,62

Fonte: Autor, 2012.

Tabela 16- Composição química da lama vermelha após a lixiviação

Constituintes	$C_{H_2SO_4}= 20\%$; $T= 90^{\circ}C$	$C_{H_2SO_4}= 30\%$; $T= 90^{\circ}C$
	(%) peso	(%) peso
Fe_2O_3	6,36	3,24
TiO_2	9,57	9,66
CaO	0,10	<0,10
SiO_2	56,48	62,63
Al_2O_3	9,45	7,53
Na_2O	0,85	0,53
PF (Perda ao Fogo)	15,31	14,02

Fonte: Autor, 2012.

A Tabela 17 apresenta o percentual em peso referente à concentração dos compostos após o processo de lixiviação. Pode ser observado nos dados apresentados que houve aumento da concentração de compostos de titânio com percentual em peso de 11%, para as condições ideais de lixiviação obtidas neste estudo. Vale ressaltar que para os demais experimentos realizados, também ocorreu aumento da concentração de titânio, porém em uma proporção inferior à encontrada nos experimentos realizados a $T= 90^{\circ}C$ e $C_{H_2SO_4}= 30\%$ - v/v.

Tabela 17- Concentração dos compostos na lama vermelha lixiviada

Constituintes	L V seca (%) peso	L V calcinação a $900^{\circ}C$ (%) peso	L V após a lixiviação ($C_{H_2SO_4}= 30\%$; $T= 90^{\circ}C$) (%) peso	Concentração na LV lixiviada (%) peso
Fe_2O_3	29,538	34,88	3,24	3,87
TiO_2	4,058	4,592	9,66	11,54
CaO	1,082	1,594	<0,10	0,12
SiO_2	17,283	18,675	62,63	74,84
Al_2O_3	22,539	25,698	7,53	8,99
Na_2O	12,508	13,071	0,53	0,63
Σ	87,008	98,51	83,69	99,99
PF (Perda ao Fogo)	12,035	1,432	14,02	-

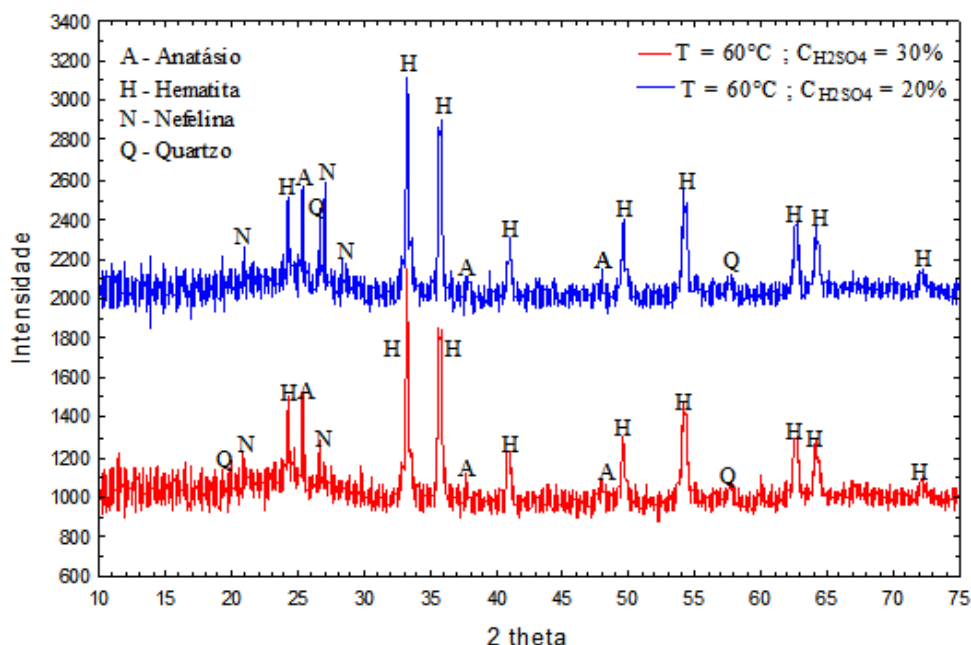
Fonte: Autor, 2012.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA LAMA VERMELHA APÓS A LIXIVIAÇÃO

A análise mineralógica por difração de raios-X possibilita a identificação dos minerais presentes em um determinado material, e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais. Portanto, a análise mineralógica da lama vermelha após sua lixiviação teve por objetivo identificar quais minerais de titânio foram concentrados na lama vermelha. A seguir os Gráficos 9, 10 e 11 apresentam os resultados da análise mineralógica da lama vermelha após ter sido lixiviada.

O Gráfico 9 apresenta os difratogramas da lama vermelha lixiviada a 60°C e concentrações de ácido sulfúrico de 20% e 30% - v/v. Como pode ser observado os minerais identificados são: Anatásio (A) [ICDD-84-1285], Hematita(H) [ICDD-84-0307], quartzo(Q) [ICDD-78-2315] e a nefelina(N) [ICDD-35-02424]. A presença do mineral anatásio é confirmada nos difratogramas devido a ocorrência de picos a 3,51269 Å, 1,89 Å e 2,37750 Å que são picos característicos desse mineral.

