



# **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NA REDUÇÃO E ESTABILIDADE DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA QUANDO DA ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**

**Augusto Fernando de Freitas Costa**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: José Antônio da Silva Souza

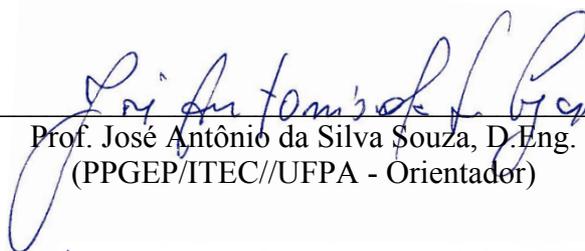
Belém  
Junho de 2016

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NA  
REDUÇÃO E ESTABILIDADE DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO  
DE BAUXITA QUANDO DA ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**

Augusto Fernando de Freitas Costa

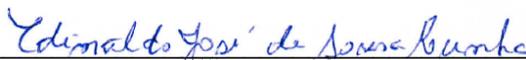
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:



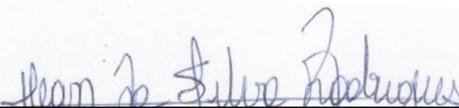
---

Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.  
(PPGEP/ITEC//UFPA - Orientador)



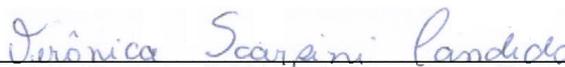
---

Prof. Edinaldo José de Sousa Cunha, D.Eng.  
(PPGEP/ITEC/UFPA - Membro)



---

Prof. Jean da Silva Rodrigues, D.Eng.  
(DEPIC/UFPA - Membro)



---

Prof. Verônica Scarpini Candido, D.Sc.  
(FEMAT/Campus Ananindeua/UFPA - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL  
JUNHO DE 2016

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da UFPA**

---

Costa, Augusto Fernando de Freitas, 1975-

Estudo da influência do óxido de cálcio na redução e estabilidade da alcalinidade do resíduo de bauxite quando da adição de dióxido de carbono / Augusto Fernando de Freitas Costa. - 2016.

Orientador: José Antonio da Silva Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Belém, 2016.

1. Química ambiental. 2. Resíduos industriais.  
3. Bauxita. 4. Cal. 5. Dióxido de carbono. I. Título.

CDD 22. ed. 628.50154

---

*À memória do meu saudoso pai Raymundo Freitas,  
pela contribuição indispensável na minha  
formação pessoal e profissional.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus pelo fôlego de vida e entendimento para conseguir finalizar este trabalho.

À minha mãe Rosália Pinheiro pela minha formação pessoal e por nunca deixar de me apoiar na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza pela orientação e a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao M.Sc. Fernando Botelho pela amizade, coorientação e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edinaldo Cunha e à Prof. Dra. Raimunda Maia pelas valiosas contribuições para a realização deste trabalho.

Aos colegas da Usina de Materiais Danielly Quaresma, Felipe Pereira, Diego Hildebrando e Alacid Neves pelo companheirismo.

Aos colegas de trabalho Dílson Cardoso, Lianne Dias, Matheus Braga, Vitória Roma, Samara Menezes e Rafaela Pinheiro pelo incentivo à realização deste trabalho.

Ao amigo da graduação e pesquisador do Instituto Evandro Chagas, Bruno Carneiro, pela realização das análises de fluorescência de raios-X.

À doutoranda do Laboratório de Física, Kelly Oliveira, pela realização das análises de difração de raios-X.

E aos demais familiares e amigos que de alguma forma prestaram apoio na realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGE/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

## **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NA REDUÇÃO E ESTABILIDADE DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA QUANDO DA ADIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO**

**Augusto Fernando de Freitas Costa**

Junho/2016

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Armazenar e tratar os resíduos industriais produzidos em grande escala é importante sob o ponto de vista de se evitar que os mesmos ofereçam riscos ao meio ambiente, principalmente com relação ao solo e aos rios. Sendo o principal processo de produção de alumina a partir do minério de bauxita, o processo Bayer gera grande quantidade de resíduo de bauxita (lama vermelha). Este trabalho estuda a redução da alcalinidade do resíduo do processo Bayer, a ponto de mantê-lo em nível baixo de reatividade por meio da injeção de dióxido de carbono gasoso, com acréscimo de óxido de cálcio reagindo em reator do tipo torre de borbulhamento, e a formação de compostos minerais estáveis, sendo necessário acompanhar o decréscimo do comportamento no valor do pH da suspensão ao longo do tempo. O óxido de cálcio adicionado, juntamente com a carbonatação, influenciou diretamente no meio alcalino do resíduo de bauxita Bayer ao longo do tempo de monitoramento de aproximadamente 15 meses, reduzindo a alcalinidade da suspensão de 13 para 8,5 na faixa de pH. A alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer estabilizada em pH 8,5 é importante para que este material não ofereça tantos riscos ambientais e possa ser utilizado em outros processos industriais.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

**STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CALCIUM OXIDE ON  
REDUCTION AND STABILITY OF THE ALKALINITY OF THE  
BAUXITE RESIDUE WHEN CARBON DIOXIDE IS ADDED**

Augusto Fernando de Freitas Costa

June/2016

Advisor: José Antônio da Silva Souza

Research Area: Process Engineering

Storing and treating industrial waste produced on a large scale is important from the point of view to prevent them offer risks to the environment, particularly with respect to the soil and rivers. Being the main alumina production process from bauxite ore, the Bayer process produces large amounts of bauxite residue (red mud). This work studies the reduction of the alkalinity of the Bayer process residue as to keep it at a low level of reactivity by carbon dioxide gas injection with calcium oxide addition reacting in reactor type bubbling tower, and the formation of stable mineral compounds, it is necessary to monitor the behavior of the decrease in the pH of the suspension over time. The amount of calcium oxide added together with the carbonation directly influenced in an alkaline medium Bayer bauxite residue monitoring over time of approximately 15 months reducing the alkalinity of the suspension at 13 for 8.5 pH range. The stabilized alkalinity of the Bayer bauxite residue at pH 8.5 is important that this material does not offer many environmental risks and can be used in other industrial processes.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1.1 - <b>Motivação</b> .....	2
1.1.2 - <b>Objetivo Geral</b> .....	3
1.1.3 - <b>Objetivos Específicos</b> .....	3
1.2 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	3
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
2.1 - O PROCESSO BAYER.....	5
2.1.1 - <b>Contextualização</b> .....	5
2.1.2 - <b>Etapas Vermelha</b> .....	7
2.1.2.1 - Estocagem da bauxita.....	7
2.1.2.2 - Moagem da bauxita.....	8
2.1.2.3 - Digestão.....	9
2.1.2.4 - Decantação e lavagem.....	9
2.1.2.5 - Filtração.....	10
2.2 - O RESÍDUO DE BAUXITA BAYER.....	11
2.2.1 - <b>Historicidade</b> .....	11
2.2.2 - <b>Propriedades físico-químicas e mineralógicas do resíduo</b> .....	13
2.2.3 - <b>Aspectos mineralógico e metalúrgico do resíduo</b> .....	16
2.2.4 - <b>Utilização do resíduo</b> .....	17
2.2.5 - <b>Alcalinidade do resíduo</b> .....	21
2.2.6 - <b>Importância do pH</b> .....	21
2.3 - INFLUÊNCIA DE CaO E CO <sub>2</sub> NO RESÍDUO DE BAUXITA BAYER...	22
2.3.1 - <b>Neutralização e carbonatação do resíduo de bauxita Bayer</b> .....	22
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA</b> ....	29
3.1 - MATERIAIS.....	29
3.1.1 - <b>Matéria-prima</b> .....	29
3.2 - EQUIPAMENTOS.....	29
3.2.1 - <b>Reator</b> .....	29
3.2.2 - <b>Descrição dos instrumentos de aferição</b> .....	31
3.2.2.1 - Analisador de gases.....	31
3.2.2.2 - Rotâmetro.....	31
3.2.2.3 - Medidor de pH.....	32
3.3 - METODOLOGIA.....	32
3.3.1 - <b>Preparo da suspensão</b> .....	32

<b>3.3.2 - Procedimento experimental.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3.3 - Análise por difração de raios-X.....</b>	<b>35</b>
<b>3.3.4 - Análise por fluorescência de raios-X.....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.1 - Alcalinidade durante a carbonatação.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.2 - Alcalinidade após a carbonatação.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1.3 - Análise por DRX.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.4 - Análise por FRX.....</b>	<b>42</b>
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>44</b>
<b>5.1 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>44</b>
<b>5.2 - SUGESTÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Diagrama simplificado do processo Bayer.....	6
<b>Figura 2.2</b>	Pátio de estocagem.....	8
<b>Figura 2.3</b>	Moinho de bolas e barras.....	8
<b>Figura 2.4</b>	Digestores.....	9
<b>Figura 2.5</b>	Decantadores.....	10
<b>Figura 2.6</b>	Filtros de resíduo de bauxita.....	10
<b>Figura 2.7</b>	Difratograma de resíduo de bauxita Bayer (HYDRO ALUNORTE).....	16
<b>Figura 2.8</b>	Aspecto mineralógico do resíduo de bauxita Bayer.....	16
<b>Figura 2.9</b>	Aspecto metalúrgico do resíduo de bauxita Bayer.....	17
<b>Figura 2.10</b>	Distribuição do aproveitamento do resíduo de bauxita Bayer.....	20
<b>Figura 2.11</b>	Neutralização do resíduo de bauxita Bayer por CO <sub>2</sub> .....	25
<b>Figura 2.12</b>	“Recuperação” do pH após período de tempo.....	26
<b>Figura 2.13</b>	Carbonatação do resíduo de bauxita Bayer.....	28
<b>Figura 2.14</b>	Difratograma do resíduo de bauxita Bayer carbonatado.....	28
<b>Figura 3.1</b>	Reator do tipo torre de borbulhamento.....	30
<b>Figura 3.2</b>	Distribuição das pedras porosas.....	30
<b>Figura 3.3</b>	Analisador de gases por IV não dispersivo MRU Delta.....	31
<b>Figura 3.4</b>	Rotâmetro FISCHER&PORTER modelo 10A 3137.....	31
<b>Figura 3.5</b>	Medidor de pH de bancada Hanna modelo HI 221.....	32
<b>Figura 3.6</b>	Reator e demais equipamentos em funcionamento.....	33
<b>Figura 3.7</b>	Fluxograma da metodologia experimental para o processo de carbonatação.....	34
<b>Figura 3.8</b>	Amostras de resíduo de bauxita Bayer carbonatado.....	35
<b>Figura 4.1</b>	Comportamento do pH durante a carbonatação.....	38
<b>Figura 4.2</b>	Comportamento do pH após a carbonatação.....	40
<b>Figura 4.3</b>	Comportamento do pH após a carbonatação com e sem CaO.....	41
<b>Figura 4.4</b>	Difratograma do resíduo de bauxita Bayer com CaO.....	42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Etapas do processo Bayer atual.....	6
<b>Tabela 2.2</b>	Composição do resíduo de bauxita Bayer de importantes fontes geradoras.....	12
<b>Tabela 2.3</b>	Percentuais da composição química do resíduo de bauxita Bayer gerado em alguns países.....	13
<b>Tabela 2.4</b>	Principal composição química-mineralógica do resíduo de bauxita Bayer.....	14
<b>Tabela 2.5</b>	Composição química, obtida por FRX, de diferentes amostras de resíduo de bauxita Bayer (HYDRO ALUNORTE).....	15
<b>Tabela 2.6</b>	Trabalhos realizados na Universidade Federal do Pará utilizando o resíduo de bauxita Bayer.....	18
<b>Tabela 2.7</b>	Reações de formação de novas fases sólidas.....	27
<b>Tabela 3.1</b>	Composição percentual de sólidos na suspensão.....	33
<b>Tabela 4.1</b>	Comportamento do pH durante a carbonatação.....	37
<b>Tabela 4.2</b>	Comportamento do pH após a carbonatação.....	39
<b>Tabela 4.3</b>	Composição química do resíduo de bauxita Bayer não-carbonatado....	43
<b>Tabela 4.4</b>	Composição química do resíduo de bauxita Bayer carbonatado.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALCAN	RIO TINTO ALCAN
ALCOA	ALCOA ALUMÍNIO S.A.
Bt	BILHÕES DE TONELADAS
CBA	COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO
DNPM	DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
EXP	EXPERIMENTO
FRX	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
HYDRO ALUNORTE	ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
IV	INFRAVERMELHO
L/min	LITROS POR MINUTO
Mt	MILHÕES DE TONELADAS
pH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

As diversas modalidades de atividade industrial em todo o mundo, a partir da exploração mineral, têm se intensificado ultimamente, pois em muitos países as reservas minerais atraem o exercício das indústrias de beneficiamento dos mais diversos minérios encontrados na natureza.

De acordo com MEIRELES FILHO (2007), a reserva de minérios existente no subsolo é estimada em torno de 7,2 trilhões de dólares em jazidas de ouro, cobre, cassiterita, titânio, estanho, chumbo, tântalo, zinco, columbita, urânio e nióbio.

Outra situação merecedora de atenção é concernente ao destino dos resíduos sólidos provenientes das indústrias minero-metalúrgicas e também ao tratamento e reaproveitamento desses materiais, pois a partir do instante em que os mesmos passam a serem gerados em escala cada vez menor, as chances de lançamento diretamente ao meio ambiente diminuem. Nesse caso, soluções para otimizar os processos industriais devem ser desenvolvidas, ligadas à geração e reaproveitamento dos resíduos, objetivando a diminuição de sua quantidade no meio ambiente (LEITE *et al.*, 2000).

O principal processo de obtenção da alumina gera o resíduo de bauxita Bayer, mais conhecido como lama vermelha, vindo a ser um material que apresenta alcalinidade elevada (BOTELHO, 2013).

A produção em grande escala de alumina tem possibilitado o desenvolvimento de pesquisas tecnológicas visando o melhor aproveitamento do resíduo de bauxita Bayer. Atualmente, dos 120 milhões de toneladas deste tipo de resíduo de bauxita produzidos anualmente, apenas cerca de 2% são aproveitados em outros processos industriais (PANOV, 2012). No Brasil, há várias indústrias de beneficiamento da alumina, como por exemplo a HYDRO ALUNORTE.

A elevada alcalinidade presente no resíduo de bauxita Bayer configura-se como barreira ao reaproveitamento deste material em outros processos industriais. O resíduo de bauxita Bayer, de acordo com a NBR 10004/2004, é classificado como resíduo de

classe II por ser material não inerte, embora não seja particularmente tóxico, porém apresenta riscos ao meio ambiente devido ao grande volume gerado e a sua reatividade.

