

VI-242 – CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA NATURAL E ATIVADA POR TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO

Beatriz Cestaro Pichinelli

Engenheira Ambiental (UNESP), Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental, FEB, Bauru.

Fabiano Tomazini da Conceição⁽¹⁾

Geólogo (UNESP), Mestre e Doutor em Geociências (UNESP), Livre-Docente (UNESP) com pós-doutorado em Geociências (The University of Queensland). Professor Adjunto I, DEPLAN, IGCE, Rio Claro.

Rafaella Scorsatto Lange

Graduada em Engenharia Ambiental no IGCE da UNESP de Rio Claro.

Mariana Scicia Gabriel da Silva

Engenheira Ambiental (UNESP), Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental, FEB, Bauru

Guilherme Rafael Beltrano Navarro

Geólogo (UNESP), Mestre e Doutor em Geociências (UNESP). Professor Assistente Doutor, DPM, IGCE, Rio Claro.

Endereço⁽¹⁾: Avenida 24 A, 1515 13506-900 Rio Claro – SP. Fone +55 19 3526 9358 e-mail: ftomazini@rc.unesp.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar a lama vermelha, resíduo insolúvel do refino da bauxita, natural e ativada por tratamento térmico e químico. Os resultados da caracterização indicaram que a lama vermelha produzida na cidade de Alumínio (SP) é um material argiloso, com mesoporos e com elevado teor alcalino, além de alta condutividade elétrica. Houve mudança no tamanho dos grãos quando a lama vermelha foi ativada termicamente a 400°C, devido a uma transição mineral de goethita para hematita e gibbsita para boehmita e/ou alumina. A caracterização feita ao longo deste estudo permite indicar que a lama vermelha natural ou ativada térmica ou quimicamente tem potencial de uso para estudos da capacidade de adsorção de vários contaminantes/poluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos, Adsorção, Isotermas, Tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

Para o refino da bauxita é utilizado o processo Bayer, sendo sua meta a produção de alumínio metálico, hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e alumina (Al_2O_3). Como resíduo deste processo, há a geração de uma grande quantidade de um resíduo insolúvel denominado lama vermelha ou “red mud”. Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nas últimas décadas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de que sua reutilização venha a produzir diversos benefícios econômicos e ambientais.

A utilização da lama vermelha depende das propriedades físicas e químicas que variam em função da composição química e mineralógica da bauxita e do processo de extração da alumina utilizado (KOMNITSAS et al., 2004). Assim, o objetivo deste trabalho foi a caracterização a lama vermelha natural e ativada por tratamento térmico a 400°C e químico, com ácido clorídrico (HCl) e nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), possibilitando conhecer o seu potencial para diferentes aplicações, principalmente como adsorvedora de metais.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de lama vermelha foram coletadas em uma empresa produtora de alumínio localizada na cidade de Alumínio, próximo a Sorocaba, interior de São Paulo. O primeiro procedimento foi a secagem das amostras de lama vermelha em estufa por 24 horas a 60°C. Para o início das ativações, todas as amostras foram destorroadas em cadinhos de porcelana e passadas em uma peneira com abertura de 150µm. Para ativação com ácido clorídrico, amostras da lama vermelha foram misturadas ao HCl 0,05 N na proporção de 1:25 (g de lama

vermelha/mL de HCl 0,05N). Os béqueres com a mistura foram agitados na mesa agitadora por duas horas. Em seguida, permaneceram em repouso para decantação da lama ativada. Então, o sobrenadante foi retirado e à lama vermelha restante foi acrescentada água destilada, repetindo-se o processo por mais uma vez, para lavar a lama. A lama restante foi seca durante a noite à temperatura de 60°C na estufa. O tratamento com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N seguiu os mesmos procedimentos da ativação com HCl 0,05 N. No tratamento térmico da lama vermelha, as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana e levadas à mufla a temperatura de 400°C, onde ficaram durante o período de duas horas.

Todos os experimentos foram realizados em triplicatas. Para a análise granulométrica das amostras de lama vermelha natural, misturou-se esta lama a um dispersante químico (hexametáfosfato de sódio + hidróxido de sódio), sendo a solução levada à mesa agitadora por 17 horas, com rotação de 170 rpm. Após a agitação, a solução foi completada com água destilada até 1000 mL e misturada, tornando-a homogênea. Após 35s, a leitura do densímetro foi efetuada durante 5s. Duas horas depois, a leitura foi efetuada novamente, da mesma maneira. As frações granulométricas das partículas sólidas da amostra foram calculadas a partir das seguintes equações propostas por Klute (1986).

