



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

BRUNO MARQUES VIEGAS

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA
REDUÇÃO DA HEMATITA E NA LIBERAÇÃO DO TITÂNIO NA
LAMA VERMELHA (RESÍDUO DO PROCESSO BAYER)

BELÉM

2016

BRUNO MARQUES VIEGAS

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA
REDUÇÃO DA HEMATITA E NA LIBERAÇÃO DO TITÂNIO NA
LAMA VERMELHA (RESÍDUO DO PROCESSO BAYER)

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADORES: Emanuel Negrão Macêdo.

Edilson Marques Magalhães.

BELÉM

Dezembro de 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Viegas, Bruno Marques

Influência da temperatura de calcinação na redução da hematita e na liberação do titânio na lama vermelha (resíduo do processo Bayer) /Bruno Marques Viegas.- 2016.

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo

Coorientador: Edilson Marques Magalhães

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

1. Operações unitárias 2. Processos químicos 3. Resíduos industriais- reaproveitamento 4. Titânio 5. Resíduos industriais- tratamento térmico I. Título

CDD 22.ed.660.2842

BRUNO MARQUES VIEGAS

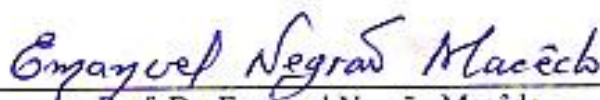
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA
REDUÇÃO DA HEMATITA E NA LIBERAÇÃO DO TITÂNIO NA
LAMA VERMELHA (RESÍDUO DO PROCESSO BAYER)

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

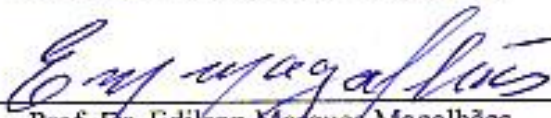
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

APROVADA EM: 26/12/2016

BANCA EXAMINADORA



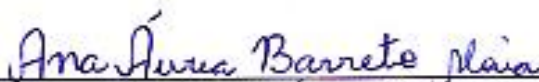
Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PPGEQ - ITEC - UFPA - Orientador)



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



Dr^a. Raimunda Figueiredo da Silva Maia
(PRODERNA - ITEC - UFPA - Membro)



Prof^a. Dr^a. Ana Áurea Barreto Maia
(FACET - UFPA - Membro externo)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Messias e
Graça, e ao meu irmão Adriano, pelo amor
incondicional e por sempre acreditarem em mim.*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, que iluminou meus passos durante esta caminhada, dando-me saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus amados pais, Messias Viegas e Graça Viegas, que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui. Obrigado por sempre me incentivarem a estudar e por me mostrarem que a humildade e a simplicidade devem ser sempre a base de todo conhecimento.

Ao meu irmão, Adriano Viegas, pela amizade, pelo companheirismo, pelos conselhos e por toda paciência que sempre teve comigo, sempre estando disposto a me ajudar.

A minha namorada e melhor amiga, Julia Rodrigues, por estar sempre ao meu lado, me apoiando e incentivando nessa caminhada. Saiba que seu amor, companheirismo, carinho e compreensão, principalmente nos momentos mais difíceis, foram essenciais para a realização deste trabalho. Muito obrigado por fazer parte da minha vida!

Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo, pela incansável paciência e orientação, sempre acompanhando todas as etapas deste trabalho e contribuindo com seus ricos ensinamentos para a conclusão desta dissertação.

Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Edilson Marques Magalhães, por quem eu tenho admiração e gratidão. Agradeço não só pela orientação, mas também, pela confiança, pelos ensinamentos, amizade e apoio desde a iniciação científica.

Agradeço também a todos os professores da Faculdade de Engenharia Química que me acompanham desde a época da graduação, em especial aos Professores José Antonio e João Nazareno.

Aos amigos e parceiros de laboratório, Keize Lorena e Alex Valente, que foram de extrema importância para a realização deste trabalho.

Ao amigo Carlos Júnior pela ajuda na discussão das análises de difração de raios X.

Ao Programa de Pós-graduação em Física, em especial ao Prof. Dr. Sanclayton Moreira, pela ajuda na preparação e realização das análises de espectroscopia raman.

Ao Instituto de Geologia da UFPA, em especial aos Laboratórios de Caracterização Mineral e Microanálises, pela realização das análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

As técnicas de laboratório Lia Maciel, Graziela Telles, Gisele Marques, Vivian Araújo e Ana Paula Correa, pela paciência e ajuda nas realizações das análises. Muito obrigado!

Aos amigos do Laboratório de Simulação de Processos, Fernanda, Josiel, Ingrid, Fábio, Helder e Nil pela amizade e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do Proderna, Professores Clauderino, Sil, Raimunda, Nelson, Kleber e Rui, pela amizade e por todo apoio.

A todos que de alguma forma direta ou indiretamente colaboraram para elaboração do presente trabalho.

“Tente uma, duas, três vezes e se possível tente a quarta, a quinta e quantas vezes for necessário. Só não desista nas primeiras tentativas, a persistência é amiga da conquista. Se você quer chegar aonde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz...”

(Bill Gates)

RESUMO

Neste trabalho foi proposto uma rota tecnológica visando a redução da hematita à magnetita e a liberação do titânio presente na lama vermelha oriunda da Hydro Alunorte. As análises de fluorescência e difração de raios X mostraram que a lama vermelha apresenta em sua composição aproximadamente 5% de óxido de titânio como anatásio e 28% de óxido de ferro nas formas de hematita e goethita. Sendo assim, a rota proposta possibilitará a obtenção de um material com características magnéticas o qual poderá ser utilizado como fonte de titânio após a extração dos compostos de ferro de forma magnética. Dessa forma, foi realizada a redução da hematita à magnetita, através de tratamento térmico em atmosfera redutora. Para a realização desta, foram realizadas misturas em diferentes concentrações de lama vermelha e carvão vegetal. Essas misturas foram calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C durante 2 horas. Em seguida, foram realizadas análises de difração de raios X, as quais mostraram que a hematita foi reduzida à magnetita em todas as condições experimentais e que para as misturas calcinadas a 1000 °C, além da formação da magnetita, houve também a da maghemita. Através de análises de espectroscopia raman e microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que para as temperaturas de calcinação de 500 e 600 °C o titânio permaneceu na forma livre de anatásio, porém para a calcinação a 1000 °C este passou para a forma combinada com ferro (ilmenita). A rota tecnológica possibilitou a formação de magnetita a partir da lama vermelha, a qual pode vir a ser extraída com a utilização de um separador magnético.

Palavras-chave: Lama vermelha, Ferro, Titânio.

ABSTRACT

In this work a technological route was proposed aiming at the reduction of hematite to magnetite and the release of titanium present in red mud from Hydro Alunorte. The fluorescence and x ray diffraction analysis showed that the red mud presents in their composition approximately 5% of titanium oxide as anatase and 28% of iron oxide in the forms of hematite and goethite. Therefore, the proposed route will enable the obtainment of a material with magnetic characteristics which can be used as source of titanium after extraction of iron compounds in magnetic form. So, the reduction of the hematite to the magnetite was carried out by thermal treatment in a reducing atmosphere. To accomplish this, mixtures were made in different concentrations of red mud and charcoal. These mixtures were calcined at temperatures of 500, 600 and 1000 ° C for two hours. Then, X ray diffraction analysis were performed, which showed that the hematite was reduced to magnetite in all experimental conditions and, for the mixtures calcined at 1000 ° C, besides the formation of the magnetite, there was also the formation of maghemite. Through analysis of Raman spectroscopy and scanning electron microscopy, it was verified that for calcination temperatures of 500 to 600 ° C titanium remained in the free form of anatase, but for the calcination carried out at 1000 ° C this passed to the combined form with iron (ilmenite). The technological route allowed the formation of magnetite from the red mud, which can be extracted with the use of a magnetic separator.

Keywords: Red mud, Iron, Titanium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Pátio de estocagem de bauxita da Hydro Alunorte	21
Figura 2.2	Jazida de bauxita da Hydro Alunorte	22
Figura 2.3	Evolução cronológica e esquema dos métodos de produção de alumina	23
Figura 2.4	Interior do moinho de bolas a úmido da Hydro Alunorte	24
Figura 2.5	Digestores da Hydro Alunorte	24
Figura 2.6	Decantadores da Hydro Alunorte	26
Figura 2.7	Precipitadores de hidrato de alumínio da Hydro Alunorte	27
Figura 2.8	Óxido de alumínio (alumina) obtido após o processo de calcinação	28
Figura 2.9	Foto aérea da fábrica da Hydro Alunorte em Barcarena-PA destacando o depósito de resíduos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha	32
Figura 2.10	Imagem área obtida pelo <i>Google Earth</i> da Hydro Alunorte (Barcarena-PA), em 2016, destacando o depósito de resíduos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha	33
Figura 2.11	Imagem aérea mostra a lama vermelha cobrindo as ruas de Kolontar	34
Figura 2.12	Etapas da redução do óxido de ferro pelo carbono	41
Figura 2.13	Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Fe-C-O durante o processo de redução do óxido de ferro	42
Figura 2.14	Diagrama de Boudouard para um sistema a 1 atm	44
Figura 3.1	Fluxograma do procedimento experimental	47
Figura 3.2	Lama vermelha seca, moída e peneirada	48
Figura 3.3	Carvão vegetal após o pré-tratamento (secagem e moagem)	49
Figura 3.4	Moinho de bolas portátil utilizado para homogeneizar a mistura	50
Figura 3.5	Mistura, lama vermelha e carvão vegetal, após homogeneização	50
Figura 3.6	Desagregação da mistura LV + C em banho ultrassônico	53
Figura 3.7	Metalização das misturas de LV + CV após o processo de calcinação	53
Figura 4.1	Difratograma da lama vermelha <i>in natura</i>	56

Figura 4.2	Análise de difração de raios X do carvão vegetal	58
Figura 4.3	Difratograma do efeito da temperatura para a LV30%	59
Figura 4.4	Difratograma do efeito da temperatura para a LV40%	62
Figura 4.5	Difratograma do efeito da temperatura para a LV50%	62
Figura 4.6	Difratograma do efeito da temperatura para a LV60%	63
Figura 4.7	Difratograma do efeito da temperatura para a LV70%	63
Figura 4.8	Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 500 °C	64
Figura 4.9	Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 600 °C	65
Figura 4.10	Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 1000 °C	65
Figura 4.11	Espectro raman do efeito da temperatura para a LV30%	66
Figura 4.12	Espectro raman do efeito da temperatura para a LV40%	68
Figura 4.13	Espectro raman do efeito da temperatura para a LV50%	68
Figura 4.14	Espectro raman do efeito da temperatura para a LV60%	68
Figura 4.15	Espectro raman do efeito da temperatura para a LV70%	68
Figura 4.16	Espectro raman do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 500 °C	70
Figura 4.17	Espectro raman do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 600 °C	71
Figura 4.18	Espectro raman do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 1000 °C	71
Figura 4.19	Mapa de elementos da micrografia da LV70% após a calcinação a 500 °C	72
Figura 4.20	Micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 500 °C	73
Figura 4.21	Imagem ampliada da micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 500 °C	74
Figura 4.22	Mapa de elementos da micrografia da LV70% após a calcinação a 600 °C	75

Figura 4.23	Micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 600 °C	76
Figura 4.24	Mapa de elementos da micrografia da LV70% após a calcinação a 1000 °C	76
Figura 4.25	Micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 1000 °C	78
Figura 4.26	Imagem ampliada da micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 1000 °C	79
Figura 4.27	Análise de espectroscopia por dispersão de energia da LV70% após o processo de calcinação a 500 °C	80
Figura 4.28	Análise de espectroscopia por dispersão de energia da LV70% após o processo de calcinação a 600 °C	81
Figura 4.29	Análise de espectroscopia por dispersão de energia da LV70% após o processo de calcinação a 1000 °C	82
Figura A.1	Difratograma da LV30% calcinada a 500 °C	94
Figura A.2	Difratograma da LV40% calcinada a 500 °C	94
Figura A.3	Difratograma da LV50% calcinada a 500 °C	95
Figura A.4	Difratograma da LV60% calcinada a 500 °C	95
Figura A.5	Difratograma da LV70% calcinada a 500 °C	96
Figura A.6	Difratograma da LV30% calcinada a 600 °C	96
Figura A.7	Difratograma da LV40% calcinada a 600 °C	97
Figura A.8	Difratograma da LV50% calcinada a 600 °C	97
Figura A.9	Difratograma da LV60% calcinada a 600 °C	98
Figura A.10	Difratograma da LV70% calcinada a 600 °C	98
Figura A.11	Difratograma da LV30% calcinada a 1000 °C	99
Figura A.12	Difratograma da LV40% calcinada a 1000 °C	99
Figura A.13	Difratograma da LV50% calcinada a 1000 °C	100
Figura A.14	Difratograma da LV60% calcinada a 1000 °C	100
Figura A.15	Difratograma da LV70% calcinada a 1000 °C	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição química da lama vermelha para diversos tipos de bauxita	30
Tabela 2.2	Composição mineralógica da lama vermelha de diferentes fontes	31
Tabela 2.3	Distribuição das reservas nacionais de minerais de titânio por estado	37
Tabela 3.1	Composição das misturas	50
Tabela 3.2	Variáveis utilizadas no processo de redução da hematita	51
Tabela 4.1	Composição química da lama vermelha na forma <i>in natura</i> calculada pela fluorescência de raios X	55
Tabela 4.2	Composição mineralógica da lama vermelha na forma <i>in natura</i> calculada pelo método RIR	57
Tabela 4.3	Composição química do ponto 1	80
Tabela 4.4	Composição química do ponto 2	80
Tabela 4.5	Composição química do ponto 3	80
Tabela 4.6	Composição química do ponto 1	81
Tabela 4.7	Composição química do ponto 2	81
Tabela 4.8	Composição química do ponto 3	81
Tabela 4.9	Composição química do ponto 1	83
Tabela 4.10	Composição química do ponto 2	83
Tabela 4.11	Composição química do ponto 3	83
Tabela A.I	Fichas utilizadas na difração de raios X para a identificação dos minerais	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO
ABRELPE	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS
ALBRAS	ALUMÍNIO BRASILEIRO S.A.
ALCAN	ALCAN ALUMÍNIO S.A.
ALCOA	ALCOA ALUMÍNIO S.A.
ALUMAR	CONSÓRCIO DE ALUMÍNIO DO MARANHÃO
ALUNORTE	ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
CBA	COMPANHIA BRASILEIRA DO ALUMÍNIO
CV	CARVÃO VEGETAL
DNPM	DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL
DRS	DEPÓSITO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS X
EPA	ENVIRONMENTAL PROTECY AGENCY
FIESP	FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO
FRX	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
ITV	INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE
LCM	LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO MINERAL
LV	LAMA VERMELHA
LV30%	30% DE LAMA VERMELHA
LV40%	40% DE LAMA VERMELHA
LV50%	50% DE LAMA VERMELHA
LV60%	60% DE LAMA VERMELHA
LV70%	70% DE LAMA VERMELHA
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MRN	MINERADORA RIO DO NORTE S.A.
PF	PERDA AO FOGO

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	MOTIVAÇÃO.....	16
1.2	OBJETIVO GERAL.....	18
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.4	SÍNTESE DO TRABALHO.....	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	BAUXITA	20
2.2	PROCESSO BAYER E A GERAÇÃO DE LAMA VERMELHA	22
2.2.1	Digestão	24
2.2.2	Clarificação	25
2.2.3	Precipitação.....	26
2.2.4	Calcinação	27
2.3	LAMA VERMELHA	28
2.3.1	Geração da lama vermelha	28
2.3.2	Composição química e mineralógica da lama vermelha.....	29
2.3.3	Armazenamento da lama vermelha	31
2.3.4	Problemas decorrentes da estocagem da lama vermelha.....	33
2.3.5	Lama vermelha como fonte de titânio	35
2.4	TITÂNIO E SUA IMPORTÂNCIA.....	36
2.5	PROCESSO DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1	EQUIPAMENTOS	46
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS.....	46
3.2.1	Lama vermelha	46
3.2.2	Carvão vegetal	47
3.3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	55
4.2	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	56
4.2.1	Efeito da temperatura de calcinação na redução da hematita	59
4.2.2	Efeito da concentração de carvão vegetal na redução da hematita	64

4.3	ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	65
4.3.1	Efeito da temperatura de calcinação na redução liberação do titânio	66
4.3.2	Efeito da concentração de carvão vegetal na liberação do titânio	69
4.4	ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	71
4.4.1	Análise de espectroscopia por dispersão de energia	79
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	84
5.1	CONCLUSÕES GERAIS	84
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
	APÊNDICE A - ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X REALIZADA NA LAMA VERMELHA EM ATMOSFERA REDUTORA	93

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O novo modelo de desenvolvimento contemporâneo, considerando as questões ambientais dentro do contexto social, remete a grandes reflexões sobre a qualidade de vida da população. A cada dia é maior a preocupação do homem em relação aos resíduos advindos da produção industrial, não só pelo seu crescimento acelerado e sua grande diversificação, mas, principalmente, pelo impacto nocivo à vida em nosso planeta (FIGUERÊDO, 2006).

O resultado da atividade de algumas indústrias do setor primário (siderurgia, metalurgia e produção de alumínio primário) vem acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos, que na maioria das vezes é depositada em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam o transporte, tratamento e a gestão adequada destes resíduos. Estes, por sua vez, são agressivos e tóxicos ao meio ambiente, podendo contaminar os solos e os lençóis freáticos se não forem tratados antes do seu armazenamento (MERCURY *et al.*, 2010).

Segundo levantamento realizado pela Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP), em parceria com a ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), em 2008, o Brasil gerou cerca de 86,5 milhões de toneladas de resíduos industriais, sendo 4,1 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos (ABRELPE, 2008 *apud* RIBEIRO, 2011). Dentre os perigosos, apenas 28% são tratados, destinados e dispostos adequadamente, sem causar danos ao meio ambiente. O restante, cerca de 2,95 milhões de toneladas, a cada ano, são jogados em lixões a céu aberto ou despejados em cursos d'água. Dentro desse contexto, a destinação dos resíduos industriais sólidos é motivo de crescente preocupação dos órgãos ambientais, que através de fiscalização, tem obrigado as empresas a terem cuidados minuciosos com seus resíduos, durante todo o processo, desde sua correta classificação, tratamento, coleta, transporte, até a sua destinação final (RIBEIRO, 2011).

1.1 MOTIVAÇÃO

A região Amazônica vem, cada vez mais, despertando grande interesse no mundo globalizado em razão de sua grande diversidade e potencialidade ambiental. As riquezas hídricas, minerais, vegetais e animais são campo fértil para o desenvolvimento de pesquisas científicas e projetos internacionais (PEREIRA, 2001).

No estado do Pará está localizada a unidade industrial da Hydro Alunorte (situada no município de Barcarena no estado do Pará a 45 km de Belém), criada para produzir e comercializar alumina, Al_2O_3 . A Hydro Alunorte junto com a Alumínio Brasileiro S.A (ALBRAS) e a Mineradora Rio do Norte S/A (MRN) completam o ciclo de produção de alumínio no Estado. Embora a produção de alumina tenha uma grande importância socioeconômica para o Estado, como em qualquer outra área, gera uma grande quantidade de resíduo. Este resíduo, também conhecido como lama vermelha, possui características multicomponentes. Sua composição é formada basicamente por óxido de titânio, na forma de anatásio, óxido de ferro (principalmente na forma de hematita), bem como óxido de alumínio, óxido de silício e traços de outros elementos (MAGALHÃES *et al.*, 2015).

A lama vermelha não é considerada perigosa, mas em função da sua elevada alcalinidade e da grande quantidade produzida, cujo armazenamento requer grande área para sua disposição, pode provocar danos ambientais se lixiviada até os corpos de água subterrâneo. Desta forma, propor uma utilização para este resíduo é preocupação constante, pois dada a produção regional que é de milhões de toneladas anuais, é imperativo que se chegue a uma destinação adequada.

A alternativa de reaproveitamento do resíduo está centrada em promover a concentração do titânio na lama vermelha através da separação magnética do óxido de ferro, onde este está presente em maior quantidade no resíduo. Para isso é necessário um estudo acerca das variáveis que regem o processo de redução da hematita à magnetita, a qual possui propriedades magnéticas, e das transformações minerais que ocorrem com o titânio durante esse processo. Tal estudo mostra que além de trazer benefícios de caráter ambiental, uma vez que contribuirá para a redução do armazenamento desse resíduo, também irá contribuir na transformação de um resíduo de mineração de baixo valor comercial em um material de elevado valor agregado (titânio).

Sendo assim, este trabalho teve como foco principal propor uma rota tecnológica para redução da hematita à magnetita utilizando-se tratamento térmico em atmosfera redutora. Para a geração da atmosfera redutora, misturou-se a lama vermelha com carvão vegetal, fonte de carbono, em concentrações pré-determinadas. A mistura foi então levada à mufla e calcinada nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C. Após o tratamento térmico, houve a obtenção da magnetita, que devido apresentar propriedades magnéticas, pode vir a ser extraída da lama vermelha com a utilização de um separador magnético. Resultando, desta forma, em um material com elevada concentração em titânio.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar a redução da hematita à magnetita e as transformações minerais que ocorrem com o titânio durante o tratamento térmico em atmosfera redutora.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a lama vermelha na forma *in natura* através das técnicas de fluorescência e difração de raios X;
- Realizar o tratamento térmico da lama vermelha (LV) em atmosfera redutora. Para isso, serão realizadas misturas de carvão vegetal (CV) e lama vermelha, nas seguintes proporções: 70% de LV e 30% de CV, 60% de LV e 40% de CV, 50% de LV e 50% de CV, 40% de LV e 60% de CV e 30% de LV e 70% de CV, sendo as quantidades de LV e CV complementares entre si;
- Realizar um tratamento térmico da mistura, lama vermelha e carvão vegetal, nas seguintes temperaturas: 500, 600 e 1000 °C durante 2 horas;
- Realizar análises de difração de raios X antes e após o processo de redução, com objetivo de verificar as transformações de fases que ocorreram na lama vermelha nas temperaturas e condições estudadas;
- Realizar análises de espectroscopia raman e microscopia eletrônica de varredura, a fim de verificar as transformações minerais as quais o titânio está sujeito durante o processo de calcinação.

1.4 SÍNTESE DO TRABALHO

O presente capítulo apresenta as motivações e justificativas que levaram à realização de um estudo acerca do reaproveitamento da lama vermelha utilizando-a como fonte de titânio, bem como os objetivos pretendidos neste trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre a concentração do titânio na lama vermelha, na qual são abordados os aspectos gerais relacionados ao processo de obtenção da lama vermelha a partir do refino da bauxita, bem como se faz uma revisão bibliográfica da composição química e mineralógica desse resíduo. O capítulo aborda também uma revisão da literatura sobre os métodos utilizados para a redução da hematita à magnetita.

O capítulo 3 apresenta os materiais e as matérias-primas utilizadas nos experimentos, bem como descreve a metodologia experimental empregada. Serão abordados os aspectos gerais, desde a preparação das matérias-primas até os processos de redução da hematita e as análises de espectroscopia raman, microscopia eletrônica de varredura, difração e fluorescência de raios X.

A análise dos resultados e sua discussão são apresentadas no Capítulo 4, primeiramente, no que diz respeito à caracterização do material, em seguida é abordado a influência da temperatura e da concentração de carvão vegetal no processo de redução da hematita e nas transformações minerais que ocorrem com o titânio durante o processo.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões das principais atividades que podem ser realizadas para a continuação do presente trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BAUXITA

Segundo Bárdossy e Aleva (1990), o nome bauxita foi dado por Dufrenoy em 1837. O nome bauxita faz referência ao local onde foi descoberta a bauxita, uma cidade medieval chamada Les Beaux (posteriormente Les Baux), onde foi confirmada a existência de um depósito cárstico de bauxita (GANCEV, 2009).

A bauxita é o minério industrial mais importante para a obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio. O alumínio pode ser considerado um elemento bastante “popular”, pois está presente em quase todas as esferas da atividade humana. As inúmeras aplicações em diversos setores das indústrias (transportes: automóveis, aeronaves, trens, navios; construção civil: portas, janelas, fachadas; eletroeletrônico: equipamentos elétricos, componentes eletrônicos e de transmissão de energia; petroquímica; metalurgia e outros) e a frequente presente no nosso dia a dia (móveis, eletrodomésticos, brinquedos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, latas de refrigerante, produtos de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos) ilustram bem a sua importância econômica no mundo contemporâneo. A própria reciclagem de embalagens de alumínio, setor no qual o Brasil se destaca, tem papel relevante do produto, do ponto de vista econômico, social e ambiental (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Aproximadamente 7% da crosta terrestre é formada por alumínio, fazendo deste elemento químico o terceiro mais abundante na terra, após o oxigênio e o silício. A produção de alumínio começa com a matéria-prima bauxita. A bauxita, uma rocha encontrada geralmente próxima à linha do Equador, contém 15-25% de alumina e é, hoje em dia, o único minério usado para fins comerciais de extração de alumínio. A bauxita se encontra principalmente nos trópicos, depositada em camadas horizontais normalmente a poucos metros da superfície do solo. As camadas costumam estar misturadas com minerais argilosos, óxidos de ferro e dióxido de titânio. A presença do ferro na mistura é responsável pela cor avermelhada da bauxita (HYDRO, 2013). A Figura 2.1 mostra o pátio de estocagem de bauxita da Hydro Alunorte.

Figura 2.1 – Pátio de estocagem de bauxita da Hydro Alunorte.



Fonte: NASCIMENTO (2013).

A bauxita e a alumina representam os primeiros elos da cadeia de valor no caminho para o metal de alumínio e, a seguir, para os produtos de alumínio (HYDRO, 2012).

As reservas de bauxita que se tem conhecimento correspondem aproximadamente a 29 bilhões de toneladas (HYDRO, 2013). O Brasil possui a terceira maior reserva de bauxita em grandes jazidas no Pará e em Minas Gerais (ABAL, 2012). A maior reserva está na Austrália, seguida por Guiné (BRASIL, 2013).

Os principais constituintes deste material são a gibbsita, $\gamma - Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, $\gamma - AlO(OH)$ e diásporo, $\alpha - Al(OH)_3$, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diásporo, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas apresentam alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (CONSTANTINO *et al.*, 2002 *apud* QUARESMA, 2012).

Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL, 2012), a bauxita deve apresentar no mínimo 30% de alumina aproveitável para que a produção de alumínio seja economicamente viável. De uma maneira geral, a mineração da bauxita pode ser assim exemplificada:

- Remoção planejada da vegetação e do solo orgânico;
- Retirada das camadas superficiais do solo (argilas e lateritas);
- Beneficiamento:
 - Inicia-se na britagem, para redução de tamanho;

- Lavagem do minério com água para reduzir (quando necessário) o teor de sílica contida na parcela mais fina;
- Secagem.