Recentemente, na tecnologia usada no tratamento deste resíduo, a umidade do resíduo de bauxita Bayer é removida parcialmente e o mesmo é estocado em depósitos impermeáveis (BOTELHO, 2013).

De acordo com CARTER (2008), a quantidade de 2,6 Bt de resíduo de bauxita Bayer gerada até o ano de 2007 foi armazenada e não direcionada a outros processos industriais. Isto significa danos ao meio ambiente evitados, uma vez que este resíduo, estando armazenado, não estaria ao alcance de seres humanos e animais selvagens. A alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer pode causar a fragmentação dos solos, permitindo o carregamento de pó pelo vento em extensas áreas urbanas próximas às indústrias minero-metalúrgicas onde é gerado o resíduo.

## 1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1.1 - Motivação

A oportunidade de realizar estudo envolvendo resíduo de bauxita Bayer gerado por uma das principais indústrias de produção de alumina localizada no Estado do Pará (HYDRO ALUNORTE) é importante para a contribuição do enriquecimento das pesquisas científicas na Região Amazônica.

Este trabalho apresenta como proposta estudar a redução da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer, neutralizar e estabilizar os compostos minerais alcalinos presentes, a partir da adição de óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

A redução da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer é importante sob o ponto de vista de segurança ambiental e também do seu reaproveitamento como matéria-prima em outros processos industriais, com a finalidade de manter esse resíduo dentro das normas de manuseio estabelecidos e conseqüentemente utilizá-lo em outras aplicabilidades.

### **1.1.2 - Objetivo Geral**

Constatar a influência do óxido de cálcio na redução e estabilidade da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer no processo de carbonatação com dióxido de carbono em função do tempo, num sistema semi-aberto em escala laboratorial, em intervalos curtos e a longo prazo.

### **1.1.3 - Objetivos Específicos**

Especificamente, neste trabalho objetiva-se:

- Avaliar a influência do processo de carbonatação na redução da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer.
- Avaliar o comportamento do pH do resíduo de bauxita Bayer durante períodos curtos e a longo prazo.
- Constatar a formação de compostos minerais estáveis que são formados durante o processo de carbonatação.
- Definir o percentual de óxido de cálcio adicionado ao resíduo de bauxita Bayer que seja mais indicado, sob o ponto de vista econômico, na redução da alcalinidade desse resíduo.

## **1.2 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

No atual capítulo foram apresentados a motivação e os objetivos para a elaboração e o desenvolvimento deste trabalho, com informações concernentes à produção mineral mundial e também em relação à geração e tratamento de resíduos da indústria minero-metalúrgica.

No Capítulo 2 apresentamos o levantamento bibliográfico, no qual são descritos o processo Bayer, o resíduo de bauxita Bayer e suas características, e o processo de carbonatação deste resíduo com adição de óxido de cálcio em alguns estudos anteriores já publicados na literatura.

O Capítulo 3 foi reservado para as metodologias e materiais que foram utilizados nos experimentos, detalhando cada equipamento na sua funcionalidade, com destaque para o reator, bem como descrever a preparação da suspensão do resíduo de bauxita Bayer utilizado no trabalho.

No Capítulo 4 apresentamos os resultados que foram obtidos no decorrer da realização dos experimentos no reator do tipo torre de borbulhamento, bem como as discussões a respeito dos mesmos.

No Capítulo 5 foram apresentadas as conclusões mais importantes relacionadas a este trabalho, seguidas das sugestões para trabalhos posteriores associados ao tema em questão.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - O PROCESSO BAYER

##### 2.1.1 - Contextualização

O processo Bayer é o principal processo industrial utilizado para a obtenção da alumina a partir do minério de bauxita, e que foi desenvolvido pelo químico alemão Karl Joseph Bayer durante o período de 1886 e 1892 (HILL e SEHNKE, 2006).

Em escala industrial, é um processo que acarreta como consequência, a geração de grande quantidade de resíduo de bauxita Bayer, mais conhecido como lama vermelha.

BARRAND e GADEAU (1967) informam que os procedimentos fundamentais que fazem parte do processo Bayer são:

- Dissolução do hidróxido de alumínio da bauxita à alta temperatura e baixa pressão, através de lixiviação por soda concentrada.
- Precipitação da alumina da solução por diminuição da temperatura e a dissolução da lixívia do aluminato de sódio, após a separação dos resíduos insolúveis.

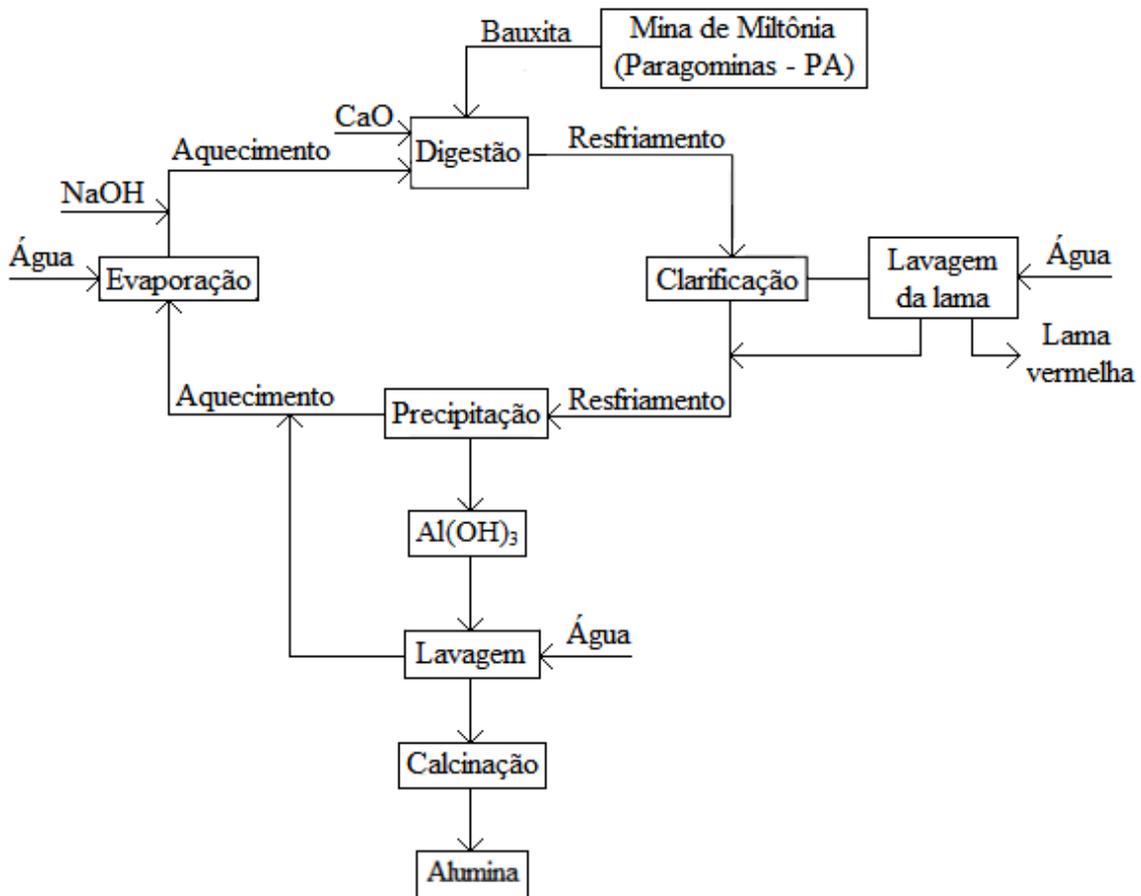
De acordo com SANTOS (1989), o processo Bayer é constituído de duas importantes etapas: a etapa vermelha (extrai a gibsite da bauxita e separa o resíduo de bauxita) e a etapa branca (separa a alumina hidratada e remove a água). As etapas do processo Bayer atual são descritas como mostrado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Etapas do processo Bayer atual.

<b>Etapa Vermelha</b>	<b>Etapa Branca</b>
Estocagem da bauxita	Precipitação da alumina hidratada
Moagem da bauxita	Filtração a vácuo
Digestão (dissolução da gibsite em NaOH)	Calcinação da alumina
Decantação e lavagem	
Filtração	

Fonte: FRANÇA *et al.* (2007).

Esquemáticamente, a Figura 2.1 representa de maneira simplificada o processo Bayer que ocorre na HYDRO ALUNORTE.



**Figura 2.1** - Diagrama simplificado do processo Bayer.

Fonte: Adaptado de CONSTANTINO *et al.* (2002).

Neste trabalho, a principal matéria-prima utilizada é o resíduo de bauxita Bayer, gerado nas instalações da empresa HYDRO ALUNORTE. Sendo assim, dentre as etapas que constituem o processo Bayer, abordaremos somente sobre a etapa vermelha.

### **2.1.2 - Etapa vermelha**

A bauxita extraída em Paragominas é transportada, em forma de polpa, para a Hydro Alunorte, através de um mineroduto de 244 quilômetros de extensão, passando pelos municípios paraenses de Ipixuna, Tomé-Açu, Acará, Moju, Abaetetuba e Barcarena e atravessando os rios Capim, Acará, Acará-Mirim e Moju. Ao chegar à Hydro Alunorte, em Barcarena, a bauxita é recebida na Estação de Desaguamento de Bauxita (EDB) e refinada, se transformando em alumina (HYDRO ALUNORTE, 2008).

No processo Bayer, a etapa vermelha possui duas características principais: extração da gibsite do minério de bauxita e separação do resíduo de bauxita. É constituída de cinco procedimentos necessários para a eficiência do processo de obtenção da alumina: estocagem, moagem, digestão, decantação e lavagem, e filtração (SAMPAIO *et al.*, 2005).

#### **2.1.2.1 - Estocagem da bauxita**

De acordo com LEANDRO (2015), o minério de bauxita pertencente à HYDRO ALUNORTE é transferido para a área de estocagem através de correias transportadoras, que alimentam a empilhadeira. Antes do minério de bauxita passar pela moagem, realiza-se a produção de um blend, com a finalidade de homogeneizar a granulometria do minério devido aos tamanhos de suas partículas serem diferentes. A Figura 2.2 mostra o pátio de estocagem do minério de bauxita da HYDRO ALUNORTE.



**Figura 2.2** - Pátio de estocagem.

Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

#### 2.1.2.2 - Moagem da bauxita

É um procedimento constituído de duas operações importantes: a redução do tamanho de partículas e a mistura com solução de hidróxido de sódio produzindo a polpa. A finalidade é a manutenção do controle da granulometria, da vazão e do percentual de sólidos ideais para promover a extração da alumina durante a digestão. Em seguida, a polpa do minério de bauxita que é gerada é submetida a bombeamento para o tanque chamado “pulmão”, do qual é transferida para a digestão (LEANDRO, 2015).

A Figura 2.3 mostra um moinho de bolas e barras em funcionamento.



**Figura 2.3** - Moinho de bolas e barras.

Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

### 2.1.2.3 - Digestão

De acordo com VENÂNCIO (2013), é o procedimento subsequente em que a gibsita presente no minério de bauxita é dissolvida usando-se solução de hidróxido de sódio, promovendo assim a formação do aluminato de sódio.

O tempo de retenção gasto pelo material, indo do primeiro ao último digestor, é suficiente para ocorrer a dessilicação e reprecipitação da sílica, uma das impurezas do minério de bauxita (LEANDRO, 2015). A Figura 2.4 mostra um conjunto de digestores exemplificando esse procedimento.

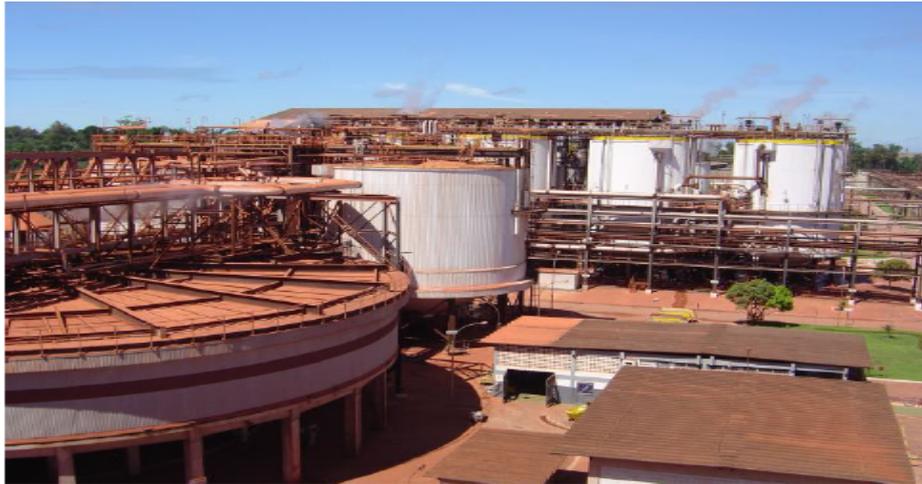


**Figura 2.4 - Digestores.**

Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

### 2.1.2.4 - Decantação e lavagem

A decantação acelerada por floculantes sintéticos separa a solução de licor rico das impurezas, utilizando-se decantadores (também chamados de espessadores) de alto rendimento, como mostrado na Figura 2.5. Em seguida, o resíduo de bauxita é removido e bombeado para uma série de cinco lavadores em contra corrente. O resíduo de bauxita, portanto, é separado da solução do licor rico controlando-se a temperatura, a adição de floculantes, a concentração de sólidos para o controle da vazão na descarga e do nível da lama no interior dos decantadores (LEANDRO, 2015).



**Figura 2.5** - Decantadores.

Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

#### 2.1.2.5 - Filtração

A filtração tem a finalidade de retenção das partículas do resíduo de bauxita. As partículas sólidas de uma suspensão líquida são separadas por meio do escoamento dessa suspensão em um meio poroso e estacionário. O material sólido, denominado de torta de filtração e cuja espessura cresce e se deforma de modo contínuo, é então retido, sendo importante no processo de separação (LEANDRO, 2015). A fase fluida, também denominada de filtrado, atravessa o meio poroso, como é mostrado na Figura 2.6.