Os valores de pH e condutividade elétrica para as amostras de lama vermelha natural e ativadas foram determinados na proporção 1g de lama para 25 mL de água destilada e deionizada. Na determinação do pH foi utilizado o peagâmetro pH YSI 100 e para a condutividade elétrica foi utilizado o Condutivímetro YSI 85. Padrões de alta pureza foram utilizados para calibração de pH 4,00 ($4,005 \pm 0,010$ a $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$) e 7,00 ($7,000 \pm 0,010$ a $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$). O condutivímetro foi calibrado utilizando-se uma solução padrão de KCl (1,0 mmol/L) de condutividade conhecida, $147 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C .

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizada de acordo com o procedimento proposto pela Embrapa (1997), sendo a CTC obtida pelo uso da Equação 1:

$$\text{CTC} = [8(\text{M}_{\text{EDTA}} \cdot \text{V}_b) - (\text{M}_{\text{EDTA}} \cdot \text{V}_{\text{am}})] \cdot 10^6 \quad (1)$$

Onde: CTC* em $\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$; M_{EDTA} = concentração molar do EDTA (em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); V_b = volume de EDTA gasto na titulação do branco (em L); V_{am} = volume de EDTA gasto na titulação da amostra (em L).

As amostras de lama vermelha natural e ativada foram caracterizadas quanto a sua área específica superficial a partir das curvas de adsorção de nitrogênio obtidas para essas amostras. As amostras foram degaseificadas à temperatura de 200°C, durante a noite, antes de serem analisadas. Para obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio foi utilizando o equipamento Micromeritics – ASAP Tristar 3000. Com esse equipamento foi possível obter as curvas de adsorção de nitrogênio, à temperatura de -196°C. Utilizando-se o modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller (BET - BRUNAUER *et al.*, 1938) foram calculadas as áreas superficiais específicas e tamanhos dos grãos.

As análises mineralógicas por difração de raios X (DRX) das lamas naturais e ativadas foram realizadas no difratômetro Siemens D5000, medidas com radiação de Cu ($\text{WL} = 1,542 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. A velocidade do goniômetro foi definida com 3 graus por minuto e tempo de exposição de 1s por cada passo de $0,05^\circ$. Outro método que foi utilizado para a visualização e identificação mineralógica consiste na microscopia eletrônica de varredura com um sistema de espectrometria de energia dispersiva acoplado (MEV-EDS). Esta técnica permite identificar fases minerais com porcentagem de ocorrência menor que 5%, fator limitante para a difração de raios X. As análises foram realizadas utilizando o microscópio modelo Field Emission Gun JSM 6330 F, marca JEOL.

RESULTADOS

Os resultados obtidos para frações granulométricas das amostras de lama vermelha mostram que ela apresenta em média, 49% de fração argila, 42% silte e 9% areia. De acordo com o Guia para Classes de Textura e o Guia para Grupamento de Classes de Textura, de acordo com Manual Técnico de Pedologia do IBGE de 1994 (EMBRAPA, 1994), as amostras de lama vermelha pertencem à classe de textura “argila siltosa”.

Os resultados obtidos para a caracterização da lama vermelha natural e ativada térmica e quimicamente são apresentados na Tabela 1. A lama vermelha natural possui um pH alcalino, com valor médio de 10,25, e alta condutividade elétrica (3700 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Após as ativações com HCl 0,05 N e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N, os valores de pH e condutividade elétrica diminuíram para 8,70 e 7,94 e 247 e 137 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Já a ativação térmica elevou os valores de pH de 10,25 para 10,98 e diminuiu os valores de condutividade elétrica para 1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabela 1 – Resultados da caracterização das amostras de lama vermelha natural e ativada.

