



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA VISANDO A CONCENTRAÇÃO E/OU EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO

Edilson Marques Magalhães

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

José Antônio da Silva Souza

Belém

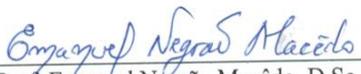
Abril de 2012

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA
LAMA VERMELHA VISANDO A CONCENTRAÇÃO E/OU
EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO**

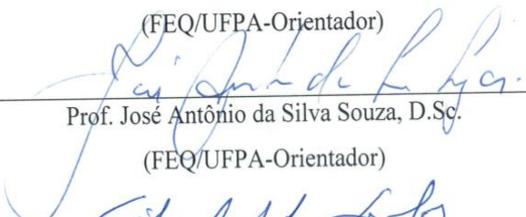
Edilson Marques Magalhães

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

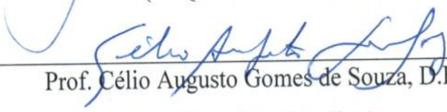
Aprovada por:


Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.

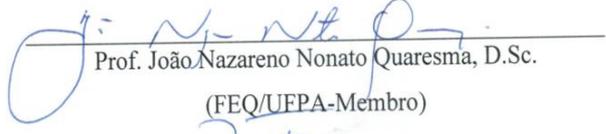
(FEQ/UFPA-Orientador)


Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Sc.

(FEQ/UFPA-Orientador)


Prof. Célio Augusto Gomes de Souza, D.Eng.

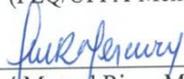
(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.

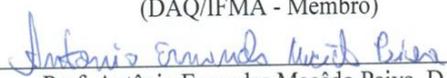
(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. Roberto de Freitas Neves, D.Eng.

(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. José Manuel Rivas Mercury, D. Sc.

(DAQ/IFMA - Membro)


Prof. Antônio Ernandes Macêdo Paiva, D. Sc.

(DEMM/IFMA - Membro)

BELÉM, PA – BRASIL

ABRIL DE 2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Magalhães, Edilson Marques , 1977-

Estudo da extração de compostos de ferro da
lama vermelha visando a concentração e/ou
extração de compostos de titânio / Edilson
Marques Magalhães. - 2012.

Orientador: Emanuel Negrão Macedo;

Coorientador: Jose Antonio da Silva Souza.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais
da Amazônia, Belém, 2012.

1. Extração por solventes. 2. Resíduos
industriais. 3. Hidrometalurgia. 4. Titânio. I.
Título.

CDD 22. ed. 660.284248

Dedico este trabalho em memória de minha querida mãe por todo incentivo amor e carinho transmitidos a mim e principalmente por ter sempre acreditado que um dia eu alcançaria uma vitória tão grandiosa como essa.

AGRADECIMENTOS

A Deus minha eterna gratidão.

Agradeço aos meus dois primeiros professores, meus pais, Jorge Magalhães e Maria Magalhães por terem me ensinado a ser uma pessoa de bem e buscar meus objetivos de forma sempre honesta e principalmente por toda dedicação e amor transmitidos a mim.

A todos os meus irmãos pelo incentivo e carinho durante toda a minha jornada.

Ao amigo Professor João Nazareno Nonato Quaresma pela orientação, incentivo e por ter me dado a chance de iniciar este trabalho.

Ao Professor Roberto de Freitas Neves pela ajuda nos experimentos e discussão técnica e por sempre ter me dado atenção nas horas difíceis.

Ao Professor Célio Augusto Gomes de Souza pela ajuda e incentivo desde a época que foi meu orientador em minha dissertação de mestrado, e agora agradeço pela colaboração dos seus conhecimentos sempre pertinentes em prol do presente trabalho.

Ao meu Professor e Orientador José Antônio da Silva Souza pela ajuda incondicional e por todos os conhecimentos transmitidos a mim, os quais me possibilitaram um maior entendimento do referido trabalho, que com certeza sem eles não seria possível.

Agradeço intensamente a minha amada Regina Souza pela dedicação, carinho e amor e principalmente por toda a paciência durante o longo tempo que temos juntos.

Aos colegas do PRODERNA, Carlos Célio, Kléber Bittencourt, Clauderino Batista, Nelson Amorim e Sil Quaresma, pelo incentivo e colaboração e por toda ajuda no presente trabalho e também pelos momentos de descontração debaixo da goiabeira.

Aos alunos de Trabalho de Conclusão de Curso e Bolsistas de Iniciação Científica, Omilton Quaresma, Bruno Viegas, Keize Lorena dos Passos e Walquiria Silva pela dedicação e contribuição com informações e dados para a elaboração do trabalho. Agradeço também a minha querida amiga e mais nova doutoranda do PRODERNA, Danielly Quaresma, por estar

sempre presente durante todos os experimentos. Obrigado minha amiga por toda ajuda e dedicação e saiba que sem você seria muito mais difícil.

Aos técnicos da Usina de Materiais pela dedicação e ajuda nos experimentos.

Deixei esse agradecimento para o final, não que seja menos ou mais importante que os outros, mas sim, para expressar meus sinceros agradecimentos a uma pessoa que pode ser considerada como um exemplo em termos de dedicação e que não mede esforços para a realização de trabalhos no meio científico e que através de seus conhecimentos contribui intensamente para a formação não só de excelentes profissionais, mas como pessoas de bem, deixo aqui meus sinceros agradecimentos ao meu Professor e Orientador, e porque não Amigo, Emanuel Negrão Macêdo pela ajuda, incentivo e colaboração fundamental para a elaboração deste trabalho.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA VISANDO A EXTRAÇÃO E/OU RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO

Edilson Marques Magalhães

Abril/2012

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

As principais preocupações com relação à geração de resíduos estão voltadas para os efeitos que estes materiais podem ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente, uma vez que os resíduos perigosos produzidos pelas indústrias precisam particularmente de atenção e cuidado, pois quando incorretamente gerenciados, tornam-se uma grave ameaça ao meio ambiente. Neste contexto, este trabalho mostra os estudos realizados visando a reciclagem da lama vermelha como matéria-prima para a obtenção de compostos de titânio. O estudo abrange três rotas hidrometalúrgicas: lama vermelha calcinada a 900°C (LV900), lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT) e lama vermelha sinterizada em atmosfera redutora (LV1300). Os experimentos de lixiviação foram realizados com valores de temperaturas de 60, 80 e 90 °C e concentrações de ácido sulfúrico de 20 e 30% em volume. Junto com o estudo de lixiviação foi realizada a modelagem matemática do processo de lixiviação. Os estudos realizados neste trabalho mostram que a lama vermelha pode ser aplicada como fonte de matéria-prima alternativa para a concentração e posterior recuperação de compostos de titânio. A modelagem cinética dos dados das curvas de extração em função do tempo e o modelo matemático desenvolvidos no presente trabalho mostram que a reação química é a etapa que descreve esses ensaios de lixiviação. Os modelos desenvolvidos também possibilitaram a obtenção de parâmetros cinéticos, tais como: energia de ativação e as velocidades das reações químicas do processo de lixiviação.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**STUDY OF THE EXTRACTION OF IRON COMPOUNDS FROM RED MUD FOR
THE EXTRACTION AND/OR CONCENTRATION OF TITANIUM COMPOUNDS**

Edilson Marques Magalhães

April/2012

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo

José Antônio da Silva Souza

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

The main concerns about waste generation are focused on the effects that these materials can have on human health and the environment, since the hazardous waste generated by industries need particular attention and care, because when improperly managed, become a serious threat to the environment. In this context, this work shows the studies for recycling of red mud as raw material to obtain titanium compounds. The study covers three hydrometallurgical routes: red mud calcined at 900°C (LV900), red mud without thermal treatment (LV-STT) and red mud sintered in a reducing atmosphere (LV1300). The leaching experiments were performed with temperature values of 60, 80 e 90°C and sulfuric acid concentration of 20 and 30%. Together with the analysis mathematical modeling was carried out leaching process. Such analysis shown that the red mud can be applied as a source of alternative raw material for the concentration and subsequent recovery of titanium compounds. The kinetic modeling of the curves of data extraction as a function of time and the mathematical model developed in this work, shown that, the chemical reaction step describes the leaching tests. The developed model also allowed obtaining kinetic parameters such as activation energy and velocity of chemical reactions of the leaching process.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 – CONTRIBUIÇÃO DA TESE.....	5
1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	6
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DE LAMA VERMELHA COMO MATÉRIA-PRIMA	7
2.1– O PROCESSO BAYER E A GERAÇÃO DE LAMA VERMELHA.....	7
2.2– PROPRIEDADES GERAIS DA LAMA VERMELHA	9
2.3 – DEPOSIÇÃO E ESTOCAGEM DA LAMA VERMELHA.....	12
2.4 – PROBLEMAS DECORRENTES DA DISPOSIÇÃO DA LAMA VERMELHA.....	16
2.5 – UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA	17
2.5.1 – Utilização da lama vermelha (Recuperação de Metais).....	19
2.6- CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO....	22
2.6.1 – Tipos de lixiviação.....	22
2.6.2 – Fatores que afetam a lixiviação.....	24
2.6.2.1 - Granulometria da amostra.....	24
2.6.2.2 - Agitação da amostra.....	25
2.6.2.3 - Temperatura de lixiviação.....	25
2.6.2.4 – Tempo de Contato de lixiviação.....	26
2.6.3 – Fatores químicos.....	26
2.6.3.1 – Ph da solução.....	27
2.6.3.2 - Proporção líquido sólido (L/S).....	28
2.6.3.3 - Natureza do lixivante.....	28
CAPÍTULO 3 – MODELAGEM DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR LIXIVIAÇÃO	29
3.1 - EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE DISSOLUÇÃO DE METAIS.....	29
3.2 - CENÁRIO ATUAL DOS MODELOS DE DISSOLUÇÃO DE METAIS..	31
3.3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DO FERRO PRESENTE NA LAMA VERMELHA.....	43
3.3.1 – Fluxo do reagente A no filme líquido.....	44
3.3.2 – Fluxo do reagente A na região $r_c < r < R$	45
3.3.3 – Reação do reagente A na superfície do r_c	45
3.3.4 – Consumo de B na superfície do r_c	49
3.3.5 – Consumo de C na superfície do r_c	51
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS.....	55