A Figura 2.2 mostra a etapa de retirada da lama vermelha, após a retirada da vegetação e das camadas superficiais, para o início do beneficiamento.

Figura 2.2 – Jazida de bauxita da Hydro Alunorte.



Fonte: HYDRO (2012).

A produção mundial é de cerca de 260 milhões de toneladas, apresentando uma taxa anual de crescimento acima de 5%, em grande parte estimulada pela crescente demanda chinesa. Os principais produtores são Austrália, China, Brasil, Indonésia, Índia, Guiné e Jamaica. O Brasil é o terceiro maior produtor de minério de bauxita, com produção em 2012 de aproximadamente 35 milhões de toneladas (BRASIL, 2013). Tipicamente, dependendo da qualidade do minério, entre 1,9 e 3,6 toneladas de bauxita são necessários para produzir uma tonelada de alumina. Uma planta de alumina típica, usando o processo Bayer, pode produzir até 4000 toneladas de alumina por dia (RED MUD, 2005).

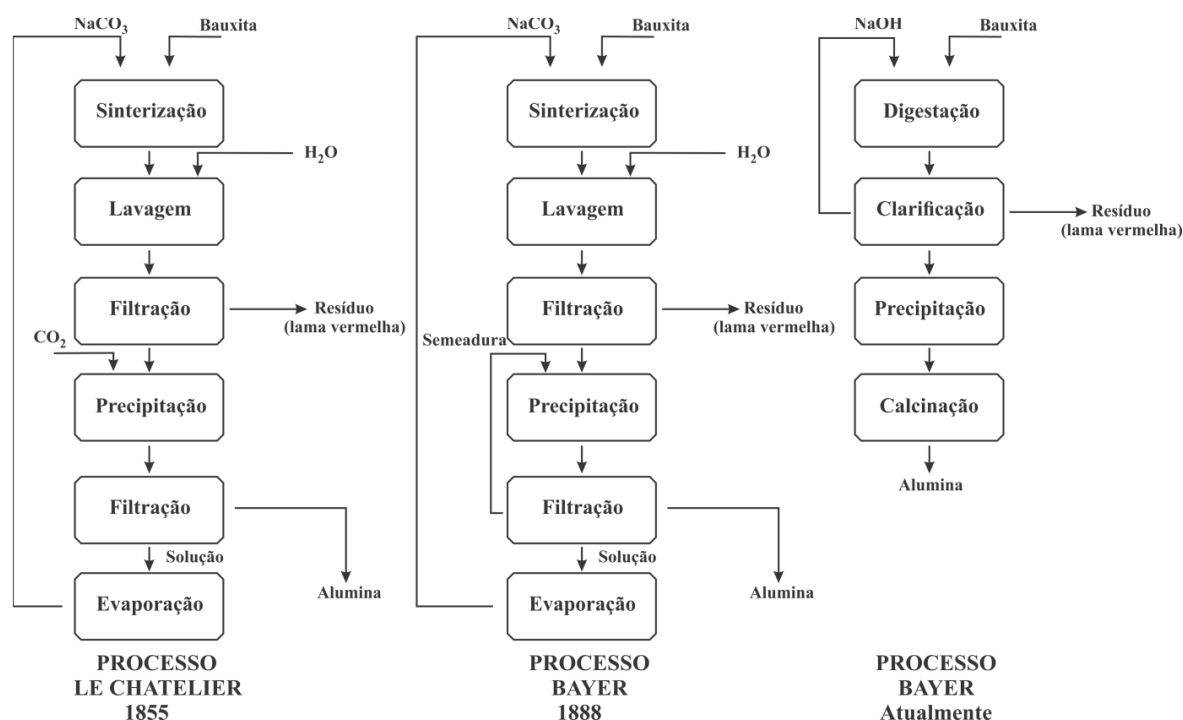
2.2 PROCESSO BAYER E A GERAÇÃO DE LAMA VERMELHA

Em 1855, o beneficiamento do minério de bauxita era realizado pelo processo Le Chatelier, que se baseava no aquecimento de uma mistura composta por bauxita e Na_2CO_3 a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para formação de aluminatos. Tratamentos de lavagem e filtração eram empregados para a separação do resíduo e da solução rica em hidróxidos, os quais eram precipitados em $\text{Al}(\text{OH})_3$ pela ação do CO_2 , a solução era novamente filtrada e separada em duas partes: uma composta de solução alcalina, que passa por evaporação para recompor o processo, e a segunda era a alumina ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que passava por processo de secagem e limpeza (GARCIA, 2012).

Em 1888, Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou o processo hoje internacionalmente conhecido como “Processo Bayer” (HIND *et al.*, 1999). O processo Bayer substituiu o processo Le Chatelier, pois esse gera alumina (Al_2O_3) de alta qualidade em conjunto com a redução no consumo de energia e consequentemente redução geral do custo de produção (GARCIA, 2012). O processo Bayer é utilizado até hoje praticamente sem mudanças significativas, somente com a substituição do Na_2CO_3 pelo NaOH e pela utilização de pressão durante a digestão (HIND *et al.*, 1999). Sendo considerado, ao lado do processo de cianetação para tratamento de ouro e prata, o marco do nascimento da hidrometalurgia moderna em 1887 (HABASHI, 2005).

O processo Bayer foi originalmente desenvolvido para atender uma demanda da indústria têxtil, que utiliza a alumina como fixador para o tingimento do algodão. Porém, somente com a sua associação ao processo eletrolítico de obtenção do alumínio metálico, processo Hall-Héroult (1886), ganhou importância na metalurgia (SILVA FILHO *et al.*, 2007). Não há datas claras na literatura com relação ao processo Hall-Héroult até o processo Bayer atual, mas Habashi (2005) apresenta uma evolução cronológica dos métodos de produção, conforme pode ser visualizado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Evolução cronológica e esquema dos métodos de produção de alumina.



Fonte: Adaptado de Habashi (2005).

De uma maneira geral, o processo Bayer atual trata-se de quatro etapas: digestão, clarificação, precipitação e calcinação, conforme destacadas anteriormente na Figura 2.3.

2.2.1 Digestão

Segundo Resende (2012), antes de seguir para o processo de digestão, a bauxita é moída para adequação granulométrica, conforme ilustra a Figura 2.4.

Figura 2.4 – Interior do moinho de bolas a úmido da Hydro Alunorte.



Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

Em seguida, é submetida ao processo de digestão, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), concentrada, sob temperatura e pressão, conforme mostra a Figura 2.5, em que são mostrados os digestores da Hydro Alunorte.

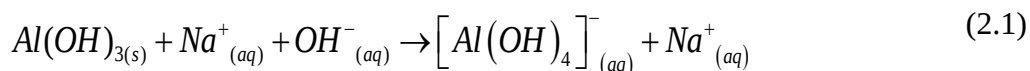
Figura 2.5– Digestores da Hydro Alunorte.



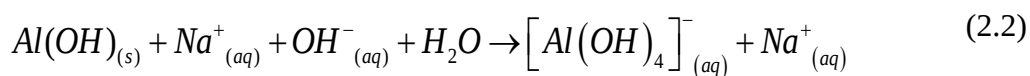
Fonte: NASCIMENTO (2013).

Nos tanques de pressão (digestores) o minério é submetido a calor e pressão de vapor. As condições específicas de operação dependem da qualidade de bauxita usada. Nessas condições, as espécies contendo alumínio são dissolvidas, formando uma solução de coloração verde com alto teor de hidróxido de alumínio hidratado, como mostrado nas Equações 2.1 e 2.2.

Gibbsita



Boehmita e Diaspório



Durante a etapa de digestão ocorre a formação de sólidos insolúveis, que permanecem em suspensão e são separados na etapa posterior, a clarificação.

2.2.2 Clarificação

Após a digestão, a mistura é passada através de uma série de tanques de redução de pressão (chamados reservatórios de purga), na qual a solução é reduzida até a pressão atmosférica. O passo seguinte no processo é a de separação do resíduo insólúvel da solução de aluminato de sódio (RED MUD, 2005).

Uma das etapas-chaves do processo de produção da alumina é a etapa de clarificação. A etapa de clarificação é a etapa de separação sólido/líquido, no qual o resíduo de bauxita é separado do licor verde, que contém alumina solubilizada e que deve ser direcionado às etapas posteriores livre de quaisquer partículas de resíduo. Normalmente, as fábricas de alumina utilizam duas técnicas de separação sólido/líquido combinadas, que são: espessamento seguido de filtragem. O espessamento do resíduo proveniente da etapa de digestão é realizado em tanques denominados espessadores/lavadores, que utilizam um circuito de decantação contracorrente, cujo objetivo é espessar o resíduo de bauxita recuperando o máximo de hidróxido de sódio possível e fornecer um *overflow* para a etapa de filtragem contendo uma concentração baixa de resíduos (GÓIS *et al.*, 2003). A Figura 2.6 mostra os decantadores da Hydro Alunorte.

Figura 2.6 – Decantadores da Hydro Alunorte.



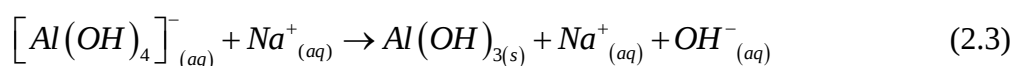
Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

Nos decantadores formam-se duas camadas, o sobrenadante que ainda apresenta partículas finas do resíduo sólido e uma camada bem espessa de resíduo. A parte sólida proveniente dos decantadores passa por um processo de lavagem e posterior filtração para em seguida ser depositado nos chamados depósitos de resíduos sólidos. O sobrenadante conhecido como licor rico é filtrado para remover as partículas finas de resíduo (QUARESMA, 2012). A solução clarificada é ainda arrefecida em trocadores de calor, aumentando o grau de sobressaturação da alumina dissolvida (RED MUD, 2005). Após a lavagem, o resíduo, composto por óxidos metálicos, é drenado para áreas de disposição externas à indústria e é, então, denominado lama vermelha (RESENDE, 2012).

Após a passagem do licor rico (solução clarificada) nos trocadores, o mesmo segue para uma nova etapa, a precipitação, realizada em uma espécie de tanques precipitadores.

2.2.3 Precipitação

Após a separação, o licor rico em alumina é levado para tanques de cristalização e, ao longo de vários dias, a água é retirada por aquecimento brando e o alumínio é precipitado sob a forma de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Equação 2.3). O processo de precipitação é acelerado com a adição de "sementes", que são partículas de óxido de alumínio puro que facilitam o processo de cristalização (RESENDE, 2012).



A presença das sementes promove a colisão dos cristais que estão em solução e assim formam-se vários aglomerados de cristais, os quais são classificados como semente grossa e fina. Os cristais maiores de hidróxido de alumínio são filtrados e lavados para remover a solução cáustica arrastada (concentrada por evaporação retornando à etapa de digestão) e dar origem ao hidrato de alumínio, como pode ser observado na Equação 2.3, enquanto que o material fino é reciclado e utilizado na precipitação (QUARESMA, 2012). A Figura 2.7 mostra os precipitadores de hidrato de alumínio da Hydro Alunorte.

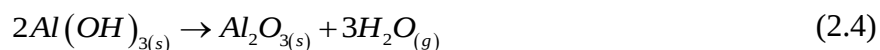
Figura 2.7 – Precipitadores de hidrato de alumínio da Hydro Alunorte.



Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

2.2.4 Calcinação

Após a completa cristalização, o hidróxido de alumínio é calcinado sob altas temperaturas ($>1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). O processo de calcinação tem como objetivo a retirada da água (Equação 2.4), resultando na formação de um pó branco fino, que é o óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina.



A Equação 2.4 representa a última etapa do processo de obtenção da alumina comercial, conforme ilustra a Figura 2.8.

Figura 2.8 – Óxido de alumínio (alumina) obtido após o processo de calcinação.



Fonte: HYDRO ALUNORTE (2012).

A Hydro produz alumina na Alunorte, a qual é a maior refinaria de alumina do mundo. Uma parte é utilizada como base para a produção de alumínio da própria Hydro, mas grande parte é vendida a outras empresas (HYDRO, 2012).

2.3 LAMA VERMELHA

O resíduo insolúvel, depois da diluição da alumina da bauxita, se chama comumente de lama vermelha pela cor predominante do óxido de ferro. Os óxidos e hidróxidos de ferro, por serem praticamente insolúveis em soluções alcalinas, se encontram em sua totalidade na lama vermelha. Esta insolubilidade não é absoluta e há uma dissolução muito pequena de ferro em forma de ferrita de sódio (SOUZA, 2010).

A lama vermelha é uma mistura de compostos, originalmente presentes na bauxita, e de compostos formados ou introduzidos durante o ciclo Bayer. Ela está disposta como uma pasta, apresentando uma concentração de sólidos na faixa de 10-30% e um pH em torno de 13 (RED MUD, 2005).

2.3.1 Geração da lama vermelha

No Brasil, dados publicados sobre a geração de lama vermelha são praticamente inexistentes. Apesar de o país ser o terceiro maior produtor mundial e contar com grandes empresas atuando na produção de alumina, como: o Consórcio de Alumínio do Maranhão (ALUMAR), localizada em São Luís (MA), com capacidade anual de produção de 1,325 milhões de toneladas; a Hydro Alunorte, com capacidade anual de produção de 4,4 milhões de toneladas, sendo a maior produtora mundial de alumina; a Companhia Brasileira do Alumínio

(CBA), na região de Sorocaba (SP), com capacidade anual de produção de 500 mil toneladas; a ALCOA, com unidades localizadas em Saramenha (MG) e Poços de Caldas (MG), com 140 mil toneladas e 300 mil toneladas de produção anual, respectivamente (BERMANN, 2002 *apud* SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Devido apresentar um elevado pH e pelo alto volume de geração, a lama vermelha passa a ser considerada um resíduo tóxico. Os elevados montantes de material produzidos devem ser contidos em barragens para isolamento do meio ambiente, resultando em alto custo de gerenciamento do resíduo (GARCIA, 2012).

A qualidade da jazida de bauxita utilizada influencia não só na composição química da lama vermelha, como também influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada. Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida.

Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada (SILVA FILHO *et al.*, 2007). Entretanto, Liu *et al.* (2009) afirmam que são gerados cerca de 1 – 1,5 toneladas de lama vermelha para cada tonelada de alumina produzida. Já para Tsakiridis (2011), uma típica refinaria gera entre 1,0 e 1,6 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida. Para Komnitsas *et al.* (2004), dependendo da qualidade da bauxita esta faixa varia entre 0,3 toneladas, para bauxitas de alta qualidade (alto teor de alumínio), e 2,5 para as de baixa qualidade. Porém, na literatura é mais comum encontrar valores de 1,0 a 2,0 toneladas de lama vermelha para tonelada de alumina produzida.

2.3.2 Composição química e mineralógica da lama vermelha

A lama vermelha não apresenta uma composição química definida, variando de acordo com a fonte de bauxita utilizada. Na Tabela 2.1 é possível comparar a composição química das principais fontes de geração de lama vermelha do mundo, onde LV representa o resíduo de bauxita analisado neste trabalho.

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

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

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

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

O silício e o alumínio também estão dentre os principais constituintes da lama vermelha. Em condições naturais, eles podem ser encontrados na forma de óxidos (SiO₂ e Al₂O₃, respectivamente) e em sua forma associada, dando origem aos aluminossilicatos (Al/Si), compostos que apresentam, em sua constituição, a combinação de átomos de alumínio e silício. Os principais representantes dos aluminossilicatos são as argilas e as zeólitas. Estes grupos apresentam constituição química similar, contaminada por uma variedade de elementos. Contudo, a principal diferença entre eles está no arranjo espacial. As argilas apresentam estrutura bidimensional planar, formada por lamelas, enquanto as zeólitas apresentam estrutura tridimensional, com estrutura porosa altamente desenvolvida (RESENDE, 2012).

A Tabela 2.2 compara a composição mineralógica de lamas vermelhas geradas em diferentes países apresentadas por vários autores, em que LV representa o resíduo de bauxita analisado neste trabalho.

Tabela 2.2: Composição mineralógica da lama vermelha de diferentes fontes.
+ fase majoritária; * fases abundante; # fases minoritárias; - fase ausente.

Fases minerais	LV (2016) (Brasil)	Khaitan <i>et al.</i> (2009) (Jamaica)	Agatzini-Leonardou <i>et al.</i> (2008) (Grécia)	Altundogã <i>et al.</i> (2000) (França)	Pera <i>et al.</i> (1997) (Espanha)	Moya <i>et al.</i> (1987) (Turquia)
Hematita	+	+	+	+	+	*
Gibbsita	#	*	*	#	*	-
Anatásio	#	#	#	#	*	#
Calcita	#	#	*	#	#	#
Goethita	#	-	#	*	#	-
Boehmita	-	*	-	#	#	#
Caulinita	+	-	#	-	-	#
Sodalita	+	-	-	-	-	+
Katoita (C ₃ AH ₆)	-	*	#	*	-	-
Quartzo	#	#	#	-	-	#
Perovskita	-	-	-	+	-	-
Chantalita	-	-	-	-	-	-
Diásporo	-	-	#	-	-	-
Cancrinita	-	-	-	-	-	#
Bayerita	-	-	-	-	-	#
Rutilo	-	-	-	-	-	#
Halita	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptada de Mercury *et al.* (2010).

A composição mineralógica é específica para cada lama vermelha, isso porque a origem da bauxita, as condições utilizadas no processo Bayer e qualquer outro tratamento do resíduo podem influenciar na mineralogia das lamas vermelhas. Quantidades de hematita, goethita, quartzo, gibbsita, boehmita e anatásio são geralmente herdadas da bauxita e, portanto, estão relacionados com a origem da bauxita (SNARS & GILKES, 2009).

A calcita, sodalita, halita e katoita em lamas vermelhas são normalmente produzidos no processo Bayer ou por tratamento da lama vermelha após o processamento. Entretanto, a presença de hematita, goethita, gibbsita, boehmita, anatásio, sodalita e outros aluminossilicatos de sódio (amorfos), que se formam em soluções aquosas fortemente alcalinas, é consenso geral na literatura (SNARS & GILKES, 2009).

2.3.3 Armazenamento da lama vermelha

A lama vermelha não é particularmente tóxica, inclusive, a *Environmental Protecyn Agency* (EPA) não a classifica como um resíduo perigoso. Entretanto, em função de sua elevada

alcalinidade e por ser gerada em grande quantidade, seu armazenamento pode levar a uma possível lixiviação de seus componentes, levando a contaminação de águas subterrâneas e causando sérios danos ambientais (WANG *et al.*, 2008). Diversos métodos de disposição têm sido relatados na literatura, no decorrer da história, tais como descarte no fundo do oceano, disposição em lagoas, empilhamento do resíduo seco, etc. (RESENDE, 2012). Geralmente, lagoas de disposição, construídas com técnicas de elevado custo, que impossibilitam a ocorrência de lixiviação de seus componentes e a consequente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas, encontram-se entre os mais adotados pelas indústrias (WANG *et al.*, 2008). Porém, segundo Antunes *et al.* (2011), esse tipo de armazenamento requer uma grande área para sua disposição, além de cuidados permanentes com a manutenção dessas áreas, o que acarreta um elevado custo às indústrias de refino da bauxita.

A Figura 2.9 mostra uma imagem de alta resolução obtida pelo *Google Earth* em 2006, na qual é possível observar o depósito de resíduos sólidos da Hydro Alunorte, o qual armazena a lama vermelha em uma lagoa de disposição.

Figura 2.9 – Foto aérea da fábrica da Hydro Alunorte em Barcarena-PA destacando o depósito de resíduos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha.



Fonte: SOUZA *et al.* (2006).

Segundo a Figura 2.9, nota-se que o depósito contendo lama vermelha apresenta o mesmo tamanho que a fábrica de produção de alumina.

Na Figura 2.10, obtida também pelo *Google Earth*, porém em 2016, é possível comparar a expansão do depósito de resíduos sólidos da Hydro Alunorte nos últimos 10 anos. Nesta figura, percebe-se que o depósito já está maior que a fábrica de produção de alumina,

com tendência a se expandir cada vez mais, caso não haja a implementação de técnicas para a utilização da lama vermelha.

Figura 2.10 – Imagem aérea obtida pelo *Google Earth* da Hydro Alunorte (Barcarena-PA), em 2016, destacando o depósito de resíduos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha.



Fonte: *Google Earth* (2016).

Segundo Red Mud (2005), em seu último levantamento realizado no ano de 2005, foram estimados que cerca 3 bilhões de toneladas de lama vermelha estavam estocadas em todo o mundo. Porém, de acordo com publicações do setor, nenhuma das práticas de disposição até então utilizadas tem sido considerada satisfatória e eficiente, considerando os diversos riscos sociais e ambientais, além do alto custo associado a essas práticas. Com isso, são necessários estudos e o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem melhores práticas de manejo, permitindo a utilização do resíduo como material alternativo em outros setores, contribuindo diretamente para solucionar o problema e, ao mesmo tempo, agregar-lhe valor (RESENDE, 2012).

2.3.4 Problemas decorrentes da estocagem da lama vermelha

Segundo Cunha e Corrêa (2011), a disposição não adequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como:

- a) Contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico;
- b) Contato direto com animais, plantas e seres humanos;

- c) O vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina;
- d) Impacto visual sobre uma extensa área.

Alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha em vários países são relatados na literatura. Tal como o ocorrido na Hungria em 4 de outubro de 2010, quando uma onda de lama vermelha vazou de uma refinaria e cobriu a cidade de Kolontar (KOVÁCS *et al.*, 2013), conforme mostra a Figura 2.11.

Figura 2.11 – Imagem aérea mostra a lama vermelha cobrindo as ruas de Kolontar.



Fonte: Folha de São Paulo (2010).

Cerca de 800 mil metros cúbicos de lama vermelha foram espalhados pela região de Kolontar, levando a morte instantânea de 10 pessoas e o ferimento de outras 100, além de ter contaminado cerca de 40 km² de terra residencial e agrícola, espalhando-se ainda em direção ao rio Danúbio, um dos principais da Europa (KOVÁCS *et al.*, 2013).

No Brasil, em 2003, houve no município de Barcarena-PA um vazamento de lama vermelha, atingindo as nascentes do rio Murucupi. Da nascente a foz do rio houve mudança na tonalidade das águas, com o aumento nos teores de alumínio e sódio e possível contaminação do aquífero (DE JESUS *et al.*, 2004 *apud* SILVA FILHO, 2007). No estado de São Paulo ocorreu um vazamento em 2004, de cerca de 900.000 litros de lama vermelha, atingindo o córrego do Bugre, rio Varzão e Pirajibu, na bacia do Rio Sorocaba. Como consequência houve alteração da qualidade das águas tornando-as impróprias (ofensivas à saúde), além de provocar danos à fauna (mortalidade de peixes) e à vegetação (CETESB, 2004; RONDON, 2004 *apud* SILVA FILHO, 2007).

Apesar dos avanços tecnológicos obtidos nos últimos anos, a disposição da lama vermelha ainda é um grande problema. Portanto, a busca por novas tecnologias, que visem o aproveitamento desse resíduo representando alternativas capazes de senão solucionar, pelo

menos amenizar o problema é fundamental para o Brasil, sexto maior produtor mundial de alumina, e, portanto um dos maiores geradores de lama vermelha no mundo (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

De forma geral, pode-se afirmar que a indústria da alumina apresenta grande interesse no desenvolvimento de processos que visem a utilização da lama vermelha, eliminando a preocupação com possíveis acidentes e reduzindo os custos de armazenamento.

2.3.5 Lama vermelha como fonte de titânio

Segundo Agatzini *et al.* (2008), uma análise da literatura indica que não há nenhum método simples para a recuperação de titânio a partir da lama vermelha. Os dois processos possíveis para a recuperação de titânio e outros metais a partir da lama vermelha, são: pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

De um modo geral, os processos pirometalúrgicos são baseados na fundição do material gerando a formação de ferro gusa e uma corrente rica em soda/alumina (que pode ser reciclado de volta para o processo Bayer) e uma escória contendo titânio, sílica, alumina residual, cal e magnésio. A fase da escória é, então, tratada com vista a produzir um produto de alto grau de titânio, além de um resíduo que poderia ser utilizado como alimentação para um forno de cimento (MAGALHÃES, 2012).

Enquanto os processos pirometalúrgicos enfrentam problemas como alto consumo de energia e geração de resíduos sem valor econômico, processos hidrometalúrgicos ainda são uma promessa para o futuro, apesar das pesquisas realizadas neste campo estarem bastante avançadas. Os processos hidrometalúrgicos podem oferecer uma alternativa interessante para a obtenção de titânio, desde que a dissolução do ferro seja controlada (MAGALHÃES, 2012). Erçag e Apak (1997) misturaram a lama vermelha com dolomita e coque, pelletizaram e calcinaram a mistura em 1100 °C e, finalmente, fundiram-na em 1550 °C para produzir ferro-gusa e uma escória contendo titânio. A escória foi então lixiviada com ácido sulfúrico a 30% e 90 °C. A eficiência de recuperação de titânio com base no peso da escória foi de 84,7%.

Kasliwal e Sai (1999) realizaram um processo para a concentração de titânio na lama vermelha. O procedimento utilizado foi a lixiviação da lama vermelha com ácido clorídrico seguido de uma calcinação do lixiviado com carbonato de sódio. Neste processo de recuperação o titânio aumentou de 18 para 36% na primeira etapa e após a segunda etapa ficou em 76%.

Magalhães (2012) propôs um processo para a recuperação de titânio a partir da lama vermelha, por lixiviação com ácido sulfúrico. A lama vermelha foi lixiviada na forma *in natura*,

calcinada a 900 °C e na forma combinada, com carvão e argila. A concentração do agente lixiviante e a temperatura de lixiviação foram variadas durante o estudo. Os experimentos de lixiviação tiveram como objetivo a extração do óxido de ferro presente na lama vermelha, visando à concentração de compostos de titânio. A recuperação de titânio final alcançada chegou a 14% em peso, partindo de um material com aproximadamente 5% em peso de titânio.

Devido a lama vermelha apresentar grande quantidade de elementos químicos valiosos, existe a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que visem à recuperação de, pelo menos alguns destes. E sendo o titânio um elemento químico valioso, devido apresentar elevado valor de mercado e estar presente nas principais fontes de geração de lama vermelha do mundo, o estudo da recuperação desse metal vem se tornando objeto de estudo de muitos pesquisadores.

2.4 TITÂNIO E SUA IMPORTÂNCIA

Segundo Baltar *et al.* (2008), o titânio foi descoberto em 1791, por William Gregor, ao realizar experiências de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O nome titânio tem origem na palavra grega *titanes*, que na mitologia grega, é um dos filhos de Urano (Céu) e Gaia (Terra).