**Figura 2.6** - Filtros de resíduo de bauxita.

Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

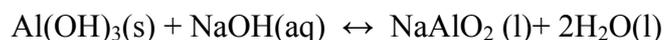
## 2.2 - O RESÍDUO DE BAUXITA BAYER

### 2.2.1 - Historicidade

Dentre os mais comuns minérios de alumínio existentes na natureza, o mais largamente utilizado é o bauxito gibsítico, que é conhecido como bauxita. O minério de bauxita está presente em regiões tropicais e subtropicais e é resultado da ação do intemperismo sobre aluminossilicatos existentes no solo (DNPM, 2007).

A geração do resíduo de bauxita é decorrente do refino da alumina, proveniente do processo Bayer, largamente utilizado na indústria do alumínio. Neste processo, o minério de bauxita, depois de britado, passa pela moagem a úmido em moinhos de bolas. Em seguida, a carga contida nos moinhos, contendo minério de bauxita, nova solução de hidróxido de sódio e água recirculada da cristalização da gibsitita, recebe a adição de cal virgem para que o teor de hidróxido de sódio aumente e decomponha a quantidade de carbonato de sódio existente na mistura (SAMAL *et al.*, 2013).

Ao submeter bauxita moída e solução de hidróxido de sódio à temperatura entre 105°C e 170°C sob pressão de 1 a 7 atm para que a gibsitita seja dissolvida, forma-se o aluminato de sódio, segundo a reação reversível apresentada abaixo.



A precipitação de bauxita gibsítica da solução saturada quente do aluminato é decorrente da nucleação com alumina hidratada cristalizada, segundo FRANÇA *et al.* (2007). Contendo fração em peso entre 25% e 100% de alumina dissolvida na forma de aluminato, o hidrato é adicionado. Ao reduzir a temperatura de 105°C-170°C para 40°C, obtém-se cristais de alumina tri-hidratada, já que a alumina em excesso é dissolvida na forma de aluminato de sódio. Ocorre em seguida a separação do hidrato cristalizado em duas fases distintas: uma grossa, que posteriormente serve para calcinar obtendo-se alumina, e outra fina, aplicada na nucleação de solução de aluminato de sódio.

SANTOS (1989) informa que a fração grossa do hidrato sofre calcinação em fornos à base de gás ou óleo combustível, sob temperatura entre 950°C e 1200°C na produção de alumina.

Segundo SILVA FILHO *et al.* (2007), torna-se necessária a busca em inovação tecnológica que vise aproveitar o resíduo de bauxita Bayer produzido no Brasil, que é um dos maiores geradores desse material e o sexto maior produtor mundial de alumina, resolvendo ou pelo menos amenizando o problema. Responsáveis por grande parte do alto custo de produção da alumina, a disposição e gerenciamento do resíduo de bauxita Bayer também elevam os custos ambientais, mesmo com os avanços de tecnologia obtidos ultimamente, acarretando enorme problema para a indústria que beneficia o alumínio.

Atualmente, a reciclagem e o reaproveitamento do resíduo de bauxita Bayer despertam a necessidade de estabelecer uma alternativa de tratamento e destino adequados desse material, devido às características físico-químicas que apresenta, tendo como um dos principais objetivos evitar danos ambientais. Na Tabela 2.2 são apresentadas a composição química do resíduo de bauxita Bayer gerado pelas mais importantes refinarias em todo o mundo.

**Tabela 2.2** - Composição do resíduo de bauxita Bayer de importantes fontes geradoras.

Composto	ALUNORTE (Brasil)	ALCOA (Brasil)	CBA (Brasil)	ALCAN (Canadá)	ALCOA (Austrália)	ALCAN (África)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,50	35,67	36,70	37,60	25,45	26,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,16	33,78	28,89	32,45	34,50	48,40
SiO <sub>2</sub>	2,34	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
TiO <sub>2</sub>	6,18	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
Na <sub>2</sub> O	8,49	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
CaO	1,23	2,34	1,20	3,45	3,69	-
MgO	-	-	-	-	-	-

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

A Tabela 2.3, apresenta a composição percentual do resíduo de bauxita Bayer produzido em vários países.

**Tabela 2.3** - Percentuais da composição química do resíduo de bauxita Bayer gerado em alguns países.

País	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	LOI
Austrália	25,45	34,05	17,06	4,90	2,74	3,69	1,89	-	-
Brasil	14,36	46,60	16,57	4,34	2,43	2,62	0,08	-	-
China	7,17	9,46	17,75	2,41	3,23	38,69	1,51	0,50	16,38
Coreia	23,70	16,60	22,90	6,70	11,60	6,70	-	-	11,80
Espanha	21,10	31,80	6,10	22,60	4,70	4,70	0,20	-	-
Índia	13,04	26,95	13,18	10,07	-	-	-	-	-
Itália	25,30	31,60	13,20	12,10	7,70	7,70	-	-	-
Jamaica	16,50	49,50	3,00	7,00	2,30	5,50	-	-	11,60
Turquia	20,39	36,94	15,74	4,98	10,10	2,93	-	-	8,16

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

Segundo DÍAZ *et al.* (2004), somente no ano de 2000 foram geradas 84,1 milhões de toneladas de resíduo de bauxita Bayer.

A produção desse resíduo a partir de 1 tonelada de alumina é de 0,7 à 2,0 toneladas. Desse modo, as indústrias de alumínio geraram mais de 66 Mt de resíduo de bauxita Bayer por ano (BONENFANT *et al.*, 2008).

Estima-se que a produção mundial de resíduo de bauxita Bayer atinja aproximadamente a quantidade de 4 Bt por ano (EVANS, 2009).

### 2.2.2 - Propriedades físico-químicas e mineralógicas do resíduo

O resíduo de bauxita Bayer apresenta comportamento alcalino, possuindo partículas sólidas bastante finas. Trata-se de uma mistura sólido-líquido, cujo teor de sólidos varia de 20% a 80% em peso, dependendo da metodologia de eliminação aplicada nas refinarias (COSTA *et al.*, 2012).

A abundância dos elementos na composição do resíduo de bauxita Bayer obedece a seguinte sequência: Fe > Si ~ Ti > Al > Ca > Na. Tanto o comportamento de sedimentação quanto as propriedades físicas, químicas e mineralógicas desse resíduo resultam do processo de produção de alumina, podendo afetar não só a economia de produção da alumina, como também os aspectos ambientais e a eficiência de eliminação e armazenamento (LI, 1998).

Presente em todos os resíduos de bauxita Bayer, a hematita apresenta concentração em torno de 7% a 29%. Esse resíduo contém, em média, aproximadamente 70% em peso das fases cristalinas e 30% em peso dos materiais amorfos (LI, 1998).

Na Tabela 2.4, são apresentados os valores médios das principais fases mineralógicas e componentes químicos encontradas em um “típico” resíduo de bauxita Bayer, como óxidos de ferro, de alumínio, de silício, de titânio, de cálcio e de sódio.

**Tabela 2.4** - Principal composição químico-mineralógica do resíduo de bauxita Bayer.

Elemento (óxidos)	Conteúdo (%)			Principais minerais	Fórmula de célula unitária
	Mín	Médio	Máx		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	40,9	71,9	Hematita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
				Goetita	$\alpha$ -FeOOH
				Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	16,3	33,1	Boemita	$\gamma$ -AlOOH
				Gibsita	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>
				Diásporo	$\alpha$ -AlOOH
SiO <sub>2</sub>	0,6	9,6	23,8	Sodalita	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].[2NaOH,Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
				Cancrinita	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].2[CaCO <sub>3</sub> ].2[H <sub>2</sub> O]
				Quartzo	SiO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	2,5	8,8	22,6	Rutilo	TiO <sub>2</sub>
				Anatásio	TiO <sub>2</sub>
				Perovsquita	CaTi <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>
				Ilmenita	Ti <sup>IV</sup> Fe <sup>II</sup> O <sub>3</sub>
CaO	0,6	8,6	47,2	Calcita	CaCO <sub>3</sub>
				Perovsquita	CaTi <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>
				Whewellita	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> O	0,1	4,5	12,4	Sodalita	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].[2NaOH,Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
				Cancrinita	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].2[CaCO <sub>3</sub> ].2[H <sub>2</sub> O]
				Dawsonita	NaAl(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Fonte: GRÄFE *et al.* (2009).

O resíduo de bauxita Bayer apresenta partículas finíssimas de tamanho médio inferior a 10 µm e algumas partículas com diâmetro maior que 20µm. É considerado um material alcalino, tixotrópico, com valores de pH entre 10 e 13, elevada área superficial entre 13m<sup>2</sup>/g e 22m<sup>2</sup>/g e densidade real de 3,30 g/cm<sup>3</sup> (PARAMGURU *et al.*, 2004).

Alguns resíduos de bauxita Bayer podem emitir radiações ionizantes acima das taxas de fundo naturais causadas pela presença de materiais radioativos de ocorrência natural, U<sup>238</sup> e Th<sup>232</sup>, por exemplo (SOMLAI *et al.*, 2008).

A Tabela 2.5 apresenta, diversas análises por fluorescência de raios-X em diferentes amostras do resíduo de bauxita Bayer da Hydro Alunorte.

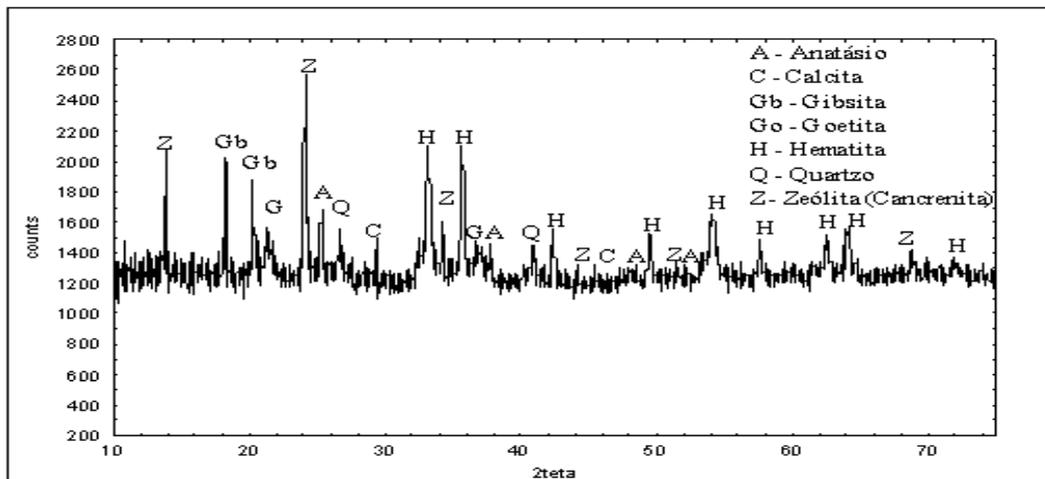
Na segunda coluna dados foram obtidos por HILDEBRANDO *et al.* (1999); os dados da terceira coluna foram obtidos por MAGALHÃES (2008); os dados da quarta coluna foram obtidos por SOUZA (2010); e os dados da quinta coluna foram obtidos de MAGALHÃES (2012). Os dados informam a presença de ferro, alumínio, silício, cálcio, sódio, titânio, vanádio, magnésio e potássio, na forma de óxidos, com os três primeiros apresentando os maiores teores na composição.

**Tabela 2.5** - Composição química feita por FRX de diferentes amostras de resíduo de bauxita Bayer (HYDRO ALUNORTE).

<b>Constituintes do resíduo de bauxita Bayer</b>	<b>% (peso)</b>	<b>% (peso)</b>	<b>% (peso)</b>	<b>% (peso)</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,00	34,90	39,00	29, 54
SiO <sub>2</sub>	19,90	18,30	17,89	17, 24
CaO	0,87	1,32	0,91	1, 08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,00	22,60	18,00	22, 54
TiO <sub>2</sub>	3,80	5,56	4,56	4,56
Na <sub>2</sub> O	8,50	9,31	9,97	12, 51
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,28	0,13	0,28
MgO	0,04	0,04	-	0, 15
K <sub>2</sub> O	0,12	0,13	0,18	0, 03
PF (Perda ao Fogo)	9,49	7,56	9,36	12, 07

Fontes: HILDEBRANDO *et al.* (1999), MAGALHÃES (2008), SOUZA (2010), e MAGALHÃES (2012).

Na Figura 2.7 é apresentado o resultado de uma análise de DRX de determinada amostra de resíduo de bauxita Bayer da HYDRO ALUNORTE (MAGALHÃES, 2012).

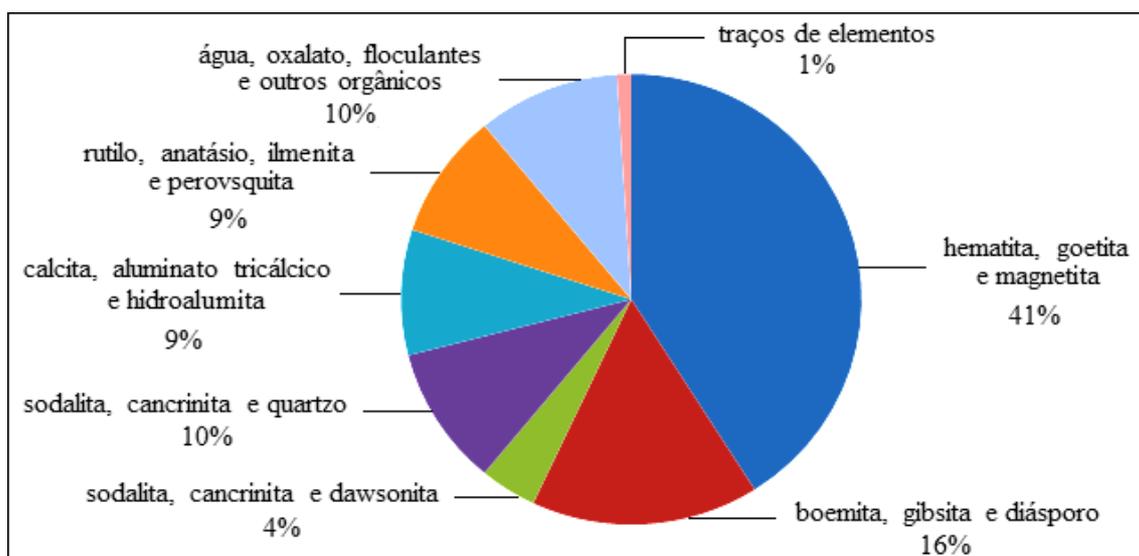


**Figura 2.7** - Difratograma de resíduo de bauxita Bayer (HYDRO ALUNORTE).

Fonte: MAGALHÃES (2012).