4.1.1 - Lama vermelha (LV).....	55
4.1.2 – Agente lixiviante.....	55
4.2 EQUIPAMENTOS.....	56
4.2.1 – Descrição do Reator de lixiviação.....	57
4.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 - ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (LV-STT).....	64
5.1.1 – Análise química.....	64
5.1.2 – Difração de raios-X.....	65
5.2 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA CALCINADA A 900°C	65
5.2.1 - Análise química e mineralógica.....	65
5.3 - ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA (LV900) APÓS A LIXIVIAÇÃO.....	68
5.3.1 – Análise das curvas de extração do ferro.....	68
5.3.1.1 – Efeito da temperatura na extração de ferro da LV900.....	68
5.3.1.2 – Efeito da concentração de ácido sulfúrico na extração de ferro da LV900.....	71
5.3.2 – Análise das curvas de extração do titânio da LV900.....	72
5.4. – Análises químicas e mineralógicas da LV900 após a lixiviação.....	74
5.4.1 – Análise química LV900.....	74
5.4.2 – Análises mineralógicas.....	76
5.5. – ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA (LV-STT) após a lixiviação.....	79
5.5.1 – Análises das curvas de extração do ferro da LV-STT.....	79
5.5.1.1 – Efeito da temperatura na extração de ferro da LV-STT.....	80
5.5.1.2 – Efeito da concentração de ácido sulfúrico na extração de ferro da LV-STT.....	82
5.5.2 – Análise das curvas de extração do titânio da LV-STT.....	83
5.5.2.1 – Efeito da temperatura na extração de titânio da LV-STT	83
5.5.2.2 – Efeito da concentração na extração de titânio da LV-STT.....	85
5.5.3 – Análises químicas e mineralógicas da LV-STT após a lixiviação	85
5.5.3.1– Análise química da LV-STT após a lixiviação.....	85
5.5.3.2 – Análise mineralógica da LV-STT após a lixiviação	87
5.6 – ANÁLISES DA MATÉRIA-PRIMA LV1300 APÓS A LIXIVIAÇÃO.....	90
5.6.1 – Análises das curvas de extração do ferro e do titânio da LV1300	90
5.6.2 – Análises químicas e mineralógicas da LV1300 antes e após a lixiviação	92
5.6.2.1 – Análise química.....	92
5.6.2.2 – Análise mineralógica.....	94
5.7– MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DO FERRO.....	97
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	102
6.1 – CONCLUSÕES.....	102

6.2 – SUGESTÕES.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
APÊNDICE.....	107
APÊNDICE I - ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DO FERRO TOTAL COM ORTO-FENANTROLINA.....	120
APÊNDICE II - ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DO TITÂNIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	126
APÊNDICE III – ETAPAS DO EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO.....	129
APÊNDICE IV – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO FERRO E TITÂNIO COM SEUS RESPECTIVOS DESVIO PADRÃO LV900.....	131
APÊNDICE V – CURVAS DE EXTRAÇÃO DO FERRO E TITÂNIO COM SEUS RESPECTIVOS DESVIO PADRÃO LV-STT.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Foto aérea da fábrica da ALUNORTE em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer. Fonte: SOUZA <i>et al.</i> (2006).....	2
Figura 2.1	Fluxograma do processo Bayer.....	8
Figura 2.2	Fotografia da lagoa de disposição de lama vermelha da Alumar. Fonte ALVES <i>et al.</i> (2007).....	13
Figura 2.3	Fotografia da lagoa de disposição de lama vermelha da Alumar. Fonte ALVES <i>et al.</i> (2007).....	24
Figura 3.1	Desenho esquemático que ilustra a lixiviação de um fragmento de matriz mineral contendo partículas de cobre ..	32
Figura 3.2	Matriz mineral.....	34
Figura 3.3	Estágios da reação não catalítica entre reagente fluido (A) e sólido, gerando um produto B, (Fonte, BALARINI, 2009).....	37
Figura 3.4	Representação do modelo do núcleo em diminuição de uma partícula sólida reagindo com um fluido (Fonte BALARINI, 2009).....	38
Figura 3.5	Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição (Fonte: BALARINI, 2009).....	39
Figura 3.6	Representação de uma partícula reagindo segundo o modelo do núcleo em diminuição, supondo a difusão através da camada limite como a etapa controladora (Adaptado de LEVENSPIEL, 2000).....	40
Figura 3.7	Representação de uma partícula reagindo segundo o modelo do núcleo em diminuição, supondo a difusão através da camada de cinzas como a etapa controladora. Fonte LEVENSPIEL, 2000.....	41
Figura 3.8	Representação de uma partícula reagindo segundo o modelo do núcleo em diminuição, supondo a etapa de reação química como controladora da taxa de reação. Fonte LEVENSPIEL, 2000.....	43

Figura 3.9	Efeito da temperatura na cinética de extração do ferro	53
Figura 4.1	Reator de lixiviação.....	58
Figura 4.2	Fluxograma da metodologia experimental para o processo de lixiviação.....	60
Figura 5.1	Difratograma da matéria-prima (LV-STT).....	65
Figura 5.2	Difratograma da matéria-prima (LV900).....	67
Figura 5.3	Curvas de extração de Fe ₂ O ₃ (LV900).....	69
Figura 5.4	Curvas de extração de Fe ₂ O ₃ (LV900).....	70
Figura 5.5	Curvas de extração de Fe ₂ O ₃ (LV900), efeito da concentração..	71
Figura 5.6	Curvas de extração do TiO ₂ (LV900).....	72
Figura 5.7	Curvas de extração do TiO ₂ (LV900).....	73
Figura 5.8	Curvas de extração do TiO ₂ (LV900), efeito da concentração...	74
Figura 5.9	Difratograma da (LV900) após ser lixiviada.....	77
Figura 5.10	Difratograma da (LV900) após ser lixiviada.....	78
Figura 5.11	Difratograma da (LV900) após ser lixiviada.....	79
Figura 5.12	Curvas de extração do Fe ₂ O ₃ da LV-STT, efeito da temperatura.....	80
Figura 5.13	Curvas de extração do Fe ₂ O ₃ da LV-STT, efeito da temperatura.....	81
Figura 5.14	Curvas de extração do Fe ₂ O ₃ da LV-STT, efeito da concentração.....	82
Figura 5.15	Curvas de extração do TiO ₂ da LV-STT, efeito da temperatura.....	84
Figura 5.16	Curvas de extração do TiO ₂ da LV-STT, efeito da temperatura.....	84
Figura 5.17	Curvas de extração do TiO ₂ da LV-STT, efeito da concentração.....	85
Figura 5.18	Difratograma da LV-STT após a lixiviação.....	88
Figura 5.19	Difratograma da LV-STT após a lixiviação.....	89
Figura 5.20	Difratograma da LV-STT após a lixiviação.....	90
Figura 5.21	Curvas de extração de Fe ₂ O ₃ e TiO ₂ da LV1300.....	91
Figura 5.22	Curvas de extração de Fe ₂ O ₃ e TiO ₂ da LV1300.....	92
Figura 5.23	Difratograma da LV1300 antes da lixiviação, mistura 1.....	95