Gráfico 9- Difratogramas da LV lixiviada a T= 60°C e C_{H2SO4}= 20% e 30% - v/v

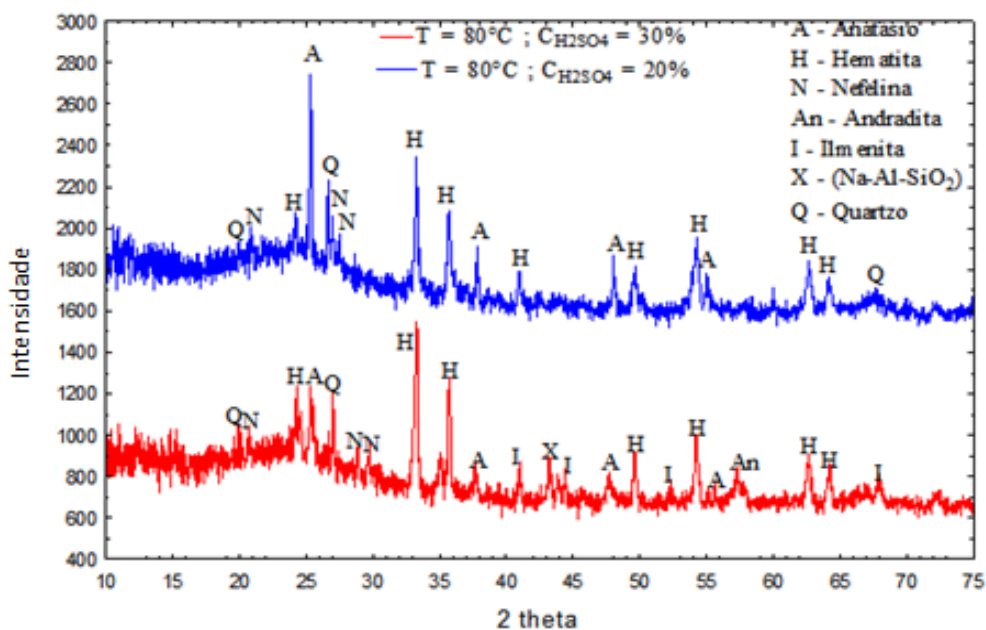


Fonte: Autor, 2012.

O Gráfico 10 apresenta os difratogramas da lama vermelha lixiviada a 80°C, utilizando uma solução de ácido sulfúrico com concentração de 20% e 30%-v/v. Verifica-se nos dois difratogramas, que a lama vermelha é constituída

essencialmente por: Anatásio (A) [ICDD 84-1285], hematita (H) [ICDD 84-0307], quartzo (Q) [ICDD 83-2470] e nefelina (N) [ICDD 19-1176], esses minerais são confirmados pela ocorrência de seus picos característicos em 3,5166 Å, 1,89624Å, 1,6999 Å, 2,6933Å, 2,5124Å, 1,6908Å, 3,29Å, 4,1892Å e 3,0690Å, 4,2500Å, 4,0190Å, respectivamente. Observa-se no difratograma do experimento realizado com temperatura de lixiviação de 80°C e concentração de ácido sulfúrico de 30% a presença de três novas fases minerais, quais sejam: uma fase mineral do tipo X = (Na-Al-SiO₂) proveniente da dissolução da nefelina pelo ácido sulfúrico, uma outra fase mineral com baixa intensidade, proveniente da combinação do ferro livre com possíveis óxidos de titânio, mais necessariamente sendo a ilmenita (I) [ICDD 02-0880], identificada pelo DRX, com picos característicos em 2,7300Å, 2,5300Å, 1,7200Å, por fim uma fase mineral identificada pelo DRX como sendo a andradita (An) [ICDD 84-1935] com picos característicos em 2,6902Å, 3,0077Å, 1,6077Å, proveniente da combinação de sílica insolúvel e ferro livre com possíveis resquícios de cálcio ainda existente no material (Ca₃Fe₂(SiO₄)₃).

Gráfico 10- Difratogramas da LV lixiviada a T= 80°C e C_{H₂SO₄}= 20% e 30% - v/v



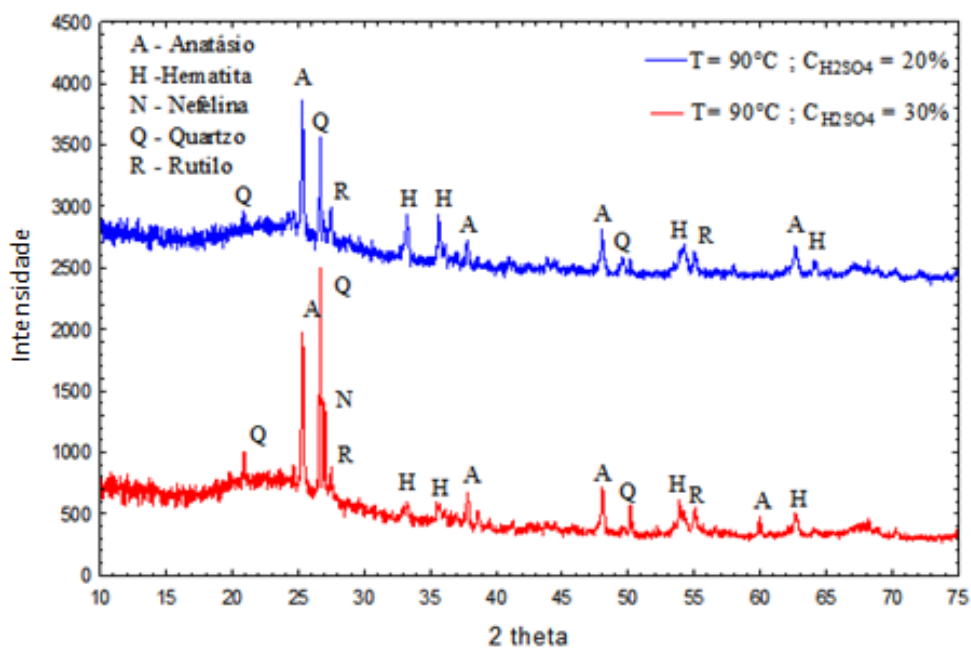
Fonte: Autor, 2012.