O titânio é utilizado em diversas aplicações industriais, desde a fabricação de turbinas para aviões supersônicos até próteses dentárias, sendo especialmente indicado para usos em materiais que necessitam de boa resistência em situações adversas, como tubulações em água do mar (KANE, 1987 *apud* BALTAR *et al.*, 2008) e em diversos artefatos da indústria aeroespacial. A utilização do titânio se deve a propriedades excepcionais: densidade elevada (4,5 g/cm³); tenacidade; alto ponto de fusão (1.670 °C); grande resistência à corrosão (equivalente à da platina); elevada resistência mecânica (comparável à do aço); estabilidade térmica; grande capacidade de dispersão e elevada brancura. O titânio é considerado um metal de importância estratégica (BALTAR *et al.*, 2008).

Uma propriedade química muito importante é a elevada resistência à corrosão. O titânio e suas ligas têm excelente resistência à corrosão em água do mar e em soluções aquosas de cloretos. A maior parte das ligas é resistente a uma grande variedade de meios oxidantes como HNO₃ e agentes redutores como HCl e H₂SO₄, quando estes se encontram diluídos. O titânio é, ainda, resistente à maior parte dos ácidos orgânicos (BRAGA *et al.*, 2007).

As principais fontes comerciais de titânio são: anatásio (presente na lama vermelha da Hydro Alunorte), rutilo, ilmenita e leucoxênio. Já as principais reservas de titânio pode-se

destacar aquelas presentes na Itália setentrional, Noruega (em depósitos consideráveis), Inglaterra (Cornwall), França e Suíça (Gotthard, Binnthal). Magníficos cristais azuis foram descobertos no Colorado e em Massachusetts (EUA). No Brasil era considerado raro, até serem encontrados os depósitos de Catalão (GO), Tapira, Salitre e Serra Negra, em Minas Gerais (BROCARDO, 1989).

A produção de titânio é obtida com base em depósitos primários ou secundários. Em ambos os tipos de depósitos, a ilmenita é sempre mais comum do que o rutilo, sendo as reservas conhecidas de ilmenita em todo o mundo muito maiores que as de rutilo. Segundo Brasil (2006), o território brasileiro possui reservas medidas de 230,5 milhões de toneladas de ilmenita e 11,4 milhões toneladas de rutilo, além de possuir uma reserva de anatásio com 419,2 milhões de toneladas conforme mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Distribuição das reservas nacionais de minerais de titânio por estado.

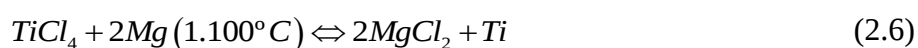
Estado	Reserva medida (10 ³ toneladas)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatásio
Bahia	18.843	44	-
Espírito Santo	924	7	-
Goiás	359	-	42.711
Minas Gerais	11.884	-	376.575
Paraíba	10.639	10.639	-
Pernambuco	1.934	-	-
Rio de Janeiro	720	720	-
Rio Grande do Sul	6	-	-
Santa Catarina	3.382	-	-
São Paulo	181.813	-	-
Total	230.500	11.400	419.200

Fonte: BRASIL (2006).

Atualmente a forma mais utilizada para a obtenção do titânio é o processo Kroll. A qual consiste em reagir a ilmenita com cloro e carbono para produzir o tetracloreto de titânio, segundo as reações descritas por Quaresma (2012):



O tricloreto de ferro é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio é reduzido com magnésio, segundo a reação descrita pela Equação 2.6.



O metal obtido por esse processo possui aspecto poroso, por isso, é conhecido como esponja (GAMBOGI, 2001). O titânio (*ingot*) é obtido com a fusão da esponja.

Existem grandes reservas de titânio, porém como a sua produção implica em sofisticados processos químicos, o seu preço tende a ser mais elevado. Desta forma, torna-se necessário o estudo de novas fontes de titânio, através de processos mais baratos e rentáveis. Assim, a recuperação de titânio da lama vermelha mostra que, além de trazer benefícios de caráter ambiental, uma vez que contribuirá para a redução do armazenamento desse resíduo, também irá contribuir na transformação de um resíduo de mineração de baixo valor comercial em um material de elevado valor agregado (titânio).

2.5 PROCESSO DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO

O conceito de redução está vinculado à remoção do oxigênio dos óxidos de ferro, ocorrendo a diminuição do grau de oxidação inicial. Caso haja remoção de todo o oxigênio dos óxidos, diz-se que o metal está completamente reduzido. Neste sentido, o grau de redução de um material se refere ao percentual de oxigênio removido em relação ao oxigênio inicial (ARAÚJO, 1997).

O carbono é o elemento redutor utilizado em grande parte das operações pirometalúrgicas de obtenção de metais a partir de seus óxidos, em especial na siderurgia. Ele está presente em materiais relativamente baratos e disponíveis na natureza, tais como carvão mineral e seu produto de processamento o coque, carvão vegetal, petróleo, gás natural e biomassa, etc. A utilização do carbono baseia-se nas propriedades que apresenta este elemento e o monóxido de carbono que se forma nos processos siderúrgicos, em combinarem-se com o oxigênio presente nos óxidos, liberando o ferro metálico (BUZIN, 2009).

O ferro forma com o oxigênio três óxidos: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), wustita (FeO) e suas alterações, de acordo com o seu nível de oxidação.

Os minerais de magnetita encontram-se em rochas eruptivas, em filões e gretas, raramente em aluviões (área magnetífera). As principais localidades de ocorrência de magnetita, são: Brasil, Suécia, Noruega, Espanha, EUA e Índia (SCHUMANN, 1985). A magnetita está associada, mais comumente, com rochas metamórficas cristalinas; ocorre também, frequentemente, em rochas ricas de minerais ferro-magnesianos, a saber, dioritos, gabros e peridotitos. Ocorre também, sob a forma de camadas ou lentes imensas, incluídas em rochas metamórficas antigas (DANA & FILHO, 1969).

Devido ser o minério com mais alto teor de ferro, a magnetita é considerada um dos minérios de ferro de maior valor comercial. Sendo também conhecida como pedra magnética, imã natural (SCHUMANN, 1985). Alguns autores afirmam que é o melhor minério de ferro, devido seu alto teor de ferro na sua composição. No Brasil temos as seguintes ocorrências de magnetita: Araçoiaba da Serra, Jacupiranga e Juquiá (SP), Carajás (PA), Jequié e Xiquexique (BA) (BROCARD, 1989).

A hematita se cristaliza em duas formas alotrópicas: α -Fe₂O₃ (hematita propriamente dita) e γ -Fe₂O₃ (maghemita). A hematita apresenta a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas cristalinas diferentes. A α -Fe₂O₃ apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de Fe(O)₆ octaédricos ligados. Ela é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da γ -Fe₂O₃ que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal. Diferente da magnetita e da maghemita, a hematita é um óxido fracamente ferromagnético a temperatura ambiente (MAGALHÃES, 2008).

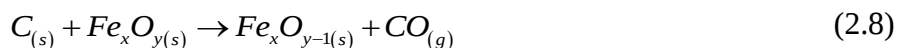
A estrutura da maghemita é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica espinélio), porém a principal diferença é a presença de Fe³⁺ como o único cátion na γ -Fe₂O₃. Em cada célula unitária (cúbica) contém em média 32 íons O²⁻, 21,33 íons Fe³⁺ e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos (MAGALHÃES, 2008).

A maghemita é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 (nm) são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (MAGALHÃES, 2008).

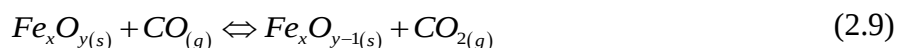
A wustita, FeO, não é estável abaixo de 560 °C. A presença de FeO na temperatura ambiente, num estado metaestável, pode ser atribuída a um resfriamento brusco (REIS, 2008).

Segundo Rao (1974), é geralmente aceito que a redução do óxido de ferro pelo carbono ocorra através dos gases intermediários CO e CO₂, de acordo com o seguinte mecanismo:

Início da reação:



Propagação:



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



A reação de gaseificação do carbono através do CO_2 , transformando-o em monóxido, é conhecida como Reação de Boudouard (Equação 2.10) e constitui uma etapa fundamental em processos de redução dos óxidos de ferro.

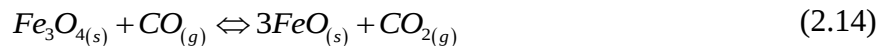
Término da reação:



As Equações 2.11 e 2.12 denotam a transferência de massa do CO e do CO_2 , respectivamente, proveniente do interior da amostra para a atmosfera em torno da amostra. Os mecanismos que regem a transferência de massa são mostrados adiante.

De acordo com Rao (1974), o carbono reage com o oxigênio do ar, se houver, mais o oxigênio proveniente da dissolução dos óxidos de ferro, segundo a Equação 2.8, formando CO. A reação sólido-sólido (óxido + carbono), apesar de em pequena quantidade, também contribui para a formação de CO.

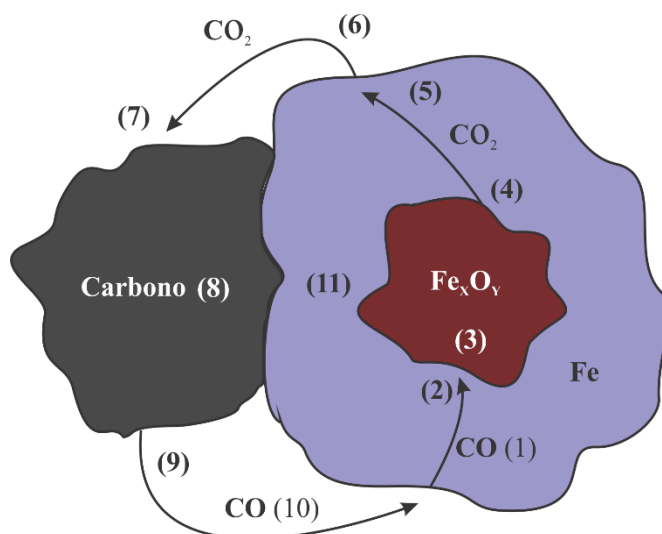
A partir da formação de CO, haveria propagação da reação de redução dos óxidos de ferro, segundo as Equações 2.13, 2.14, 2.15.



O modelo apresentado pelo autor leva em consideração mecanismos de transferência de massa (incluindo fluxo viscoso), difusão de Knudsen, difusão molecular e difusão na superfície. Estes mecanismos estariam representados no modelo através da inclusão de fatores relacionados à estrutura física da amostra (tamanho dos poros, área superficial, etc.).

Segundo Buzin (2009), pode-se visualizar esquematicamente na Figura 2.12 as etapas em que se processam os fenômenos da redução do óxido de ferro pelo carbono e que se encontram adiante descritas, seguindo a numeração indicada na figura.

Figura 2.12 – Etapas da redução do óxido de ferro pelo carbono.



Fonte: Adaptado de BUZIN (2009).

- (1) Difusão de CO através dos poros da camada de ferro metálico;
- (2) Adsorção de CO pelo óxido Fe_xO_y ;
- (3) Reação de redução dos óxidos Fe_xO_y ;
- (4) Dessorção de CO_2 da superfície do óxido;
- (5) Difusão do CO_2 através da camada porosa de Fe metálico;
- (6) Transporte do CO_2 nos poros da mistura;
- (7) Adsorção de CO_2 pelo carbono;
- (8) Reação de Boudouard;
- (9) Dessorção de CO da superfície do carbono;
- (10) Transporte de CO nos poros da mistura;
- (11) Redução direta sólido-sólido.

De forma resumida pode-se dizer que: o oxigênio dos óxidos de ferro é removido pelo monóxido de carbono (CO), formando-se dióxido de carbono (CO_2), que por sua vez oxida o carbono formando novas quantidades de monóxido de carbono, permitindo o prosseguimento da redução dos óxidos a ferro metálico (BUZIN, 2009).

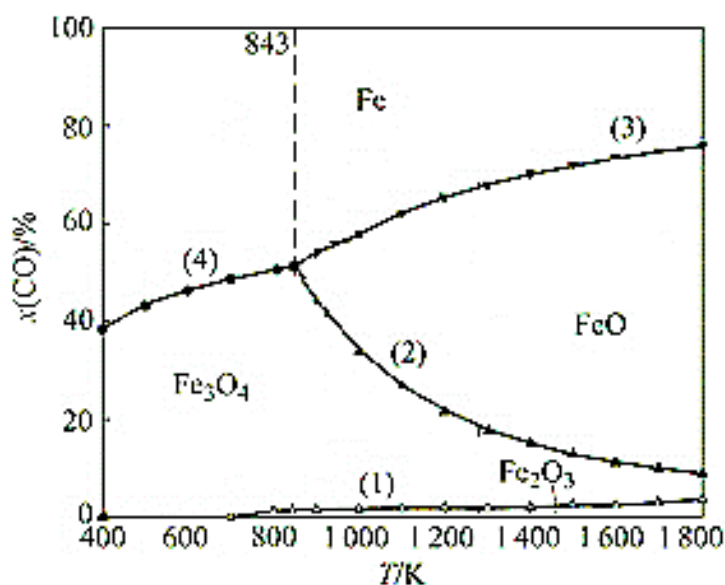
Segundo Noldin Júnior (2002), os principais fatores que influenciam a redução do óxido de ferro, são:

- a) Temperatura de trabalho;
- b) Composição dos aglomerados:
 - Estequiometria (relação carbono/óxido);

- Presença de catalisadores ou inibidores;
- c) Propriedades das matérias primas (reatividade, condutividade térmica, etc.);
- d) Propriedades relativas à mistura (granulometria, porosidade e tortuosidade dos materiais, homogeneidade da mistura, etc.);
- e) Propriedades de leito (permeabilidade, porosidade, etc.);
- f) Propriedades do gás.

Uma melhor compreensão dos processos de redução dos óxidos de ferro pode ser feita mediante a análise do diagrama de equilíbrio de fases, também conhecido como Diagrama de Chaudron ou como Diagrama de Baur-Glaessner. Este gráfico é uma projeção termodinâmica dos diagramas Fe-C e Fe-O e mostra as fases estáveis nas diversas temperaturas e composição de CO, como pode ser observado na Figura 2.13 (BUZIN, 2009).

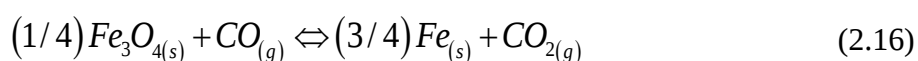
Figura 2.13 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema Fe-C-O durante o processo de redução do óxido de ferro.



Fonte: Adaptado de XIAO-BIN (2009).

O diagrama da Figura 2.13 relaciona a quantidade de CO produzida na atmosfera com a temperatura do processo. Os números de série ao lado das curvas representam as reações correspondentes: (1), (2) e (3) são representado pelas Equações 2.13, 2.14 e 2.15, respectivamente, mostradas anteriormente no trabalho de Rao (1974).

Segundo Xiao-Bin *et al.* (2009), a curva (4) pode ser representada pela Equação 2.16.



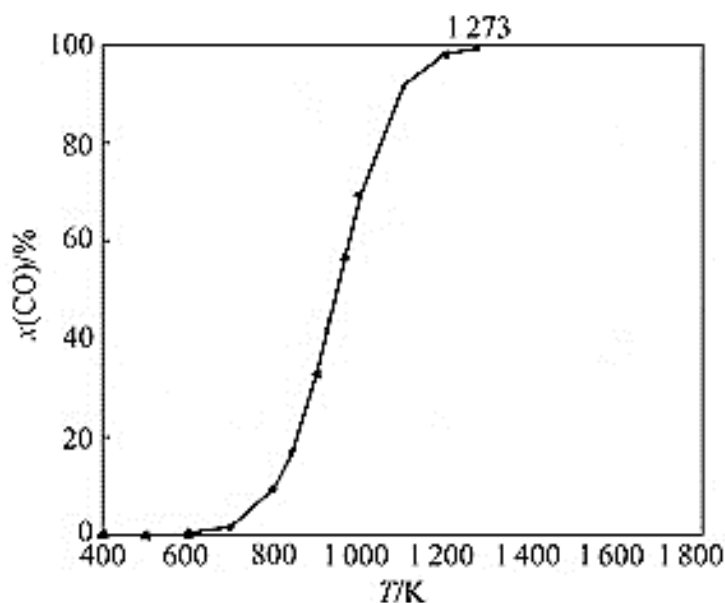
Esses autores afirmam que pode ocorrer a transformação direta da magnetita para ferro metálico. Porém, essa reação só pode acontecer para temperaturas menores que 843 K, ou seja, 570 °C, já que para esse intervalo de temperatura a wustita não está na sua forma estável.

O diagrama da Figura 2.13 delimita também as fronteiras de estabilidade dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em termos da temperatura e da quantidade de monóxido de carbono na atmosfera gasosa. Dessa forma, pode-se relacionar para uma dada temperatura qual a quantidade de monóxido de carbono necessária para que as reações de redução ocorram, ou para uma dada composição fixa de CO, qual a temperatura mínima necessária para que tais reações ocorram. Nota-se também que o limite de transformação da hematita para magnetita se confunde com o eixo horizontal, uma vez que bastam pequenas quantidades de CO para reduzir a hematita à magnetita.

Pode-se visualizar também no diagrama de equilíbrio, que à proporção que as temperaturas de redução aumentam, um percentual maior de monóxido de carbono é exigido para que ocorra alguma transformação de fase, principalmente na última etapa, em que ocorre a redução da wustita para ferro metálico.

Como a geração de CO na atmosfera é fundamental para que ocorra o prosseguimento da reação, no sentido de redução do óxido de ferro, torna-se necessário conhecer também o diagrama que rege a reação de Boudouard, pois a eficiência da reação de redução é diretamente influenciada pela quantidade de monóxido na atmosfera. Dessa forma, a reação de Boudouard pode ser representada por um gráfico, em que é mostrado de forma representativa a variação da composição da mistura gasosa com a temperatura. Esta curva é conhecida como diagrama de Boudouard, apresentado na Figura 2.14, para um sistema operando com uma pressão total de 1 atm.

Figura 2.14 – Diagrama de Boudouard para um sistema a 1 atm.



Fonte: Adaptado de XIAO-BIN (2009).

Segundo a Figura 2.14, para a região posicionada a esquerda da curva de Boudouard, ou seja, para temperaturas inferiores a 1273 K (1000 °C), CO e CO₂ coexistem no equilíbrio da reação de gaseificação do carbono.

Devido se tratar de uma reação endotérmica, à medida que a temperatura aumenta, a reação desloca-se para a direita, no sentido de produzir monóxido de carbono. De modo que, quando a temperatura é maior que 1273 K (1000 °C), a reação de Boudouard é essencialmente completa, ou seja, a fase gasosa consiste em praticamente apenas CO.

É preciso observar, porém, que não é apenas a temperatura que possui influência na curva de Boudouard. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de estudar estes fatores que alteram a cinética da reação de Boudouard. Reis (2008) cita alguns destes como sendo: a temperatura, a composição da atmosfera gasosa, o tipo de carvão, a catálise, por exemplo, dos componentes das cinzas do carvão (SiO₂, Al₂O₃), a análise química do carvão, a estrutura de poros do carvão, as condições de pré-aquecimento e as condições experimentais (por exemplo, eficiência de transferência de calor para a reação altamente endotérmica). Por exemplo, para pressões mais elevadas, a curva de Boudouard tende a se deslocar para direita. Do contrário, para pressões menores, a curva tende a se deslocar para a esquerda.

Na literatura são reportados alguns trabalhos em que os autores estudam as transformações de fase do óxido de ferro presente na lama vermelha, entre eles:

Liu *et al.* (2014) realizou um processo de recuperação de ferro da lama vermelha utilizando a pirita (FeS₂) como agente redutor. Nesse trabalho, foram utilizados 30 g de LV,

contendo 9,24% de compostos de ferro, misturada com 0,74 g de pirita e calcinado a 600 °C sob atmosfera de nitrogênio durante 30 min. Após o processo de redução, a hematita foi transformada em magnetita e depois separada de forma magnética. Para esse trabalho, a recuperação de ferro foi de 36,9%.

Rao *et al.* (2013) recuperou o ferro da lama vermelha através da redução do óxido de ferro com o auxílio de sulfato de sódio e carbonato de sódio seguido de separação magnética. A temperatura utilizada foi de 1050 °C durante 60 min. Após a redução, o material foi submetido a um campo magnético de 0,1 T, em que foi possível obter um concentrado com 90,12% de ferro.

Qun-Hu e Yan (2011) realizaram um estudo experimental de recuperação de ferro da lama vermelha com a adição de carvão em pó seguido de separação magnética. A recuperação de ferro nesse trabalho foi de 55,51% nas condições de temperatura de 800 °C durante 30 minutos.

Xiao-Bin *et al.* (2009) mostrou que através de análises termodinâmicas é possível reduzir a hematita para magnetita e posteriormente obter ferro metálico. Os autores realizaram uma mistura de lama vermelha, carbonato de sódio, calcário e carbono. Após a mistura, o material foi queimado a 1050 °C durante 90 min. Os resultados mostraram que é possível obter um material com 61,78% de magnetita e um concentrado com 60,67% de ferro.

Liu *et al.* (2009) reduziu o óxido de ferro na lama vermelha com a utilização de carbono. A proporção de lama vermelha e carbono utilizada foi de 18:100, para uma temperatura de redução de 1300 °C durante 110 min. A recuperação de ferro obtida nesse trabalho foi de 81,40%.

Wan-Chao *et al.* (2008) estudou a recuperação de ferro a partir da lama vermelha com processo de calcinação por redução direta seguido por separação magnética. A lama vermelha utilizada nos experimentos está presente principalmente na forma de hematita e limonita. Após o processo de separação magnética foi possível recuperar 81,40% do ferro total.

Portanto, baseado nos trabalhos disponíveis na literatura, estudar um método para a redução da hematita presente na lama vermelha, para a forma de magnetita (a fim de que a mesma possa ser extraída por meio de separação magnética), apresenta-se interessante do ponto de vista ambiental e econômico, pois além de propor um destino adequado ao resíduo, ocorrerá também o reaproveitamento da LV, uma vez que, após o beneficiamento magnético, será possível obter duas fases distintas: uma fração rica em ferro que pode ser utilizada pela indústria siderúrgica, enquanto a outra fração, rica em titânio, pode ser processada para a recuperação do mineral.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão especificados a seguir:

- Estufa: marca DE LEO;
- Moinho de bolas: marca CIMAQ S.A, modelo Work Index série 005;
- Mufla: marca QUIMIS;
- Balança analítica: marca GEHAKA, modelo BG2000;
- Difratorômetro de raios X: marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) com goniômetro PW3050/60 (θ / θ);
- Moinho de bolas: marca MARCONI, modelo MA500/CFT;
- Moinho de discos: marca MARCONI, modelo MA700.
- Espectrômetro de fluorescência de raios X: marca PANalytical, modelo Axios Minerals;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG): marca Zeiss, modelo Sigma-VP;
- Metalizador de ouro: marca Emitech, modelo K550X;
- Detector de EDS: marca IXRF, modelo Sedona-SD;
- Banho ultrassônico: marca UNIQUE, modelo USC -1450A;
- Espectroscopia Raman: marca HORIBA, modelo iHR 320.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

3.2.1 Lama vermelha

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

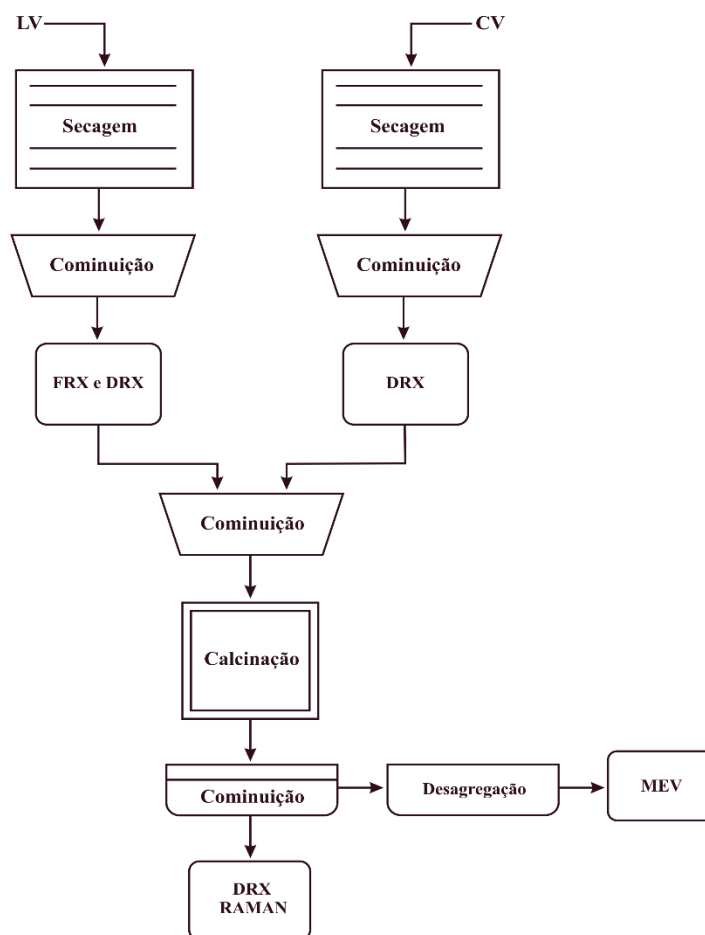
3.2.2 Carvão vegetal

O carvão utilizado nos experimentos é o de origem vegetal, o qual é comercializado na região metropolitana de Belém.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os ensaios experimentais foram realizados na Usina de Materiais, localizada no laboratório da Faculdade de Engenharia Química – UFPA. Na Figura 3.1 é observado um esquema simplificado das etapas do procedimento experimental.

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor (2016).

De acordo com a Figura 3.1, antes de iniciar o processo de calcinação há o preparo das matérias-primas, onde a lama vermelha (LV) foi seca em um secador de bandejas (estufa) a 105 °C durante 24 h, com o intuito de remover o excesso de umidade que havia no material. Após

a obtenção do material seco, foi realizada a cominuição deste em moinho de bolas, durante 30 minutos, assim havendo a desagregação do material. A granulometria da lama vermelha foi ajustada para a malha abaixo de 100 *mesh*. Após o ajuste, a LV foi analisada com as técnicas de fluorescência e difração de raios X. A Figura 3.2 mostra a lama vermelha após os processos de secagem, cominuição e peneiramento.

Figura 3.2 – Lama vermelha seca, moída e peneirada.



Fonte: Autor (2016).

O carvão vegetal (CV) também passou por um pré-tratamento antes de iniciar o processo de redução, conforme pode ser observado no lado superior direito do fluxograma da Figura 3.1. Após ser adquirido, o carvão foi levado à estufa a 105 °C por 24h para remoção do excesso de umidade que havia no material. Depois da obtenção do material seco, foi realizada a cominuição em moinho de discos, durante 45 min, visando com esta a desagregação do material. A faixa granulométrica do carvão foi inferior à 1,70 mm. Em seguida, foi realizada a análise de difração de raios X no material. A Figura 3.3 mostra o carvão vegetal após o tratamento (secagem e cominuição).

Figura 3.3 – Carvão vegetal após o pré-tratamento (secagem e cominuição).