### 2.2.3 - Aspectos mineralógico e metalúrgico do resíduo

GRÄFE *et al.* (2009) informam que sob o ponto de vista mineralógico o resíduo de bauxita Bayer quando tem seus componentes cristalinos submetidos à análise de DRX, possibilita modificar a mistura desses componentes químicos, físicos e mineralógicos, aproveitando as suas propriedades. A Figura 2.8 mostra como esse aspecto mineralógico desse resíduo é descrito.

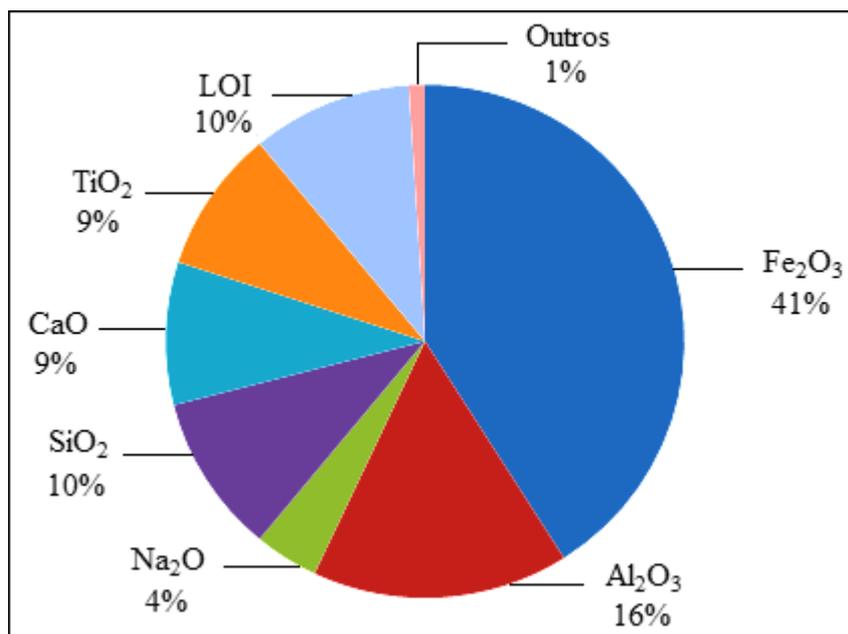


**Figura 2.8** - Aspecto mineralógico do resíduo de bauxita Bayer.

Fonte: GRÄFE *et al.* (2009).

Sob o ponto de vista metalúrgico, o resíduo de bauxita Bayer é um material que possui importância em virtude de sua utilização em processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, que separam metais em sua composição (GRÄFE *et al.*, 2009).

A fluorescência de raios-X indica a existência desses elementos na forma de óxidos metálicos. A Figura 2.9 representa o aspecto metalúrgico da composição do resíduo de bauxita Bayer.



**Figura 2.9** - Aspecto metalúrgico do resíduo de bauxita Bayer.

Fonte: GRÄFE *et al.* (2009).

#### 2.2.4 - Utilização do resíduo

A busca em tentar resolver problemas ambientais relacionados aos mais diversos tipos de resíduos minerais, provocou o aumento em pesquisas voltadas à utilização dos mesmos, como no caso do resíduo de bauxita Bayer.

De acordo com MAGALHÃES (2012), a Tabela 2.6 apresenta os principais trabalhos realizados na Universidade Federal do Pará relacionados à utilização do resíduo de bauxita Bayer.

**Tabela 2.6** - Trabalhos realizados na Universidade Federal do Pará utilizando o resíduo de bauxita Bayer.

<b>Autor</b>	<b>Trabalho</b>
RAMOS (1998)	Trabalho de Conclusão de Curso Estudo para utilização de lama vermelha em cerâmica estrutural, utilizando processo de extrusão
PENICHE (1999)	Trabalho de Conclusão de Curso A influência da sílica na fabricação de cerâmica com a mistura argila-lama vermelha
HILDEBRANDO (1998)	Dissertação de Mestrado Aplicação do rejeito do processo Bayer como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural
VIEIRA (2008)	Dissertação de Mestrado Produção de agregado utilizando lama vermelha: caracterização microestrutural visando sua utilização em concreto
MAGALHÃES (2008)	Dissertação de Mestrado Estudo da cinética de secagem de agregados produzidos a partir do resíduo do processo Bayer
SANTOS (2011)	Dissertação de Mestrado Utilização do resíduo do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados leves
QUARESMA (2012)	Dissertação de Mestrado Estudo hidrometalúrgico da concentração de compostos de titânio proveniente do resíduo do processo Bayer
SOUZA (2010)	Tese de Doutorado Estudo e avaliação do uso do resíduo do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil

Fonte: MAGALHÃES (2012).

Dentre as mais diversas opções de utilização do resíduo de bauxita Bayer tem-se: matéria-prima na indústria de cimento (SHIMANO e KOGA, 1979), fabricação de materiais de construção, cobertura para aterramento e adsorvente (KIRKPATRIK, 1996).

O resíduo de bauxita Bayer também é utilizado como pigmento na fabricação de ladrilhos cerâmicos de piso. SOUZA *et al.* (1995) estudaram a influência dos íons vitrificantes de ferro, de sódio e de titânio na produção de cerâmica vermelha. Também foram realizadas pesquisas direcionadas na recuperação de metais valiosos, tais como cromo, titânio, vanádio, ferro e alumínio (PRADHAN *et al.*, 1996).

Outras aplicabilidades do resíduo de bauxita Bayer incluem: pavimentação de estradas, aditivos de solo, tratamento de efluentes gasosos através do processo de absorção, etc.

De acordo com YALÇIN e SEVINÇ (2000), o resíduo de bauxita Bayer é aplicado na indústria cerâmica na produção de revestimentos cerâmicos.

SINGH e GARG (2005) propõem o uso do resíduo de bauxita Bayer na fabricação de tijolos, telhas, isolantes, etc.

COLLAZO *et al.* (2005) e DÍAZ *et al.* (2004) indicam o uso do resíduo de bauxita Bayer no tratamento de superfícies, especificamente na proteção do aço contra corrosão.

PARK e JUN (2005) informam que o resíduo de bauxita Bayer é indicado na melhoria das características termoplásticas de polímeros.

O resíduo de bauxita Bayer é utilizado para aumentar a retenção de fósforo pelo solo, segundo SUMMERS *et al.* (2002).

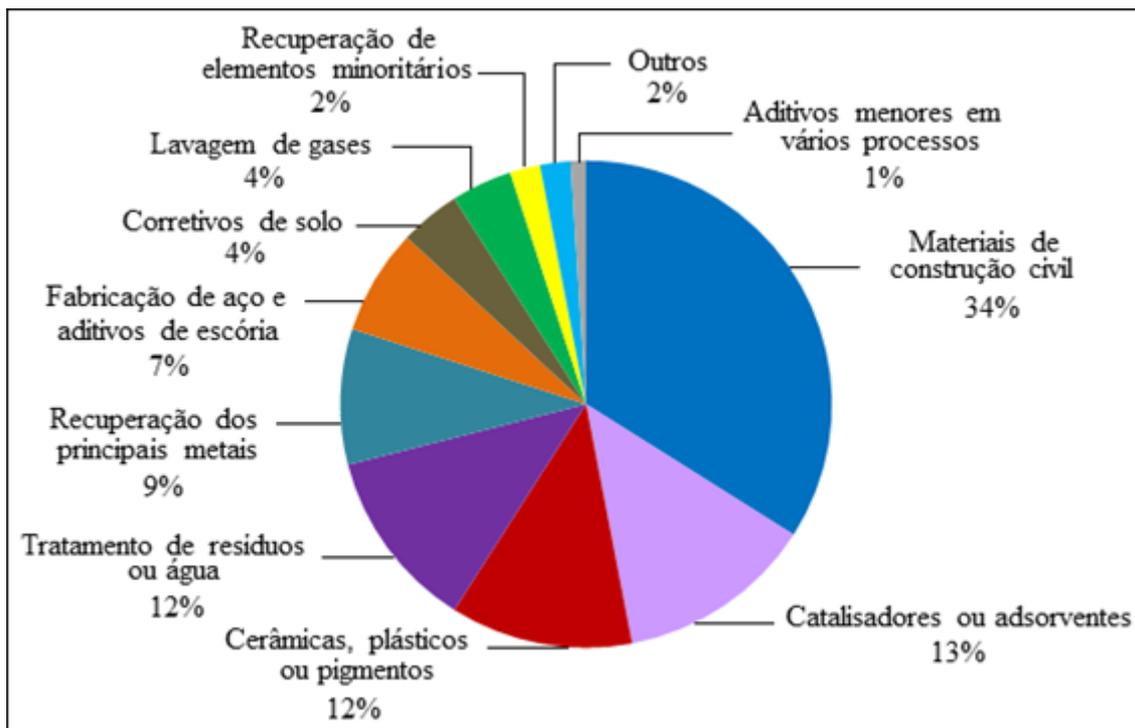
LOMBI *et al.* (2002) recomendam o uso do resíduo de bauxita Bayer na imobilização de metais pesados em solos contaminados.

O resíduo de bauxita Bayer, por apresentar ação catalisadora, é utilizado na indústria química na remoção de enxofre em querosene, na hidrogenação do antraceno, na degradação de compostos orgânicos voláteis, na degradação de cloreto de polivinila em óleos combustíveis e na degradação de organoclorados. Devido às suas propriedades de adsorção, também é utilizado no tratamento de efluentes.

Na área do meio ambiente, o resíduo de bauxita Bayer é amplamente utilizado principalmente tanto na remediação de áreas contaminadas quanto no tratamento de efluentes líquidos, como no caso de águas ácidas de minas.

Em todo o mundo a produção anual é de 120 milhões de toneladas de resíduo de bauxita Bayer, mas apenas cerca de 2% desse total é aproveitado como matéria-prima em outros processos industriais (EVANS *et al.*, 2012; PANOV *et al.*, 2012).

A distribuição da quantidade de resíduo de bauxita Bayer que é aproveitada em outros processos industriais pode ser compreendida de forma mais detalhada conforme mostra a Figura 2.10.



**Figura 2.10** - Distribuição do aproveitamento do resíduo de bauxita Bayer.

Fonte: KLAUBER *et al.* (2009).

De acordo com MAGALHÃES (2012), algumas das principais pesquisas no Brasil relacionadas à utilização do resíduo de bauxita Bayer são:

- Tratamento de efluentes oleosos, que objetiva o desenvolvimento de um processo de tratamento de águas de produção e efluentes de laminação através do uso do resíduo de bauxita Bayer como meio adsorvente de hidrocarbonetos, metais pesados e demais elementos indesejáveis, como o enxofre;
- Tratamento de efluentes têxteis, que visa desenvolver um reator destinado à remoção de corantes presentes em efluentes da indústria têxtil;

- Processos de oxidação avançada, reagente Fenton e catálise heterogênea, que são métodos promissores na remediação de solos e águas residuárias que contêm poluentes orgânicos não-biodegradáveis.

### 2.2.5 - Alcalinidade do resíduo

O resíduo de bauxita Bayer apresenta alcalinidade elevada, como característica particular decorrente da sua composição em óxidos, que incluem os óxidos básicos (CaO e Na<sub>2</sub>O), óxidos anfotéros (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>), e óxido ácido (SiO<sub>2</sub>).

JONES *et al.* (2006), associam a elevada alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer à presença de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e [NaAl(OH)<sub>4</sub>], responsáveis por aumentarem o pH até à faixa de 12,6 unidades. Minerais como Na<sub>6</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>].[2NaOH,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (sodalita), Na<sub>6</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>].2[CaCO<sub>3</sub>].2[H<sub>2</sub>O] (cancrinita), CaTiO<sub>3</sub> (perovskita) e CaCO<sub>3</sub> (calcita) muito comuns na composição desse resíduo devido à adição de cal virgem, favorecem o aumento de sua alcalinidade.

GRÄFE *et al.* (2009) informam que mesmo após várias lavagens, o resíduo de bauxita Bayer continua fortemente alcalino, em decorrência da grande parte da alcalinidade estar presente nas fases sólidas de lenta dissolução.

### 2.2.6 - Importância do pH

SUCHITA *et al.* (2012) informam que a neutralização do resíduo de bauxita Bayer colabora na redução do impacto ambiental provocado ao ser armazenado, ao mesmo tempo em que o empenho em gerenciar depósitos posteriormente fechados é reduzido. Sendo assim, permite-se que esse resíduo seja reutilizado, pois outrora o mesmo não poderia em função do pH elevado.

A elevada alcalinidade da grande parte do resíduo de bauxita Bayer armazenado nas indústrias, somado ao fluxo desse material para estocagem consiste no principal obstáculo quanto à remediação, reutilização e até mesmo a sustentabilidade a longo prazo do controle desse resíduo, conforme EVANS *et al.* (2012).

Para as condições necessárias de armazenamento e utilização do resíduo de bauxita Bayer como matéria-prima em diversas aplicabilidades, a alcalinidade interfere diretamente. É consenso entre principais investigadores do tema que a alcalinidade do

resíduo de bauxita Bayer concentra-se na fase sólida do mesmo, e que o acompanhamento do comportamento estável do pH ao longo do tempo é a mais eficiente metodologia para a medição evolutiva da reatividade desse resíduo. (VENÂNCIO, 2013).

Quanto mais reduzida for a alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer, menor é o risco ambiental ao ser armazenado, facilitando sua reutilização em diferentes novas aplicações (NIKRAZ *et al.*, 2007).

## 2.2 - INFLUÊNCIA DE CaO E CO<sub>2</sub> NO RESÍDUO DE BAUXITA BAYER

### 2.2.1 - Neutralização e carbonatação do resíduo de bauxita Bayer

A neutralização do resíduo de bauxita Bayer envolve alguns parâmetros importantes que devem ser levados em conta, tais como: a neutralização é necessária para reduzir o efeito alcalino no meio ambiente; não é possível fazer ideia o quanto todo o resíduo de bauxita Bayer gerado atualmente pode ser utilizado; e possíveis agentes de neutralização incluem água do mar, gases da queima de carvão e resíduos ácidos (LIU, 2015).

Considerada de suma importância, a redução da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer tem sido um dos principais objetivos das diversas refinarias em todo o mundo, já que as mesmas realizam algum processo para reduzir essa reatividade. Desse modo, o êxito e desafios no gerenciamento e uso do resíduo de bauxita Bayer são evidenciados quando técnicas de neutralização são implantadas pelas mais importantes refinarias de alumina, como a australiana Kwinana, que realiza carbonatação usando dióxido de carbono da sua própria produção de amônia (EVANS, 2015).