Os difratogramas do Gráfico 11 referente a lama vermelha lixiviada a 90°C utilizando uma solução de ácido sulfúrico com concentração de 20% e 30% - v/v revelam a presença de anatásio (A) [ICDD 86-1157] justificado pela intensidade de

seus picos característicos em 3,5144Å, 1,8915Å, 1,6974Å. Verifica-se a presença das fases minerais hematita (H) [ICDD 130534], quartzo (Q) [ICDD 85-0504]. Observa-se ainda a presença do mineral rutilo (R) [ICDD 04-0551], confirmado através de seus picos característicos em 3,2450Å e 1,6870Å. A ocorrência do mineral pode ser justificada devido a uma possível transformação de fase do anatásio para a fase do rutilo, ocorrida durante o processo de calcinação da lama vermelha.

Após a análise mineralógica podemos observar o que foi visto na análise química, ou seja, que a lama vermelha após ser lixiviada apresenta maior concentração de óxido de titânio, o qual está presente significamente na forma de anatásio.

Gráfico 11- Difratomogramas da LV lixiviada a T= 90°C e C_{H2SO4}= 20% e 30% - v/v



Fonte: Autor, 2012.

5 CONCLUSÃO

A técnica experimental desenvolvida permitiu alcançar com êxito o objetivo geral do trabalho, uma vez que os experimentos de lixiviação permitiram afirmar que a variável ideal para a realização do processo de lixiviação foi a temperatura de lixiviação de 90°C utilizando a concentração de ácido sulfúrico de 30%-v/v, sendo que para essas condições o óxido de ferro presente em maior quantidade no resíduo apresentou um percentual de extração de 95%. Além da elevada eficiência na extração do óxido de ferro, os experimentos mostraram que o tempo ótimo de lixiviação ficou em torno de quatro horas.

Em relação à caracterização da lama vermelha após o processo de lixiviação, a análise química mostra que houve a concentração de compostos de titânio em todos os experimentos realizados, com destaque para as condições ideais de lixiviação que apresentou um percentual de até 14% considerando o balanço de massa global.

A análise mineralógica possibilitou a identificação dos compostos de titânio concentrados na lama vermelha, sendo que para todos os experimentos foi observada a predominância do mineral Anatásio.

Quanto à avaliação da técnica desenvolvida neste trabalho a respeito de sua aplicação em escala industrial o resultado estaria associado diretamente à diminuição do impacto ambiental, uma vez que a lama vermelha é gerada em larga escala e apresenta elevada alcalinidade. Outro resultado está relacionado à redução de custos, pois o armazenamento é realizado em depósitos de rejeitos a céu aberto, necessitando de grandes áreas, possibilitando a geração de elevados custos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Calcinar a temperaturas mais elevadas para que ocorra o aparecimento de fases magnéticas.
- Lixiviação com misturas Nítrico/Clorídrico.
- Calcinação da LV Com Carbonato de Sódio após o Processo de Lixiviação.

REFERÊNCIAS

- AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARKOPOULOS, CH. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**, n. 157, p. 579-586, 2008.
- AGRAWAL, A.; SAHU, K. K.; PANDEY, B. D. Solid waste management in non-ferrous industries in Índia. **Resources, Conservation&Recycling**, n. 42, p. 99-120, 2004.
- ARROIO, L. A.; HIGA, O. P. **Teste de Lixiviação: descrição e análise de diferentes métodos**. Grupo SIDERBRÁS, 1984.
- BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. Minerais de Titânio. Im: LINS, F. F.; LUZ, A. B. (Eds.). **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CTEM, 2005. p. 655-676.
- BARRERA-GODINEZ, J. A.; O'KEEFE, T. J.; WATSON, J. L. Effect of ultrasound on acidified brine leaching of double kiln treated EAF dust. **Miner. Eng.**, v. 5, p. 1365. 1992.
- BERMANN, C., **Exportação brasileira de produtos intensivos em energia: implicações sociais e ambientais**. Fórum Brasileiro de ONG's e Movimentos Sociais para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, Rede Brasileira pela Integração dos Povos (REBRIP), 2002.
- BHATNAGAR, S. S.; PARTHASARATHY, S.; SIMGH, G. C.; SUNDARA RAO, A. L. Pilot plant for the recovery of titanium dioxide from bauxite sludge. **J. Sci. Ind. Res.**, v. 4, p. 378-381, 1945.
- BONENFANT, D.; KHAROUNE, L.; SAUVÉ, S.; HAUSLER, R.; NIQUETTE, P.; MIMEAULT, M.; KHAROUNE, M. CO₂ Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 7617 – 7622, 2008.
- BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. **Química Nova**, São Paulo, v. 30 n. 2, 2007.
- BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n.1, p. 55 - 63, 2005.
- CIMINELLI, V. S. T. Tendências Tecnológicas em Hidrometalurgia. Im: SEMINÁRIO NACIONAL DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM, 1, 2006, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro: UFMG, 2006. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/tendencias/paineis/metalurgia_extrativa/CIMINELLI_Virginia_TENDENCIAS_TECNOLOGICAS_EM_HIDROMETALURGIA_2006.pdf. Acesso em: 08 nov. 2009.