Fonte: Autor (2016).

A utilização do carvão vegetal teve como objetivo promover uma atmosfera redutora durante o processo de calcinação da mistura, uma vez que este apresenta um alto teor de carbono, atuando dessa forma como reagente na reação de geração de monóxido de carbono. Este por sua vez será o agente redutor no processo de redução da hematita, conforme as reações apresentadas no tópico 2.5 da revisão da literatura. Após a redução da hematita para magnetita, será possível extraí-la da lama vermelha com a utilização de um separador magnético, já que a magnetita apresenta propriedades magnéticas. Após a extração da magnetita, ocorrerá um aumento na concentração de titânio na LV, em que esta poderá ser processada para a recuperação do mineral.

Devido a reação de gaseificação do carbono ser considerada uma limitante no processo de redução, e em razão da necessidade de que os gases resultantes desta reação devam constituir-se de uma mistura adequada de CO e CO₂, é importante estudar o efeito da concentração de carvão (carbono) no processo, pois a quantidade de CO e CO₂ produzida está diretamente ligada a quantidade de carvão introduzida no processo.

Pode-se afirmar que dentre os principais fatores que influenciam a redução do óxido de ferro, tem-se que a temperatura do processo e a quantidade de CO gerada na atmosfera são um dos principais a se considerar em um estudo de redução do óxido de ferro. Portanto, ainda que a literatura já apresente alguns trabalhos que discorram sobre a redução do óxido de ferro presente na LV, torna-se necessário que se realize um estudo acerca do comportamento do resíduo gerado pela Hydro Alunorte, pois o mesmo apresenta uma composição química e mineralógica diferente das demais lama vermelhas geradas ao redor do mundo, conforme mostrado anteriormente nas Tabela 2.1 e 2.2.

Após o tratamento das matérias-primas, cinco amostras foram preparadas. A composição das misturas obedeceu os percentuais em massa listados na Tabela 3.1, onde $M_{MISTURA}$ representa a massa total da mistura.

Tabela 3.1: Composição das misturas.

Mistura	LV (%)	CV (%)	$M_{MISTURA}$ (g)
1	30	70	100
2	40	60	100
3	50	50	100
4	60	40	100
5	70	30	100

Fonte: Autor (2016).

Para a completa homogeneização da mistura, foi utilizado um moinho de bolhas portátil, mostrado na Figura 3.4, com o objetivo de obter misturas homogêneas, conforme pode ser visualizado na Figura 3.5.

Figura 3.4 – Moinho de bolas portátil utilizado para homogeneizar a mistura.



Fonte: Autor (2016).

Figura 3.5 – Mistura de lama vermelha e carvão vegetal após a homogeneização.



Fonte: Autor (2016).

Segundo Xiao-Bin *et al.* (2009), o carbono, proveniente do carvão vegetal, não reage com os seguintes óxidos: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e Na_2O presentes na lama vermelha.

Para avaliar a influência da temperatura, os experimentos foram realizados em diferentes valores desta grandeza. Segundo Krimpališ *et al.* (2008), para temperaturas até 500 °C não são observadas mudanças significativas na magnetização da lama vermelha. Portanto, foi utilizado a faixa de temperatura com o valor mínimo de 500 °C e o valor máximo de 1000

°C, pois segundo o diagrama de Boudouard, para temperaturas a partir de 1000 °C o equilíbrio para a reação de gaseificação do carbono tende a se estabelecer, no sentido de possuir apenas CO na sua composição gasosa. Portanto, terminado o processo de homogeneização, cada mistura foi colocada em um cadinho de níquel e levada à mufla, onde foi calcinada durante 2 horas. As variáveis utilizadas no processo de redução da hematita estão de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Variáveis utilizadas no processo de redução da hematita.

Mistura	T_s (°C)	Tempo (h)
1	500	2
1	600	2
1	1000	2
2	500	2
2	600	2
2	1000	2
3	500	2
3	600	2
3	1000	2
4	500	2
4	600	2
4	1000	2
5	500	2
5	600	2
5	1000	2

Fonte: Autor (2016).

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

Ao final do processo de calcinação e completo resfriamento de cada mistura, as mesmas foram pulverizadas com o auxílio de um almofariz (gral) e pistilo, visando com esta operação a completa desagregação da mistura. Por fim, cada mistura foi analisada com as técnicas de difração de raios X, espectroscopia raman e microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de verificar a redução da hematita à magnetita e as transformações minerais que ocorreram com o titânio durante o processo de calcinação.

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA. As amostras foram analisadas em um

difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (teta-teta), tubo de raios X de Co. Foram utilizadas as seguintes condições: faixa angular de varredura entre 4 e 75° (2 Θ), voltagem 40 kV e corrente 30 mA; tamanho do passo de 0,02 ° (2 Θ), e tempo/passo de 20 s, fenda divergente de 1/4°, máscara de 10 mm e rotação com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1 e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore Plus* versão 2.1b, também da PANalytical.

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA. As amostras foram analisadas utilizando um espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência, 2,4 KW. A análise ocorreu da seguinte forma: foi preparado um disco fundido em que foram pesados 1 g da amostra + 6 g de fundente (tetraborato de lítio - Li₂B₄O₇). Em seguida, a mistura foi fundida a 1000 °C por 10 min, onde foi possível obter o valor da perda ao fogo. Por fim, as aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do *software SuperQ Manager* da PANalytical.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV-FEG Zeiss modelo SIGMA-VP pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 200 nA e voltagem de aceleração constante = 20 kV.

As amostras foram desagregadas em um banho ultrassônico antes de serem analisadas na microscopia eletrônica de varredura, conforme visualizado anteriormente no fluxograma da Figura 3.1. Esse procedimento promoveu a dispersão das partículas, possibilitando a melhor visualização individualizada da forma de cada partícula no MEV.

Dessa forma, uma pequena quantidade da amostra (obtida após o processo de calcinação e pulverização) foi adicionada a um béquer contendo aproximadamente 30 mL de água destilada. Em seguida, o béquer, contendo a solução, foi levado ao banho ultrassônico, onde permaneceu por 5 minutos em uma temperatura de 50 °C, conforme pode ser visualizado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Desagregação da mistura LV + C em banho ultrassônico.

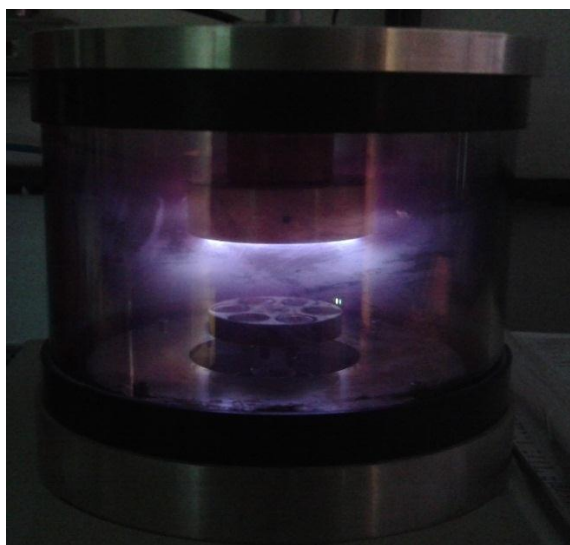


Fonte: Autor (2016).

Ao finalizar o processo de desagregação, e com o auxílio de um bastão de vidro, foi coletada uma pequena quantidade do material e em seguida depositada no *stub*, a qual continha a fita condutora dupla face de carbono. Por fim, o *stub* seguiu para um dessecador, onde permaneceu por 24 horas, tempo suficiente para o material ficar completamente seco.

Com o objetivo de evitar o carregamento da amostra (desequilíbrio entre a quantidade de elétrons que chegam e saem da amostra), uma vez que a mesma não é condutora, realizou-se a deposição de uma camada de ouro na amostra (metalização), conforme ilustra a Figura 3.7.

Figura 3.7 – Metalização das misturas de LV + CV após o processo de calcinação.



Fonte: Autor (2016).

O tempo de metalização das amostras foi de 1,5 minutos e a espessura da camada de recobrimento foi de aproximadamente 15 nm.

Devido as análises de DRX e espectroscopia Raman não mostrarem diferenças significativas para as diferentes misturas calcinadas em uma mesma temperatura, a análise de MEV foi realizada apenas na amostra com 70% de lama vermelha, pois esta apresenta uma maior quantidade de LV, facilitando a identificação dos minerais de interesse. Dessa forma, foram realizadas análises de MEV em três amostras, quais sejam: 70% de LV calcinada nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Física Pesquisa da UFPA. Após o processo de desagregação (grau e pistilo), foi depositada uma pequena quantidade de cada amostra em um substrato de vidro, devido em grande parte a acessibilidade econômica deste. Já para a realização das medidas, foi utilizado um laser com comprimento de onda de excitação de 633 nm.

Após incidir na amostra, a luz emitida pelo laser é espalhada no material e em seguida é conduzida até o espectrômetro do sistema. O sinal gerado, após o espalhamento na amostra, é codificado no espectrômetro e depois este é coletado por uma câmera CCD *Synapse*, a qual transmite os dados para o computador, que por meio de um *software* os dados são interpretados. Essas análises tiveram como principal objetivo avaliar a liberação do titânio na lama vermelha após o processo de calcinação, ou seja, quais transformações minerais ocorrem com este quando submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora e se o mesmo encontra-se livre ou ligado a outro mineral.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise por fluorescência de raios X foi realizada com o propósito de quantificar os compostos de ferro e titânio presentes na LV na forma *in natura*. Com a quantificação destes compostos, pode-se comparar a eficiência do processo, uma vez que após o processo de beneficiamento magnético, a concentração de titânio deve ser elevada na LV, já que o ferro será extraído. A Tabela 4.1 apresenta a composição química da lama vermelha *in natura*.

Tabela 4.1: Composição química da lama vermelha na forma *in natura* calculada pela fluorescência de raios X.

Elementos	% em peso
Fe ₂ O ₃	28,68
Na ₂ O	13,44
TiO ₂	5,63
CaO	1,62
SiO ₂	18,29
Al ₂ O ₃	22,76
K ₂ O	< 0,10
P ₂ O ₅	0,10
SO ₃	0,12
MnO ₂	0,17
P.F	9,10

Fonte: Autor (2016).

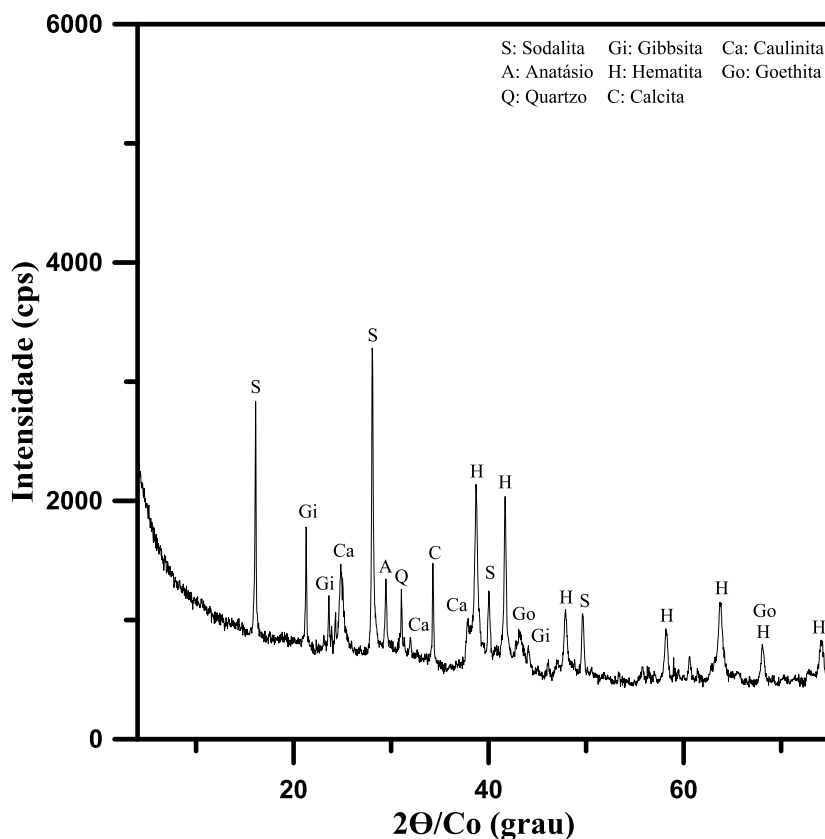
Os resultados da Tabela 4.1 mostram que o óxido de ferro é o componente majoritário na lama vermelha, 28,68% em peso. A composição química inicial da LV justifica a realização deste trabalho, pois através dessa análise, observa-se que o resíduo já apresenta 5,63% em peso de titânio, antes de qualquer tratamento. Portanto, ao realizar o procedimento de extração do ferro é possível elevar ainda mais a concentração de titânio. Com o aumento da concentração deste, a LV passará para a condição de um material que pode ser considerado como fonte de titânio. Já que, segundo Magalhães (2012), o percentual de titânio em minerais de titânio está em torno de 8% em peso.

A análise de fluorescência de raios X quantifica os elementos e os apresenta na forma de óxido, em sua estrutura mais estável. Por exemplo, para o caso do ferro, o elemento é apresentado na forma de hematita que é a sua forma mais estável. Porém, essa quantidade de ferro pode estar presente não só na forma de hematita, como também na forma de goethita ou outro mineral de ferro. Portanto, torna necessário que se realize uma análise mineralógica do material através da difração de raios X, a fim de identificar quais minerais estão presentes na lama vermelha.

4.2 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

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

Figura 4.1 – Difratoograma da lama vermelha *in natura*.



Fonte: Autor (2016).

Segundo Magalhães (2012), pode-se classificar os minerais presentes na lama vermelha em duas categorias: primeiro aqueles provenientes da própria bauxita, tais como a gibbsita (Gi) $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, hematita (H) $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, goethita (Go) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, anatásio (A) $[\text{TiO}_2]$, quartzo (Q) $[\text{SiO}_2]$ e caulinita (Ca) $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, e numa segunda categoria, aqueles que são formados durante o processo Bayer, tais como a sodalita (S) $[\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ e a calcita (C) $[\text{CaCO}_3]$.

Com a utilização do programa *X'Pert HighScore Plus* foi possível calcular a composição mineral das amostras estudadas através do método da Razão de Intensidade de Referência (RIR). O método RIR é utilizado quando amostras padrão de calibração ou fases puras não estão disponíveis para que sejam utilizadas como objeto de comparação entre amostras. O modelo prevê a utilização da relação entre as intensidades medidas, de cada fase mineral, com a concentração do mineral na amostra. O método RIR apresenta uma análise semi-quantitativa da amostra, devido a sua natureza de modelo relativo. São utilizadas proporções de intensidade internas para compensar as variações de intensidades instrumentais (JENKINS & SNYDER, 1996). A Tabela 4.2 apresenta a composição mineral da LV na forma *in natura*.

Tabela 4.2: Composição mineralógica da lama vermelha na forma *in natura* calculada pelo método RIR.

Fase mineral	% em peso
Hematita	16
Sodalita	21
Anatásio	5
Calcita	2
Quartzo	5
Gibbsita	9
Goethita	7
Caulinita	34

Fonte: Autor (2016).

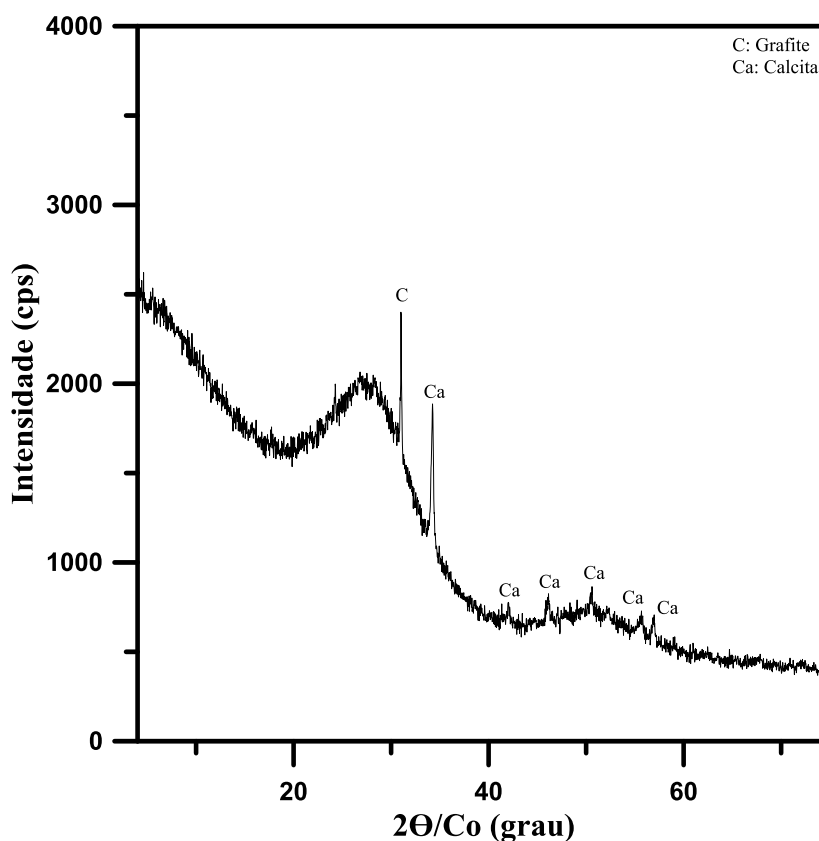
Fazendo uma comparação dos resultados apresentados na Tabela 4.1 com os resultados apresentados na Tabela 4.2, temos que: o ferro está presente na forma de hematita e goethita. Já o titânio está presente somente na forma de anatásio. O alumínio se encontra como gibbsita, caulinita e sodalita; e o silício como caulinita e sodalita. O cálcio está somente na calcita, que se formou pela reação do CO_3^{2-} com o aluminato tricálcico hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o CaO, que foram adicionados durante o tratamento cáustico (antes da digestão) com a finalidade de melhorar a extração do alumínio, as condições de filtração e reduzir o consumo de soda

cáustica. Já o sódio está na forma de sodalita (BABISK, 2015). Os outros elementos (K_2O , P_2O_5 , SO_3 e MnO_2) estão em pequenas quantidades e, portanto, não são identificados pela difração de raios X.

A comparação entre os valores apresentados na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2 servem também para ratificar o método RIR, uma vez que para os elementos que se apresentam em uma única fase mineralógica, que é o caso do titânio e do cálcio, em que suas fases mineralógicas são anatásio e calcita, respectivamente, pode-se observar a proximidade entre os valores. Para o caso do titânio, têm-se que o mesmo está presente em 5,63% em peso, segundo a análise de FRX, e o anatásio (seu respectivo mineral) em 5%, segundo o método RIR. Já o cálcio, apresentado na forma de óxido de cálcio, está presente em 1,62%, segundo a análise de FRX, e a calcita (seu respectivo mineral) em 2%, segundo o método RIR. Os outros elementos não podem ser comparados, pois apresentam-se em diferentes quantidades em diferentes minerais.

A Figura 4.2 mostra o difratograma da caracterização mineralógica do carvão vegetal utilizado nos experimentos.

Figura 4.2 – Análise de difração de raios X do carvão vegetal.



Fonte: Autor (2016).

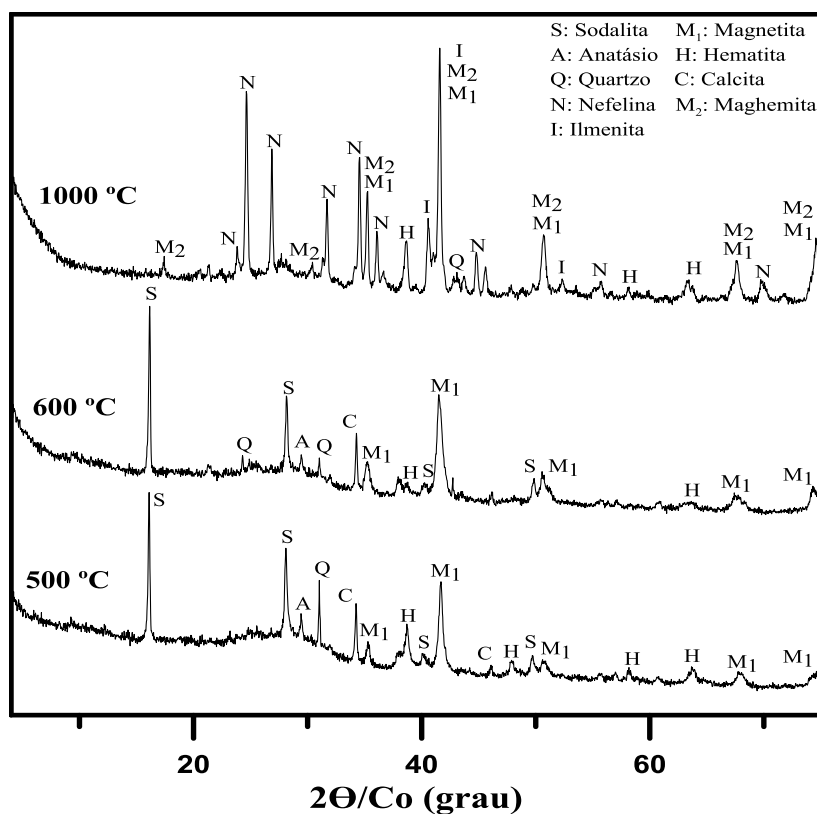
O difratograma de raios X evidenciou a formação das respectivas fases mineralógicas: grafite (carbono) e calcita. A presença da primeira fase está relacionada com a constituição característica da matéria-prima, enquanto que a presença da outra fase, calcita, está relacionada ao processo de fabricação do carvão, apresentando-se como contaminante neste material.

Nos próximos tópicos serão abordados o efeito da temperatura e da concentração de carvão vegetal nas misturas estudadas. Estas análises estão baseadas nas informações contidas na literatura, como por exemplo o diagrama de fases, em que é mostrado a influência que essas variáveis exercem na redução da hematita.

4.2.1 Efeito da temperatura de calcinação na redução da hematita

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

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

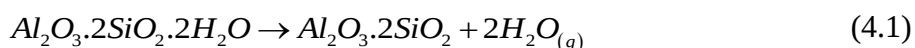


Fonte: Autor (2016).

A partir da Figura 4.3, para as três temperaturas analisadas, pode-se observar que após o tratamento térmico houve a transformação das seguintes fases: gibbsita, goethita e caulinita. Segundo Atasoy (2011), entre 250 e 270 °C ocorre a decomposição da gibbsita.

A goethita é antiferromagnética e termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação formando hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (MAGALHÃES, 2008).

Conforme observado por Rocha Júnior *et al.* (2015), na faixa de temperatura de 476 a 663 °C ocorre a desidroxilação da caulinita e formação da metacaulinita segundo a Equação 4.1.



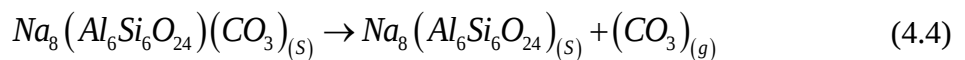
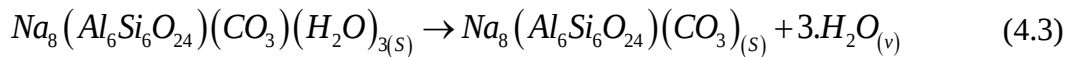
A metacaulinita é um material formado a partir da transformação térmica da caulinita. Devido a metacaulinita formada ser um material amorfo, a mesma não é identificada pela difração de raios X. Esta faixa de temperatura de formação da metacaulinita pode variar dependendo da natureza da caulinita, sendo esta variação explicada pela diferença nos tamanhos das partículas de cada amostra, bem como sua cristalinidade (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015).

Temos também o aparecimento de quatro novas fases: magnetita (a partir de 500 °C), maghemita (em 1000 °C), nefelina [$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$] e ilmenita (FeTiO_3), ambas também em 1000 °C. Segundo Krimpalis (2008), acima de 600 °C ocorre a formação da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Uma vez que o tratamento térmico foi realizado em atmosfera redutora, a maghemita é termodinamicamente estável e não pode se transformar em hematita. Já a formação da magnetita, de acordo com o que foi explicado, está relacionada ao processo de redução da hematita.

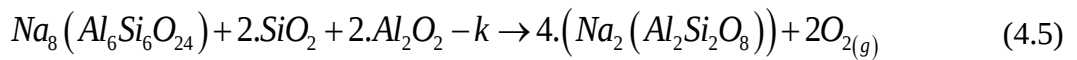
Segundo Magalhães (2012), a presença de nefelina é justificada da seguinte forma: devido a lama vermelha apresentar quantidades consideráveis de Na_2O e SiO_2 , torna-se propício a formação, durante o tratamento térmico, de espécies do tipo $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{15}$, as quais são precursoras da nefelina.

Observa-se também nos difratogramas que o anatásio (TiO_2) está presente nas misturas calcinadas a 500 e 600 °C, porém ao ser calcinada a 1000 °C o titânio reage com o óxido de ferro presente na LV dando origem a ilmenita (FeTiO_3). Portanto, para a temperatura de calcinação de 1000 °C o titânio passa da forma livre (anatásio) para a forma combinada com o ferro (ilmenita).

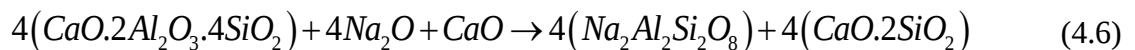
Para a calcinação realizada a 1000 °C, nota-se também a transformação das fases sodalita e calcita. Segundo Mercury *et al.* (2010), na faixa de temperatura entre 388 e 850 °C, ocorre uma sequência de eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como descarbonatação da calcita e da sodalita, de acordo com as Equações 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.



Considerando ainda a calcinação a realizada 1000 °C, para a faixa de temperatura entre 950 e 1050 °C, parte da sodalita desidratada reage com restos de alumina e sílica amorfa em uma primeira etapa, contribuindo também para a formação da nefelina, de acordo com a Equação 4.5.



Em uma segunda etapa, ocorre a reação da fase transitória do tipo anortita $[CaO.Al_2O_3.2SiO_2]$ (não detectada pelo DRX) para dar lugar a nefelina, segundo a Equação 4.6.



Pode ser observado também na Figura 4.3 a evolução dos picos de magnetita com o aumento da temperatura, ocasionando em um maior magnetismo na mistura, o qual foi comprovado com a utilização de um imã de neodímio.

Com a utilização do imã, constatou-se que com o aumento da temperatura de calcinação, a amostra tornou-se mais magnética, pois esta foi atraída pelo imã mesmo em grandes distâncias. Por exemplo, para a calcinação realizada a 500 °C, embora tenha se tornado magnética, foi necessário que o imã estivesse próximo da mistura para poder atraí-la. Já para a calcinação realizada a 1000 °C, a mistura foi atraída mesmo para distâncias maiores que aquelas utilizadas para atrair aquelas calcinadas a 500 e 600 °C.