Outra refinaria australiana, a Queensland, e a italiana Eurallumina misturam o resíduo de bauxita Bayer com água do mar como técnica de neutralização (DAS *et al.*, 2003).

A refinaria irlandesa implementa carbonatação acelerada do resíduo de bauxita Bayer usando métodos de agricultura intensiva (EVANS, 2015).

A grande quantidade de resíduo de bauxita Bayer gerada em todo o mundo a cada ano representa um problema ambiental muito sério, fazendo com que sejam desenvolvidos métodos de neutralização desse material (RAI *et al.*, 2012).

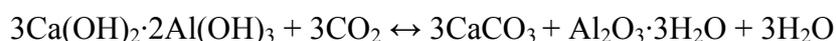
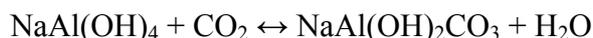
A carbonatação utilizando dióxido de carbono, visando a redução do pH do resíduo de bauxita Bayer, é um dos processos químicos mais utilizados nas refinarias em todo o mundo.

Segundo BOBICKI *et al.* (2012), a metodologia usada na captura de carbono assemelha-se ao processo de intemperismo de rochas naturais, onde o ácido carbônico gerado através da dissolução de dióxido de carbono na água da chuva, é neutralizado para formar minerais de carbonato. Esses minerais carbonatados permanecem em seu estado sólido, impedindo a liberação de dióxido de carbono após a captura, sendo necessária energia substancial para regenerá-lo a partir dos carbonatos.

De acordo com SI *et al.* (2013), o cálcio presente no minério de bauxita e também podendo ser introduzido no resíduo de bauxita Bayer durante o beneficiamento do minério tem influência significativa na carbonatação do resíduo devido a sua reatividade, favorecendo a captura do dióxido de carbono. Ainda segundo esses pesquisadores, a adição solúvel de cálcio no resíduo de bauxita Bayer é uma forma viável de maximizar a captura do dióxido de carbono pelo resíduo e conseqüentemente reduzir a sua alcalinidade.

COOLING *et al.* (2002) em seus estudos utilizaram a carbonatação visando a redução do pH de resíduo de bauxita Bayer antes de seu empilhamento.

De forma rápida, a carbonatação da fase aquosa ocorre em função da ligeira absorção do dióxido de carbono, fazendo com que o valor do pH diminua cerca de 4 unidades. Durante a carbonatação do resíduo de bauxita Bayer ocorre de acordo com reações a seguir (COOLING *et al.*, 2002; JONES *et al.*, 2006):



O resíduo de bauxita Bayer é constituído normalmente por óxidos de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (presente em traços).

De acordo com BONENFANT *et al.* (2008), características como a alcalinidade e a composição favorecem o resíduo de bauxita Bayer na captura de carbono via carbonatação. A neutralização do resíduo ocorre como consequência da carbonatação. Na absorção do dióxido de carbono em água pura ocorre a formação do ácido carbônico, um ácido fraco que tem como produtos de dissociação os íons carbonato e bicarbonato. A absorção de dióxido de carbono em meio aquoso pode ser favorecida pela adição de compostos capazes de consumir o ácido ou que reajam com os íons carbonato ou bicarbonato. Se a absorção ocorrer num meio contendo resíduo de bauxita Bayer, a existência de compostos insolúveis e íons solubilizados capazes de reagir com o dióxido de carbono tendem a aumentar a capacidade de captura de carbono.

No estudo desenvolvido por DILMORE *et al.* (2008) realizando carbonatação em mistura de resíduo de bauxita Bayer e salmoura, concluiu-se que a capacidade de captura de dióxido de carbono aumenta bastante, com formação predominante de calcita e dawsonita.

LUTPI e ZHU (2010) verificaram a eficiência do dióxido de carbono na neutralização do resíduo de bauxita Bayer, concluindo que a alcalinidade do resíduo diminui quando o tempo de monitoramento é muito longo.

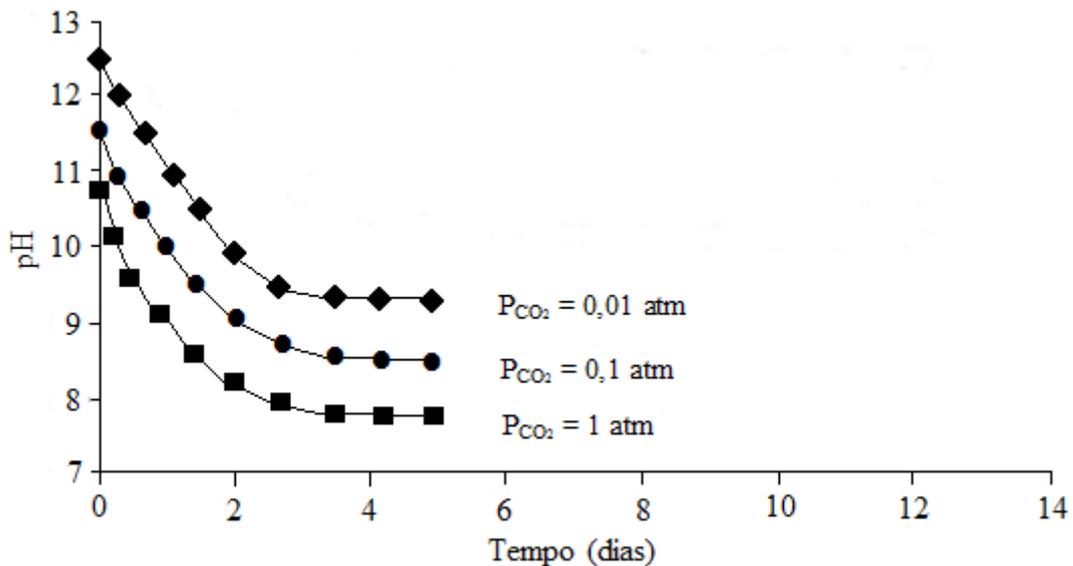
YADAV *et al.* (2010) avaliaram como eficiente a utilização de resíduo de bauxita Bayer na captura de dióxido de carbono, observando que minerais formados, como a cancrinita, são responsáveis pela carbonatação do resíduo.

Na recuperação de álcalis e alumina pelo método de carbonatação-calcificação do resíduo do processo Bayer investigado por ZHU *et al.* (2016), o principal produto formado durante a carbonatação é o  $\text{CaCO}_3$  quando óxido de cálcio é adicionado.

KHAITAN *et al.* (2009) investigaram a redução da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer fazendo uso da neutralização por adição de dióxido de carbono. A neutralização desse resíduo ocorre em função da pressão parcial desse gás, além de possibilitar a determinação das reações geoquímicas responsáveis pela fixação do carbono. O contato em curto espaço de tempo do resíduo com o dióxido de carbono

diminuiu o pH devido à absorção do gás para a fase aquosa. Ao final do estudo, concluiu-se que o pH não só diminuiu como também estabilizou-se, em função da carbonatação do mineral aluminato tricálcico sólido e a conversão deste no mineral calcita, ao longo do período de monitoramento.

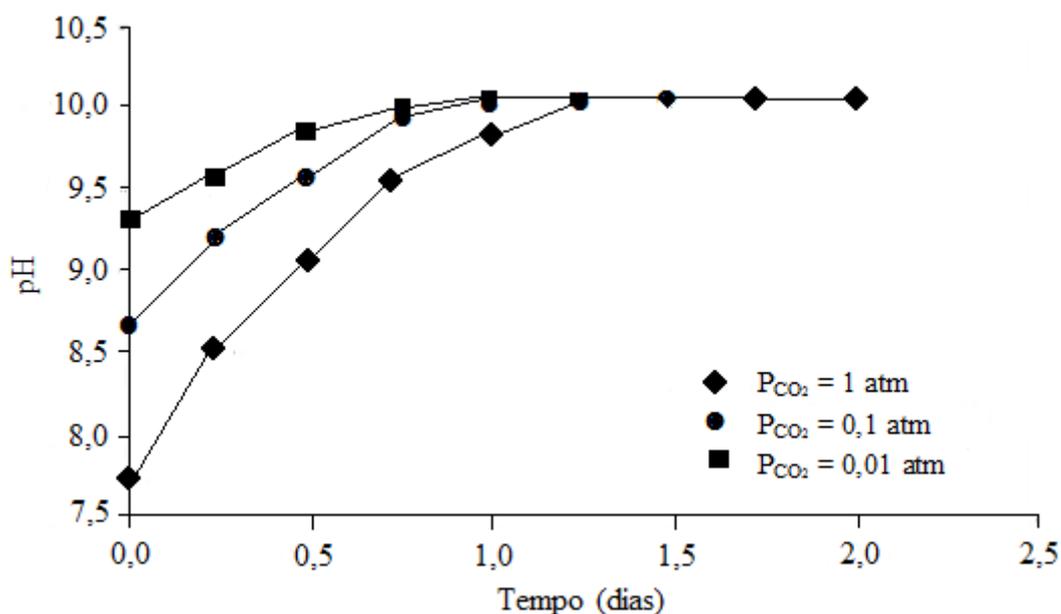
A Figura 2.11 mostra que a taxa e a extensão da fase aquosa para a neutralização do resíduo de bauxita Bayer é diretamente proporcional à pressão parcial exercida pelo dióxido de carbono.



**Figura 2.11** - Neutralização do resíduo de bauxita Bayer por CO<sub>2</sub>.

Fonte: KHAITAN *et al.* (2009).

O “retorno” do pH, observado no experimento, ocorreu independentemente das pressões parciais exercidas, já que aumentou (retornou) a valores um pouco acima de 10 unidades de pH, conforme mostrado na Figura 2.12.



**Figura 2.12** - “Recuperação” do pH após período de tempo.

Fonte: KHAITAN *et al.* (2009).

A carbonatação da fase sólida do resíduo de bauxita Bayer ocorre a longo prazo, com reações que ocasionam a dissolução de vários minerais, formando novas fases de cristais iniciando-se com o valor de pH aproximadamente 9,9. Entre os novos cristais formados lentamente estão o carbonato de cálcio (calcita), hidróxido de alumínio (gibbsite) e a dawsonita, como mostrado na Tabela 2.7.

CARDILE *et al.* (1994) submeteram resíduo de bauxita Bayer a borbulhamento com dióxido de carbono gasoso no interior de um vaso de reação durante o período de 14 h, atingindo pH de equilíbrio na faixa de 8 unidades.

A Tabela 2.7 mostra algumas das reações de formação de novas fases sólidas no resíduo de bauxita Bayer sob a forma de cristais.

**Tabela 2.7** - Reações de formação de novas fases sólidas.

<b>Formação Sólida</b>	<b>Reações em Fase Sólida</b>
boemita	$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow AlOOH_{(s)} + 3H^+$
calcita	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_{3(s)}$
sódio-alumínio-silicato	$Na^+ + Al^{3+} + Si(OH)_4 \leftrightarrow NaAlSiO_{4(s)} + 4H^+$
aluminato tricálcico	$Ca_3Al_2O_{6(s)} + 2H^+ \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 6H_2O$
dawsonita	$2Ca_3Al_2(OH)_2 + 10HCO_3^- + 4Na^+ \rightarrow$ $\rightarrow 4NaAl(OH)_2CO_3 + 6CaCO_3 + 10H_2O + 6OH^-$
gibsita	$Ca_3Al_2(OH)_{12} + 3HCO_3^- + 4Na^+ \rightarrow$ $\rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O + 3OH^-$

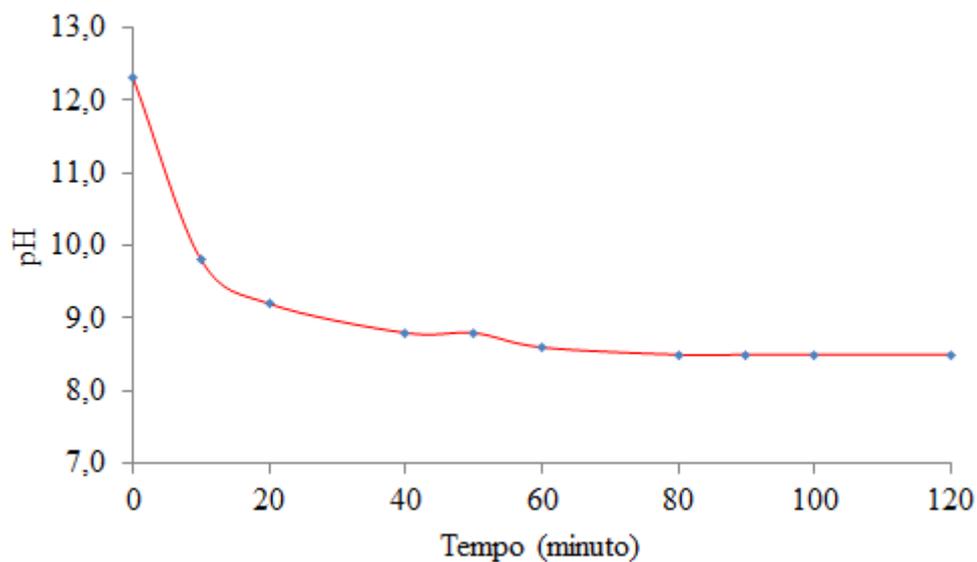
Fonte: CARDILE *et al.* (1994).

O contato de dióxido de carbono líquido a 295 K e 6,7 MPa com resíduo de bauxita Bayer, em períodos de 10 min - 15 min, no trabalho realizado por ENICK *et al.* (2001) fez o pH de equilíbrio ficar na faixa de 9,5-10, ao final de algumas semanas de exposição atmosférica.

LIMA (2012) estudou a utilização do resíduo de bauxita Bayer como agente de remoção de poluentes, por meio da captura de carbono, com diversas concentrações do resíduo. Os melhores resultados de eficiência de absorção foram obtidos com suspensões mais diluídas, sendo observado que a adição de sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) promoveu o aumento da capacidade de absorção.