CONNER, J. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

Consultorioharmony. Disponível em: wordpress.com/2010/08/29consultorio-odontológico-harmony-curitiba/implantes/. Acesso em: 29 julho 2011.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DNPM - **Departamento Nacional da Produção Mineral**. Anuário Mineral Brasileiro, 2001. p. 378-391.

DOUGLAS, C., MONTGOMERY & GEORGE C. RUNGER. Estatísticas Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

ELLIS, B. A. **Light Metals**. Titanium. Mining Annual Review, 1987. p. 47-48.

ERCAG, E.; APAK, R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO_2 , Al_2O_3 , and pig iron. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 70, n. 3, p. 241-246, 1997.

FILHO, S. 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. 322-338, 2007.

FRANCO, E. S. **Influência das variáveis do processo bayer nas características da lama vermelha utilizada como matéria-prima na indústria cerâmica**. Trabalho de Conclusão de Curso – UFPA, 2008.

FREITAS, R. A. S. **Comportamento de geotêxteis como filtros em resíduos – Fosfogesso e lama vermelha**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

FROES, R. H. Titanium - products and application. **Journal of Metals**, March, p. 12-14, 1987.

GARNAR, T.; STANAWAY, K. J. Titanium minerals. In: **Industrial Minerals and Rocks**, 6. ed. CARR, D. D. (Editor). Colorado: Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, 1987. p.1071-108.

GENÇ, H., TJELL, J. C., McCONCHIE, D., SCHUILING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 264, p. 327-334, 2003.

HECK, C. H. **Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos**. Porto Alegre: UFRGS/DEMET, 2002.

HIDRO. **Desafios relacionados à lama vermelha: Métodos de tratamento da lama Vermelha**. Disponível em: <http://www.hidro.com/pt/Aluminio/A-Hidro-no-Brasil/Nosso-futuro/Meio-ambiente/Gestão-de-recursos/>. Acessado em: 23 ago. 2011.

HILDEBRANDO, E. A. Aplicação do Rejeito do processo bayer (LAMA VERMELHA) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química – UFPA, 1998.

JUNIOR, R. L. Viabilidade de concentração física de titânio Proveniente do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPA, 2008.

KASLIWAL, P.; SAI, P. S. T. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study. **Hydrometallurgy**, v. 53, n. 1, p. 73-87, 1999.

KIRKPATRICK, D. B. Red mud product development, **The Minerals, Metals & Materials Society**, 1996.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, Ltda., 2004.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edigar Blücher, Ltda., 1996. p. 345-351.

LEWIN, K.; COL. **Leaching tests for assessment of contaminated land. Interim NRA guidance**. Almondsbury: National Rivers Authority, 1994. 39 p.

LIMA, A. R. **Absorção de alumínio utilizando a Lama Vermelha Como Adsorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso. UFPA-2001.

LIMA, T. N.; NASCIMENTO, C. R.; LEMOS, F. A. Aplicação da lama vermelha na captura de carbono. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA, 18., 2010. Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010, p. 6.

LYND, L. E. **Titanium**. In.: Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, 1985. p. 1-21.

MAGALHÃES, E. M. Estudo da cinética da secagem de agregados produzidos a partir de resíduos do Processo Bayer. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPA, 2008.

MAGALHÃS, E. M. Estudos da extração se compostos de ferro da Lama Vermelha visando a concentração e/ou extração de compostos de titânio. (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia). Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

MAIA, A. **Titânio**. Sumário Mineral Brasileiro, DNPM, 2004. p. 123-124.

Manual de gerenciamento de resíduos de serviços de saúde / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006, 182 p.

MASON, T. J., **Practical Sonochemistry**. vol. 186. Ellis Horwood: England. 1991.

NBR10004-Resíduos sólidos – Classificação.

NEDER, L. T. C. **Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos: Tecnologia de Encapsulamento por complexos Argilominerais – CAMs**. São Paulo, 1998. Tese (Doutorado em XXXX) - Faculdade de Saúde Pública, Departamento de saúde Ambiental, Universidade de São Paulo, 1998.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Application of rheology to solving tailings disposal problem. **International journal of Mineral Processing**, n. 54, p. 217-233, 1998.
OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 3. ed., Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editoras S. A., 1985.

PAN, Z., LI, D., YU, J., YANG, N. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1437–1441, 2003.

PATEL, M.; PADHI, B. K.; VIDYASAGAR, P.; PATNAIK, A. K. Extraction of titanium dioxide and production of building bricks from red mud. **Res. Ind.** v. 37, p. 154– 157. 1992.

PETERNELE, W. S.; COSTA, A. C. S.; SALLO, F. S. Remoção do corante reativo azul 5g por adsorção em diferentes materiais lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, v. 3, n. 1, p. 49-56, 2006.

POLYUKHIN, P. I., **The Use of Ultrasonics in Extractive Metallurgy**. Technicopy: Stonehouse, UK. 1978.

PONTIKES, Y. **Red Mud Project**. Disponível em: www.redmud.org/home.html. Acesso em: 24 abri. 2005.

PURNELL, B. G., **Mud disposal at the burntisland alumina plant**, 2004.

QUARESMA, D. S. **Lixiviação de Titânio a partir do resíduo do Processo Bayer: Lama Vermelha**. Trabalho de Conclusão de Curso – UFPA, 2010.

REDDY, B. R.; MISHRA, S. K.; BANERJEE, G. N. kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid. **Hydrometallurgy**, v. 51, p. 131-138, 1999.