Figura 5.24	Difratograma da LV1300 antes da lixiviação, mistura 2.....	95
Figura 5.25	Difratograma da LV1300 após a lixiviação, mistura 1.....	96
Figura 5.26	Difratograma da LV1300 após a lixiviação, mistura 2.....	97
Figura 5.27	Efeito da temperatura na cinética de extração do ferro (LV900)	98
Figura 5.28	Efeito da temperatura na cinética de extração do ferro (LV-STT).....	98
Figura 5.29	Obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius (LV-STT)...	100
Figura 5.30	Obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius (LV900).....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Trabalhos realizados com a lama vermelha na Universidade Federal do Pará.....	3
Tabela 2.1	Diferenças no tratamento entre diversos tipos de bauxitos no processo Bayer. Fonte: SANTOS (1989).....	8
Tabela 2.2	Composição de lama vermelha para diversos tipos de bauxitos Fonte: SANTOS (1989).....	9
Tabela 2.3	Composição química da lama vermelha gerada em diversos países FILHO <i>et al.</i> (2007).....	10
Tabela 2.5	Composição química da lama vermelha gerada em diversos países FILHO <i>et al.</i> (2007).....	10
Tabela 4.1	Variáveis do processo de lixiviação.....	59
Tabela 4.2	Percentuais dos materiais usados na terceira rota hidrometalúrgica.	62
Tabela 5.1	Composição química da LV-STT.....	64
Tabela 5.2	Composição química LV900.....	66
Tabela 5.3	Composição química da LV900 após a lixiviação.....	75
Tabela 5.4	Composição química da LV-STT após a lixiviação.....	86
Tabela 5.5	Composição química da LV1300 (mistura 1) antes e após a lixiviação.....	93
Tabela 5.6	Composição química da LV1300 (mistura 2) antes e após a lixiviação.....	93
Tabela 5.7	Comportamento de <i>KI</i> com a temperatura de lixiviação (LV-STT).	99
Tabela 5.8	Comportamento de <i>KI</i> com a temperatura de lixiviação (LV900)...	99
Tabela 5.9	Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (LV-STT).....	101
Tabela 5.10	Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (LV900).....	101

NOMENCLATURA

ALBRAS	ALUMÍNIO BRASILEIRO S.A.
ALCAN	RIO TINTO ALCAN
ALCOA	ALCOA ALUMÍNIO S.A.
ALUNORTE	ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
CBA	COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO
CETEM	CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL
CETESB	COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
CPRM	COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS
CVRD	COMPANHIA VALE DO RIO DOCE
DNPM	DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL
DRS	Depósito de Rejeitos Sólidos
IBGE	INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA
LV	Lama Vermelha
SEBRAE	SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS
MEP	PROCEDIMENTO MULTIPLO DE EXTRAÇÃO
DIMATE	DIVISÃO DE MATERIAIS
$C_{H_2SO_4}$	CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO
M_{LV}	MASSA DE LAMA VERMELHA
L/S	RELAÇÃO LÍQUIDO SÓLIDO
FEQ	FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PPEQ	PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM ENGENHARIA QUÍMICA
M_{LV}	MASSA DE LAMA VERMELHA NA LIXIVIAÇÃO
LV-STT	LAMA VERMELHA SEM TRATAMENTO TÉRMICO
LV900	LAMA VERMELHA CALCINADA A 900°C
LV1300	LAMA VERMELHA SINTERIZADA A 1300°C

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

No Estado do Pará está localizada a unidade industrial da Alumina do Norte do Brasil S/A (ALUNORTE), construída para produzir e comercializar alumina, óxido de alumínio, Al_2O_3 . A 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 sócio-econômica para o estado, como em qualquer outra área, gera uma grande quantidade de resíduo, provocando dessa maneira sérios impactos ambientais. Há trinta anos o Estado do Pará iniciou sua atividade na direção da produção de alumínio, com o início da extração de bauxita na região de Trombetas com a Mineração Rio do Norte. No ano de 2010, o Estado do Pará produziu 25.000.000 de toneladas de Bauxita (PINTO, 2010), dos quais 60% foram transformados em alumina, nas plantas do Pará (pela ALUNORTE) e do Maranhão (pela ALCOA), gerando cerca de 9.000.000 de toneladas de resíduo conhecido como lama vermelha, a qual se enquadra segundo a ABNT NBR 10004:2004 - Classificação de Resíduos Sólidos, como Resíduos Classe I - resíduos perigosos com uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, reatividade e que representam risco à saúde pública e ao meio ambiente.

Particularmente a indústria de alumínio primário, na transformação da bauxita em alumina através do processo Bayer, na fábrica da ALUNORTE, situada no Município de Barcarena no Estado do Pará, a 45 km de Belém, a geração de resíduo é da ordem de 6,5 milhões de toneladas/ano de lama vermelha, a qual é armazenada em reservatórios especiais, revestidos com manta de PVC (cloreto de polivinila), e ocupa uma área de cerca de 4 km² como pode ser observado na Figura 1.1.

A mineração é uma atividade industrial importante e necessária, embora possa produzir impactos ambientais nas fases de extração, beneficiamento, refino e fechamento de mina. Ela tem sido considerada uma atividade que tem causado problemas de poluição sonora, da água e do ar, erosão e subsidência do terreno. Também têm sido associadas à mineração questões sociais, como: conflitos pelo uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano. No contexto urbano, os impactos

da mineração são agravados pela proximidade entre áreas mineradas e aquelas habitadas. É o caso das vibrações, ruídos e dos impactos visuais causados pelos altos volumes de rocha e terra movimentadas. Em termos gerais, os maiores problemas ambientais não se devem à mineração moderna, que dispõe de meios técnicos e recursos para manter a situação sob controle, de acordo com as legislações ambientais e atendendo às expectativas e reivindicações das populações locais. Uma parcela significativa dos problemas vividos atualmente foi herdada do passado, em forma de passivo ambiental. Os rejeitos das minas contêm substâncias nocivas ao ambiente e ao homem, que continuam a causar problemas mesmo depois do fim do ciclo minerário. A geração de resíduo na indústria de mineração na Amazônia preocupa a sociedade como um todo, em face de crescente implantação de grandes projetos de mineração em municípios próximos aos grandes centros urbanos, e as implicações ambientais inerentes aos descartes de imensas massas de resíduo gerado nos processos de produção da indústria minero-metalúrgica (SOUZA, 2010).



Figura 1.1 - Foto aérea da fábrica da ALUNORTE em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer. Fonte: SOUZA *et al.* (2006).

Em virtude de a atividade industrial gerar produtos que causam danos ao meio ambiente, a utilização de novas técnicas e de novos estudos visando ao aproveitamento de resíduos têm se tornado cada vez mais importante nas mais diversas áreas do conhecimento. “Todos os bens de consumo de alguma forma saíram do meio ambiente, cabe aos responsáveis por esta extração, trabalharem no sentido de que este processo, comece a ser o

menos nocivo possível e ambientalmente correto”, o que significa priorizar métodos de extração mais racionais, mas, sobretudo, retirar da natureza somente o necessário, maximizando a eficiência dos processos de produção e principalmente definindo uma busca incessante na utilização dos resíduos industriais, para que estes voltem como matéria-prima para outros processos produtivos. Seguindo essa vertente, um grupo de pesquisadores da Universidade Federal do Pará FEQ/PPEQ, já fazem estudos e pesquisas sobre o aproveitamento da lama vermelha, dentre os principais estão: emprego em cerâmica vermelha estrutural, produção de agregados para a construção civil, agente adsorvente de gases como SO_x e CO_2 . Mais recentemente, alguns estudos indicam que a lama vermelha (LV) pode ser utilizada como fonte de matéria-prima secundária para concentração e recuperação de metais valiosos, tais como o titânio, com isso, a principal motivação em utilizar a LV para concentrar e recuperar titânio reside, além de fornecer um destino nobre para este rejeito, no percentual de titânio presente na LV o qual está em torno de 5% em peso, sendo que através de um processo de lixiviação este percentual pode ser elevado para 10% em peso, tornando a LV, uma matéria-prima para a produção de concentrado de óxido de titânio. Além disso, deve-se destacar que a utilização desse rejeito tende a minimizar os problemas ambientais e financeiros, pois como o mesmo é armazenado em depósitos de rejeitos, seria necessário dispor de grandes áreas para que estes depósitos sejam formados, acarretando assim em elevados custos.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a estudar, dentro da linha de pesquisa de VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO E METALURGIA, um processo que viabilize a lama vermelha como fonte de titânio, ou seja, procura-se potencializar o emprego da lama vermelha como matéria-prima para a concentração e/ou recuperação de compostos de titânio, na forma cristalina de anatásio, ilmenita ou como rutilo.

Mais especificamente, objetiva-se:

- Desenvolvimento de procedimentos experimentais (lixiviação da lama vermelha sem qualquer tratamento, lixiviação da lama vermelha após ser calcinada a $900^\circ C$ e lixiviação da lama vermelha sinterizada em atmosfera redutora a $1300^\circ C$) para a concentração e/ou recuperação de compostos de titânio;
- Obter a temperatura de lixiviação e a concentração de ácido sulfúrico em que os compostos de ferro possuem maior solubilidade;

- Caracterização da lama vermelha após o processo de lixiviação. A caracterização será realizada através de análise química e mineralógica. O objetivo nesta fase é verificar se houve ou não a concentração de compostos de titânio e de qual forma o mineral foi concentrado;
- Modelagem matemática do processo de lixiviação, desenvolvimento de um modelo que possibilite a obtenção de parâmetros cinéticos: constante de velocidade da reação química e energia de ativação.

1.2 – CONTRIBUIÇÃO DA TESE

A presente tese de doutorado tem como principal contribuição, a transformação de um resíduo de mineração de baixo valor comercial em um material de elevado valor agregado (óxido de titânio).