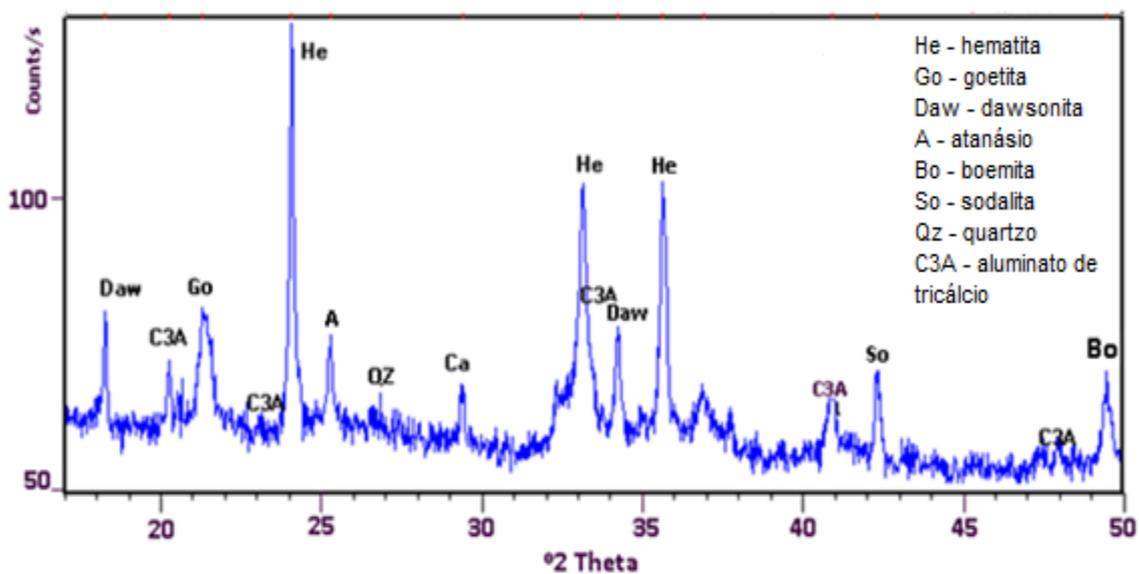
Uma das principais razões para o aumento do pH do resíduo de bauxita Bayer carbonatado é a capacidade dos sólidos de manterem a concentração de ânions alcalinos na solução (GRÄFE *et al.*, 2009).

VENÂNCIO (2013) estudou a reatividade do resíduo de bauxita Bayer utilizando uma planta piloto de transferência de massa gás-líquido utilizando dióxido de carbono. A carbonatação do resíduo de bauxita Bayer ao longo do tempo e análise de difração de raios-X do resíduo carbonatado são mostradas nas Figuras 2.13 e 2.14, respectivamente.



**Figura 2.13** - Carbonatação do resíduo de bauxita Bayer.

Fonte: VENÂNCIO (2013).



**Figura 2.14** - Difratograma do resíduo de bauxita Bayer carbonatado.

Fonte: VENÂNCIO (2013).

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA

#### 3.1 - MATERIAIS

##### 3.1.1 - Matéria-prima

Neste trabalho foi utilizado como principal matéria-prima o resíduo de bauxita Bayer adquirido junto à HYDRO ALUNORTE. Inicialmente o resíduo de bauxita Bayer foi submetido ao processo de secagem em estufa à temperatura de 105°C durante 24h. Posteriormente, o material seco obtido foi submetido à moagem em moinho de bolas durante 30 minutos, com a finalidade de desagregar e ajustar a granulometria do resíduo, facilitando sua diluição com água.

Como substância utilizada adicionalmente nos experimentos, o óxido de cálcio (cal virgem) foi adquirido em comércios da construção civil em Belém.

A água utilizada no preparo da suspensão do resíduo de bauxita Bayer e óxido de cálcio foi a do sistema de abastecimento da Universidade Federal do Pará. O dióxido de carbono gasoso, com pureza de 99,9%, foi fornecido pela empresa White Martins.

#### 3.2 - EQUIPAMENTOS

##### 3.2.1 - Reator

Foi construído um reator do tipo torre de borbulhamento, em escala de laboratório, feito de acrílico, e medindo 70 cm de altura e 15 cm de diâmetro. A base do reator é constituída de uma entrada para o dióxido de carbono, uma saída para coleta de amostras da suspensão e de um conjunto de 9 pedras porosas para permitir a aspensão desse gás. No topo do reator foi acoplado um sistema de agitação mecânica, constituído de 1 motor e 1 agitador helicoidal. A Figura 3.1 representa o reator utilizado nos experimentos.



**Figura 3.1** - Reator do tipo torre de borbulhamento.

A Figura 3.2 mostra o modo em que as pedras porosas estavam distribuídas na base do reator, com a finalidade de permitir a circulação ascendente do dióxido de carbono.



**Figura 3.2** - Distribuição das pedras porosas.

### 3.2.3 - Descrição dos instrumentos de aferição

#### 3.2.3.1 - Analisador de gases

O equipamento utilizado nas aferições da corrente gasosa para a leitura do dióxido de carbono foi o do método de IV não dispersivo MRU, Delta 1600-S, mostrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Analisador de gases por IV não dispersivo MRU Delta.

#### 3.2.3.2 - Rotâmetro

Para o controle da vazão da corrente de dióxido de carbono foi utilizado um rotâmetro FISCHER&PORTER modelo 10A 3137, ilustrado na Figura 3.4.



**Figura 3.4** - Rotâmetro FISCHER&PORTER modelo 10A 3137.

### 3.2.3.3 - Medidor de pH

Foi utilizado nos experimentos um medidor de pH de bancada Hanna, HI 221, mostrado na Figura 3.5, calibrado com tampão de pH 7 e 10, regularmente antes do início das medições diárias e em ocasiões que havia algum resultado fora do padrão.



**Figura 3.5** - Medidor de pH de bancada Hanna modelo HI 221.

## 3.3 - METODOLOGIA

A utilização de um reator do tipo torre de borbulhamento teve como finalidade ajudar no estudo do comportamento da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer ao submeter esta matéria-prima a um processo de carbonatação e com adição de diferentes quantidades de óxido de cálcio.

### 3.3.1 - Preparo da suspensão

Neste trabalho foi preparada suspensão diluída, devido ter sido constatado preliminarmente que o maior teor de sólidos que o sistema permitia era de 27% em peso. Este valor de 27% foi adotado, portanto, para se evitar decantação exagerada dos sólidos e entupimento das pedras porosas da base do reator.

O teor de sólidos da suspensão é constituído do resíduo de bauxita Bayer e do óxido de cálcio. O volume da suspensão preparada foi de 6L.

Neste trabalho, visando a influência da adição do óxido de cálcio na alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer, foram utilizados percentuais diferentes da fonte de cálcio para completar o teor de sólidos na suspensão, conforme é mostrado na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Composição percentual de sólidos na suspensão.

Experimento	27% em peso de sólidos	
	Resíduo de bauxita Bayer (%)	CaO (%)
EXP 01	50	50
EXP 02	90	10
EXP 03	70	30
EXP 04	50	50
EXP 05	90	10

### 3.3.2 - Procedimento experimental

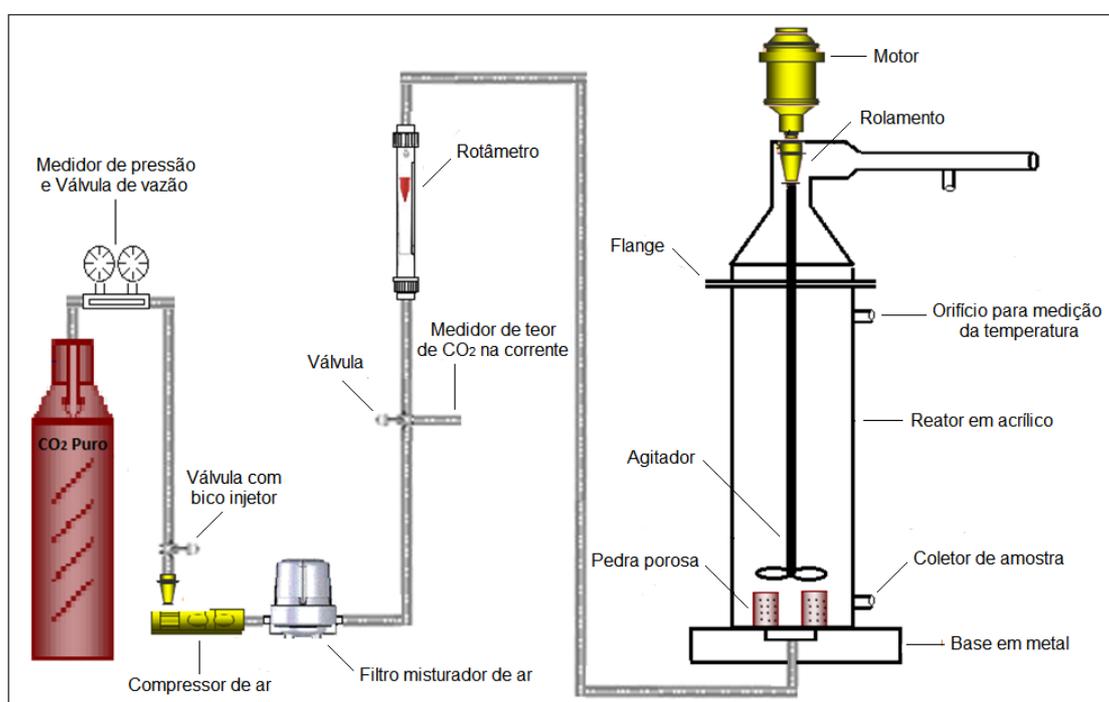
No processo de carbonatação realizado no reator do tipo torre de borbulhamento, a vazão gasosa de entrada foi em média 30 L/min e o percentual médio de dióxido de carbono injetado nessa corrente foi de aproximadamente 50%. Todos os experimentos tiveram duração de 120 minutos e a cada intervalo de 10 minutos foram coletadas amostras para medidas do pH. O funcionamento do reator e dos demais equipamentos é mostrado na Figura 3.6.



**Figura 3.6** - Reator e demais equipamentos em funcionamento.

Antes de iniciar o processo de carbonatação, foi realizado o procedimento de aferição do dióxido de carbono: o gás é liberado do cilindro até o compressor de ar; em seguida, passa pelo filtro de ar para elevar a qualidade da mistura gasosa; a corrente gasosa segue até o rotâmetro e posteriormente injetada na base do reator, iniciando-se a partir de então o processo de carbonatação do resíduo de bauxita Bayer.

Na Figura 3.7 pode ser observado um esquema simplificado montado para a realização dos experimentos com a intenção de estudar o comportamento da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer, utilizando óxido de cálcio e dióxido de carbono.



**Figura 3.7** - Fluxograma da metodologia experimental para o processo de carbonatação.

O tempo de 120 minutos adotado em cada experimento é devido ser constatado preliminarmente que durante o processo de carbonatação o pH do resíduo de bauxita Bayer começa a apresentar decréscimo a partir de 60 minutos.

Ao final de cada experimento, amostras foram coletadas e armazenadas em recipientes fechados para que fosse realizado o monitoramento do pH da suspensão a cada período médio de 30 dias. Desta forma, o comportamento da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer carbonatado poderia ser acompanhado regularmente.

A Figura 3.8 mostra os recipientes contendo amostras da suspensão de resíduo de bauxita Bayer carbonatado.



**Figura 3.8** - Amostras de resíduo de bauxita Bayer carbonatado.

### **3.3.3 - Difração de raios-X**

Para realizar as análises por difração de raios-X, foi necessário o seguinte procedimento preliminar: amostras de suspensão de resíduo de bauxita Bayer carbonatado foram secas em estufa a 105°C durante 24 h; em seguida, as amostras foram trituradas em gral com pistilo; e por fim, foram peneiradas com peneira #200.

Estando as amostras devidamente preparadas para as análises por DRX, foi utilizado um difratômetro D8 Advance da Bruker, com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye, fonte de radiação de Cu ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), faixa angular ( $2\theta$ ) variando de 5 a 75° e tempo total de coleta 1786s, localizado no Laboratório da Faculdade de Física da Universidade Federal do Pará.

### **3.3.4 - Fluorescência de raios-X**

As amostras, previamente preparadas da mesma maneira como para as análises por DRX, foram analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (EDXFR) Shimadzu (800HS2), ar como atmosfera e colimador de 10 mm, localizado no Setor de Espectroanalítica do Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

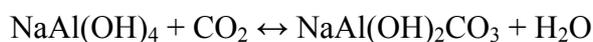
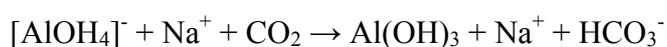
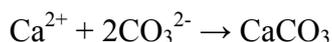
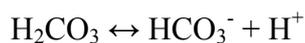
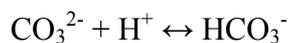
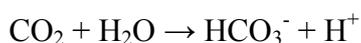
Os resultados obtidos para cada experimento serviram para analisar o comportamento da alcalinidade durante o processo de carbonatação do resíduo de bauxita Bayer com óxido de cálcio adicionado.

#### 4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

##### 4.1.1 - Alcalinidade durante a carbonatação

É possível verificar que durante o processo de carbonatação em todos os experimentos ocorre redução do pH da suspensão do resíduo de bauxita Bayer até permanecer estável. Essa redução está associada à absorção rápida de dióxido de carbono pela suspensão do resíduo.

De acordo com JOHNSTON *et al.* (2010), ocorrem reações de dióxido de carbono com compostos alcalinos presentes na fase líquida da suspensão para formar espécies de carbonato. A adição de forma contínua de dióxido de carbono à fase aquosa à suspensão é responsável pela conversão dos íons carbonato em íons bicarbonato, como mostrada nas reações descritas a seguir:



Na Tabela 4.1, são apresentados os valores do pH da suspensão do resíduo de bauxita Bayer obtidos durante a realização de cada experimento.

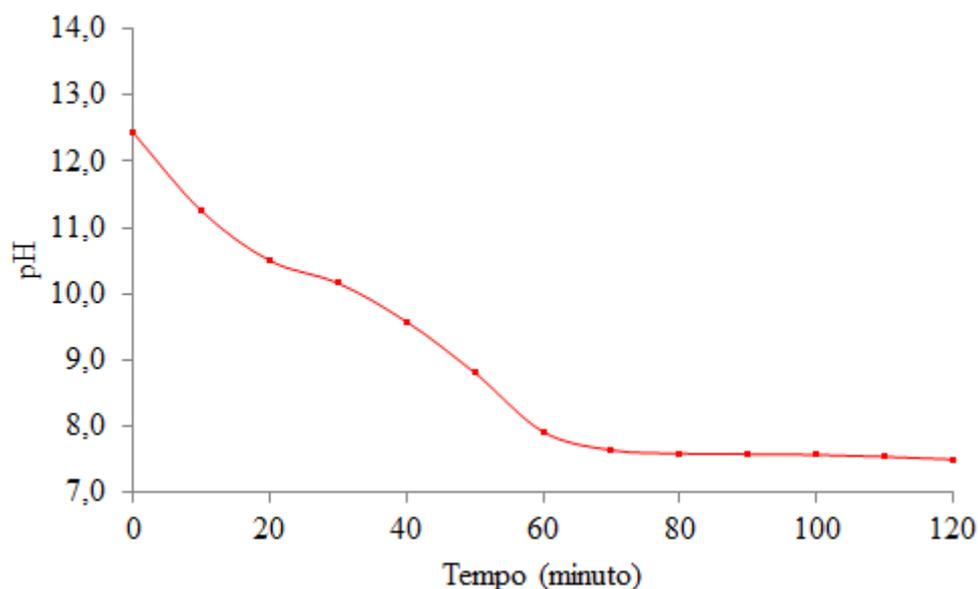
**Tabela 4.1** - Comportamento do pH durante a carbonatação.