O aumento da concentração de magnetita com a temperatura está baseado na reação de Boudouard, pois sendo esta reação endotérmica, o aumento da temperatura faz com que

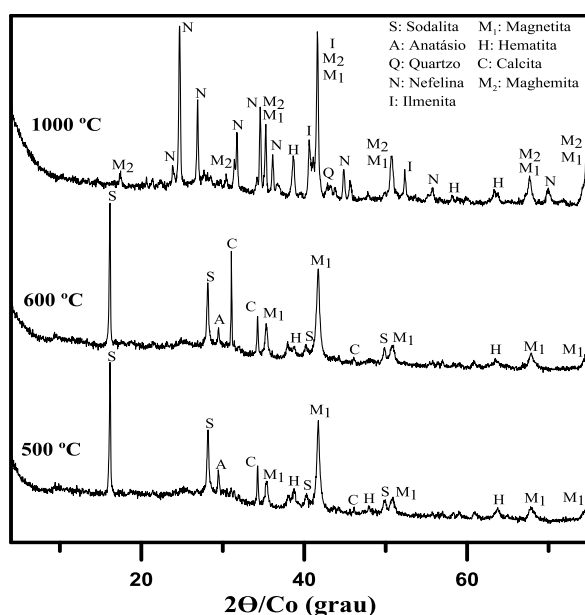
ocorra uma maior formação de CO, e este atuará como agente redutor no processo de redução da hematita à magnetita. Já para a hematita, nota-se o efeito contrário, uma vez que o aumento da temperatura favorece a formação de CO, aumentando, dessa forma, a eficiência na redução da hematita. Portanto, à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

Entretanto, ainda permanece uma pequena quantidade de hematita na mistura. Esta quantidade é proveniente da parte que não foi completamente reduzida à magnetita e também não se transformou em maghemita. Isto está relacionado com o controle da atmosfera da mufla, uma vez que os experimentos não foram realizados em uma atmosfera inerte, ou seja, na ausência de oxigênio. A redução da hematita tornou-se mais difícil, pois a presença de oxigênio no meio faz com que dificulte o processo de redução.

Ainda que o DRX não tenha identificado nenhuma fase magnética na lama vermelha na forma *in natura*, a mesma foi submetida ao teste com o imã de neodímio. Para esse caso, não houve atração entre a mistura e o imã, confirmando que a formação das fases magnéticas ocorreram após o processo de calcinação com o carvão vegetal.

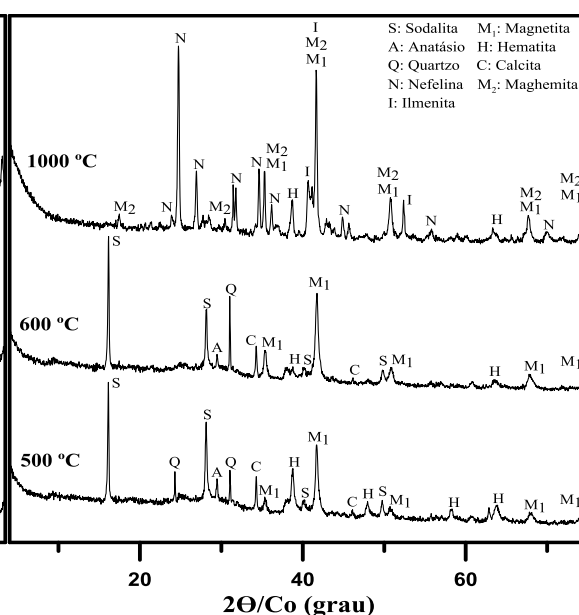
As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os difratogramas realizados nas misturas que contém 40% de lama vermelha (LV40%), 50% de lama vermelha (LV50%), 60% de lama vermelha (LV60%) e 70% de lama vermelha (LV70%), respectivamente. Essas misturas foram submetidas a um tratamento térmico nas temperaturas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

Figura 4.4 – Difratograma do efeito da temperatura para a LV40%.



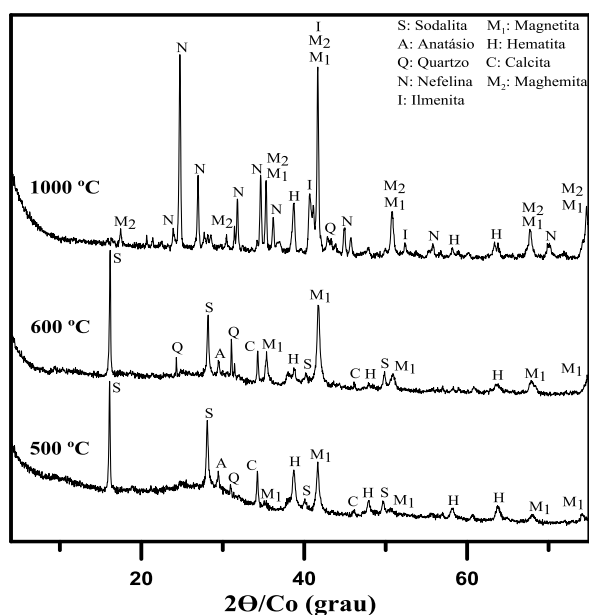
Fonte: Autor (2016).

Figura 4.5 – Difratograma do efeito da temperatura para a LV50%.



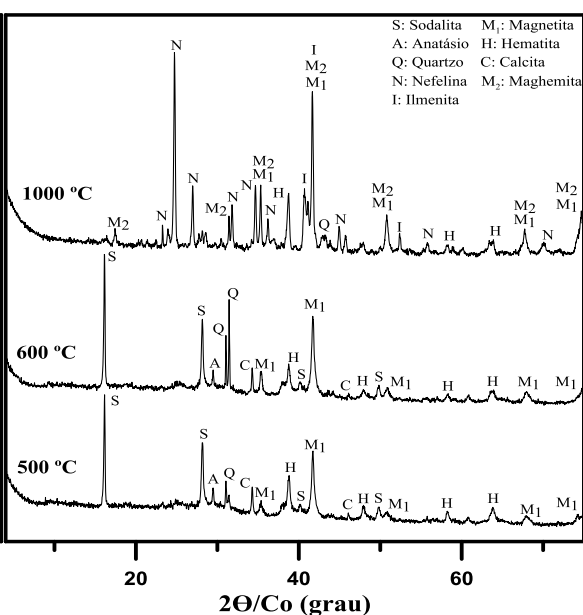
Fonte: Autor (2016).

Figura 4.6 – Difratoograma do efeito da temperatura para a LV60%.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.7 – Difratoograma do efeito da temperatura para a LV70%.



Fonte: Autor (2016).

Os difratogramas apresentados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam comportamentos similares aos da Figura 4.3. Para as temperatura de 500 e 600 °C, têm-se a presença dos seguintes minerais: sodalita (S), anatásio (A), calcita (C), magnetita (M_1), hematita (H) e quartzo (Q). A presença do mineral de magnetita pode ser confirmado nos difratogramas devido a presença dos picos em 35,496; 41,781 e 67,884 grau, os quais são característicos do mineral. Já a identificação do anatásio, para as misturas calcinadas a 500 e 600 °C, pode ser confirmado pela presença do pico em 29,4806 grau. Porém, para as misturas calcinadas a 1000 °C, nota-se a transformação dessa fase, uma vez que nessa temperatura o titânio reage com o ferro dando origem a ilmenita.

Para a temperatura de 1000 °C, têm-se a presença dos seguintes minerais: maghemita (M_2), quartzo (Q), nefelina (N), magnetita (M_1), hematita (H) e ilmenita (I). A identificação do mineral de maghemita pode ser confirmado nos difratogramas devido a presença dos picos em 17,490 e 30,542 grau, que são picos característicos do mineral. Já a identificação da ilmenita pode ser confirmada pela presença dos picos em 40,6678 e 52,3641 grau. Nessa temperatura de calcinação verifica-se também uma elevada concentração de nefelina. Isso se deve ao fato de que a lama vermelha apresenta quantidade consideráveis de sódio e sílica, os quais são os precursores da nefelina. As demais transformações, aqui presentes, podem ser explicadas pelos mesmos motivos já discutidos para os difratogramas da Figura 4.3.

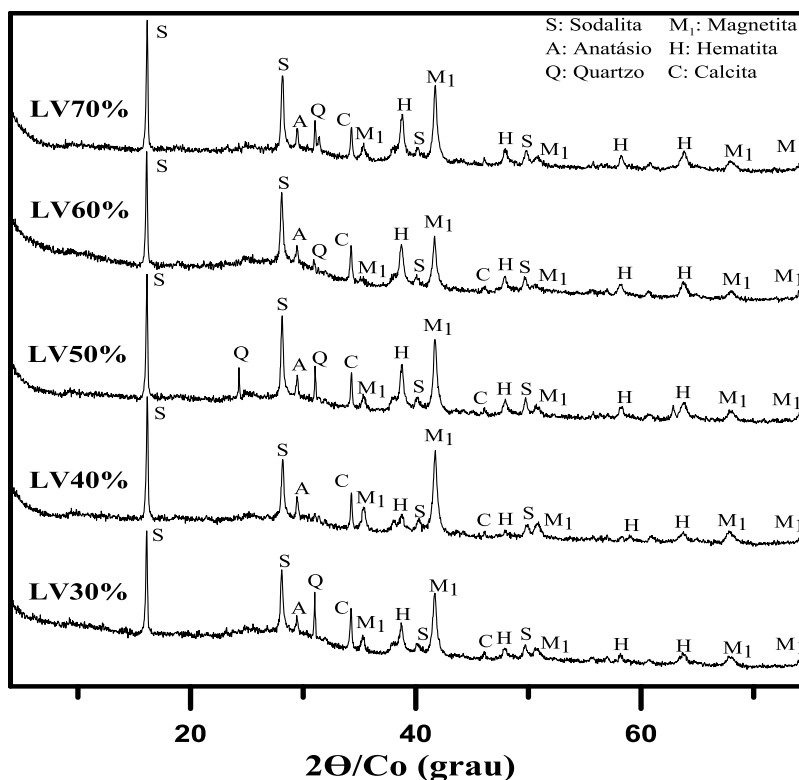
De uma forma geral, pode-se afirmar que, no que diz respeito a transformações de fases, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito significativo (para as temperaturas de 500, 600 e 1000 °C), pois os difratogramas apresentaram comportamentos similares, com poucas diferenças nas intensidades dos picos. Essa análise será melhor observada nos próximos difratogramas em que será avaliado o efeito da concentração de carvão vegetal no processo de redução da hematita.

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

4.2.2 Efeito da concentração de carvão vegetal na redução da hematita

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas para as misturas submetidas a um tratamento térmico na temperatura de 500 °C durante 2 horas. O objetivo destas análises foram o de avaliar a influência da concentração de carvão vegetal na redução da hematita à magnetita após o tratamento térmico.

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

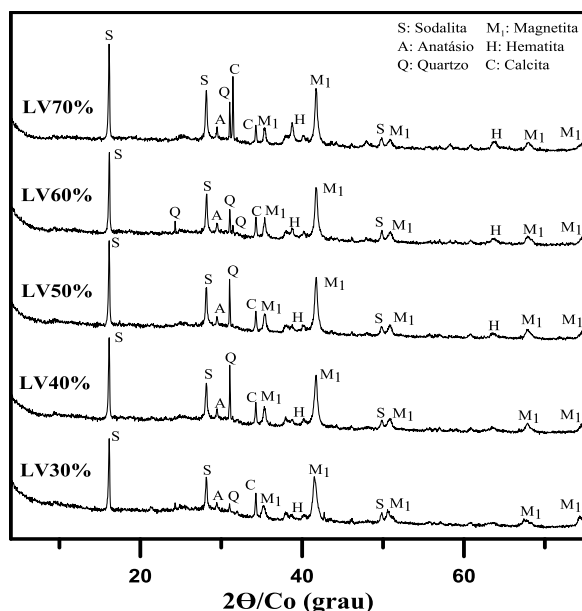


Fonte: Autor (2016).

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.8, pode-se afirmar que, para a temperatura de 500 °C, no que diz respeito a transformação de fases, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito significativo, pois os difratogramas apresentam comportamento similares, com poucas diferenças nas intensidades dos picos. Nota-se também a presença do mineral de anatásio em todos os difratogramas, confirmando que a sua transformação para ilmenita está ligada ao efeito da temperatura.

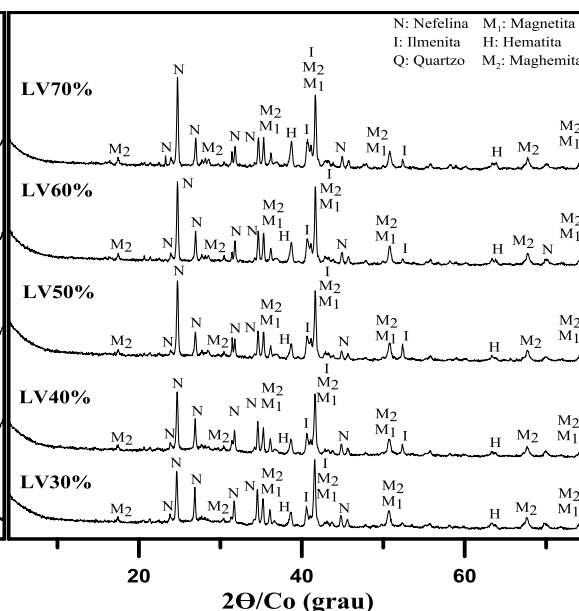
As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os difratogramas para as misturas submetidas a um tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000 °C, respectivamente, durante 2 horas.

Figura 4.9 – Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 600 °C.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.10 – Difratograma do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 1000 °C.



Fonte: Autor (2016).

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

4.3 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

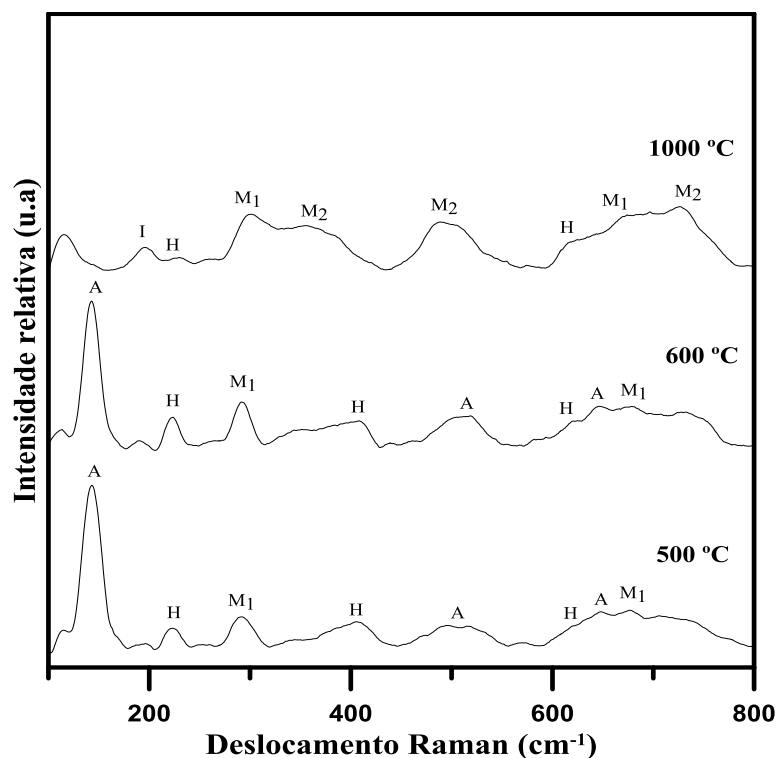
Devido o objetivo geral do trabalho ser a redução da hematita à magnetita visando a concentração do titânio na LV, torna-se necessário que seja realizado um estudo das transformações minerais que ocorreram com o titânio durante o tratamento térmico. Dessa

forma, as análises por espectroscopia raman tiveram como propósito estudar a liberação do titânio após o processo de calcinação, ou seja, se o mesmo encontra-se na forma livre ou combinado com outro mineral.

4.3.1 Efeito da temperatura de calcinação na liberação do titânio

Embora a difração de raios X já tenha apresentado as transformações minerais que ocorreram após o tratamento térmico, inclusive as do titânio, é necessário que se utilize outra técnica para que essas transformações sejam melhores estudadas. Portanto, de forma análoga aos difratogramas mostrados anteriormente, a Figura 4.11 apresenta o efeito da temperatura de calcinação nas transformações minerais da lama vermelha para uma concentração constante de LV e CV (complementares entre si). Para esse caso, a análise foi feita na mistura que contém 30% de lama vermelha (LV30%).

Figura 4.11 – Espectro raman do efeito da temperatura para a LV30%.



Fonte: Autor (2016).

Os espectros da Figura 4.11 apresentam as bandas dos minerais de anatásio (A), hematita (H), magnetita (M_1) e maghemita (M_2) na região estudada de 0 a 800 cm^{-1} . Segundo

Palmer e Frost (2009), a banda intensa em 145 cm^{-1} é característica da ligação O-Ti-O do mineral de anatásio.

A confirmação da presença do anatásio pode ser dada também pelos dois outros modos ativos em 515 e 640 cm^{-1} , os quais são característicos deste mineral. Portanto, para as misturas calcinadas a 500 e 600 °C , verifica-se que o titânio está presente na forma livre, ou seja, apresenta-se como mineral de anatásio (TiO_2).

No entanto, quando essa mesma mistura é calcinada a 1000 °C , nota-se a transformação desses modos ativos (145 , 515 e 640 cm^{-1}) e o aparecimento de uma banda de ilmenita em 190 cm^{-1} . Portanto, para a temperatura de calcinação de 1000 °C , o titânio passa da forma livre de anatásio para a forma combinada com o ferro, mas especificadamente a ilmenita (FeTiO_3). O modo ativo da ilmenita nessa posição (190 cm^{-1}) está de acordo com o trabalho publicado por Raghavender *et al.* (2013).

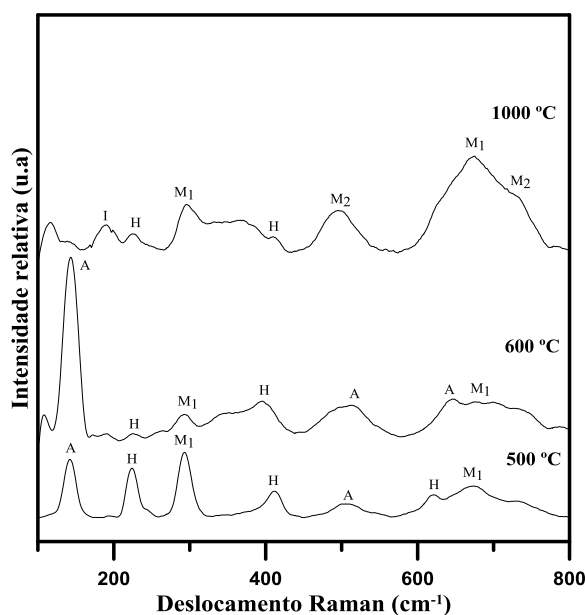
As análises dos espectros também mostram a presença de bandas características da magnetita em 295 e 670 cm^{-1} , as quais estão baseadas no trabalho de Singh Raman *et al.* (1998). A presença dessas bandas confirmam que a hematita foi reduzida à magnetita durante o tratamento térmico em atmosfera redutora para as três temperaturas estudadas.

Verifica-se também que para a calcinação realizada a 1000 °C houve o aparecimento da maghemita, com modos ativos em 500 e 720 cm^{-1} . A presença dessas bandas são características desse mineral, de acordo o trabalho apresentado por De Faria *et al.* (1997).

Ainda que a hematita tenha se reduzido à magnetita, nota-se também pelos espectros raman que essa redução não se deu de maneira completa, pois ainda há a presença de algumas bandas de hematita nas três temperaturas estudadas. Como é o caso dos modos ativos em 225 , 400 e 620 cm^{-1} , os quais são característicos da hematita, segundo De Faria *et al.* (1997).

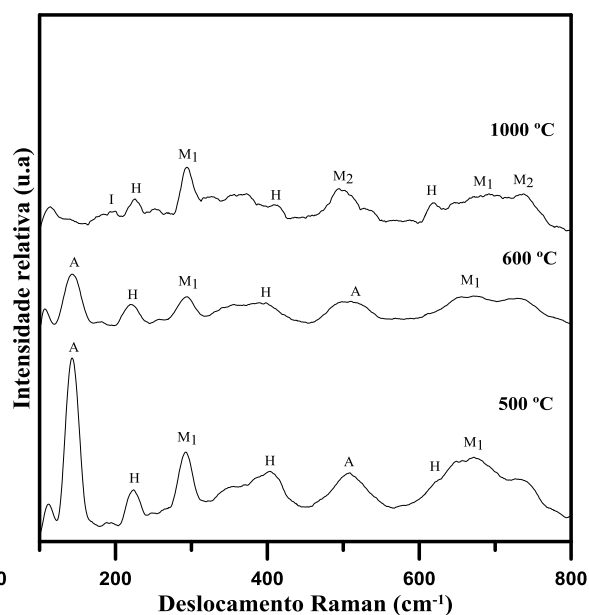
As Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam os espectros raman realizados nas misturas que contém 40% de lama vermelha (LV40%), 50% de lama vermelha (LV50%), 60% de lama vermelha (LV60%) e 70% de lama vermelha (LV70%), respectivamente. Essas misturas foram submetidas a um tratamento térmico nas temperaturas de 500 , 600 e 1000 °C durante 2 horas.

Figura 4.12 – Espectro raman do efeito da temperatura para a LV40%.



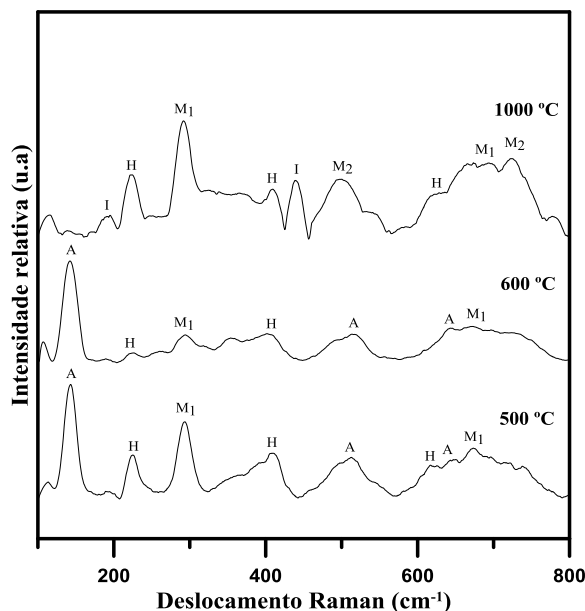
Fonte: Autor (2016).

Figura 4.13 – Espectro raman do efeito da temperatura para a LV50%.



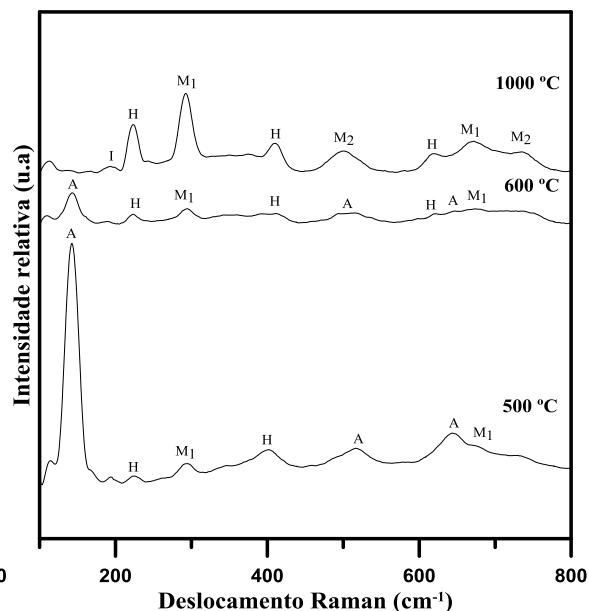
Fonte: Autor (2016).

Figura 4.14 – Espectro raman do efeito da temperatura para a LV60%.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.15 – Espectro raman do efeito da temperatura para a LV70%.



Fonte: Autor (2016).

Os espectros raman apresentados nas Figura 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam comportamento similares aos apresentados anteriormente na Figura 4.11, apenas com pequenas diferenças na intensidades e sobreposição de picos, como é o caso da banda de magnetita localizada em 670 cm^{-1} para a LV40% calcinada a 1000 °C . Nota-se que para esse espectro há

uma sobreposição dos modos ativos de magnetita (670 cm^{-1}) e maghemita (720 cm^{-1}), o que fez com que a banda fique mais larga e intensa.

Novamente verifica-se que para as misturas calcinadas a 500 e 600 °C há a presença do mineral de anatásio, confirmando que para essas temperaturas o titânio permanece na forma livre no material. Porém, ao ser calcinada a 1000 °C o titânio reage com o ferro formando a ilmenita, a qual é comprovada com a presença do modo ativo em 190 cm^{-1} . Verifica-se também a presença de magnetita em todos os espectros, confirmando o processo de redução da hematita.

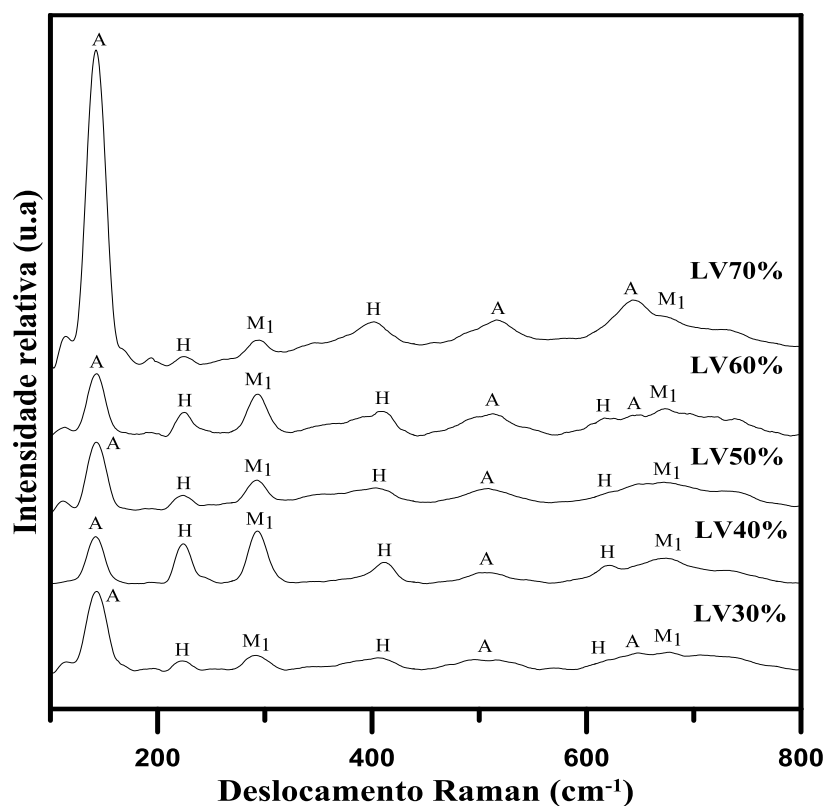
Porém, o espectro da LV60% calcinada a 1000 °C, apresenta uma banda de ilmenita na posição 440 cm^{-1} , diferente dos espectros apresentados anteriormente para essa temperatura. Esta diferença pode estar relacionada com a amostra de lama vermelha utilizada nesta mistura, a qual continha provavelmente uma quantidade maior de ilmenita, fato este que não altera os resultados.