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 1 buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo do aproveitamento da lama vermelha como matéria-prima para o desenvolvimento de técnicas de concentração e/ou recuperação de compostos de titânio, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado da arte acerca das diversas aplicabilidades da lama vermelha como matéria-prima. Também é apresentada uma abordagem do processo Bayer para obtenção da alumina a partir da bauxita, tendo a lama vermelha como sua principal fonte de resíduos, bem como se faz uma revisão bibliográfica do processo de lixiviação, principalmente abordando os principais fatores que afetam esse processo, em seguida apresentam-se alguns trabalhos de lixiviação utilizando a lama vermelha.

No Capítulo 3 é apresentada uma revisão sobre a evolução dos modelos matemáticos aplicados a lixiviação de metais, bem como, é apresentada a formulação da modelagem matemática do processo de extração do ferro presente na lama vermelha utilizada nesse trabalho

No Capítulo 4 são apresentados os materiais e as principais etapas da metodologia experimental utilizada para a concentração de compostos de titânio na lama vermelha.

A análise dos resultados e sua discussão são apresentadas no Capítulo 5, primeiramente, no que diz respeito à influência das variáveis de lixiviação, temperatura e concentração. Também são apresentados e discutidos os resultados obtidos (parâmetros cinéticos) através do modelo matemático desenvolvido para o processo de lixiviação.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e possíveis sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

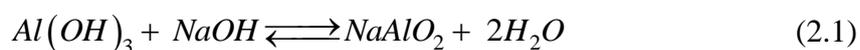
REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DA LAMA VERMELHA COMO MATÉRIA-PRIMA

2.1 - O PROCESSO BAYER E A GERAÇÃO DE LAMA VERMELHA

Dos 250 minerais conhecidos contendo o alumínio são considerados minérios de alumínio: os bauxitos, as argilas caulínicas, nefelina e alunita. O minério mais utilizado é o bauxito; dois processos são utilizados: o processo Le Chatelier, em que o bauxito e o carbonato de sódio são calcinados para formar o aluminato de sódio, e o processo Bayer desenvolvido pelo químico Austríaco K. J. Bayer, especialmente aplicáveis aos bauxitos gibbsíticos. Segundo BARRAD e GADEAU (1967), os pontos básicos essenciais do processo Bayer são (Figura 2.1):

- Dissolução do hidróxido de alumínio da bauxita a alta temperatura, e baixa pressão, mediante lixívia de soda concentrada;
- Depois da separação, dos resíduos insolúveis, a precipitação parcial da alumina em solução, se processa mediante a diminuição da temperatura e a dissolução da lixívia de aluminato de sódio.

O processo Bayer aplicado a bauxitos gibbsíticos (Figura 2.1), como é o caso do Brasil, consiste no seguinte: o bauxito britado é moído em moinhos de bolas, a úmido; a carga do moinho contém bauxito, solução nova de hidróxido de sódio e água-mãe recirculada da cristalização de gibsite; freqüentemente cal virgem é adicionado para aumentar a alcalinidade (teor de NaOH), decompondo o carbonato de sódio porventura presente. A mistura do bauxito moído (diâmetro entre 0,80 mm e 0,06 mm) e solução de hidróxido de sódio são digeridas a 160°C e 170°C para dissolver o hidróxido de alumínio formando o aluminato de sódio segundo a reação reversível (SANTOS, 1989).



A digestão é feita em autoclaves capazes de suportar temperaturas de 250°C, com agitação produzida por vapor de água injetada sobre pressão de 15 atm a 35 atm. A Tabela 2.1 mostra a dependência com a temperatura, pressão e tempo de digestão para as diferentes variedades de Al_2O_3 presentes na bauxita utilizada pela ALUNORTE.

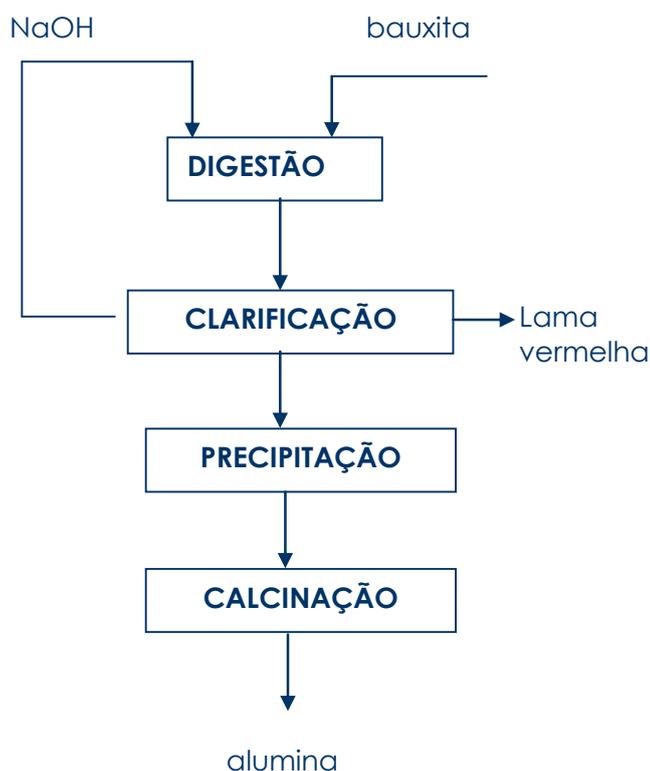


Figura 2.1 - Fluxograma do processo Bayer.

Tabela 2.1 - Diferenças no tratamento entre diversos tipos de bauxitos no processo Bayer.
Fonte: SANTOS (1989).

Variáveis	Bauxitos boemíticos e diaspóricos	Bauxitos gibsíticos
Temperatura (°C)	205–250	105–170
Pressão (atm)	15–35	1
Tempo de digestão (h)	2,0–2,5	1

A precipitação de gibsita da solução saturada a quente do aluminato é feita pela

nucleação, com cristais de gibsita. Adiciona-se uma quantidade de núcleos de gibsita em peso igual de 25% a 100% da alumina dissolvida com o aluminato. Nucleando a solução saturada e baixando a temperatura a 40°C, o excesso de alumina dissolvida como aluminato de sódio se cristaliza como gibsita em cerca de 100 horas, restando na solução aluminato não hidrolisado e hidróxido de sódio, que são reciclados aos moinhos de bauxitos. A gibsita cristalizada é separada em duas frações: a grossa, que é utilizada na calcinação para produzir alumina, e a fração fina, que é usada para nuclear nova solução de aluminato de sódio. A gibsita grossa é calcinada em fornos aquecidos a gás ou óleo combustível em temperaturas de 950°C a 1200°C para produzir alumina (SANTOS, 1989).

Em todo o mundo, há hoje uma grande preocupação com a reciclagem e reutilização do resíduo de bauxita também conhecida como lama vermelha do processo Bayer, devido às características físico-químicas deste material. A composição química das mais importantes fontes de geração de lama vermelha está na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.

Composto	ALUNORTE Brasil	ALCOA Brasil	CBA Brasil	ALCAN Canadá	ALCOA Austrália	ALCAN África
Al ₂ O ₃	35,5	35,67	36,7	37,6	25,45	26,60
Fe ₂ O ₃	37,16	33,78	29,89	32,45	34,50	48,40
SiO ₂	2,34	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
TiO ₂	6,18	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
Na ₂ O	8,49	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
CaO	1,23	2,34	1,20	3,45	3,69	-
MgO	-	-	-	-	-	-
P.F. (perda ao fogo)	11,19	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

Adaptado de SILVA FILHO *et al.*, (2007).

2.2- PROPRIEDADES GERAIS DA LAMA VERMELHA

A utilização da lama vermelha evidentemente depende da composição química, a qual é função da natureza da bauxita e também da técnica empregada no processo Bayer utilizado na indústria da alumina. Geralmente, a lama vermelha contém hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio como maiores constituintes, ao passo que, os óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Zr, Th, Cr, Nb, etc., estão presentes como traços no rejeito. Deste modo, a composição química exata da lama vermelha varia extensamente dependendo da fonte atual (bauxita) da qual é

proveniente; as maiores fases minerais identificadas incluem hematita (α - Fe_2O_3), boemita (α - $\text{AlOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goetita (α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeO}(\text{OH})$), calcita (CaCO_3) e a sodalita. A lama vermelha é geralmente alcalina e possui partículas sólidas muito finas.

As Tabelas 2.3 e 2.4 fornecem a composição, em termos percentuais, da lama vermelha apresentada por vários autores, apresentada por Silva Filho *et al.*, em diferentes países. Nota-se que há uma grande variação na composição da lama vermelha, mesmo para as geradas em um mesmo país.

Tabela 2.3 - Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países.