RIVAS, J. M.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S. Estudo do Comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria**, v. 15, n. 3, p. 445 – 460, 2010.

ROCCA, A. C. C.; IACOVONE, A. M. M. B.; BARROTTI, A. J. **Resíduos Sólidos Industriais**. 2.ed. São Paulo: CETESB, 1993.

ROSSI, C. R. C.; RAMOS, M. A.; NEGRÃO, A. M.; OLIVEIRA, D. R. C. Concretos com Agregados de Lama Vermelha para Reparo de Elementos de Concreto sob Abrasão Hidráulica. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 50., 2008, Jardim Olímpia. **Anais...**Jardim Olímpia: Instituto Brasileiro do Concreto, 2008. p. 8.

SANTOS, J. F. **ELABORAÇÃO DO PLANO DUODECENAL (2010 - 2030) DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL**. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL-SGM, 2010.

SANTOS, D.H. Utilização do rejeito do processo bayer como matéria-prima na produção de agregados leves. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica- UFPA, 2012.

SAYAN, E.; BAYRAMOGLU, M. Statistical modeling and aplinization of ultrasound assisted sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 397-401, 2004.

SGLAVO, V. M.; MAURINA, S.; CAMPOSTRINI, R.; MONAGHEDDU, M.; BUDRONI, G.; CARTURAN, G.; COCCO, G. Bautite “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 20, p. 325-244, 2000.

SOFRÁ, F., BOGER, D. V., Environmental rheology for waste minimization in the minerals industry. **Chemical Engineering Journal**, n. 8, p. 319-330, 2002.

SOLZA, G. M. P. Avaliação do sistema de tratamento do chorume utilizado no aterro sanitário do Aurá. Proposta de aproveitamento da Lama Vermelha como absorvente

da Matéria Orgânica Presente no chorume. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química – UFPA, 2000.

SOUZA, J. A. S. **Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia). Universidade Federal do Pará – 2010.

SOUZA, K. C., ANTUNES, M. L. Utilização de lama vermelha tratada com peróxido de hidrogênio e ativada por tratamento térmico como meio absorvedor do corante reativo Blue 19. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADUANCES IN CLEANER PRODUCTION, 3., 2011, São Paulo. **Resumos...** São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2011. p. 9.

SUMMERS, R. N., RIVERS. M. R., CLARKE, M. F., The use of bauxite residue to control diffuse phosphorus pollution in Western Australia: a win-win-win outcome. In: INTERNATIONAL ALUMINA QUALITY WORKSHOP, 6.,2002. Australia. **Anais...** Australia: Brisbane, 2002. p. 262-269.

TAKENAKA, E. M. M., SILVA, B. A. P., ROCHA, S. R. D., SILVA, A. O. A destinação dos resíduos industriais: alternativas para um meio ambiente saudável. **Colloquium Humanarum**. Presidente Prudente, v. 8, 2011.

THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: science and engineering. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 38, p. 1215– 1219. 1999.

UZHIDY, A.; BORLAI, O.; SZABO, P.; JELINKO, R.; SZEPEVOLYGI, J.; FENYI, G.; SZABO, M. **Processing low-quality alumina-containing ores by selective chlorination of iron**. Hungarian: Patent 181729, 1983.

VAN DER SLOOT, H. A.; HEASMAN, L.; QUEVAUVILLER, Ph. **Harmonization o Leaching/ Extraction Tests**. Amsterdam: Elsevier, 1997. 281 p.

VEGLIÓ, F.; PASSARIELLO, B.; BARBARO, M.; PLESCIA, P.; MARABINI, A. M. Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 54, p. 183-200, 1998.

VEGLIÓ, F.; PASSARIELLO, B.; TORO, L.; MARABINI, A. M. Development of a bleaching process for a kaolin of industrial interest by oxalic, ascorbic and sulphuric acids: preliminary study using statistical methods of experimental design. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 35, p. 1680–1687, 1996.

VERON, J. Etude Bibliographique sur les lixiviats produits par la mise en decharge des dechets indutriels. Ministère de L'Équipement, Du logement, de L'Aménagement du Territoire, et des Transports .**Collection Recherche Environnement**, n. 29, 1986.

VIEIRA, T. M. Produção de agregado utilizando lama vermelha: caracterização microestrutural visando sua aplicação em concreto. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química – UFPA, 2008.

XIAO-BIN, LI., WEI, XIAO., WEI, LIU., GUI-HUA , LIU., ZHI-HONG, PENG., QIU-SHENG, ZHOU., TIAN-GUI, QI. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering.**Transactions of Nonferraus Metals Society of Chaina**. v. 19, p. 1342 – 1347, 2009.

ZIMMER, E.; NAFISSI, A.; WINKHAUS, G. **Reclamation treatment of red mud**.US: patent US4119698, 1978.

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 absorbância 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 (H_2SO_4) 1:1, e 10mL de ácido nítrico (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.