Tempo (minuto)	EXP 01	EXP 02	EXP 03	EXP 04	EXP 05
	(50% CaO)	(10% CaO)	(30% CaO)	(50% CaO)	(10% CaO)
	pH	pH	pH	pH	pH
0	12,64	12,70	12,43	11,59	13,66
10	10,17	12,63	12,22	11,28	10,62
20	8,36	12,59	11,63	11,25	8,71
30	8,10	12,50	9,83	11,16	8,36
40	8,00	12,44	8,00	10,91	8,22
50	7,84	11,84	7,99	8,28	8,10
60	7,79	9,44	7,74	7,43	8,03
70	7,77	8,26	7,72	6,85	8,04
80	7,68	8,38	7,64	6,81	8,04
90	7,58	8,20	7,56	6,85	8,04
100	7,53	8,06	7,53	6,84	8,17
110	7,51	8,00	7,50	6,80	8,06
120	7,51	8,03	7,50	6,80	8,00

Os dados tabelados informam que o valor do pH da suspensão do resíduo de bauxita Bayer ficou em média igual a 7,5 ao final do processo de carbonatação em cada experimento. A redução e a estabilidade do pH esteja relacionada às conversões dos íons carbonato em íons bicarbonato.

O caráter ácido do dióxido de carbono contribui para que haja esse comportamento da alcalinidade da suspensão do resíduo de bauxita Bayer.

A Figura 4.1 apresenta a média do comportamento do pH da suspensão do resíduo de bauxita Bayer durante o processo de carbonatação dos experimentos realizados.

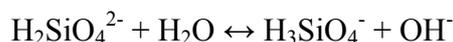
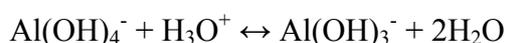
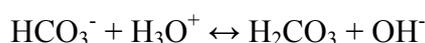


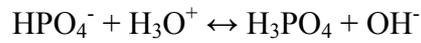
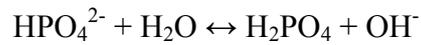
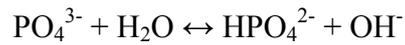
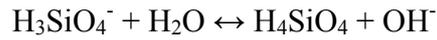
**Figura 4.1** - Comportamento do pH durante a carbonatação.

A curva no gráfico indica decréscimo contínuo do pH até aproximadamente à metade do tempo programado para cada experimento. A partir daí, então, observa-se nítida estabilização do pH em torno de 7,5.

#### 4.1.2 - Alcalinidade após a carbonatação

Segundo GRÄFE *et al.* (2009), um dos principais fatores para o aumento e posterior diminuição do pH da suspensão do resíduo de bauxita Bayer carbonatado, é atribuído à presença de compostos minerais de hidróxidos, que não reagem imediatamente com o dióxido de carbono, mas são dissolvidos quando o pH da solução que eles estão em contato é reduzido. Tais sólidos têm a capacidade de conservar a concentração de ânions alcalinos na solução. A dissolução desses compostos minerais (cristais) em suspensão neutralizada parcialmente é responsável pela reversão do pH, voltando a aumentar o seu valor, conforme as reações a seguir:





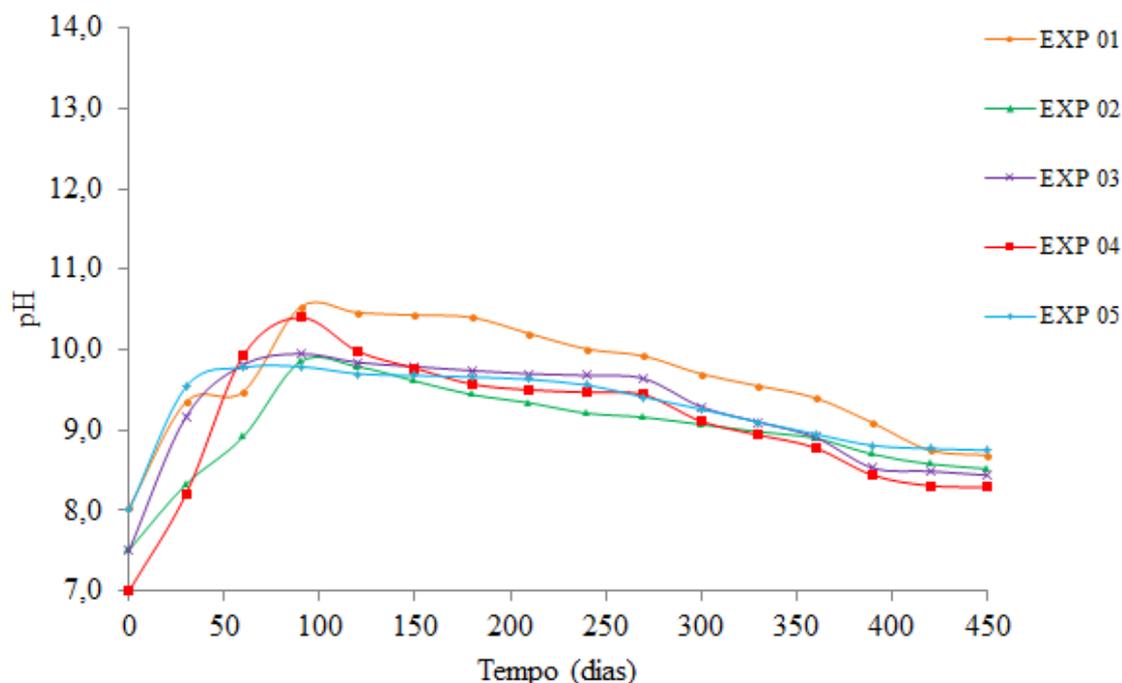
A Tabela 4.2, apresenta os valores do pH obtidos após o processo de carbonatação, coletados para cada um dos experimentos em intervalo médio de 30 dias. Observa-se que em todos os experimentos, o pH apresentou aumento e redução em seu comportamento ao longo do período de monitoramento, atingindo valor máximo a partir de aproximadamente 90 dias. O aumento médio no valor do pH foi de duas unidades.

**Tabela 4.2 - Comportamento do pH após a carbonatação.**

Tempo (dias)	EXP 01	EXP 02	EXP 03	EXP 04	EXP 05
	(50% CaO)	(10% CaO)	(30% CaO)	(50% CaO)	(10% CaO)
	pH	pH	pH	pH	pH
0	8,03	7,51	7,50	7,00	8,00
30	9,35	8,33	9,17	8,21	9,54
60	9,48	8,92	9,81	9,93	9,78
90	10,53	9,85	9,95	10,40	9,79
120	10,46	9,79	9,84	9,98	9,70
150	10,43	9,61	9,79	9,77	9,68
180	10,40	9,44	9,74	9,57	9,66
210	10,20	9,34	9,70	9,50	9,63
240	10,01	9,21	9,68	9,47	9,56
270	9,92	9,16	9,64	9,44	9,41
300	9,70	9,07	9,29	9,11	9,26
330	9,55	8,98	9,10	8,94	9,10
360	9,40	8,90	8,91	8,78	8,95
390	9,09	8,70	8,53	8,44	8,81
420	8,75	8,58	8,49	8,31	8,77
450	8,69	8,52	8,44	8,29	8,75

Os dados coletados indicam que o valor médio do pH da suspensão do resíduo de bauxita Bayer ao final do período de monitoramento a longo prazo e com diferentes percentuais de óxido de cálcio adicionados foi de 8,5.

A Figura 4.2 apresenta o comportamento do pH médio da suspensão do resíduo de bauxita Bayer após o período de monitoramento a longo prazo.



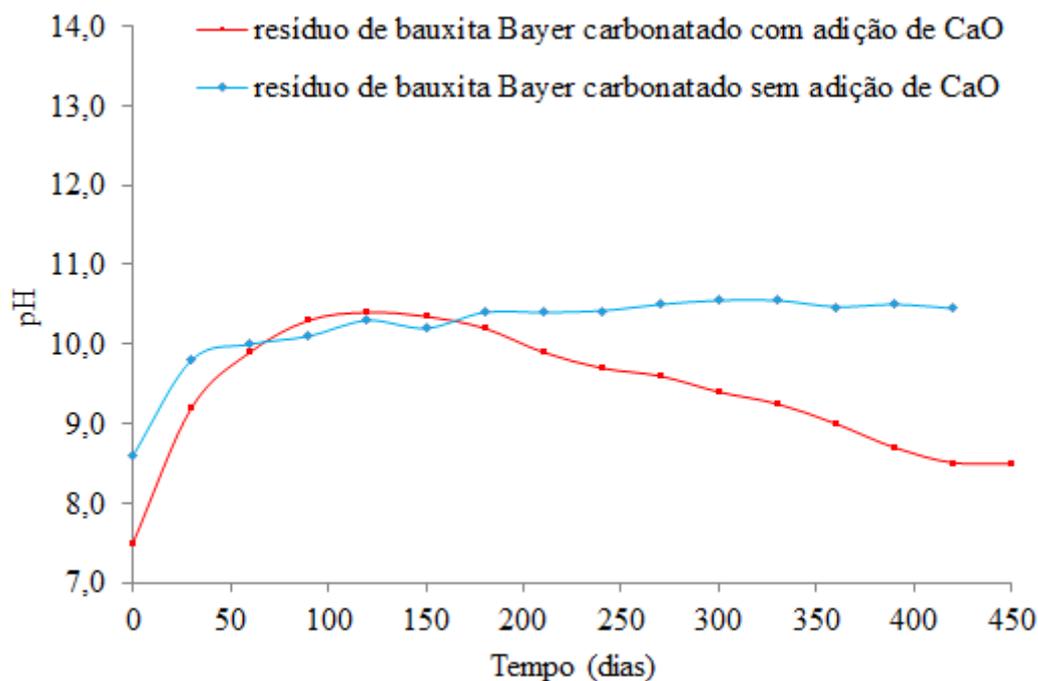
**Figura 4.2** - Comportamento do pH após a carbonatação.

As curvas no gráfico indicam comportamentos semelhantes. Observa-se que após 90 dias o pH correspondente a cada experimento apresenta valor máximo. Após 120 dias o pH se apresenta reduzido, mantendo esse comportamento de decréscimo até aproximadamente 400 dias de monitoramento. Nota-se, então, que a partir de 420 dias de monitoramento o pH mantém-se estável na faixa de 8,5.

A adição de 10%, 30% e 50% de óxido de cálcio ao resíduo de bauxita Bayer contribuiu diretamente para a diminuição e estabilidade do pH da suspensão durante o período de monitoramento a longo prazo.

A Figura 4.3 representa o comparativo entre o comportamento do pH da suspensão de resíduo de bauxita Bayer carbonatado com adição de óxido de cálcio no reator do tipo torre de borbulhamento realizado neste trabalho (curva em vermelho) e o

da suspensão de resíduo de bauxita Bayer carbonatado sem adição de óxido de cálcio em planta piloto de transferência de massa gás-líquido realizada por VENÂNCIO (2013) (curva em azul), ambos com monitoramento a longo prazo.

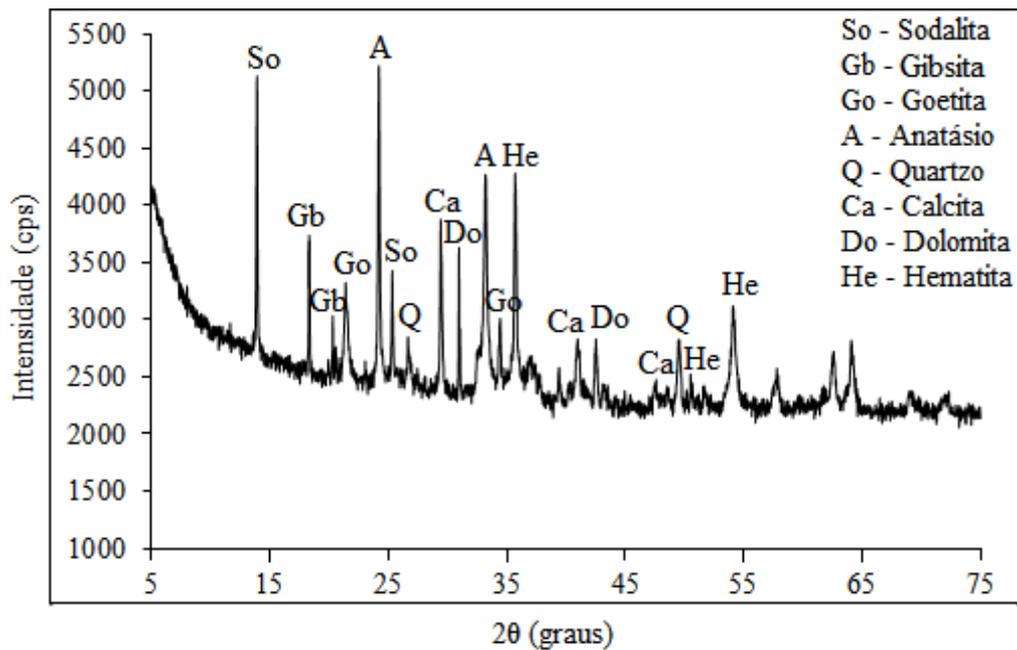


**Figura 4.3** - Comportamento do pH após a carbonatação com e sem CaO.

No gráfico observa-se que o pH do resíduo de bauxita Bayer carbonatado com adição de óxido de cálcio apresenta valor menor do que aquele alcançado por VENÂNCIO (2013), durante períodos iguais de monitoramento em ambos trabalhos.

#### 4.1.3 - Análise por DRX

Foi realizada análise por difração de raios-X em resíduo de bauxita Bayer com óxido de cálcio adicionado e reagido com o dióxido de carbono. A análise mineralógica realizada no resíduo de bauxita Bayer após a carbonatação tem por objetivo identificar os minerais que participam do processo de carbonatação à longo prazo (sólidos do resíduo). O resultado da análise é mostrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4** - Difratograma do resíduo de bauxita Bayer com CaO.