Referência	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	LOI	País
Freitas (2003)	46,60	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	-	Brasil
Pan <i>et al</i> (2003)	9,46	7,17	17,75	3,23	2,41	1,51	38,69	0,50	16,38	China
Genc <i>et al</i> (2003)	34,05	25,45	17,06	2,74	4,90	1,86	3,69	-	-	Austrália
Park <i>et al</i> (2002)	16,60	23,70	22,90	11,60	6,70	-	6,70	-	11,80	Coréia
Altundogan <i>et al</i> (2002)	36,94	20,39	15,74	10,10	4,98	-	2,93	-	8,19	Turquia

Fonte: Silva Filho *et al.* (2007).

Tabela 2.4 - Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países.

Referência	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	LOI	País
Alves (1992)	49,50	17,50	9,50	2,70	5,00	-	3,00			Brasil
Piga <i>et al.</i> , (1995)	31,60	25,30	13,20	7,70	12,10	-	7,70	-	-	Itália
Gordon <i>et al.</i> , (1996)	49,50	16,50	3,00	2,30	7,00	-	5,501	-	11,60	Jamaica
Pradhan <i>et al.</i> , (1996)	26,95	13,04	13,18	-	10,07	-	-	-	-	Índia
Lopez <i>et al.</i> , (1998)	31,80	21,10	6,10	4,70	22,60	0,20	4,70	-	-	Espanha

Fonte: Silva Filho *et al.* (2007).

Segundo NUNN (1998), uma fábrica de alumina pode gerar 0,5-2 toneladas de sólidos secos de lama vermelha para cada tonelada de Alumina produzida. Além disso, até 2 toneladas de licor cáustico de 5-20 g/l (como Na₂CO₃) podem acompanhar cada tonelada de sólidos secos de lama. Sendo assim é um problema considerável, que atualmente diz respeito a toda fábrica de alumina.

Considerando a capacidade atual das fábricas de alumina e outras ainda em construção, o volume gerado de lama vermelha, geralmente dobra em uma década (PRADHAN *et al.*, 1996). A lama vermelha é gerada, no mundo inteiro, a uma taxa em torno de 30 milhões de toneladas por ano (SUJANA *et al.*, 1996).

No Brasil, dados publicados sobre a geração de lama vermelha são praticamente inexistentes. Apesar de o país ser o 3º terceiro maior produtor mundial e contar com grandes empresas atuando na produção de alumina, como: o Consórcio de Alumínio do Maranhão (Alumar), localizada em São Luís (MA), com capacidade anual de produção de 1,325 milhões de toneladas; a Alumina do Norte do Brasil S/A (Alunorte), localizada em Barcarena (PA), com capacidade anual de produção de 6,0 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, Minérios, 2006).

Segundo Sujana *et al.*, (1996); Kasliwal e Sai (1999); são geradas, no mundo todo, em torno de 30 milhões de toneladas por ano. Mas, segundo Cooling *et al.*, (2002) somente a Aluminium Company of America (Alcoa) foi responsável por mais de 20 milhões ton/ano deste resíduo. De acordo com Díaz *et al.*, (2004), no ano de 2000 foram geradas 84,1 milhões de toneladas de lama vermelha. Nguyen e Boger (1998) relatam que na Austrália a indústria de alumina produz 25 milhões ton/ano de lama vermelha, correspondente a 50 % da produção mundial, que seria, portanto, de 50 milhões ton/ano. Finalmente Pradhan *et al.* (1996), ao considerarem a capacidade das fábricas de alumínio, afirmam que o volume de lama vermelha gerado dobra a cada década. O fato é que a quantidade de lama vermelha gerada anualmente é gigantesca e que um resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas representa um sério problema ambiental.

Em 2004, somente a ALUNORTE produziu 2,55 milhões toneladas de alumina ALUNORTE (2005), o que corresponde a uma geração de no mínimo 1,27 milhões toneladas de lama vermelha, porém em 2008 foi realizada uma ampliação da fábrica que elevou a capacidade de produção para 6,8 milhões de ton/ano (ALUNORTE, 2005); MINERIOS & MINERALES (2006). Portanto, a geração de lama vermelha pela ALUNORTE, que alcançou no mínimo 1,25 milhões ton/ano, em breve chegará a 2,04 milhões ton/ano, ou seja, um aumento de mais de 70% em relação a 2002.

A literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. A lama vermelha não é particularmente tóxica NUNN (1998), inclusive a Environmental Protecny Agency (EPA) não classifica a lama vermelha como um rejeito perigoso (EPA, 2005). Entretanto, HIND *et al.* (1999), consideram-na tóxica, na medida em que podem constituir um perigo para as populações vizinhas, devido à presença de elevados valores de cálcio e hidróxido de sódio. Outros relatos encontrados na literatura apontam para os riscos ao meio ambiente associados à lama vermelha, em função de sua elevada alcalinidade e capacidade de troca iônica COLLAZO *et al.* (2005).

Diante do exposto, pode-se considerar que a lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição, os quais representam uma grande parte dos custos de produção da alumina. Como constatação, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, cita entre as atividades

industriais mais poluentes a indústria de metais não-ferrosos e dentre estes, a do alumínio (DONAIRE, 1995).

2.3 – DEPOSIÇÃO E ESTOCAGEM DA LAMA VERMELHA

Lama vermelha é a denominação genérica para o resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer, sendo normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim, conforme ilustrado na Figura 2.2.



Figura 2.2 - Lagoa de disposição de lama vermelha da ALUMAR.

Fonte: Silva Filho, *et al.* (2007).

A deposição de resíduos sólidos é um problema comum em toda planta de processamento Bayer. Em anos anteriores a lama vermelha era descartada diretamente no mar, porém, hoje em dia com as exigências ambientais a lama vermelha é armazenada em áreas especiais como lagoas ou lagos de resíduos, onde são mantidos todos os cuidados para se evitar a poluição do solo e vias fluviais circunvizinhas (NUNN, 1998).

Segundo NUNN (1998), a indústria de alumina tem buscado ativamente modos para minimizar o impacto causado pela disposição de lama vermelha. Ao longo destas linhas, avanços consideráveis foram feitos em:

- Reduzindo o volume de pasta de lama enviado para a disposição;

- Reduzindo o volume de soda cáustica enviada a disposição;
- Desenvolvimento de técnicas para melhor recuperação e reabilitação de áreas de disposição.
- Minimizando o impacto ambiental.

Os lagos de lama vermelha devem ser construídos quando os dejetos líquidos levam componentes perigosos para o ambiente. O impacto dos lagos ao meio ambiente pode se manifestar de vários modos: o maior perigo é a poluição da água, a poluição do solo especialmente no caso de terras cultiváveis ou regiões densamente povoadas, e perturbações na harmonia da paisagem. Há também certo perigo de poluição do ar pelo pó oriundo da parte seca dos lagos.

Com relação à poluição da água, temos que, após o enxaguar e compactar a lama vermelha, normalmente ela é transportada ao lago com um conteúdo de 3,5% a 5% chegando até a 7% de óxido de sódio. Determinou-se que a infiltração de água com esse conteúdo às vezes eleva a basicidade de água subterrânea, de forma que o pH pode ficar maior que 11,5 (SALOPEK e STRAZISAR, 1993).

Onde existe o potencial para a contaminação de lençol freático, devem ser instaladas camadas impermeáveis. A camada pode estar na forma de uma membrana de plástico, ou cobertura adequada de argila impermeável, ou de lama vermelha, se a impermeabilidade da lama vermelha é adequada e a cobertura é posta corretamente em lugar para estabelecer uma selagem satisfatória (NUNN, 1998).

Os métodos convencionais de disposição de lamas, ou métodos úmidos, são assim denominados devido à grande quantidade de água de processo que segue com o material sólido para disposição. Os métodos úmidos aplicáveis à lama vermelha consistem em grandes diques onde a lama vermelha é disposta com baixo teor de sólidos. A separação de fases ocorre no local de disposição, onde o material sólido sedimenta e surge um sobrenadante alcalino. A operação é simples e barata, consistindo na sedimentação natural da fase sólida e na recirculação do sobrenadante para a fábrica. Porém o potencial de impacto sobre o meio ambiente é alto. A área de disposição final necessária é grande, 100 a 200 acres em média. Os custos associados são altos, devido à necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente através de membranas plásticas ou da aplicação de camada de material impermeável, devido aos riscos de contaminação do solo e do lençol freático, entre outros componentes. A vida útil da área de disposição é curta, normalmente entre 4 a 7 anos, e

a reabilitação da área é um processo lento (KIRKPATRICK,1996; NGUYEN e BOGER, 1998).

Dentre os métodos de disposição a seco, o mais comumente aplicado à lama vermelha é o “dry-stacking”. Este método consiste na disposição progressiva da lama vermelha. A área de disposição é dividida em leitos de secagem, onde a lama vermelha é descarregada até atingir uma determinada altura, passando-se a seguir para o leito de secagem livre e assim por diante. Quando todos os leitos de secagem estiverem ocupados repete-se o ciclo, depositando uma nova camada de lama vermelha no leito de secagem inicial. O “dry-stacking” permite a diminuição da umidade através da evaporação e da drenagem (SOFRÁ e BOGER, 2002). Uma variante do “dry-stacking” é a secagem solar. Essa técnica é particularmente aplicável para áreas onde a taxa de evaporação é elevada. A secagem solar utiliza leitos de secagem com baixa profundidade (100 mm) para facilitar a evaporação (NUNN, 1998).