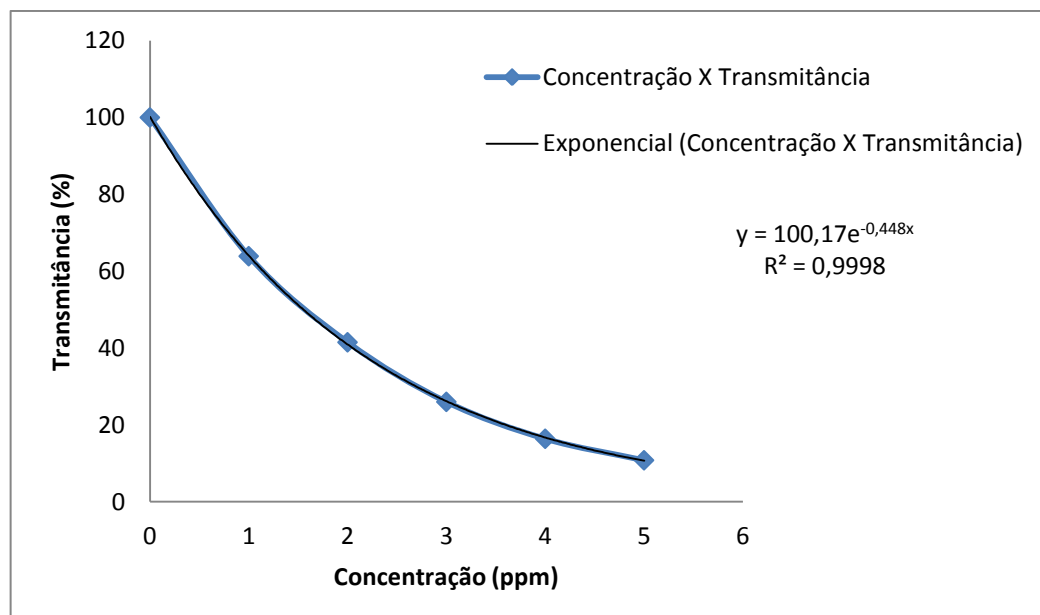
Para a análise de ferro deste estudo, após a preparação da curva foram medidos os valores de transmitância para cada padrão, conforme pode ser observado na Tabela 18 e através dos dados obtidos foi possível construir a curva de calibração para o ferro, como pode ser verificado no Gráfico 12.

Tabela 18- 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, 2012.

Gráfico 12- Representação da curva de calibração do ferro



Fonte: Autor, 2012.

Determinação da concentração de ferro total (Fe_2O_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 17.

Dependendo do valor médio de transmitância (T) a ser verificado na alíquota analisada, podemos calcular a concentração de ferro total (Fe_2O_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 (Fe_2O_3) no licor (amostra original) extraído do material retirado após 30 minutos referente ao início do processo de lixiviação nas seguintes condições: 100 g de lama vermelha calcinada a 900°C , solução de H_2SO_4 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 28,2666 (T). 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:

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

$$28,2666 = 100,17e^{-0,448x}$$

$$\frac{28,2666}{100,17} = e^{-0,448x}$$

$$0,282186283 = e^{-0,448x}$$

$$\text{Assim: } \ln(0,282186283) = \ln(e^{-0,448x})$$

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

$$-0,448x = \ln(0,282186283)$$

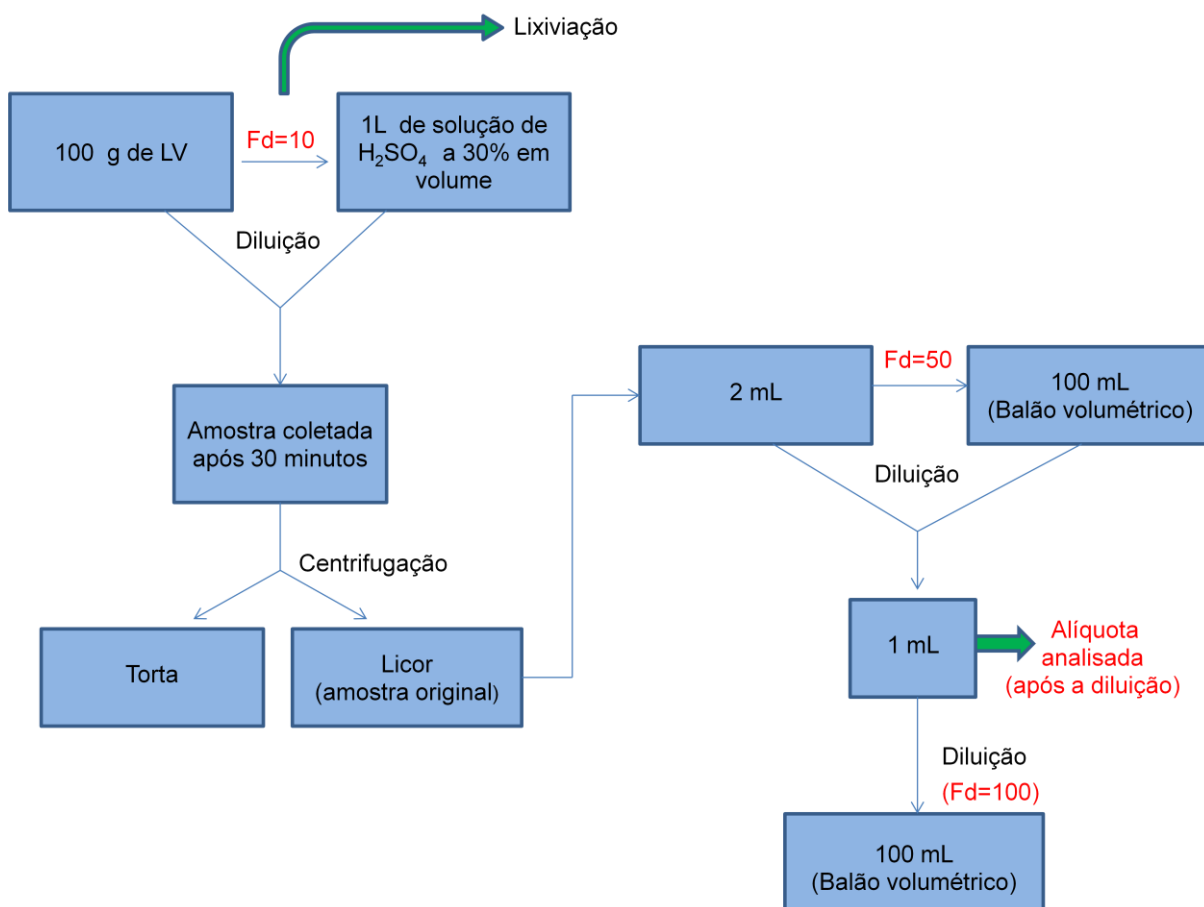
Assim:

$$x = \ln(0,282186283)/-0,448$$

$$x = 2,824080016$$

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 30 minutos), é necessário considerar o fator de diluição da amostra (Fd), conforme apresenta o Fluxograma 4.

Fluxograma 4- Etapas de diluição da amostra



Fonte: Autor, 2012.

Através do Fluxograma 4, 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:

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

$$\% \text{ Fe} = 2,824080016 \times 50000 / 10000$$

$$\% \text{ Fe} = 14,12040008$$

O valor encontrado está em Fe, pois a solução padrão utilizada na análise encontra-se nesta forma. Para transformar em Fe_2O_3 multiplica-se o resultado obtido pelo fator = 1,42972, logo:

$$\% \text{ Fe} = 14,12040008 \times 1,42972$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 20,1882184 \text{ (presente no licor obtido após 30 minutos)}$$

Para saber a eficiência da extração após este intervalo de tempo, sabendo-se que a lama vermelha calcinada a 900°C apresentou um teor de 34,88% de Fe_2O_3 antes de iniciar o processo de lixiviação, têm-se:

$$\text{Eficiência da extração (\%)} = 20,1882184 \times 100 / 34,88$$

$$\text{Eficiência da extração (\%)} = 57,87906651$$

Desta forma fizeram-se os cálculos para as demais amostras retiradas a cada 30 minutos até o término do período de lixiviação. Utilizou-se a Planilha do Excel para a realização dos cálculos de forma eficaz. A Tabela 19 a seguir apresenta os resultados obtidos para os demais licores extraídos.

Tabela 19- Teor de Fe_2O_3 e Eficiência de extração

Tempo (min)	T (%)	Ca (ppm)	Fe (%)	Fe_2O_3 (%)	Eficiência (%)
0	0	0	0	0	0
30	28,267	2,82408	14,1204	20,188218	57,87906651
60	20,833	3,5051698	17,52585	25,057057	71,83789248
90	18,167	3,8109018	19,05451	27,242612	78,10382023
120	16	4,094375	20,47188	29,269049	83,9135592
150	14,88	4,2564382	21,28219	30,427574	87,23501764
180	14,1	4,376549	21,88274	31,286198	89,69666879
210	13,2	4,5237766	22,61888	32,338669	92,71407495
240	13	4,5578558	22,78928	32,582288	93,41252225
270	12,897	4,5755424	22,87771	32,708723	93,77500719
300	12,833	4,5866638	22,93332	32,788225	94,00293842
330	12,79	4,5942759	22,97138	32,842641	94,15894773
360	12,567	4,6335407	23,1677	33,123329	94,96367311
390	12,534	4,6393032	23,19652	33,164523	95,08177428
420	12,468	4,6511594	23,2558	33,249278	95,32476565
450	12,458	4,6529505	23,26475	33,262082	95,36147282
480	12,2	4,6996268	23,49813	33,595752	96,31809603

Fonte: Autor, 2012.

APÊNDICE B - Análise Espectrométrica do Titânio com Peróxido de Hidrogênio

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- Transferir uma alíquota da solução a ser analisada para balão volumétrico de 50mL de capacidade (dependendo da concentração de titânio na amostra analisada);
- 2- Adicionar a seguir 10mL de solução de ácido fosfórico (H_3PO_4)[2:3], e por fim, 2mL de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%;
- 3- Diluir a solução ao volume desejado com água deionizada, homogeneizar, e após 10 minutos medir a absorbância da solução em cubeta de 1cm e comprimento de onda ($\lambda=380\text{nm}$) ou em cubeta de 2cm e comprimento de onda ($\lambda=410\text{nm}$).

Preparação das soluções:

- Solução de ácido fosfórico (H_3PO_4)[2:3]: tomar um volume aproximado de 200mL de água deionizada em proveta de 500mL, acrescentar lentamente 200mL de ácido fosfórico. Transferir para balão volumétrico de 500mL e completar com água deionizada para volume desejado.
- Solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%: esta solução a 30% já é a solução concentrada vendida comercialmente.
- Solução padrão de titânio a 1000ppm (1g TiO_2 /litro): pesar exatamente 1g de TiO_2 de grau analítico (calcinado a 900°C) e transferir quantitativamente para erlenmeyer de 250mL. Adicionar 10g de sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 25mL de (H_2SO_4) concentrado. Colocar um funil de vidro de haste curta na boca do frasco, e aquecer cuidadosamente até ebulição incipiente, enquanto se gira o frasco sobre a chama. Prosseguir o aquecimento até que todo material tenha sido completamente atacado.

Deixar a solução em repouso até esfriar e transferir quantitativamente o conteúdo do frasco para balão volumétrico de 1000mL. Diluir a solução com ácido sulfúrico (H_2SO_4) N.