Na análise por DRX foram identificados picos característicos dos compostos minerais  $\text{CaCO}_3$  (calcita) e  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomita), formados durante o período de adição de óxido de cálcio e carbonatação.

Durante a carbonatação ocorrem reações de dissociação de minerais (dissolução) e conseqüentemente a formação e precipitação de novas fases sólidas que capturam o carbono de forma estável e a maioria das fases contendo cálcio. A leitura dessa análise está em concordância com o resultado obtido na análise por fluorescência de raios-X.

A adição de fonte de cálcio ao resíduo de bauxita Bayer favoreceu diretamente na formação de maior quantidade desses minerais estáveis.

#### 4.1.4 - Análise por FRX

Para este trabalho foram realizadas análises por FRX do resíduo de bauxita Bayer, com adição de 10% de óxido de cálcio, com o objetivo de determinar a concentração de vários elementos químicos na forma de óxidos tanto antes quanto depois do processo de carbonatação. Os resultados dessas análises são mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.3** - Composição química do resíduo de bauxita Bayer não-carbonatado.

<b>Constituintes do resíduo de bauxita Bayer</b>	<b>% (peso)</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,77
CaO	10,85
TiO <sub>2</sub>	6,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,86
SiO <sub>2</sub>	5,40
ZrO <sub>2</sub>	3,98
BaO	2,32
MoO <sub>2</sub>	0,61
MnO <sub>2</sub>	0,23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08

**Tabela 4.4** - Composição química do resíduo de bauxita Bayer carbonatado.

<b>Constituintes do resíduo de bauxita Bayer</b>	<b>% (peso)</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,64
CaO	12,18
TiO <sub>2</sub>	7,04
SiO <sub>2</sub>	6,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,56
ZrO <sub>2</sub>	3,98
MnO <sub>2</sub>	0,29
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11

De acordo com os resultados das análises por FRX observa-se que, após a adição de óxido de cálcio e carbonatação, houve aumento nos percentuais de ferro, cálcio, titânio e silício, e redução no percentual de alumínio.

O aumento no percentual de cálcio foi favorecido pela adição do óxido de cálcio ao resíduo de bauxita Bayer.

A realização da análise por FRX foi importante para dar consistência ao resultado da análise por DRX mostrado na Figura 4.4.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 - CONCLUSÕES

Com base na revisão bibliográfica realizada e nos resultados obtidos ao longo dos experimentos foi possível concluir que:

- A adição de 10%, 30% e 50% de óxido de cálcio contribuiu diretamente para a redução e a estabilidade da alcalinidade do resíduo de bauxita Bayer.
- A carbonatação favoreceu a redução e estabilidade do pH do resíduo de bauxita Bayer com adição de diferentes quantidades de óxido de cálcio.
- Durante o monitoramento de curto prazo, o pH do resíduo de bauxita Bayer apresentou decréscimo contínuo até a metade do tempo programado para cada experimento, mantendo-se estável na faixa de 7,5. Quanto ao monitoramento de longo prazo, o pH do resíduo de bauxita Bayer atingiu valor máximo a partir de 90 dias. Após 120 dias o pH se apresenta reduzido até aproximadamente 400 dias de monitoramento. A partir de 420 dias de monitoramento o pH mantém-se estável na faixa de 8,5. A estabilidade do pH na faixa de 8,5 é considerada satisfatória
- Durante o processo de carbonatação, podemos verificar através da análise mineralógica a formação de compostos minerais estáveis, como a calcita e a dolomita.
- Ao adicionar percentuais diferentes de óxido de cálcio ao resíduo de bauxita Bayer observou-se que o comportamento do pH em todos os experimentos apresentou-se semelhante ao final do monitoramento a longo. Dessa forma, é mais recomendado na redução da alcalinidade desse resíduo utilizar 10% de óxido de cálcio sob o ponto de vista econômico.

## 5.2 - SUGESTÕES

A partir da realização deste trabalho, sugere-se como continuidade do mesmo:

- A verificação da capacidade de absorção do dióxido de carbono pela suspensão de resíduo de bauxita Bayer ao serem adicionadas fontes de cálcio.
- Estudar qual o menor percentual de óxido de cálcio adicionado ao resíduo de bauxita a fim de se entender de maneira mais clara o limite para a precipitação da alcalinidade.
- Estudar o processo de carbonatação do resíduo de bauxita Bayer com adição de fontes de magnésio a fim de estabilizar a alcalinidade do resíduo em um nível satisfatório para eventuais aplicabilidades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “**NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**”, Rio de Janeiro, 2004.
- BARRAND, P.; GADEAU, R., **Encyclopedia of the Aluminium**. Bilbao: Urmo, 1967.
- BOBICKI, E. R. *et al.*, Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 38, pp. 302-320, 2012.
- BONENFANT, D. *et al.*, CO<sub>2</sub> sequestration by aqueous red mud carbonation at ambient pressure and temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, pp. 7617 – 7622, 2008.
- BOTELHO, F. A., **Absorção do dióxido de carbono por resíduo de bauxita em torres de absorção**. Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém, 2013.
- CARDILE, C. M.; HUGHES, C. A.; SUMMERS, K. J., Evaluation of carbon dioxide treatment of red mud. **6th AusIMM Extractive Metallurgy Conference**, 317–320, 1994.
- CARTER, C. *et al.*, Characterization of untreated and neutralized bauxite residue for improved waste management. **Environmental Engineering Science**, 25, (4), pp. 475-488, 2008.
- COLLAZO, A. *et al.*, Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel painting, **Process in Organic Coating**, n. 52, pp. 351-358, 2005.
- CONSTANTINO, V. R. L. *et al.*, “Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático”. **Química Nova**, v. 25, n. 3, 490-498, 2002.
- COOLING, D. J.; HAY, P. S.; GUILFOYLE, L., Carbonation of bauxite residue. **Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop**, Chandrashekar, S., Ed. AQW Inc., Brisbane; pp 185-190, 2002.
- COSTA, M. L.; BRAGA, R. M. Q. L.; BOSCOV, M. E. G., “Mineralogy and chemistry of red mud from Bayer-processed Amazonian bauxites”, **ICSOBA**, Belém, 2012.
- DAS, P.; ROY, D.; BRAHMA, R., Experience with thickened disposal of red mud. In: **Light Metals**, Crepeau, P. N., Ed. TMS: Vancouver; pp. 133-135, 2003.
- DIAZ, B. *et al.*, Passivity of iron in red mud’s water solutions, **Eletrochimica Acta**, n. 49, pp. 3039-3048, 2004.
- DILMORE, R. *et al.*, Sequestration of CO<sub>2</sub> in mixtures of bauxite residue and saline wastewater. **Energy & Fuels**, n. 22, pp. 343–353, 2008.

- DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. 2007. **Seminário Bauxita & Alumínio: Desafios e Perspectivas**. Ocorrências, jazidas, minas e desenvolvimento. Disponível em: <[www.ibram.org.br/sites/700/784/00000743.ppt](http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00000743.ppt)>, Acesso em: 17 jan. 2015.
- ENICK, R. M. *et al.*, Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation. **Energy & Fuels**, n. 15, pp. 256–262, 2001.
- EVANS, K., Successes and challenges in the management and use of bauxite residue. **Bauxite Residue Valorisation and Best Practices**, Leuven, October, 2015.
- EVANS, K.; NORDHEIM, E.; TSESMELIS, K., Bauxite Residue Management, In: **Light Metals 2012**, pp. 63-66, TMS, Wiley, Orlando, February, 2012.
- FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B., Análise microgranulométrica - Malvern e Sedigraph. In: **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. p. 101-122, Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, 2007.
- GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C., **Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry**, DMR-3610, CSIRO-Minerals: Waterford, p. 19, Maio, 2009. Disponível em <<http://www.csiro.au>>, Acesso em: 20 abr. 2015.
- HILDEBRANDO, E. A., **Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural**. Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém, 1998.
- HILDEBRANDO, E. A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F., “Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural”. **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul**, pp. 28101-28111, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.
- HILL, V. G.; SEHNKE, E.D., Bauxite in industrial minerals and rocks - commodities, markets and uses. **Society for Mining, Metallurgy and Exploration**, 7th ed., pp. 227-261, Littleton, 2006.
- HYDRO ALUNORTE. 2008. Disponível em: <<http://www.hydro.com/pt/a-hydro-no-brasil>>, Acesso em: 25 set. 2015.
- JOHNSTON, M. *et al.*, Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. **Journal of Hazardous Materials**, 182 (1-3), July, 2010.
- JONES, G. *et al.*, Carbon capture and the aluminium industry: preliminary studies. **Environmental Chemistry**, 3, (4), 297-303, 2006.
- KHAITAN, S.; DZOMBAK, D. A.; LOWRY, G. V., Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 5, 2009.
- KIRKPATRICK, D. B., Red mud product development. **The Minerals, Metals & Materials Society**, 1996.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G., **Review of bauxite residue “re-use” options**, CSIRO-Minerals: Waterford, 2009. Disponível em <<http://www.csiro.au>>, Acesso em: 12 set. 2015.

LEANDRO, M., S., S., **Estudo da formação e influência do tricálcioaluminato (tca) no processo de clarificação do licor rico**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

LEITE, A. B.; BERTOLI, S. L.; BARROS, A. A. C., **Processo de absorção de gases na minimização da poluição atmosférica - 2000**, Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis>>, Acesso em: 20 nov. 2015.

LIMA, T. N., **Utilização da lama vermelha como agente de remoção de poluentes: captura de CO<sub>2</sub>**. Trabalho de Conclusão de Curso, IFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

LI, L. Properties of red mud tailings produced under varying process conditions. **Journal of Environmental Engineering - ASCE**, 124, (3), 254-264, 1998.

LIU, W., The developing of red mud utilization in China. **Bauxite Residue Valorisation and Best Practices**, Leuven, October, 2015.

LOMBI, E. *et al.*, In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, n. 118, pp.435–443, 2002.

LUTPI, N. A.; ZHU, J., Carbonation of bauxite residue: a solution for carbon dioxide capture in alumina industry. **Proceeding of ICSTIE**, Malaysia, December, 2010.

MAGALHÃES, E. M., **Estudo da cinética de secagem de agregados produzidos a partir do resíduo do processo Bayer**. Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém, 2008.

MAGALHÃES, E. M., **Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a extração e/ou recuperação de compostos de titânio**. Tese de Doutorado, UFPA, Belém, 2012.

MEIRELES FILHO, J., **O Livro de Ouro da Amazônia**. São Paulo, Editora Geral Livros, 2007.

NIKRAZ, H. R. *et al.*, Comparison of physical properties between treated and untreated bauxite residue mud. **Journal of Materials in Civil Engineering**, ASCE / January 2007.

PANOV, A. *et al.*, Directions for Large Scale Utilization of Bauxite Residue, In: **Light Metals**, TMS, Orlando, pp 93-98, February, 2012.

PARAMGURU, R. K.; RATH, P. C.; MISRA, V. N., Trends in red mud utilization - A review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 26, (1), 1-29, 2004.

PARK, S., JUN, B., Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment. **Journal of Colloid and Interface**, n. 284, pp. 204-209, 2005.

PENICHE, A. S., **A influência da sílica na fabricação de cerâmica com a mistura argila-lama vermelha**. Trabalho de Conclusão de Curso, UFPA, Belém, 1999.

PRADHAN, J. *et al.*, Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values, In: **Light Metals**, Hale, W., Ed. TMS: Anaheim; pp. 87-92, 1996.

QUARESMA, D. S., **Estudo hidrometalúrgico da concentração de compostos de titânio proveniente do resíduo do processo Bayer**. Tese de Doutorado, UFPA, Belém, 2012.

RAI, S. *et al.*, Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. **Archives of Environmental Science**, n. 6, pp. 13-33, January 2012.

RAMOS, F. J. C., **Estudo para utilização de lama vermelha, resíduo do processo Bayer, como matéria-prima em cerâmica estrutural utilizando processo de fabricação por extrusão**. Trabalho de Conclusão de Curso, UFPA, Belém, 1998.

SAMAL, S; RAY, A. K.; BANDOPADHYAY, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India - a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 118, p. 43-55, 2013.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. Bauxita. In: **Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

SANTOS, D. H., **Utilização do resíduo do processo bayer como matéria-prima na produção de agregados leves**. Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém, 2011.

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2ª edição, São Paulo, Edgard Blücher, 1989.

SHIMANO, S., KOGA, T., Utilization of red mud as raw material for the cement industry, In: **Light Metals**, pp. 53-68, 1979.

SI, C.; MA, Y.; LIN, C., Red mud as a carbon sink: Variability, affecting factors and environmental significance. **Journal of Hazardous Materials**, pp. 54-59, 2013.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTTA, M., Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria (Rio J.)**, vol. 12, n. 2, Rio de Janeiro, 2007.

SINGH, M.; GARG, M., Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerized flooring composition. **Construction and Building Materials**, n. 19, pp. 25-29, 2005.

SOMLAI, J. *et al.*, Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive. **Journal of Hazardous Materials**, 150, pp. 541-545, 2008.

SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F., “Possibilidade de remoção dos compostos de Fe e Ti em caulins sedimentares procedentes do Morro do Felipe no Amapá”. In: **XXXV Congresso Brasileiro de Química**, v. 1, pp. 23-32, Salvador, BA, Brasil, 1995.

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 de Doutorado, UFPA, Belém, 2010.

SUCHITA, R. *et al.*, Neutralization and Utilization of Red Mud for its Best Waste Management. **Archives of Environmental Science**, v. 6, pp.13-33, 2012

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: **6th INTERNATIONAL ALUMINA QUALITY WORKSHOP**, pp. 262-269, Brisbane. Australia, 2002.

VENÂNCIO, L. C. A., **Desenvolvimento de unidade piloto de transferência de massa gás/líquido: redução da reatividade do resíduo da indústria de alumina através da reação com gases de combustão**. Tese de Doutorado, UFPA, Belém, 2013.

VIEIRA, T. M., **Produção de agregado utilizando a lama vermelha: caracterização microestrutural visando sua aplicação em concreto**. Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém, 2008.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V., Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. **Ceramics International**, n. 26, pp. 485-493, 2000.

YADAV, V. S. *et al.*, Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud. **Journal of Hazardous Materials**, 176, pp. 1044-1050, 2010.

ZHU, X. *et al.*, Recovery of alkali and alumina from Bayer red mud by the calcification–carbonation method. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 23, n. 3, p. 257, March, 2016.