De uma forma geral, pode-se afirmar que, no que diz respeito a liberação do titânio na LV, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito significativo (para as temperaturas de 500, 600 e 1000 °C), pois os espectros apresentaram comportamento similares, com poucas diferenças nas bandas. Essa análise será melhor observada nos próximos espectros, nos quais serão avaliados o efeito da concentração de carvão vegetal na transformação mineral do titânio.

4.3.2 Efeito da concentração de carvão vegetal na liberação do titânio

A Figura 4.16 apresenta os espectros raman para as misturas submetidas a um tratamento térmico na temperatura de 500 °C durante 2 horas.

Figura 4.16 – Espectro raman do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 500 °C.

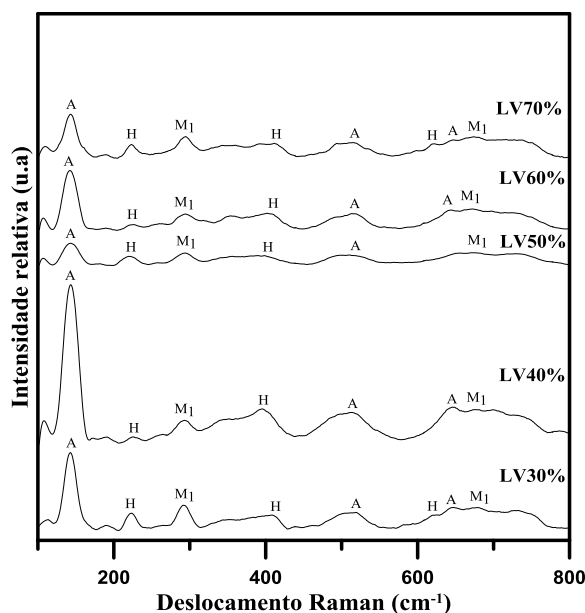


Fonte: Autor (2016).

A partir da análise dos espectros da Figura 4.16, pode-se afirmar que, após o processo de calcinação a 500 °C, o titânio apresenta-se na forma livre (anatásio) em todos os espectros, confirmando que a sua transformação para ilmenita está ligada ao efeito da temperatura. Portanto, a concentração de carvão vegetal na mistura não teve efeito significativo na transformação mineral do titânio.

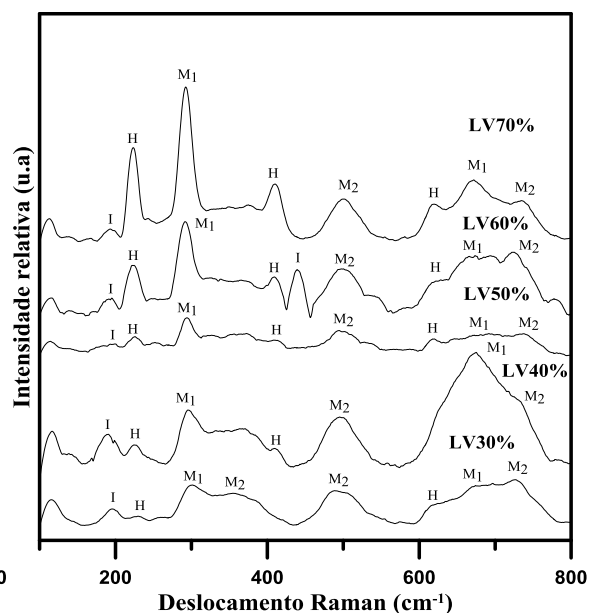
As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os espectros raman para as misturas submetidas a um tratamento térmico nas temperaturas de 600 e 1000 °C, respectivamente, durante 2 horas.

Figura 4.17 – Espectro raman do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 600 °C.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.18 – Espectro raman do efeito da concentração de carvão vegetal no tratamento térmico da LV a 1000 °C.



Fonte: Autor (2016).

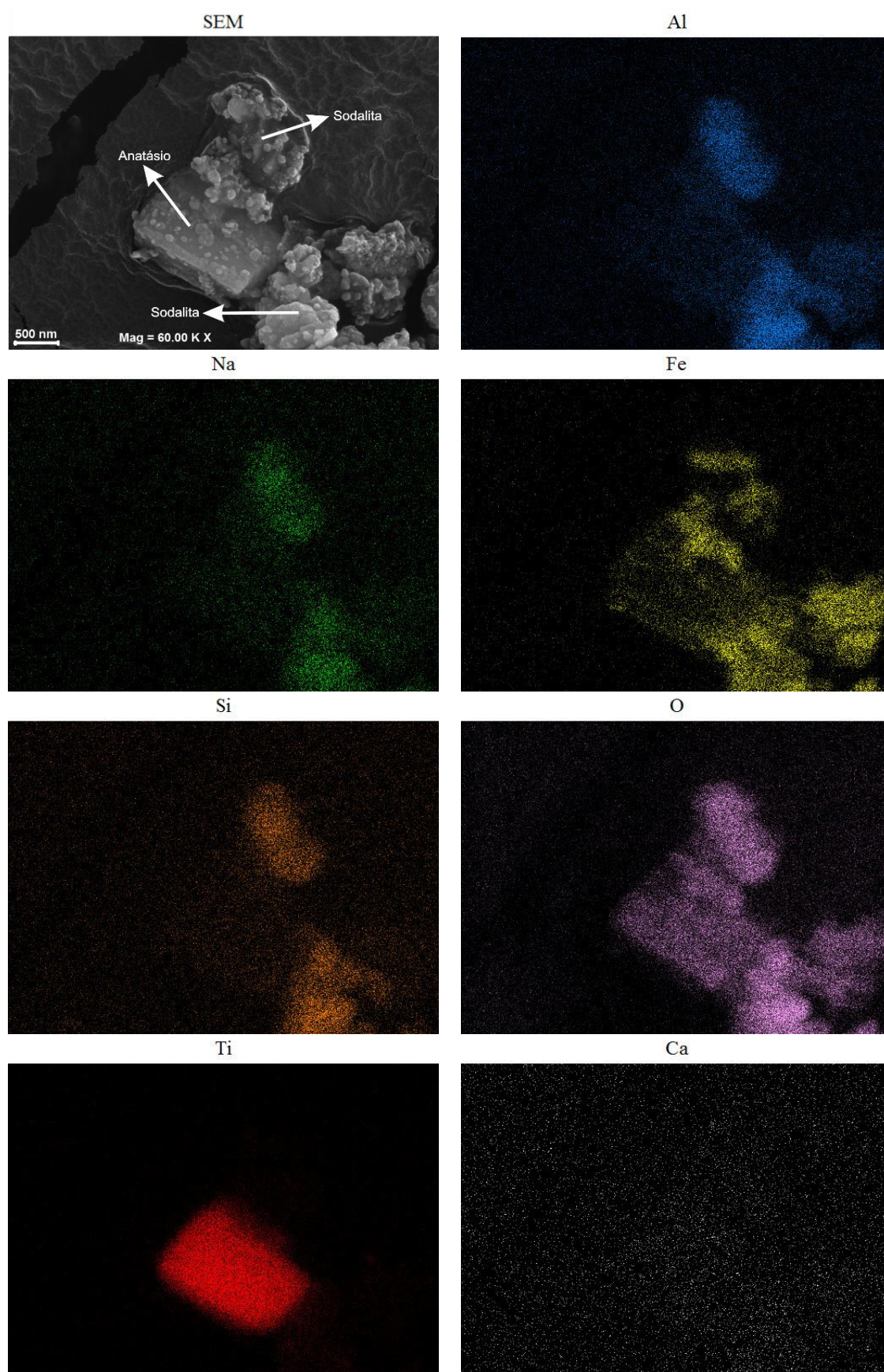
A partir das análises dos espectros das Figuras 4.17, pode-se afirmar que, após o tratamento térmico em 600 °C, o titânio permanece na forma livre (anatásio), para todas as concentrações de CV analisadas. Nos espectros raman apresentados na Figura 4.18, nota-se a ausência do anatásio e o aparecimento do mineral de ilmenita, mostrando que para essa temperatura de calcinação o titânio não está mais presente na forma livre e sim combinado com o ferro.

De uma forma geral, os espectros apresentam comportamentos similares para as diferentes concentrações de carvão vegetal, apenas com pequenas diferenças nas larguras e intensidades das bandas, as quais estão ligadas a sobreposição de alguns modos ativos.

4.4 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise de microscopia eletrônica de varredura (em conjunto com as técnicas de difração de raios X e espectroscopia raman) teve como objetivo identificar e caracterizar os minerais de anatásio e ilmenita nas misturas (LV + CV) após o processo de calcinação. Dessa forma, a Figura 4.19 apresenta o mapa de elementos gerado pelo MEV para a mistura que contém 70% de lama vermelha calcinada a 500 °C.

Figura 4.19 – Mapa de elementos da micrografia da LV70% após a calcinação a 500 °C.



Fonte: Autor (2016).

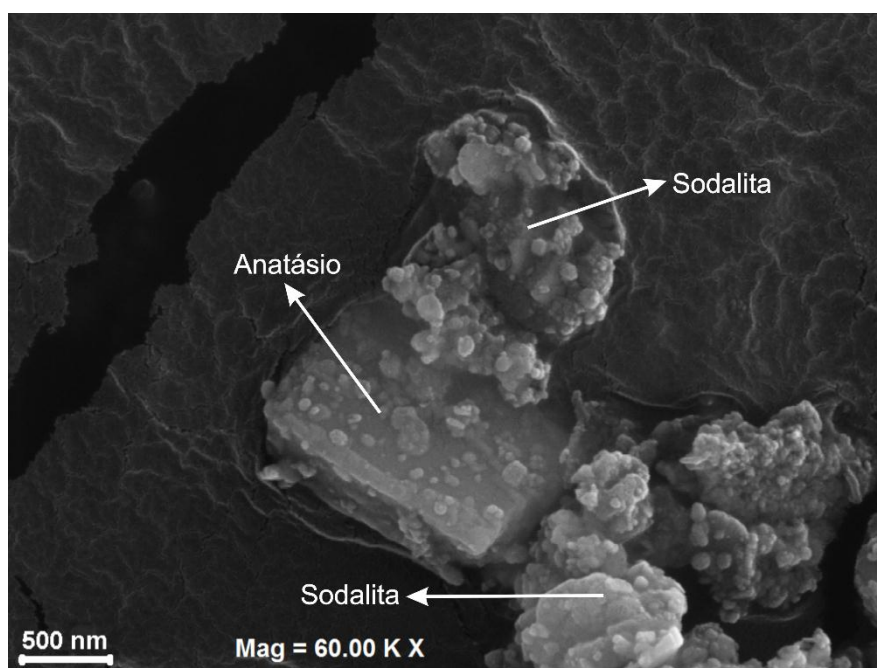
O mapa de elementos da Figura 4.19 apresenta, na região selecionada, a distribuição dos principais elementos constituintes da lama vermelha. Pode-se verificar no mapa de elementos que há uma grande concentração de titânio e oxigênio em uma mesma região, o que caracteriza como sendo um óxido de titânio. E pelas análises de DRX e raman, o único óxido de titânio presente na mistura nessa temperatura e concentração de carvão vegetal é o anatásio.

Da mesma forma é possível observar outras duas regiões em que há grande concentrações de alumínio, sódio, silício e oxigênio, o que caracteriza o mineral de sodalita, segundo as análises de DRX e raman. Já o óxido de cálcio presente na região analisada apresenta-se como traço.

É possível observar também a presença de óxido de ferro em algumas regiões, próximo ao anatásio como também próximo a sodalita, o qual pode ser caracterizado tanto como hematita quanto magnetita.

A fim de visualizar melhor a morfologia dos minerais presentes na LV70% calcinada a 500 °C, a Figura 4.20 apresenta a micrografia realizada nessa mistura.

Figura 4.20 – Micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 500 °C.



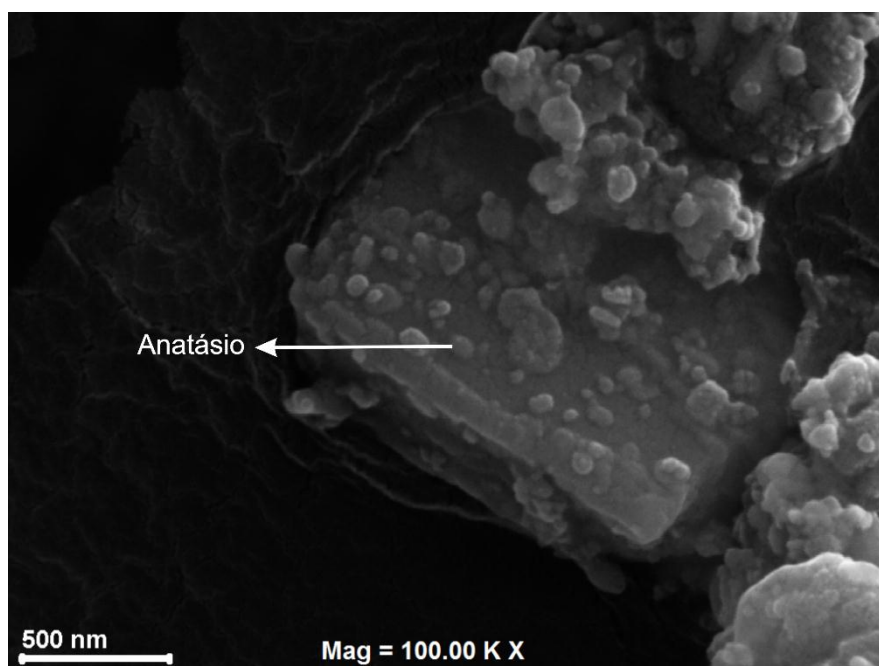
Fonte: Autor (2016).

Verifica-se na Figura 4.20 que as partículas de lama vermelha, mesmo após a dispersão em banho ultrassônico, ainda estão aglomeradas. Sendo a sua estrutura composta por partículas com tamanhos nanométricos.

Para essa temperatura, o titânio apresenta-se livre na estrutura da lama vermelha, porém nota-se que seus cristais estão cercados de outros minerais, como é o caso da sodalita e do óxido de ferro.

Com o objetivo de se visualizar melhor a morfologia dos cristais de anatásio, realizou-se uma ampliação de 100.000 vezes na região que os contém, conforme pode ser observado na Figura 4.21.

Figura 4.21 – Imagem ampliada da micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 500 °C.

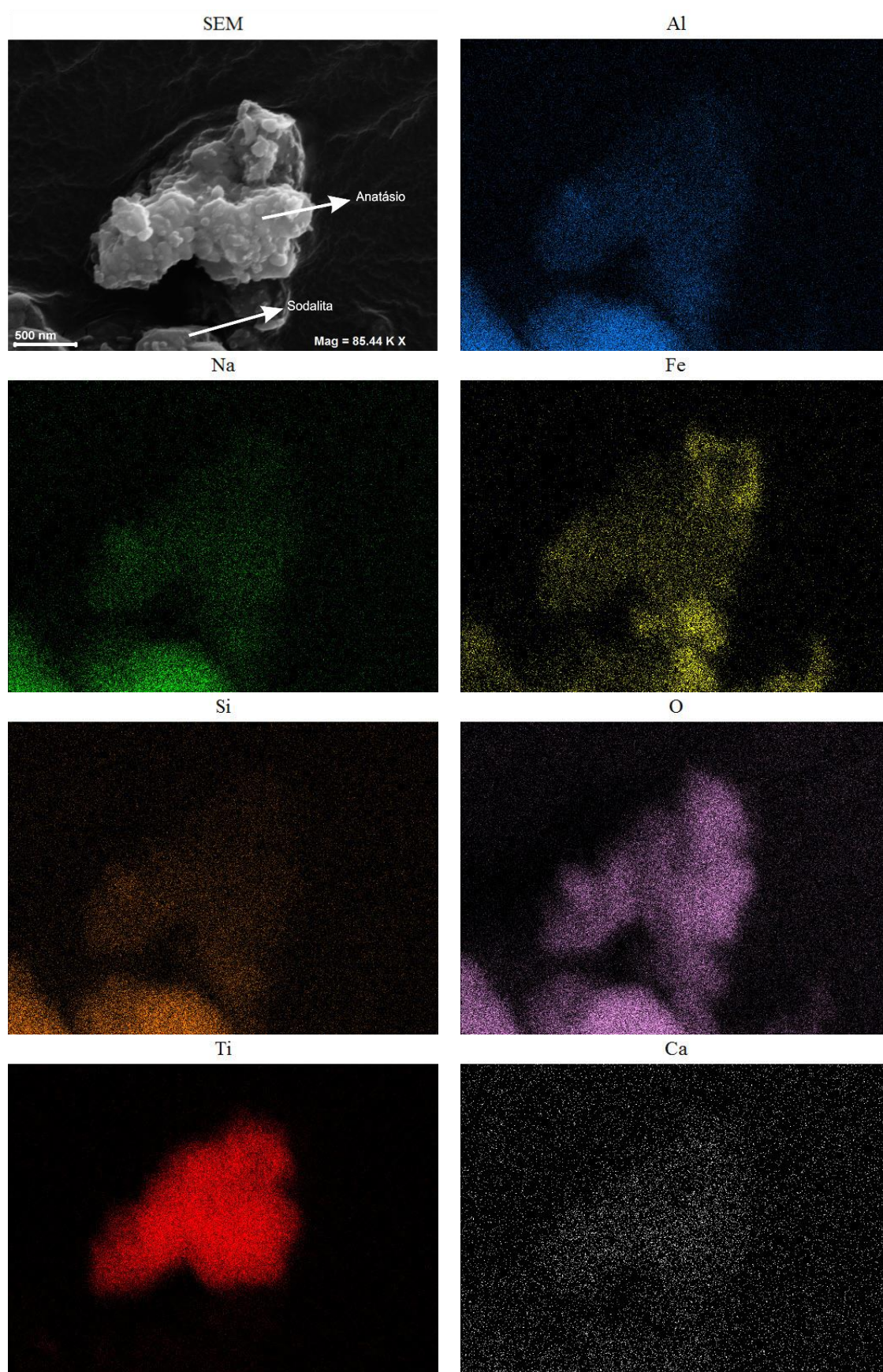


Fonte: Autor (2016).

A partir da Figura 4.21 é possível perceber que os cristais de anatásio possuem uma morfologia próxima a de uma esfera, apresentando partículas com diâmetros diferentes que variam aproximadamente entre 50 e 300 nm, o que faz com que o anatásio seja considerado um mineral com cristais nanométricos.

A Figura 4.22 apresenta o mapa de elementos gerado pelo MEV para a mistura que contém 70% de lama vermelha calcinada a 600 °C.

Figura 4.22 – Mapa de elementos da micrografia da LV70% após a calcinação a 600 °C.

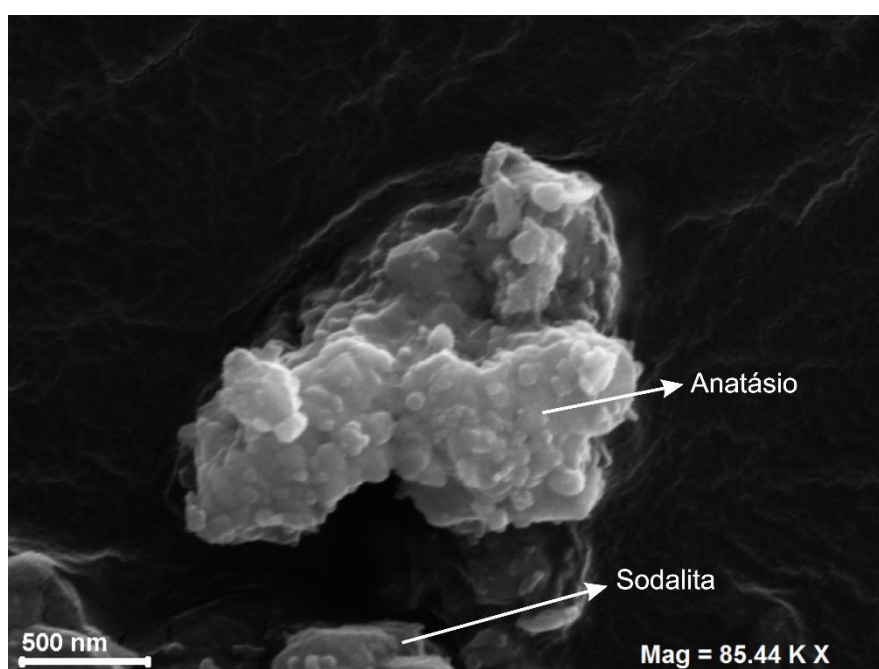


Fonte: Autor (2016).

Pode-se observar na Figura 4.22 que há a predominância do óxido de titânio, com uma pequena quantidade de sodalita e óxido de ferro, assim como trações de óxido de cálcio. Pelas análises de DRX e raman, para essa temperatura e proporção de LV e CV, o único óxido de titânio presente é o anatásio. Assim como é possível observar também a presença do mineral de sodalita, composta por alumínio, sódio, silício e oxigênio.

A Figura 4.23 apresenta a morfologia dos minerais presentes na mistura de LV70% calcinada a 600 °C.

Figura 4.23 – Micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 600 °C.

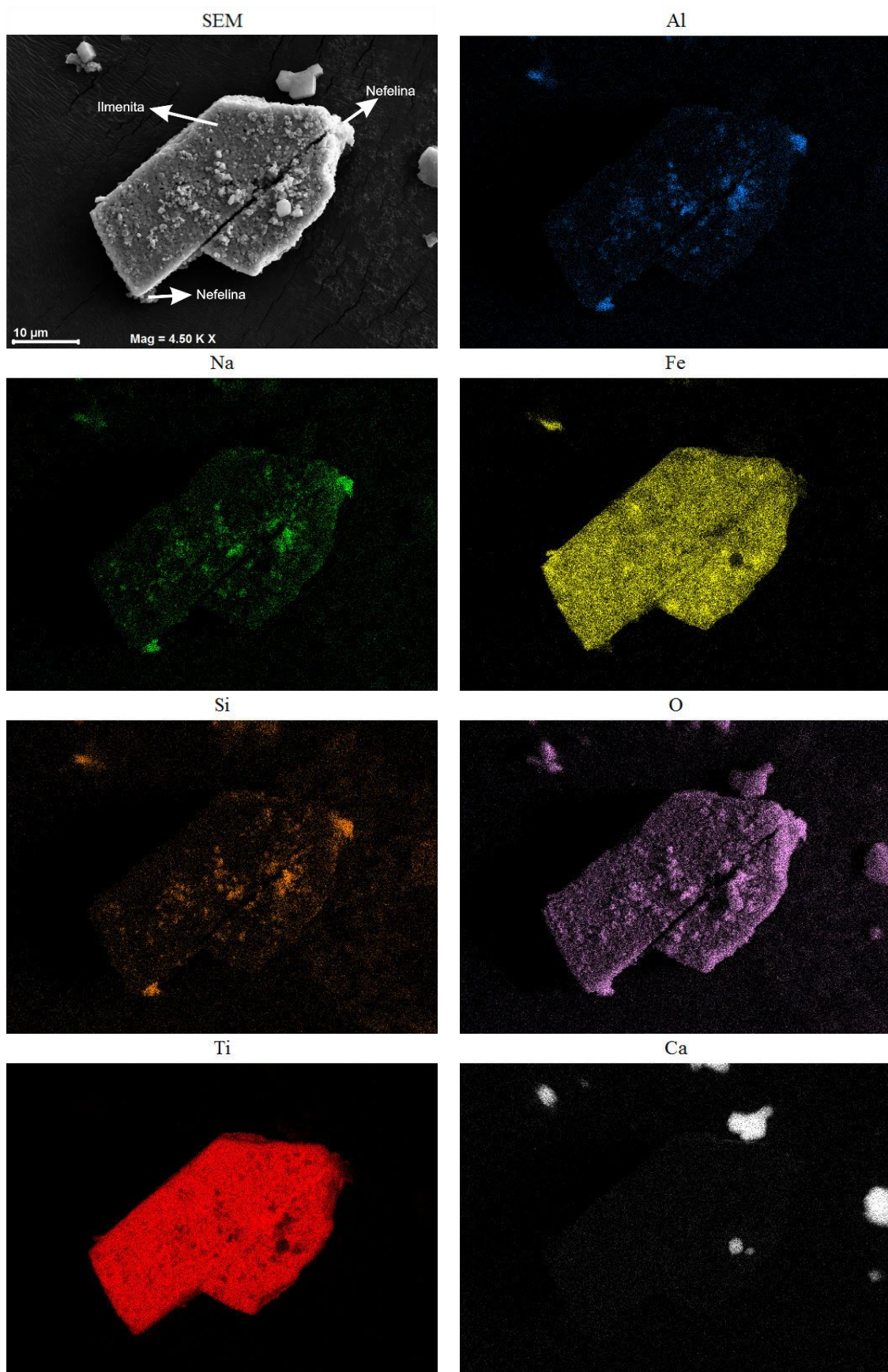


Fonte: Autor (2016).

A Figura 4.23 apresenta os cristais de anatásio com dimensões diferentes que variam aproximadamente entre 50 e 300 nm. Embora haja uma grande concentração de anatásio nessa região, é possível observar também uma pequena concentração de óxido de ferro e sodalita (conforme apresentou o mapa de elementos) próximo ao mineral de titânio, mostrando que as partículas de lama vermelha encontram-se muito aglomeradas, mesmo após a dispersão em banho ultrassônico.

A Figura 4.24 apresenta o mapa de elementos gerado pelo MEV para a mistura que contém 70% de lama vermelha calcinada a 1000 °C.

Figura 4.24 – Mapa de elementos da micrografia da LV70% após a calcinação a 1000 °C.