Amostra	Natural	Térmica a 400°C	HCl 0,05 N	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N
pH	10,25	10,98	8,70	7,94
Condutividade ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	3700	1600	247	137
CTC ($\text{mmol}_{(+)}. \text{kg}^{-1}$)	109	101	112	110
Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	31	56	79	40
Tamanho dos poros (nm)	3 a 4	1 a 4	3 a 4	3 a 4

Em relação à capacidade de troca catiônica (CTC), os melhores resultados foram obtidos para a lama ativada com HCl 0,05 N, evidenciando uma maior combinação química e reversível com cátions e, consequentemente, uma maior competência em reter poluentes orgânicos, íons, bactérias, vírus e microrganismos. A lama ativada com nitrato de cálcio apresentou o segundo maior resultado, seguido da lama natural e da ativada termicamente. Os valores encontrados estão dentro do esperado, uma vez que valores próximos foram encontrados na literatura, como 106,5 $\text{mmol}_{(+)}. \text{kg}^{-1}$ (SANTONA et al., 2006) e 120,6 $\text{mmol}_{(+)}. \text{kg}^{-1}$ (COSTA et al., 2009) para a lama vermelha natural e 98,2 $\text{mmol}_{(+)}. \text{kg}^{-1}$ (SANTONA et al., 2006) para a lama tratada com ácido clorídrico.

Os resultados referentes à caracterização da área superficial específica mostram que a amostra de lama tratada com HCl 0,05 N apresenta maior área superficial específica (79 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), sendo a lama natural a que apresentou menor área superficial específica (31 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Os resultados obtidos para a lama vermelha ativada térmica ou quimicamente com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N foram de 56 e 40 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Porém, isto não significa que esse tipo de ativação é o melhor para a adsorção dos metais. É necessário avaliar quais minerais são responsáveis pela adsorção dos metais aparecem na amostra e verificar se são suficientes para a eficiência da adsorção. Em relação ao tamanho dos poros, o diâmetro dos poros para a lama vermelha natural e ativada quimicamente estão entre 3 a 4 nm e são classificadas como mesoporos. A amostra de lama vermelha ativada a 400°C apresentou diâmetros que variam entre 1 a 4 nm, podendo ser classificados como micro a mesoporos. De acordo com Antunes et al. (2012), o surgimento de micro poros em alguns minerais pode ser explicado devido ao tratamento térmico da lama vermelha natural.

Em relação à determinação mineralógica (Figura 1), a lama natural é constituída por muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), goethita (FeOOH), calcita (CaCO_3), sodalita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), além de pequena quantidade de quartzo (SiO_2) e rutilo (TiO_2). A lama ativada termicamente a 400°C apresentou sodalita, muscovita, calcita, quartzo, rutilo e hematita (Fe_2O_3). Este resultado mostra que houve a formação de hematita devido a desidroxilação da goethita ($2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), possivelmente a 243°C, como indicado por Antunes et al. (2012). Além disso, nos diagramas, o pico da sodalita apresenta-se mais evidente nesta ativação e a gibbsita não apresenta picos, evidenciando a transformação de gibbsita em boehmita ($\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$) ou alumina ($\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) entre 243 e 273°C (ANTUNES et al., 2012), sendo estes minerais não identificados pela difração de raio X, mas observados durante a microscopia eletrônica de varredura. Já a lama ativada com HCl 0,05 N é composta por goethita, gibbsita, calcita, sodalita, muscovita, quartzo e rutilo. Comparando este difratograma com o da lama natural, percebe-se tratarem-se dos mesmos minerais, porém o pico de muscovita está bem menor na lama ativada com HCl 0,05 N. Por fim, o difratograma da lama ativada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 N apresenta picos de muscovita, goethita, calcita, sodalita e gibbsita (por ordem decrescente de contagem), apresentando bastante similaridade com o difratograma da lama natural.

CONCLUSÕES

Feitas as caracterizações, concluiu-se que a lama vermelha produzida na cidade de Alumínio (SP) é um material argiloso, com mesoporos e com elevado teor alcalino, além de alta condutividade elétrica. Houve mudança no tamanho quando a lama vermelha foi ativada termicamente a 400°C, devido a uma transição mineral de goethita para hematita e gibbsita para boehmita e/ou alumina.

A caracterização feita ao longo deste estudo permite indicar que a lama vermelha natural ou ativada térmica ou quimicamente tem potencial de uso para estudos da capacidade de adsorção de vários contaminantes/poluentes. Além disso, a presença de óxidos de ferro é um importante aspecto na aplicação de ferro como coagulante. Assim, fazem-se necessários mais da capacidade de adsorção desta argila utilizando-se isotermas de adsorção para propor novas tecnologias para o aproveitamento desse resíduo.