Outro método utilizado é a disposição de *tailing* espessado. Neste método a lama vermelha é disposta no ponto central da área de disposição, formando um monte cônico. A geometria cônica elimina a necessidade de barragens ou diques, há um aumento na estabilidade do depósito, facilitando a reintegração da área ao meio ambiente (NGUYEN, 2002).

Normalmente, resíduos como a lama vermelha, são transportados através de bombeamento. Em várias plantas industriais é comum o bombeamento da lama vermelha por distâncias de 3 a 6 km até os locais de disposição (PURNELL, 2004). Suspensões de material mineral com elevada concentração, como a lama vermelha, são geralmente fluidos não-newtonianos. Estudos reológicos revelaram que a lama vermelha é fortemente tixotrópica e pseudoplástica, portanto, dois fatores que devem ser levados em consideração durante o deságüe da lama vermelha são a viscosidade da lama vermelha e a distância a ser vencida. Para resíduos altamente espessados é preferível à utilização de tratores e vagões no transporte (SOFRA e BOGER, 2002).

O método de disposição conhecido como “off-shore disposal” consiste no lançamento da lama vermelha em um corpo hídrico receptor, rio ou oceano. Este tipo de disposição final foi praticamente abandonado. Das 84 plantas de beneficiamento de alumina existentes no mundo, somente 7 ainda utilizam este tipo de disposição devido à escassez de área para disposição final, persistindo em países como Japão e Itália (AGRAWAL, 2004). A neutralização da lama vermelha com a utilização de ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o método mais comum para minimizar os riscos ambientais com relação à sua causticidade.

Outros processos têm sido pesquisados pela Alcoa como a carbonatação, através da injeção de CO₂, e através da adição de água do mar contendo altas concentrações de sais de Mg, que atuam como agentes neutralizadores (FAHEY *et al.*, 2002). No Brasil informações sobre o tipo de disposição empregado em cada refinaria são escassas. A ALUNORTE utiliza o método de disposição de lama por alta densidade, trata-se de um processo de “dry-stacking” patentado pela empresa alemã Giulini (ALUNORTE, 2004). Este método permite que a lama vermelha seja lançada nas lagoas de disposição na forma de uma pasta contendo cerca de 60% em peso na fase sólida, evitando a segregação de líquidos e adquirindo a consistência de um solo natural em curto espaço de tempo, facilitando a recuperação da área degradada (ALUNORTE, 2004).

A qualidade da jazida de bauxita utilizada influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada. Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada. Entretanto, NUNN (1998) afirma que uma típica refinaria gera entre 0,5 e 2,0 toneladas de lama vermelha seca 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. Ainda segundo esses autores, na literatura são mais comuns as referências a valores entre 1 a 2 toneladas de lama vermelha por toneladas de alumina produzida.

2.4 – PROBLEMAS DECORRENTES DA DISPOSIÇÃO DA LAMA VERMELHA

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). Em São Paulo (SP) 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 e RONDON, 2004). Na Jamaica, a não

utilização de técnicas adequadas de disposição da lama vermelha resultou na contaminação de aproximadamente 200 milhões de m³ de águas subterrâneas. Também ocorreu a contaminação de águas superficiais; a disposição de lama vermelha em lagoas na localidade de Mont Diablo acarretou a contaminação das águas do lago Moneague, as quais se tornaram impróprias, devido o elevado pH. Este tipo de impacto afeta o turismo, outra atividade econômica muito importante da ilha. A população da Jamaica apresenta uma pré-disposição genética para a hipertensão, a qual pode ser agravada pelos altos níveis de sódio devidos à contaminação da água subterrânea (Jamaican Bauxite Case, 2006).

2.5 - UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Durante muito tempo a lama vermelha foi considerada um resíduo inaproveitável para a indústria do alumínio (Chaves, 1962). Entretanto, os custos econômicos e os riscos ambientais associados à disposição da lama vermelha têm motivado companhias e pesquisadores na busca por alternativas ambientalmente mais seguras, que possibilitem a redução do volume de resíduo encaminhado para a disposição final. Atualmente, a crescente preocupação ambiental com a disposição aceitável de resíduos tais como a de lama vermelha, foram motivos suficientes para se aumentar as pesquisas em torno da utilização e dos usos deste resíduo.

As principais utilizações resumem-se nas seguintes: Utilização como matéria-prima na indústria de cimento realizado pela Mitsui Alumina (SHIMANO e COGA, 1997), fabricação de materiais de construção (FERNANDEZ *et al.*, 1996), cobertura para aterramento e adsorvente desenvolvido pela Kaise Aluminum & Chemical Company (KIRKPATRIK, 1996). A lama vermelha também foi utilizada como pigmento na fabricação de ladrilhos cerâmicos de piso; na Universidade Federal do Pará, estudou-se a influência dos íons vitrificantes: Fe, Na e Ti, na produção de cerâmica vermelha (SOUZA *et al.*, 1996), outras pesquisas foram realizadas no sentido de recuperar metais de valor como o cromo, titânio, vanádio, ferro e alumínio (PRADHAN *et al.* 1996) e entre outras aplicações da lama vermelha incluem-se blocos para pavimentação de estradas, aditivos de terra, etc.

A lama vermelha também encontra aplicações na indústria cerâmica (SLAVO *et al.* 2000a). Yalçın e Sevinç (2000) propuseram a produção de revestimentos cerâmicos (porcelanas, vítricos e eletroporcelanas) usando a lama vermelha. Outros pesquisadores

propõem a utilização da lama vermelha na confecção de tijolos, telhas, isolantes, etc. (NAKAMURA *et al.*, 1969; KARA, 2005; SINGH e GARG, 2005).

Outras aplicações para a lama vermelha estão no tratamento de superfícies: proteção do aço contra corrosão (COLLAZO *et al.*, 2005; DÍAZ *et al.*, 2004) e na melhoria das características termoplásticas de polímeros (PARK e JUN, 2005).

Na agricultura é utilizada como corretivo para solos ácidos, enriquecimento de solos pobres em ferro (HIND *et al.*, 1999), no aumento da retenção de fósforo pelo solo (SUMMERS *et al.*, 2002) e na imobilização de metais pesados em solos contaminados (LOMBI *et al.*, 2002).

No campo do meio ambiente a lama vermelha é bastante utilizada principalmente na remediação de áreas contaminadas e no tratamento de efluentes líquidos, tendo sido utilizada com sucesso no tratamento de águas ácidas de minas (FAHEY *et AL.*, 2002), assim como na remediação de solos contaminados por metais pesados, fósforo e nitrogênio. Na indústria química, as utilizações da lama vermelha têm se baseado em sua ação como catalisador em várias aplicações como a remoção de enxofre em querosene, hidrogenação do antraceno, degradação de compostos orgânicos voláteis (COV), degradação de cloreto de polivinila (PVC) em óleos combustíveis, degradação de organoclorados. As propriedades de adsorção da lama vermelha são aproveitadas no tratamento de efluentes, sendo neste caso, necessário ativa-la. Sua ativação pode ser feita através de tratamento térmico por calcinação em temperaturas próximas a 400 °C, o que resulta em um aumento de 3 a 4 vezes em sua área superficial. Essa temperatura é relativamente baixa quando comparada à necessária para a ativação (esfoliação) de outros materiais como, por exemplo, a vermiculita, que sofre expansão somente na faixa de 800 a 1000°C. A lama vermelha também pode ser ativada através de tratamento químico com ácidos ou com águas ricas em íons de Mg^{2+} , como a água do mar ou águas salinas.

A lama vermelha tem sido aplicada em processos de adsorção para vários tipos de adsorbatos, em efluentes sintéticos e reais, como metais pesados Cu (II), Pb (II), Cd (II), Cr (V) e ânions como fósforo (PO_4^{-3}) e arsênico (As) e pigmentos têxteis, no tratamento de esgotos domésticos, tanto para a remoção de fósforo e formas de nitrogênio (NH_4^- e NO_3^-) como para a remoção de vírus e bactérias.

Alguns produtos desenvolvidos a partir da lama vermelha para o tratamento de matrizes ambientais receberam denominação comercial e alguns foram patenteados. A Kaiser Aluminium & Chemical Company desenvolveu um adsorvente denominado de *Cajunite*

(KIRKPATRICK, 1996). A Virotec International LTDA. (Austrália) desenvolveu um processo em que se obtém um adsorvente a partir da lama vermelha neutralizada com água do mar, que patenteou como *Basecon* e o produto obtido como Bauxsol (BRUNORI *et al.*, 2005). A Alcoa conjuntamente com o Departamento de Agricultura do Oeste da Austrália desenvolveu o *Alkaloam*, para uso agrícola (SUMMERS *et al.*, 2002).

MERCURY *et.al.*, (2011) realizaram um estudo sobre o comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha (Brasil) e concluíram que é possível a utilização deste resíduo em conjuntos com outras matérias primas em misturas para fabricação de materiais cerâmicos, podendo contribuir para a economia de energia e diminuindo assim o seu passivo ambiental.