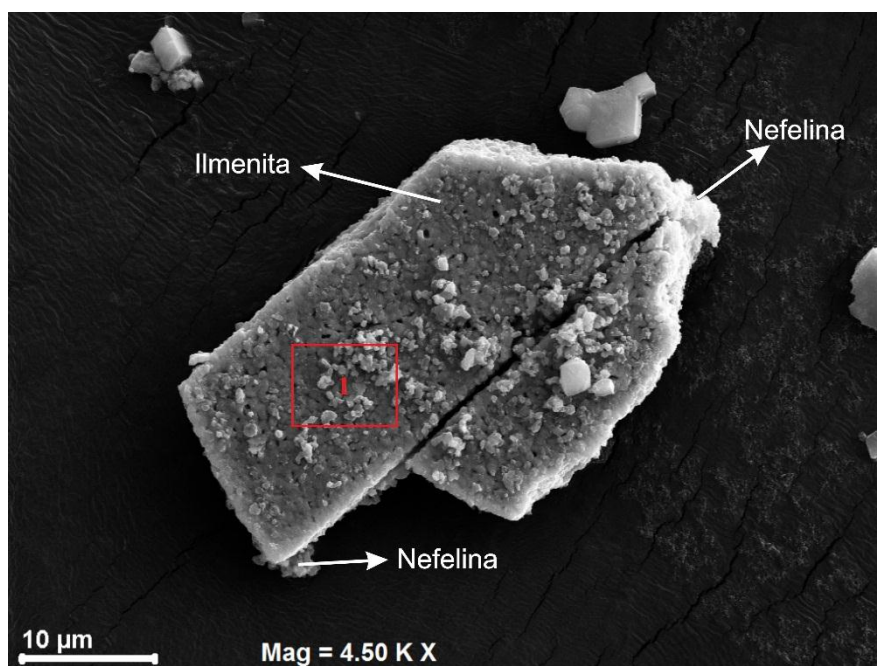
Fonte: Autor (2016).

A Figura 4.24 apresenta uma região com elevada concentração em titânio, ferro e oxigênio. E segundo as análises de DRX e raman, para essa mistura e temperatura de calcinação, o único mineral presente com essa constituição é a ilmenita (FeTiO_3). Portanto, para o tratamento térmico realizado a 1000 °C, verifica-se que o titânio não se encontra mais na forma livre, mas sim combinado com o ferro, formando a ilmenita.

O mapa da Figura 4.24 apresenta também algumas regiões com elevada concentração em alumínio, sódio, silício e oxigênio, o que caracteriza a nefelina, segundo a análise de DRX. Em outras regiões é possível perceber também uma elevada concentração de cálcio e oxigênio.

A fim de visualizar melhor a morfologia dos minerais presentes na LV70% calcinada a 1000 °C, a Figura 4.25 apresenta a micrografia realizada nessa mistura.

Figura 4.25 – Micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 1000 °C.

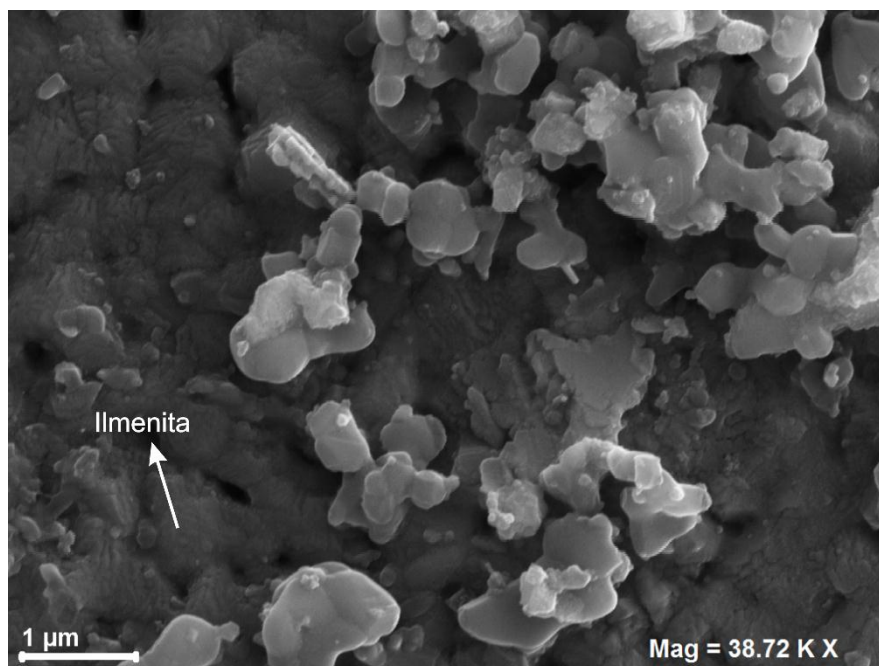


Fonte: Autor (2016).

A partir da Figura 4.25 é possível verificar a presença de cristais de óxido de cálcio, os quais são provenientes da decomposição da calcita, conforme apresentado anteriormente na Equação 4.2. Verifica-se também que mesmo após a dispersão em banho ultrassônico, o material ainda continua aglomerado com a presença de nefelina e óxido de cálcio próximos a ilmenita.

A Figura 4.26 apresenta de forma ampliada a região demarcada como “1” na Figura 4.25.

Figura 4.26 – Imagem ampliada da micrografia da LV70% após o processo de calcinação a 1000 °C.



Fonte: Autor (2016).

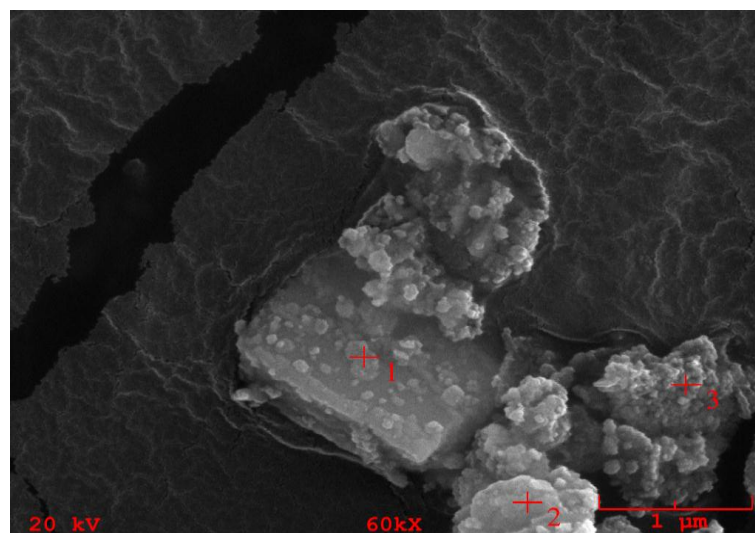
A Figura 4.26 apresenta as partículas de nefelina sobrepostas à ilmenita. Verifica-se também que a ilmenita apresenta uma morfologia uniforme com partículas agregadas entre si.

4.4.1 Análise de espectroscopia por dispersão de energia

A análise de espectroscopia por dispersão de energia foi realizada com o objetivo de se confirmar a presença dos minerais descritos anteriormente, bem como analisar sua composição de forma semi-quantitativa.

A Figura 4.27 apresenta as análises pontuais realizadas na LV70% calcinada na temperatura de 500 °C. E a seguir são apresentadas as respectivas tabelas referentes a cada ponto analisado.

Figura 4.27 – Análise de espectroscopia por dispersão de energia da LV70% após o processo de calcinação a 500 °C.



Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.3: Composição química do ponto 1.

Elementos	% em peso
Oxigênio	51,073
Sódio	0,383
Alumínio	0,572
Silício	0,151
Cálcio	0
Titânio	44,969
Ferro	2,851

Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.4: Composição química do ponto 2.

Elementos	% em peso
Oxigênio	41,989
Sódio	6,435
Alumínio	14,888
Silício	10,896
Cálcio	0,411
Titânio	5,145
Ferro	20,241

Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.5: Composição química do ponto 3.

Elementos	% em peso
Oxigênio	28,423
Sódio	3,856
Alumínio	11,899
Silício	3,112
Cálcio	0,372
Titânio	3,993
Ferro	48,345

Fonte: Autor (2016).

As Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam a análise semi-quantitativa realizada nos pontos 1, 2 e 3 da Figura 4.27, respectivamente. Verifica-se que há uma grande concentração de óxido de titânio no ponto 1, mais especificamente 44,969 e 51,073% em peso de titânio e oxigênio, respectivamente. Porém, nota-se na Tabela 4.3 que neste ponto há também a presença de outros elementos, como é o caso do sódio, alumínio, silício e ferro. A presença destes está relacionada com a espessura do feixe de elétrons, pois embora seja uma análise pontual, a área do ponto analisado é maior do que aquele indicado Figura 4.27, abrangendo não só o óxido de titânio, como também os outros elementos que estão próximos a ele.

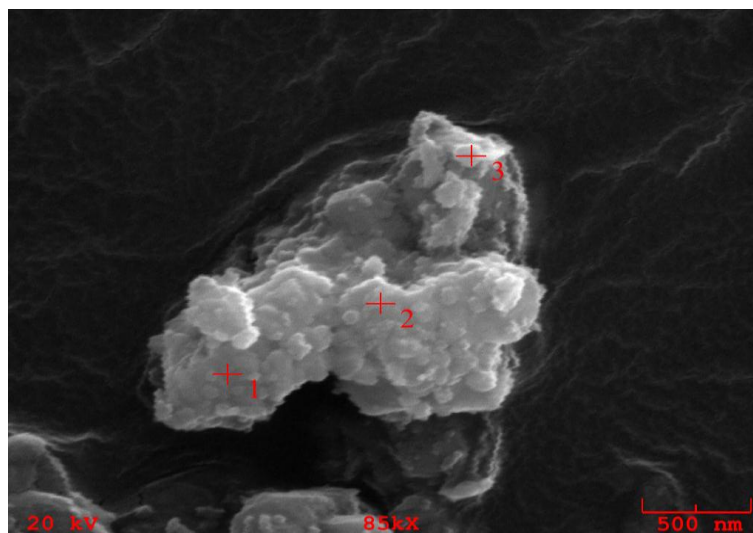
A análise química do ponto 2 apresenta como elementos majoritários o oxigênio, sódio, alumínio, silício e ferro (em torno de 20% em peso). Essa grande quantidade de ferro

está relacionada com a proximidade do óxido de ferro (ponto 3), o qual poderá ser melhor visualizado através da Tabela 4.5.

A Tabela 4.5 apresenta uma elevada concentração de óxido de ferro no ponto 3, o qual pode ser tanto a hematita quanto a magnetita. Porém, devido estar muito próximo da sodalita e do anatásio, a análise apresenta também uma pequena concentração de sódio, alumínio, silício e titânio.

A Figura 4.28 apresenta as análises pontuais realizadas na LV70% calcinada na temperatura de 600 °C. E a seguir são apresentadas as respectivas tabelas referentes a cada ponto analisado.

Figura 4.28 – Análise de espectroscopia por dispersão de energia da LV70% após o processo de calcinação a 600 °C.



Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.6: Composição química do ponto 1.

Elementos	% em peso
Oxigênio	52,569
Sódio	5,088
Alumínio	6,321
Silício	3,958
Cálcio	0,405
Titânio	25,660
Ferro	5,999

Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.7: Composição química do ponto 2.

Elementos	% em peso
Oxigênio	45,455
Sódio	3,470
Alumínio	4,539
Silício	2,013
Cálcio	0,253
Titânio	38,846
Ferro	5,424

Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.8: Composição química do ponto 3.

Elementos	% em peso
Oxigênio	65,881
Sódio	0,416
Alumínio	0,691
Silício	0,217
Cálcio	0,170
Titânio	27,972
Ferro	4,653

Fonte: Autor (2016).

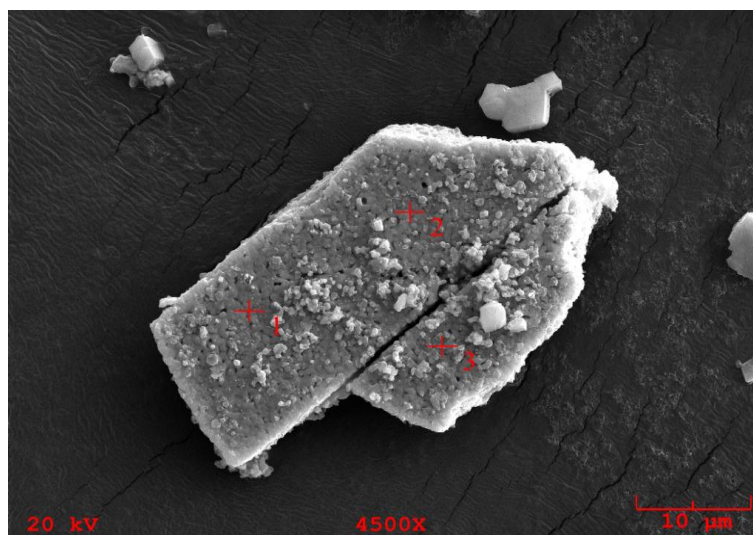
As Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam a análise semi-quantitativa realizada nos pontos 1, 2 e 3 da Figura 4.28, respectivamente. Verifica-se que em todos os pontos analisados há uma grande concentração de oxigênio e titânio.

Porém, devido as partículas estarem muito aglomeradas, a análise apresentada na Tabela 4.6 identificou também uma pequena quantidade de sódio, alumínio, silício e ferro, provenientes da sodalita e do óxido de ferro. A presença destes está relacionada com a espessura do feixe de elétrons, pois embora seja uma análise pontual, a área do ponto analisado é maior do que aquele indicado na Figura 4.28, abrangendo não só o óxido de titânio, como também os outros elementos que estão próximos a ele. O mesmo acontece na análise realizada no ponto 2.

Já para a análise química do ponto 3, nota-se uma quantidade menor desses elementos (sódio, alumínio, silício e ferro), pois o ponto analisado encontra-se mais afastado da região que se encontra a sodalita e o óxido de ferro.

A Figura 4.29 apresenta as análises pontuais realizadas na LV70% calcinada na temperatura de 1000 °C. E a seguir são apresentadas as respectivas tabelas referentes a cada ponto analisado.

Figura 4.29 – Análise de espectroscopia por dispersão de energia da LV70% após o processo de calcinação a 1000 °C.



Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.9: Composição química do ponto 1.

Elementos	% em peso
Oxigênio	34,100
Sódio	1,499
Alumínio	0,671
Silício	0,241
Cálcio	0,311
Titânio	39,949
Ferro	23,229

Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.10: Composição química do ponto 2.

Elementos	% em peso
Oxigênio	24,657
Sódio	1,886
Alumínio	0,832
Silício	0,349
Cálcio	0,489
Titânio	45,605
Ferro	26,183

Fonte: Autor (2016).

Tabela 4.11: Composição química do ponto 3.

Elementos	% em peso
Oxigênio	17,045
Sódio	1,046
Alumínio	1,019
Silício	0,481
Cálcio	0,457
Titânio	45,627
Ferro	34,326

Fonte: Autor (2016).

As Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam a análise semi-quantitativa realizada nos pontos 1, 2 e 3 da Figura 4.28, respectivamente. Nota-se que em todos os pontos analisados (1, 2 e 3) há uma grande concentração de titânio, ferro e oxigênio, o que caracteriza a ilmenita.

Já os outros elementos (sódio, alumínio, silício e cálcio) encontram-se em menores concentrações. Essas pequenas quantidades estão relacionadas com a aglomeração das partículas na mistura, a qual foi visualizado no mapa de elementos da Figura 4.24, onde verificou-se que há uma sobreposição da nefelina na ilmenita.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

As análises de difração e fluorescência de raios X mostraram que a lama vermelha é composta majoritariamente por ferro, nas formas de hematita e goethita, e que o titânio está presente em aproximadamente 5% em peso, na forma de anatásio. Apesar de estar presente no resíduo na forma *in natura*, a goethita, quando submetida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação e forma a hematita.

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

Através da utilização de um ímã de neodímio, constatou-se que as misturas que apresentaram maior magnetismo foram aquelas calcinadas a 1000 °C. Isso está relacionado ao fato de que nesta temperatura houve também a formação da maghemita (além da magnetita), que é um óxido magnético. Além do que, o aumento da temperatura proporcionou também maior formação de CO, o qual é fundamental para que ocorra o prosseguimento da reação de redução da hematita à magnetita.

O titânio permaneceu livre na mistura (na forma de anatásio) após os processos de calcinação nas temperaturas de 500 e 600 °C. Porém, ao ser calcinada a 1000 °C o óxido de titânio reage com o ferro dando origem a ilmenita. Portanto, ainda que a calcinação na temperatura de 1000 °C forneça uma maior concentração de minerais magnéticos (magnetita e maghemita), esta torna-se inviável do ponto de vista do presente trabalho, pois o titânio passa da forma livre para a forma combinada, dificultando o processo de concentração deste.

A rota tecnológica empregada para todas as proporções de LV e CV nas temperaturas de calcinação de 500 e 600 °C se mostraram eficiente, pois foi possível reduzir a hematita à magnetita, a qual pode vir a ser extraída do resíduo através de separação magnética, fazendo com que aumente a concentração do titânio na lama vermelha.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Realizar um estudo térmico da mistura, lama vermelha e carvão vegetal, nas seguintes temperaturas: 700, 800 e 900 °C durante 2 horas;
- Realizar análises de espectroscopia raman com diferentes linhas de laser, tais como: 532 e 785nm, com o propósito de refinar os resultados;
- Realizar análises de espectroscopia raman realizando as medidas dentro da câmara com a variação de temperatura;
- Aplicar o método de Rietveld nas misturas antes e após o processo de calcinação, a fim de calcular a eficiência do processo de redução da hematita;
- Realizar medidas de magnetização nas misturas após o processo de calcinação;
- Realizar a modelagem matemática da cinética de redução da hematita;
- Realizar a extração do ferro com a utilização de um separador magnético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL: Associação Brasileira do Alumínio. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 12 de maio de 2016, 22h05min.

AGATIZINI-LEONARDOU, S. *et al.* Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 579-586, 2008.

ALTUNDOĞAN, H. S. *et al.* Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management**, v. 20, pp. 761-767, 2000.

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

ARAÚJO, L.A. **Manual de Siderurgia**, vol 1. São Paulo, 1997, 470 p.

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

BABISK, M. P. **Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha**. 2015. 196f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense.. Campos dos Goytacazes, 2015.

BALTAR, C. A. M. *et al.* Minerais de Titânio. In.: BRASIL. Centro de Tecnologia Mineral. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, dez. 2008. 990 p. ISBN 9788561121372.

BÁRDOSSY, G.; ALEVA, G. J. J. **Lateritic bauxites**. Developments in economic geology, 27. Amsterdam; New York: Elsevier, 1990. 624 p.

BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 450-457, mar./abr. 2007.

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro 2006**. Brasília, 2006. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 25 de maio de 2016, 21h11min.

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2013**. Brasília, 2013. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 12 de maio de 2016, 23h35min.

BROCARD, G. **Pedras preciosas**. 2ª ed. São Paulo, 1989. 218 p.

BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich de. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico à arco**. 2009. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

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, p. 490-498, 2002.

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

COSTA, Maria Ivone Maia da. **Normalização de trabalhos acadêmicos**. Belém, 2013. 27p. Apostila do programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFPA.

DANA, J. D.; FILHO, S. F. R. **Manual de Mineralogia**. V. 1. Rio de Janeiro, 1969. 354 p

DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, p. 873-878, 1997.

ERÇAG, E.; APAK, R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO₂, Al₂O₃, and pig iron. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 70, n. 3, p. 241-246, 1997.

FIGUERÊDO, D. Vallory. **Manual para gestão de resíduos químicos perigosos de instituições de ensino e de pesquisa**. 1. ed. Belo Horizonte: Conselho Regional de Química de Minas Gerais, 2006. 364 p. ISBN 85-60058-00-1.

FOLHA DE SÃO PAULO. **Lama vermelha na Hungria corre para o rio Danúbio e ameaça causar catástrofe ecológica**. São Paulo, 2010. Disponível em:

<<http://m.folha.uol.com.br/mundo/2010/10/810346-lama-vermelha-na-hungria-corre-para-o-rio-danubio-e-ameaca-causar-catastrofe-ecologica.shtml>>. Acesso em: 25 de maio de 2016, 12h33min

GANCEV, R. K. **Concentração de bauxita por flotação reversa**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.. São Paulo, 2009.

GARCIA, M. C. S. **Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico**. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.. São Paulo, 2012.

GAMBOGI, J. Light metals - Titanium. **Engineering & Mining Journal**, v. 202, n. 4, p. 46 - 48, 2001.

GOOGLE. Google Earth Website, 2016. Disponível em: <<https://www.google.com/earth/>>. Acesso em: 03 de jun. de 2016, 15h52min.

GÓIS, C. C.; LIMA, R. M. F.; MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 56, p. 119-122, 2003.

HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 79, n. 1-2 p. 15-22, 2005.

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 146, n. 1-3, p. 359-374, 1999.

HYDRO ALUNORTE, 2008, Folder, Rio de Janeiro.

HYDRO. **Bauxita e alumina – ponto de partida para a produção de alumínio**. Belém, 2012. Disponível em <<http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Produtos/Bauxita-e-alumina/>>. Acesso em: 24 de maio de 2016, 11h26min.

HYDRO. **A Hydro no Brasil**. Belém, 2013. Disponível em <<http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/>>. Acesso em: 12 de maio de 2016, 23h50min.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. New York, 1996. 387 p.

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

KHAITAN, S.; DZOMBAK, D.A.; LOWRY, G.V. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 5, pp. 873- 881, 2009.

KOVÁCS, T. *et al.* Radiological aspects of red mud disaster in Hungary. **Acta Geophysica**, v. 61, n. 4, p. 1026-1037, ago. 2013.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, n. 17, p. 183-194, 2004.

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

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

LIU, W.; YANG, J.; XIAO, B. Application of Bayer red mud iron recovery and bulging material production from aluminosilicate residues. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 474-478, 2009.

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

MAGALHÃES, E. M.; PASSOS, K. L. M; VIEGAS, B. M.; MACÊDO, E. N.; SOUZA, J. A. S. Mathematical modeling of leaching process of red mud in order to obtain the kinetics parameters. **Engenharia Térmica**, v. 14, p. 90-94, 2015.

MAGALHÃES, Fabiano. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 190f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais.. Belo Horizonte, 2008.

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

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

MOYA, J.S.; MORALES, F.; GARCIA, A.V. Utilización Cerámica de los barros rojos de platas de alumina. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 26, n 21, pp. 21-29, 1987.

NASCIMENTO, Shirley Cristina Cabral. **Processo Bayer – Alunorte: Uma visão geral**. Belém, 2013. 49p. Apostila da Faculdade de Engenharia Química da UFPA.

NOLDIN JÚNIOR, José Henrique. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**. 2002. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.. Rio de Janeiro, 2002.

PALMER, S. J.; FROST, R. L. Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 55-63, 2009.

PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. **Cement and Concrete Research**, vol. 27, p. 1513-1522, 1997.

PEREIRA, José Almir Rodrigues. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Belém, 2001. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/saber/josealmirfinal.pdf>. Acesso em: 10 de maio de 2016, 16h50min.

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

QUN-HU, X.; YAN-WEI, C. Experimental study of iron recovering from high iron contained red mud by Bayer process. **Journal of Mineralogy and petrology**, v. 4, p. 7-12, 2011.

RAGHAVENDER, A. T. *et al.* Nano-ilmenite FeTiO₃: Synthesis and characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 331, p. 129-132, 2013.

RAO, Y. K. A physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates. I- Reduction of hematite by carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 29, p. 1435-1445, 1974.

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

RED MUD. **RED MUD PROJECT**. Disponível em: < <http://redmud.org/>>. Acesso em: 20 de maio de 2016, 15h25min.

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

RESENDE, E. C. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos**. 2012. 146f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras.. Lavras, 2012.

RIBEIRO, Daniel Véras. **Influência da temperatura de calcinação nas propriedades cimentícias do resíduo de bauxita**. 2011. 72f. Relatório Científico (Pós-doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos.. São Carlos, 2011.

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

SCHUMANN, W. **Rochas e Minerais**. Rio de Janeiro, 1985. 223 p. ISBN 85-215-0209-5.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SINGH RAMAN, R. K.; GLEESON, B.; YOUNG, D. J. Laser Raman spectroscopy: a technique for rapid characterisation of oxide scale layers. **Materials Science and Technology**, v. 14, p. 373-376, 1998.

SNARS, K.; GILKES, R. J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications, **Applied clay science**, v. 46, pp. 13-20, 2009.

SOUZA, Jorge Raimundo da Trindade. **Orientações e normas para elaboração de trabalhos acadêmicos**. Belém, 2011. 38p. Apostila da Faculdade de Química da UFPA.

SOUZA, José Antônio da Silva. **Estudo e Avaliação do uso de Resíduos do Processo Bayer como Matéria-Prima na Produção de Agregados Sintéticos para a Construção Civil**. 2010. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2010.

SOUZA, J. A., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N. Reciclagem de Lama Vermelha como Matéria-Prima para a Indústria de Cerâmica Vermelha. In: Relatório Técnico, CONVÊNIO UFPA/ALUNORTE, 2006.

TSAKIRIDIS, P. E. *et al.* Synthesis of TiO₂ nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, pp. 42-47, 2011.

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

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

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

APÊNDICE A

ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X REALIZADA NA LAMA VERMELHA EM ATMOSFERA REDUTORA

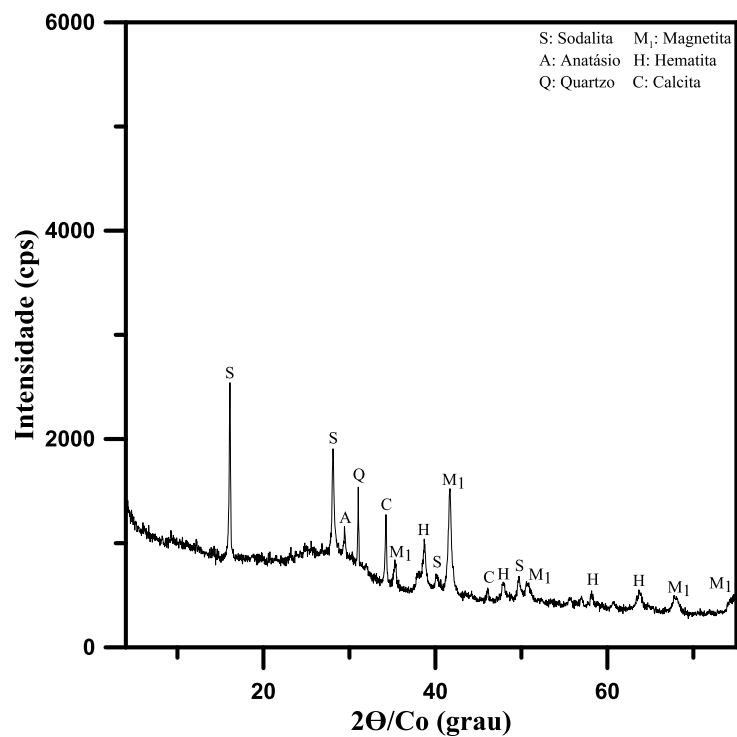
Neste apêndice são apresentados as fichas (disponível no *software* X'Pert HighScore Plus versão 2.1b) utilizadas para a identificação de cada mineral e os difratogramas de cada mistura calcinada nas temperaturas de 500, 600 e 1000 °C. O objetivo é apresentar de forma individual cada corrida experimental realizada.

Tabela A.1: Fichas utilizadas na difração de raios X para a identificação dos minerais.