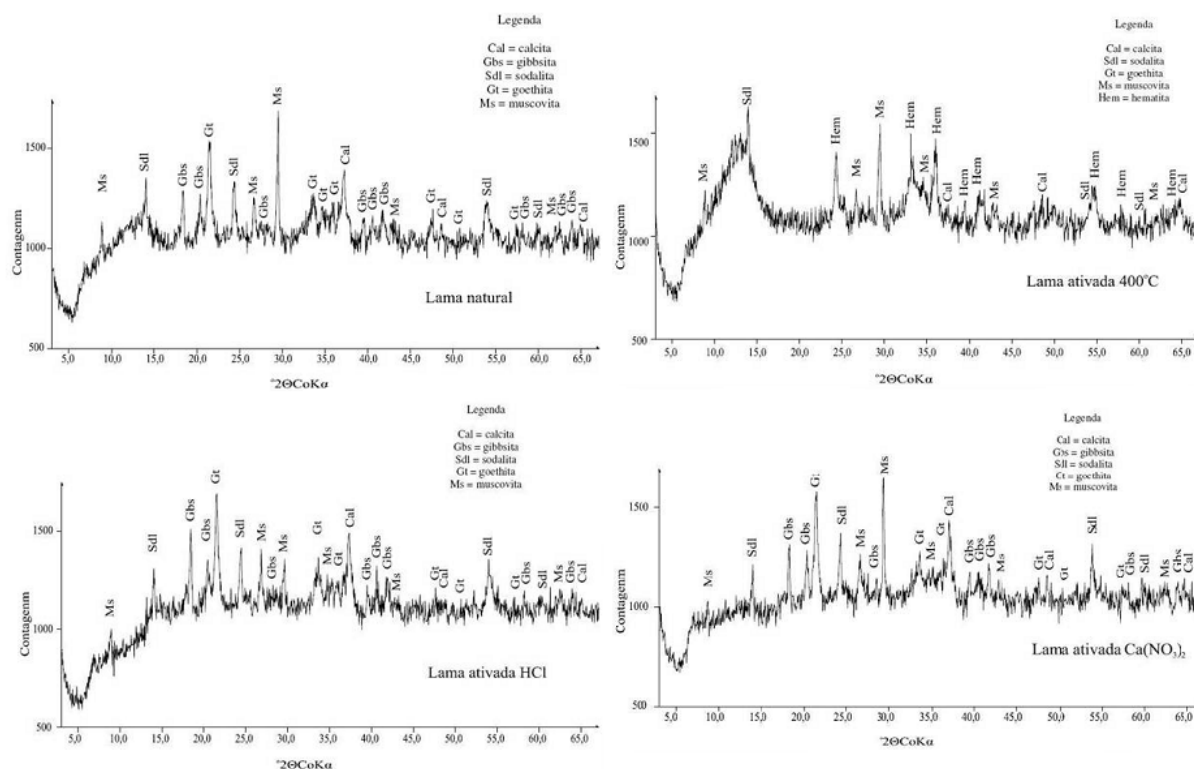


Figura 1 – Difratomogramas obtida para a lama vermelha natural e ativada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTUNES, M.L.P.; COUPERTHWAIT, S.J.; CONCEIÇÃO, F.T.; JESUS, C.P.C; KIYOHARA, P.K; COELHO, A.C.V.; FROST, R.L. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, v.51, p. 775–779.
2. BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v.60, p. 309-319, 1938.
3. COSTA, E.T.S.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISOLI, E.L.; OLIVEIRA, L.C.A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v.32, p. 868-847, 2009.
4. EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2ed., 212 p., 1997.
5. KLUTE, A. Methods of Soil Analysis Part 1, Physical and Mineralogical Methods. In: Gee, G. G.; BAUDER J. W. Particle Size Analysis, p. 383-411, 1986.
6. KOMNITSAS,K; BARTZAS, G; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, v.17, p.183- 194, 2004.
7. SANTONA, L; CASTALDI, P; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. *J. Hazard. Mater.*, v.136, p.324-329, 2006.