Observação: esta solução pode ser feita por fusão de óxido de titânio (TiO_2) com piro-sulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) a 950°C em cadinho de platina, ou ainda, a partir de um outro composto de titânio. Neste trabalho, utilizou-se a solução padrão vendida comercialmente.

Preparação da Curva de Calibração:

A partir da solução padrão de titânio a 1000ppm construir uma curva de calibração de 0,00 até 20,00ppm. A metodologia empregada na construção da curva de calibração é semelhante à utilização na complexação da solução a ser analisada.

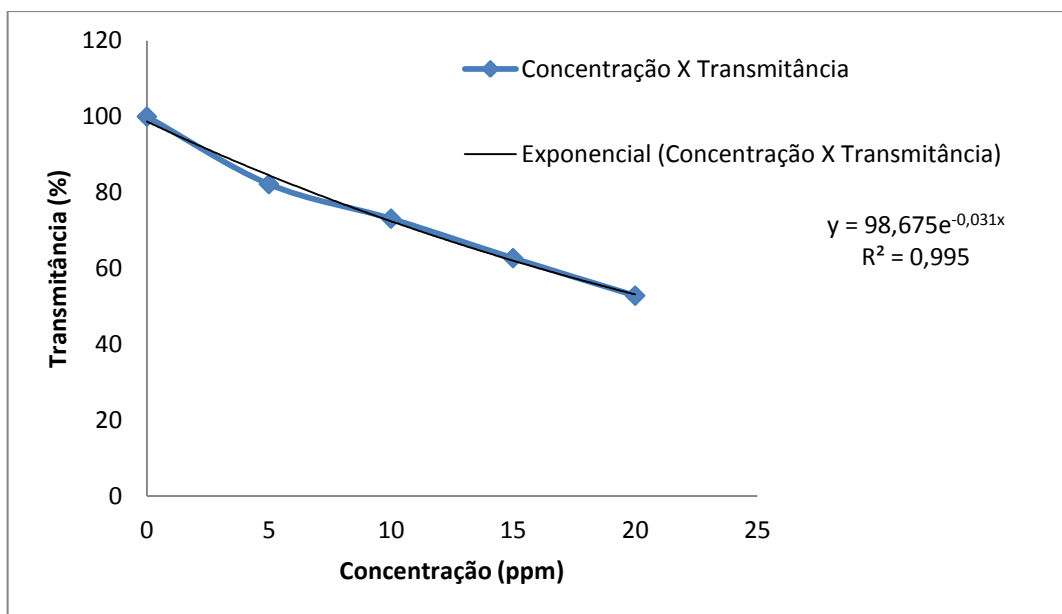
Da mesma forma como foi realizado para análise de ferro deste trabalho, após a preparação da curva foram medidos os valores de transmitância para cada padrão, conforme pode ser observado na Tabela 20 e através dos dados obtidos foi possível construir a curva de calibração para o titânio, como pode ser verificado no Gráfico 13.

Tabela 20- Curva de calibração para o titânio

Concentração (ppm)	Transmitância (%)
0	100
5	82,2
10	73,1
15	62,7
20	52,8

Fonte: Autor, 2012.

Gráfico 13- Representação da curva de calibração para o titânio



Fonte: Autor, 2012.

Observação: a curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de titânio (TiO_2) é semelhante a que se utilizou para a complexação de (Fe_2O_3). Portanto, da mesma forma, determina-se a concentração de titânio na alíquota e posteriormente a sua concentração na amostra original.

APÊNDICE C – Análise estatística utilizando a ferramenta t-student

Test for Equal Variances: 80°C 20%; 80°C 30%

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

	N	Lower	StDev	Upper
80°C 20%	16	8,69824	12,2690	20,3414
80°C 30 %	16	9,56873	13,4968	22,3770

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 0,83; p-value = 0,717

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,04; p-value = 0,844

Test for Equal Variances for 80°C 20%; 80°C 30%

Two-Sample T-Test and CI: 80°C 20%; 80°C 30%

Two-sample T for 80°C 20% vs 80°C 30%

	N	Mean	StDev	SE Mean
80°C 20%	16	67,6	12,3	3,1
80°C 30 %	16	66,0	13,5	3,4

Difference = μ (80°C 20%) - μ (80°C 30%)

Estimate for difference: 1,56392

95% CI for difference: (-7,74875; 10,87658)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0,34 P-Value = 0,734 DF = 30

Both use Pooled StDev = 12,8975

APÊNDICE D – Análise estatística utilizando a ferramenta t-student

Test for Equal Variances: 90°C 20%; 90°C 30%

95% Bonferroni confidence intervals for standard deviations

	N	Lower	StDev	Upper
90°C 20%	16	0,954115	1,34579	2,23126
90°C 30 %	16	0,766664	1,08139	1,79289

F-Test (normal distribution)

Test statistic = 1,55; p-value = 0,407

Levene's Test (any continuous distribution)

Test statistic = 0,04; p-value = 0,835

Test for Equal Variances for 90°C 20%; 90°C 30%

Two-Sample T-Test and CI: 90°C 20%; 90°C 30%

Two-sample T for 90°C 20% vs 90°C 30%

	N	Mean	StDev	SE Mean
90°C 20%	16	24,95	1,35	0,34
90°C 30 %	16	24,25	1,08	0,27

Difference = μ (90°C 20%) - μ (90°C 30%)

Estimate for difference: 0,702313

95% CI for difference: (-0,179145; 1,583771)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,63 P-Value = 0,114 DF = 30

Both use Pooled StDev = 1,2208