Mineral	Ficha
Hematita	00-033-0664
Sodalita	01-085-2066/00-003-0338
Anatásio	00-001-0562
Calcita	00-001-0837
Ilmenita	01-083-0192/00-002-0880
Maghemita	00-025-1402
Nefelina	01-083-2279
Magnetita	01-075-0449
Quartzo	01-085-0795/01-078-1255
Gibbsita	00-007-0324
Goethita	00-002-0281
Caulinita	01-072-2300

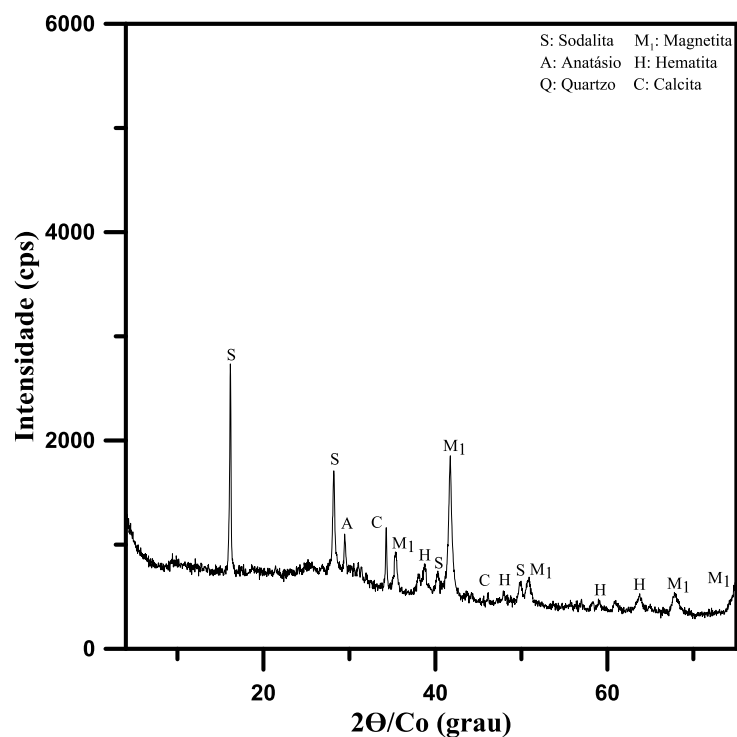
Fonte: Autor (2016).

Figura A.1 – Difratoograma da LV30% calcinada a 500 °C.



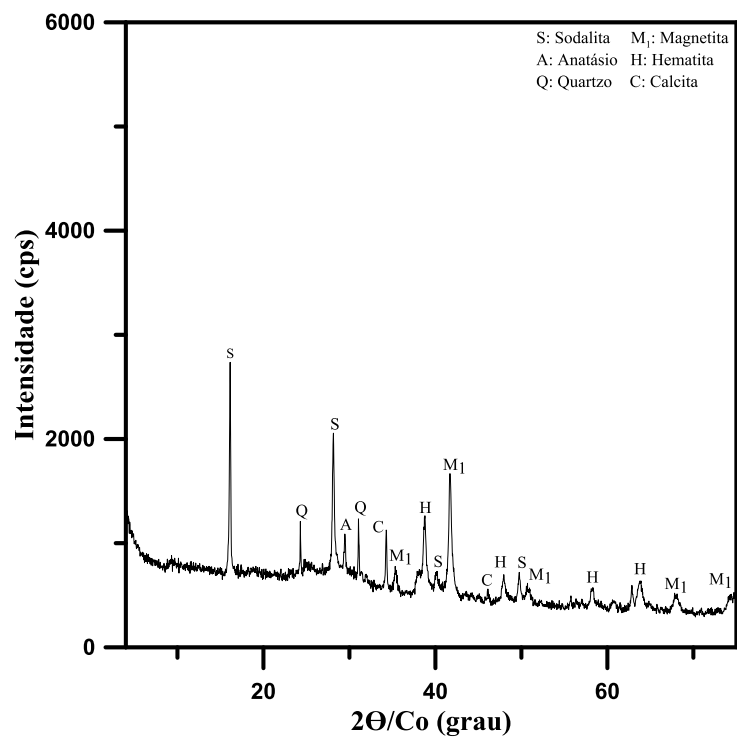
Fonte: Autor (2016).

Figura A.2 – Difratoograma da LV40% calcinada a 500 °C.



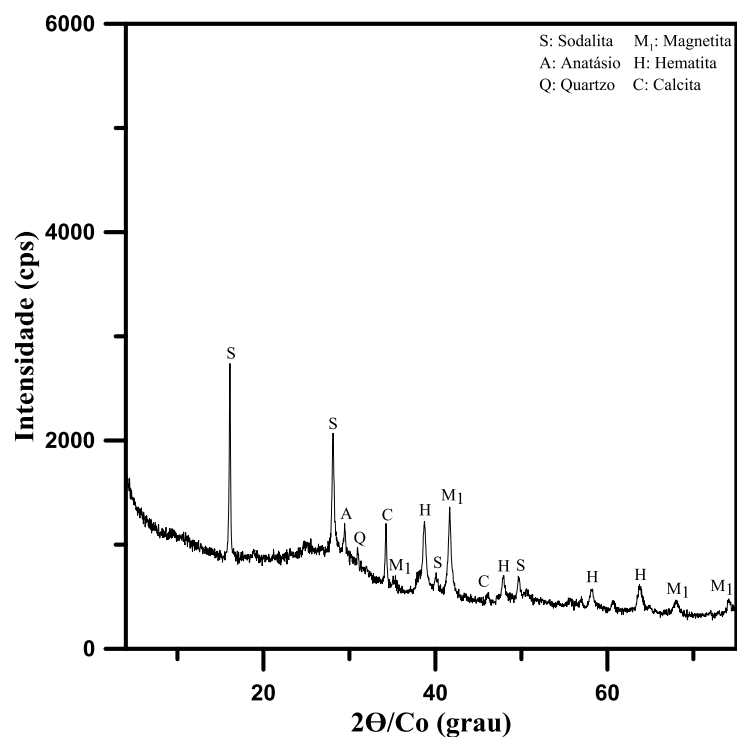
Fonte: Autor (2016).

Figura A.3 – Difratoograma da LV50% calcinada a 500 °C.



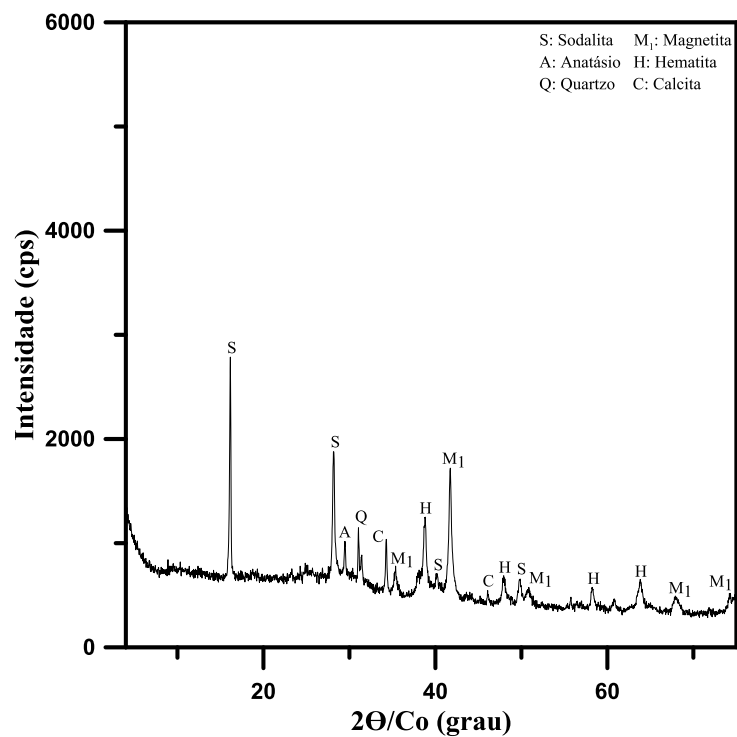
Fonte: Autor (2016).

Figura A.4 – Difratoograma da LV60% calcinada a 500 °C.



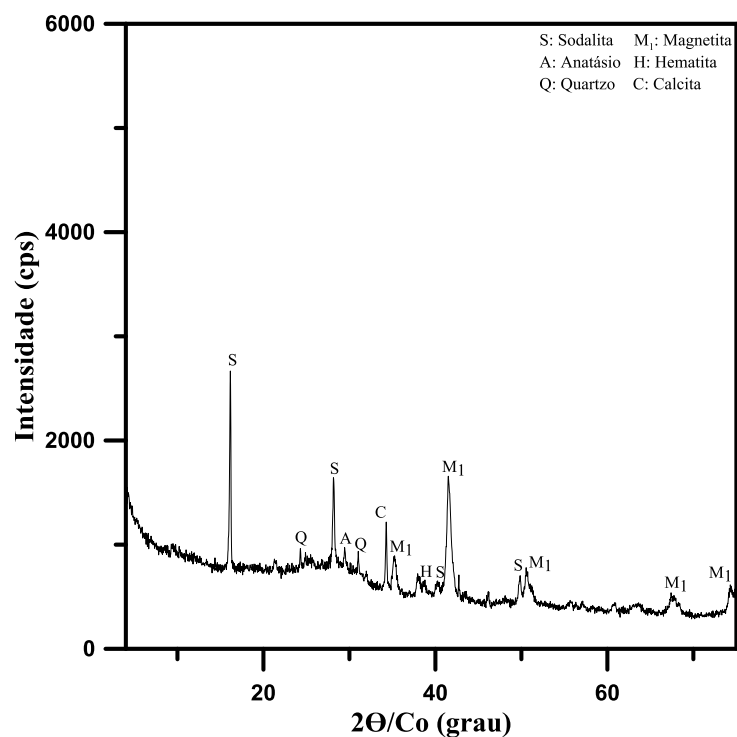
Fonte: Autor (2016).

Figura A.5 – Difratoograma da LV70% calcinada a 500 °C.



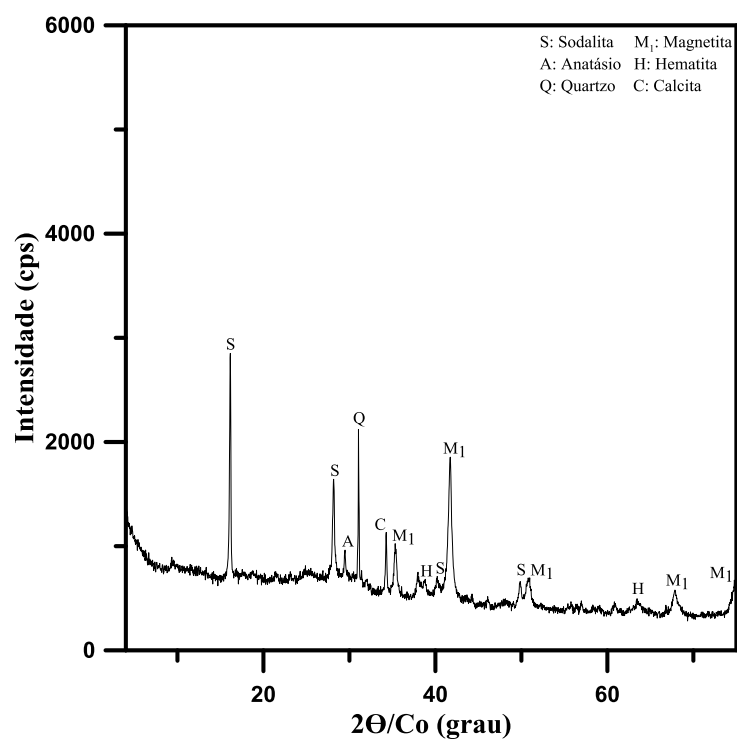
Fonte: Autor (2016).

Figura A.6 – Difratoograma da LV30% calcinada a 600 °C.



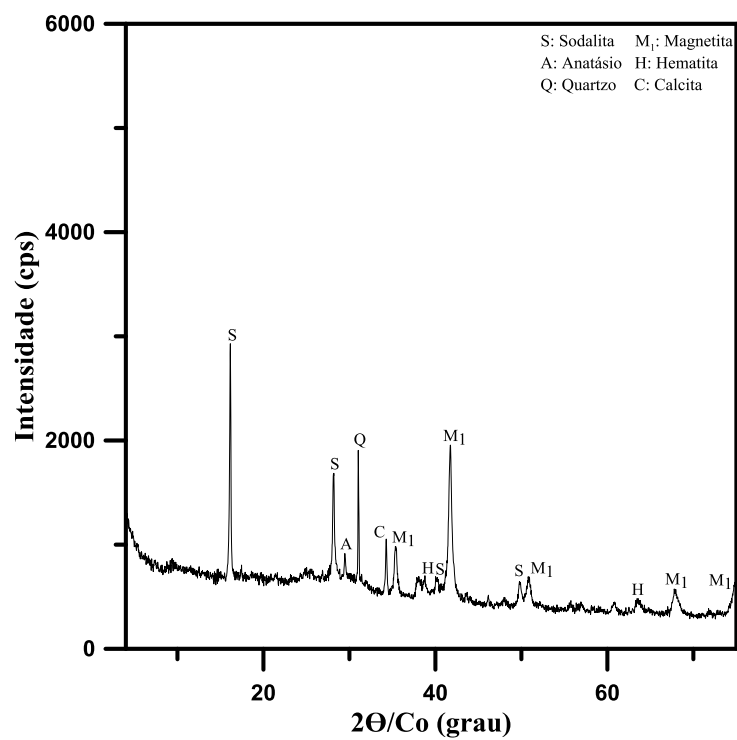
Fonte: Autor (2016).

Figura A.7 – Difratoograma da LV40% calcinada a 600 °C.



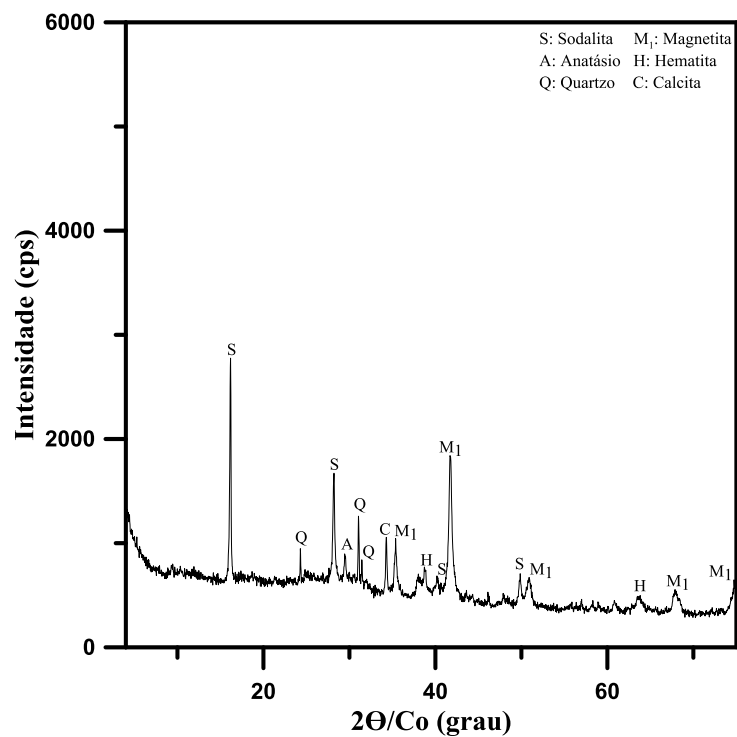
Fonte: Autor (2016).

Figura A.8 – Difratoograma da LV50% calcinada a 600 °C.



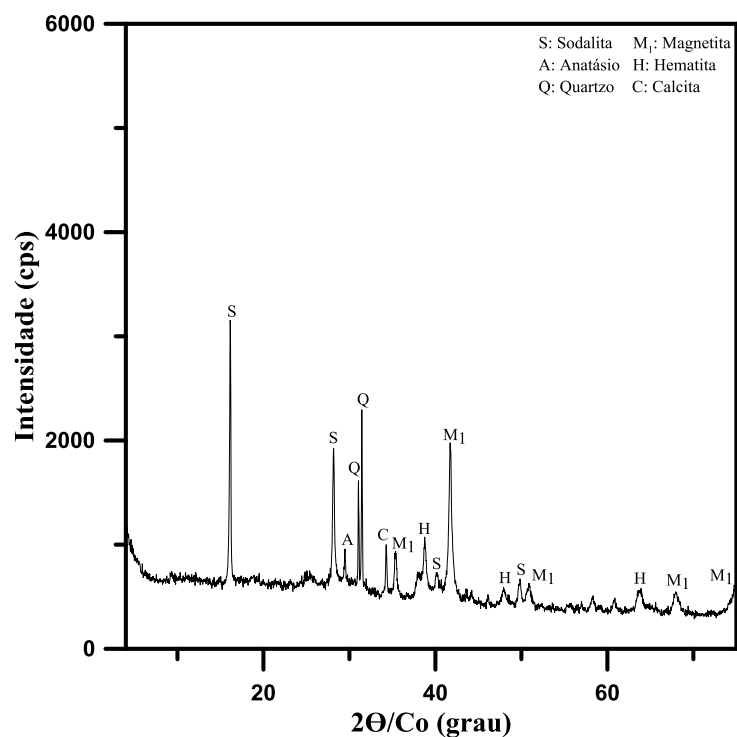
Fonte: Autor (2016).

Figura A.9 – Difratoograma da LV60% calcinada a 600 °C.



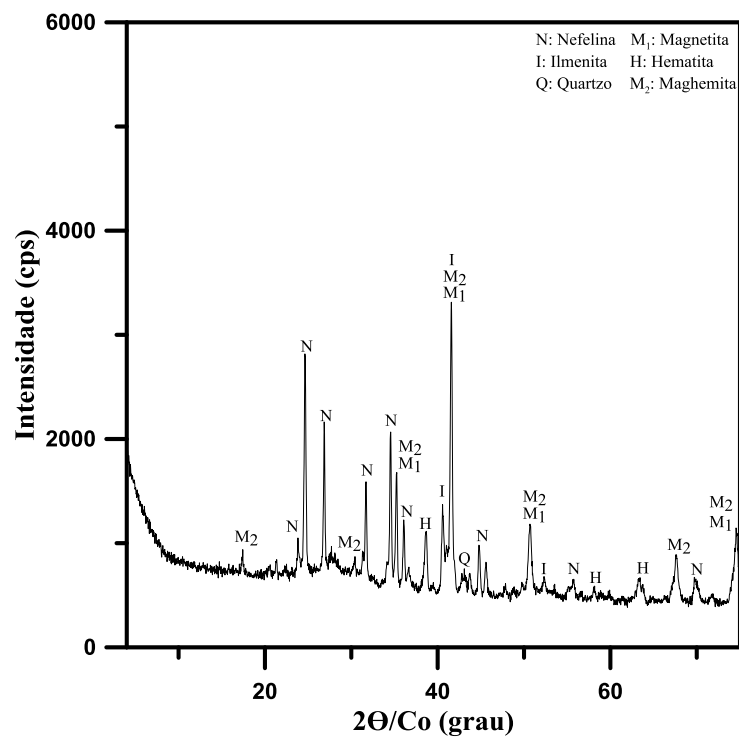
Fonte: Autor (2016).

Figura A.10 – Difratoograma da LV70% calcinada a 600 °C.



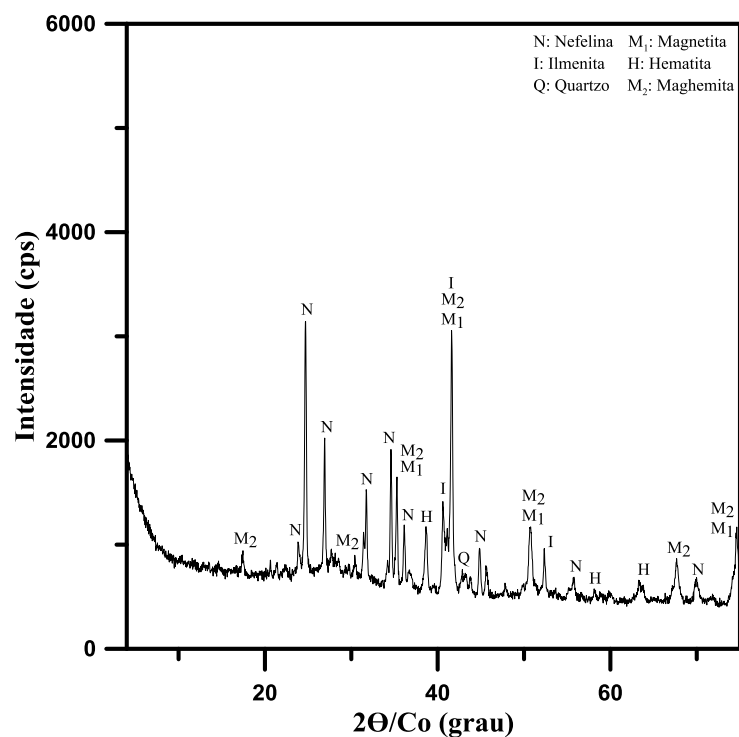
Fonte: Autor (2016).

Figura A.11 – Difratoograma da LV30% calcinada a 1000 °C.



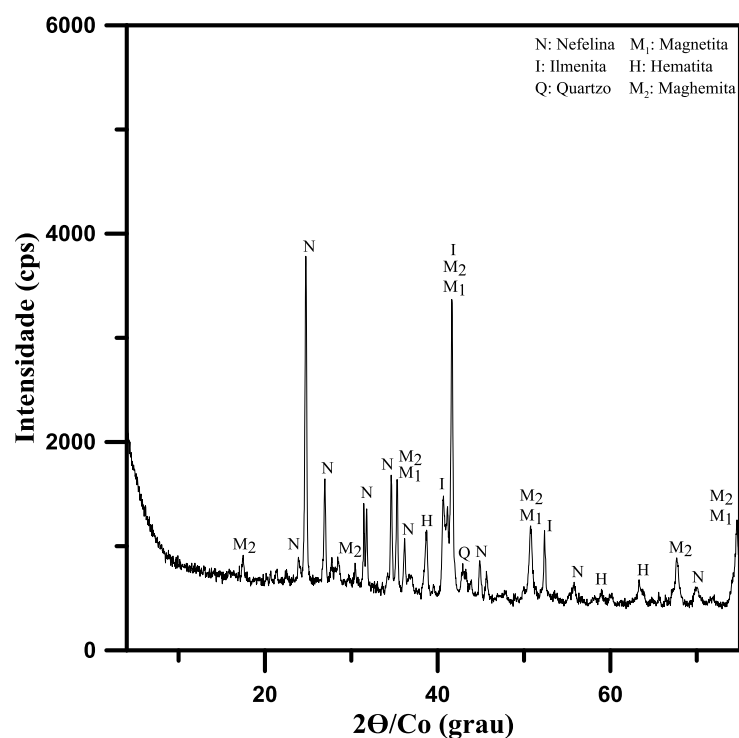
Fonte: Autor (2016).

Figura A.12 – Difratoograma da LV40% calcinada a 1000 °C.



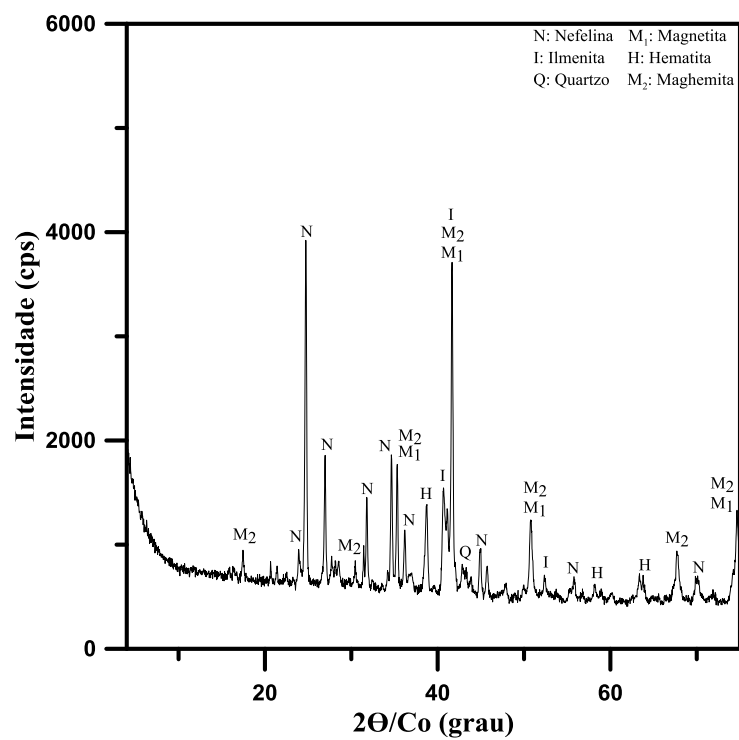
Fonte: Autor (2016).

Figura A.13 – Difratoograma da LV50% calcinada a 1000 °C.



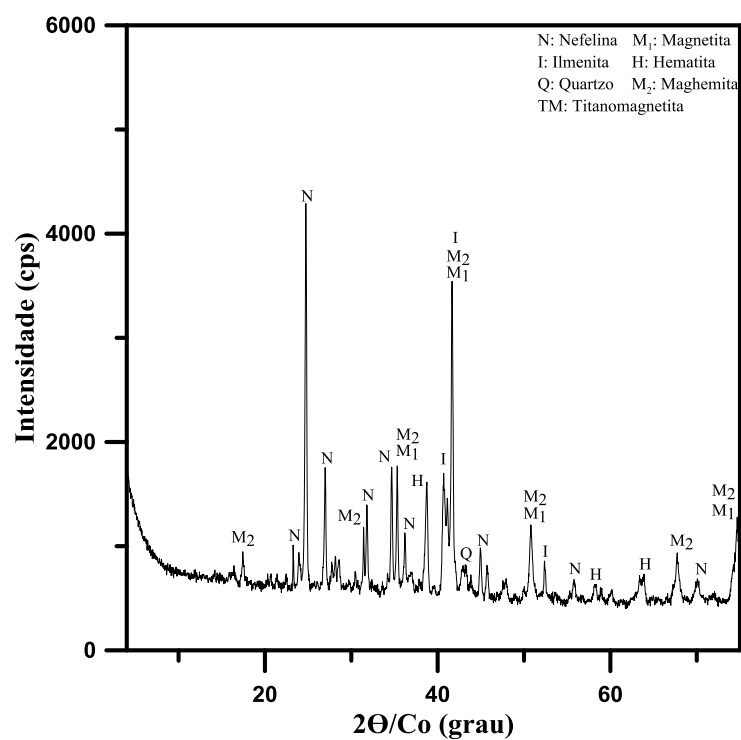
Fonte: Autor (2016).

Figura A.14 – Difratoograma da LV60% calcinada a 1000 °C.



Fonte: Autor (2016).

Figura A.15 – Difratoograma da LV70% calcinada a 1000 °C.



Fonte: Autor (2016).