SGLAVO (1999) submeteu a lama vermelha (Itália) a uma extensa faixa de temperatura (120 -1400°C) com a finalidade de observar seu comportamento térmico visando uma possível aplicação na indústria cerâmica. Os resultados obtidos representam um ponto de partida fundamental para qualquer reuso da lama vermelha como matéria prima para a indústria cerâmica.

No Brasil, pesquisas utilizadas na literatura, indicam um conjunto de alternativas para a utilização de lama vermelha, dentre as quais tem-se:

- Tratamento de efluentes oleosos. Tem como objetivo, desenvolver um processo de tratamento em nível de polimento de efluentes oleosos, tais como: águas de produção e efluentes de laminação, por meio de adsorção em lama vermelha. Tendo como objetivo final o desenvolvimento de um reator, cuja função é de adsorção de hidrocarbonetos, metais pesados e outros elementos indesejáveis, como por exemplo, o enxofre em um leito de lama vermelha.
- Tratamento de efluentes têxteis: Estuda o desenvolvimento de um reator para a remoção de corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis. Estudos realizados até o momento apresentaram uma remoção de 70 % em média, do corante remazol black (SILVA FILHO *et al.* 2005).
- Processos de oxidação avançada, reagente Fenton e catálise heterogênea: Pretende investigar as possibilidades de utilização da lama vermelha em processos oxidativos avançados (POAs), como fonte de íons de ferro e de TiO₂. Esses processos de tratamento são considerados como métodos promissores para a remediação de solos e águas residuárias contendo poluentes orgânicos não-biodegradáveis (RODRIGUEZ,

2003). Dentre os POAs de interesse para a pesquisa estão o reagente Fenton e processos heterogêneos envolvendo TiO_2 .

A Tabela 2.5 apresenta os principais trabalhos realizados com a lama vermelha pela Universidade Federal do Pará (FEQ/PPEQ).

Tabela 2.5 - Trabalhos realizados com a lama vermelha na Universidade Federal do Pará

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

2.5.1 – UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA (RECUPERAÇÃO DE METAIS)

Segundo AGATZINI (2007), uma análise da literatura indica que não há nenhum método simples para a recuperação de titânio a partir da lama vermelha. Existem dois processos possíveis para a gestão da lama vermelha visando a recuperação de titânio e outros metais: Pirometalúrgico e Hidrometalúrgico.

Os processos pirometalúrgicos são baseados na fusão do material, com a fusão, ocorre a formação de ferro gusa e uma corrente rica (escória) que contém soda, alumina e titânio. A fase da escória é, então, tratada com vista a produzir um produto de alto grau de titânio.

UZHIDY *et al.*, (1983), sugeriu a cloração seletiva do ferro a partir da lama vermelha. A lama vermelha foi calcinada em atmosfera redutora 800-900°C e clorada a 500°C para se obter cloreto de alumina.

Ercag e Apak (1997), misturaram a lama vermelha com dolomita e coque, peletizaram e sinterizaram a mistura em 1100°C e, finalmente, fundiram-na a 1550°C para produzir ferro-gusa e uma escória contendo titânio. A escória foi então lixiviada com ácido sulfúrico a 30% a 90°C. A eficiência de recuperação de titânio com base no peso da escória foi de 84,7%.

KASLIWAL (1999), propôs um processo para o enriquecimento de dióxido de titânio na lama vermelha (Índia). O procedimento utilizado foi a lixiviação da lama vermelha com ácido clorídrico seguido de uma calcinação do lixiviado com carbonato de sódio. Dados da cinética de lixiviação de vários constituintes da lama vermelha foram obtidos experimentalmente usando um reator agitado. Neste processo de recuperação o percentual de TiO₂ aumentou de 18% para 36% na primeira etapa e após a segunda etapa aumentou para 76%.

Ferro, titânio e alumínio podem ser recuperados a partir da lama vermelha (Grécia) por calcinação, de preferência entre 800°C e 1350°C, e de fusão do material com um agente de redução carbonoso em um forno eléctrico, obtendo-se assim ferro fundido, e uma escória contendo substancialmente todo o titânio, alumina e sílica (AGATZANI, 2007). O ferro metálico pode ser, então, separado e a escória é digerida com ácido sulfúrico, de preferência com uma solução de pelo menos 60%, sulfatos de alumínio e titânio, e um resíduo insolúvel de sílica são obtidos.

Enquanto os processos pirometalúrgicos enfrentam problemas como alto consumo de energia e geração de resíduos, processos hidrometalúrgicos ainda são uma promessa para o futuro, apesar de as pesquisas já realizadas neste campo. Processos hidrometalúrgicos poderia oferecer uma alternativa interessante para a reciclagem de titânio, se a dissolução do ferro for controlada.

DAMODARAN *et al.* (1976) examinaram a recuperação de alumínio a partir da lama vermelha (Índia), por lixiviação com ácido clorídrico (5N), seguido por digestão com ácido sulfúrico.

ZIMMER (1978) sugeriu um processo de digestão da lama vermelha, com ácido sulfúrico concentrado, a fim de produzir sulfatos que podem ser lixiviados da solução com água. A solução final pode ser, em seguida, aquecida a um valor de pH de 1 para precipitar óxido de titânio.

BHATNAGAR (1979) propôs um processo para a recuperação de dióxido de titânio a partir da lama vermelha, por lixiviação com ácido sulfúrico, seguida por hidrólise e calcinação. A recuperação de TiO_2 final alcançada chegou a 70%.

SAYAN (2000), analisou a recuperação de titânio a partir de lama vermelha (Austrália), com lixiviação de ácido sulfúrico por experimentos estatisticamente projetados. Ele relata que cerca de 70% do titânio recuperado foi alcançado por lixiviação com ácido sulfúrico 4N, a 90°C.

Um estudo sobre a cinética de dissolução de ferro e alumínio a partir da lama vermelha (Turquia) foi proposto por Uzun e Gulfen (2007). O procedimento empregado consiste na calcinação, em diferentes temperaturas (473-1273K), da lama vermelha seguido de uma lixiviação com ácido sulfúrico (2,4,6,8 e 10M). A dissolução de ferro foi maior que a de alumínio em temperaturas mais elevadas. As maiores dissoluções de ferro e alumínio foram alcançadas com temperatura de sinterização de 873 K e concentração de ácido sulfúrico de 6M.

AGATZANI (2007), realizou experimentos de lixiviação com a lama vermelha (Grecia) com ácido sulfúrico 6N, temperatura de lixiviação de 60°C, relação sólido/liquido de 5%, em pressão atmosférica, durante 4 horas alcançando uma eficiência de recuperação de titânio de 64,5%.

LIU *et al.* (2007) utilizou a lama vermelha (China) para avaliar o efeito da temperatura na lixiviação de ferro empregando ácido sulfúrico. Neste estudo ficou comprovado que a taxa de remoção de ferro aumenta quando os experimentos são realizados com temperaturas a partir de 90°C.

RAGHAVAN (2011) utilizou a lama vermelha (Índia) para recuperar metais valiosos tais como: ferro, alumínio e titânio. O processo consiste em sinterização da lama vermelha com carbonato de sódio e cal, nesta fase é obtido através de filtração o aluminato de sódio. A fase sólida restante é submetida à digestão com ácido sulfúrico, gerando duas fases, uma rica em ferro e titânio e outra fase composta de silicatos. A fase rica em ferro e titânio é submetida a uma hidrólise, assim são obtidas duas novas fases, uma solução contendo o ferro e outra fase sólida contendo o óxido de titânio hidratado. A solução de ferro é submetida a uma

calcinação para a obtenção de sulfato ferroso. A fase que contém o óxido de titânio é submetida a uma evaporação para obtenção do óxido de titânio anidro.

Segundo LI XIAO (2008), uma maneira de se extrair ferro e alumínio da lama vermelha é realizando um processo de sinterização em atmosfera redutora seguido de uma lixiviação. Li xiao utilizou a lama vermelha da China para recuperar ferro e alumínio, para tal, o referido autor utilizou uma mistura de lama vermelha e carvão. A mistura foi colocada em um moinho de bolas durante duas horas visando a moagem dos materiais e também a obtenção de uma mistura homogênea. Após a homogeneização dos materiais estes foram sinterizados em uma ampla faixa de temperaturas, e posteriormente os materiais obtidos foram submetidos a diversas situações de lixiviação. Em sua melhor condição experimental o autor conseguiu um percentual de recuperação de ferro e alumínio de 61% e 87%, respectivamente.

2.6 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

Lixiviação é o primeiro pré-requisito de qualquer processo hidrometalúrgico, sendo o termo aplicado ao processo de recuperação de uma espécie metálica presente em um dado minério por meio de um solvente seletivo. O processo consiste na transferência de massa entre as fases sólida e líquida, com extração do(s) componente(s) solúvel (is) no solvente. Em geral, a lixiviação é utilizada somente quando métodos já estabelecidos como concentração por gravidade, flotação e fundição não são adequadas ou suficientes ao material que se deseja processar (Gupta e Mukherjee, 1990).

A lixiviação pode ser conduzida em diferentes condições. Ela pode ocorrer em soluções tanto ácidas quanto básicas, sob condições oxidantes, neutras e redutoras, atmosférica ou sob pressão. Utilizando condições apropriadas, pode ser possível dissolver certos compostos metálicos presentes no material de alimentação e também manter alguns materiais inalterados ou convertê-los em espécies sólidas insolúveis, que irão compor os resíduos de lixiviação.

Em geral a prática de lixiviação industrial apresenta diferentes sistemas de operação que se selecionam de acordo a fatores técnicos e econômicos na análise de um projeto, alguns dos quais são: espécie de interesse para se recuperar, reserva de minério, caracterização

geológica e mineralógica, comportamento metalúrgico, capacidade de processamento, custos operacionais e de capital e rentabilidade econômica.

2.6.1 – Tipos de lixiviação

A natureza dos métodos de lixiviação varia desde aqueles nitidamente industriais, que necessitam de equipamentos sofisticados e apresentam produção elevada, até as técnicas quase desprovidas de reatores, que são empregadas proximamente ou diretamente na mina, ou mesmo no solo não minerado. Os sistemas mais usados estão divididos em duas categorias, as quais são: Lixiviação de leito fixo, a qual compreende: *In situ*, *in place* e em pilhas; Lixiviação de polpas: por agitação em pressão ambiente e em autoclaves (LEWIN, 1994).

A lixiviação *in place* se refere à lixiviação de resíduos fragmentados deixados em minas abandonadas, enquanto a lixiviação *in situ* se refere à aplicação de soluções diretamente a uma matriz mineral. Em geral, estas operações apresentam atualmente um grande interesse devido apresentarem baixos custos de investimentos e operacional que possibilitam recuperar os metais de interesse que de outra forma não seria possível. O baixo custo é consequência de evitar o transporte do minério para próximo das plantas de lixiviação, mas geralmente a recuperação é baixa e está em torno de 50%.

No caso de lixiviação em pilhas o minério proveniente da exploração a céu aberto ou subterrânea deve ser ligeiramente preparado, ou seja, o minério deve ser submetido a uma operação de britagem e posterior aglomeração para alcançar um tamanho de partícula que permita obter um bom coeficiente de permeabilidade. Após a preparação do minério este é colocado em pilhas de seção trapezoidal de altura calculada e em seguida procede-se a irrigação da solução lixivante. Depois da solução lixivante percolar por toda a pilha, coleta-se a solução lixivante, sendo que esta agora está enriquecida do mineral de interesse (sal ou metal). A solução residual é reciclada para o processo de lixiviação. Também, em alguns casos, é necessário adicionar solução lixivante nova, para substituir as grandes perdas por evaporação do circuito.

A lixiviação de polpas geralmente é realizada em tanques sob agitação. Nesta técnica, a lixiviação é conduzida em tanques conectados em série, onde o minério finamente triturado entra em contato com a solução lixivante (NEDER, 1998).

A lixiviação por agitação é usada nos minérios de qualidade superior e também quando os minerais possuem um elevado teor de finos após a fase de moagem ou quando o mineral desejado está bem disseminado na matriz mineral, nesse caso é necessário moer-los para liberá-los e expô-los à solução de lixiviação. Também a técnica é utilizada para lixiviar concentrados calcinados e sinterizados. A agitação é necessária para manter a polpa em suspensão até à dissolução completa dos minerais ser conseguida, sendo o tempo de contato de sólidos com a solução da ordem de horas em comparação com o processo de lixiviação em pilhas que requererem meses.

As vantagens da lixiviação por agitação em relação aos outros métodos são: extração alta do elemento que deseja-se recuperar, processamento da lixiviação em curto intervalo de tempo (horas), automação de processo contínuo.

Suas desvantagens são: aumento do investimento e custos operacionais, necessidade de uma etapa de moagem e uma etapa de separação sólido/líquido.

2.6.2 - Fatores que afetam a lixiviação

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

2.6.2.1 - Granulometria da amostra

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

Conforme OHLWEILER (1985), o tamanho da partícula do sólido pouco solúvel em equilíbrio com o soluto dissolvido afeta a solubilidade e a constante do produto de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta apreciavelmente quando o tamanho das partículas é menor que 1 a 2 μ m: o efeito torna-se praticamente negligenciável quando o tamanho das partículas é maior do que 10 μ m. Quando o tamanho da partícula é

suficientemente pequeno, a área superficial por partícula torna-se bastante grande para que a energia superficial deva ser levada em conta na descrição do equilíbrio.

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

2.6.2.2 - Agitação da amostra

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

2.6.2.3 – Temperatura de lixiviação

A temperatura é uma propriedade intrínseca de um sistema e afeta a solubilidade e a taxa de reação dos constituintes envolvidos. Ela varia com o clima, com a profundidade, com a localização e com as reações químicas que possam ocorrer em um cenário de disposição. Todas estas condições seriam difíceis de serem simuladas e não são bem conhecidas, *a priori*, na maioria dos casos.

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

Segundo KOTZ (2009), a velocidade das reações químicas, sejam elas feitas num laboratório ou numa indústria química, normalmente são controladas através da temperatura em que ocorre a reação química. Quando se deseja uma reação rápida, frequentemente a reação é feita em temperaturas elevadas. No caso das reações que facilmente se tornam controláveis ou explosivas, as reações devem ser feitas em temperaturas baixas.

A discussão do efeito da temperatura na velocidade da reação fundamenta-se na teoria das colisões, o que faz com que retornemos ao conceito de distribuição de energia para as moléculas em uma amostra líquida ou gasosa. Conforme esse estudo em qualquer amostra de um gás ou líquido existem moléculas com energias muito baixas e com energias intermediárias. Com o aumento da temperatura, a energia média das moléculas aumenta, assim como também aumenta a energia de moléculas que têm elevados valores de energia.

De modo geral, o aumento da temperatura faz com que aumente a fração de moléculas capazes de superar a barreira de energia, ou seja, a temperatura afeta diretamente a energia de ativação das moléculas, fazendo com que as moléculas adquiram maiores energias o que possibilita reações mais efetivas entre as partículas de um determinado material com o agente lixiviante (KOTZ, 2009).

2.6.2.4 – Tempo de contato de lixiviação

Segundo CAUDURO (2003), é definido como o tempo no qual o lixiviante fica em contato com o resíduo e deve ser tal que as concentrações máximas dos elementos contaminantes possam ser obtidas acima ou bem próximas do equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo.

2.6.3 - Fatores químicos

Os fatores químicos que influenciam a lixiviação e que controlam a solubilidade dos sólidos, são:

- A influência do pH no controle da solubilidade de fases químicas específicas;
- A influência de agentes complexantes solúveis orgânicos e inorgânicos movendo constituintes outrora insolúveis;
- O papel do potencial de oxidação-redução na solubilidade dos constituintes;

- Processos de reprecipitação ou sorção onde constituintes dissolvidos inicialmente retornam para a fase sólida.

Muitas reações de dissolução química que acontecem em sólidos são relativamente rápidas. Isso permite o uso do equilíbrio baseado em reações e constantes de reação de equilíbrio para descrever o sistema de lixiviação. Algumas das reações são relativamente lentas. Exemplos incluem algumas reações de sorção e remineralização. Cinéticas de reação são geralmente descritas como uma taxa de um sólido em solução dissolvendo-se lentamente, que é uma função de parâmetros do sistema como temperatura, pH e estequiometria da reação. Outro tipo de mudança que é dinâmica ao invés de cinética é relacionado a mudanças no pH durante o experimento. Tais mudanças podem levar a um ajuste momentâneo do equilíbrio de lixiviação, de modo que a cinética não é realmente um problema. Entretanto essas mudanças podem afetar a liberação dos constituintes (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997).

2.6.3.1 – pH da solução

A reprecipitação e sorção são em grande parte uma função do pH. Muitos metais exibem um aumento marcante na solubilidade em valores altos e baixos de pH, por exemplo, chumbo e zinco. O pH inicial do lixiviante e o pH de equilíbrio podem divergir bastante, particularmente se a proporção de líquido/sólido (L/S) ou a proporção da massa do material seco sendo lixiviado para massa do lixiviante é baixa e a fase sólida domina o sistema (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997).

Em termos de controle de pH a distinção precisa ser feita entre os sistemas fechados e abertos para a atmosfera. No último caso, o pH pode ser fortemente afetado pela subida de CO₂ do ar. O grau de umidade é importante para a taxa de carbonatação. Poros parcialmente preenchidos levam a uma carbonatação rápida devido à difusão ser 10 mil vezes mais rápida do dióxido de carbono no ar do que na água. A capacidade de neutralização do ácido do material sob estudo é um parâmetro crucial nesse contexto já que dita quanto tempo o material alcalino pode manter propriedades alcalinas (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997). O nível e controle de pH são fatores extremamente importantes na avaliação da lixiviabilidade, especialmente para os metais. Em alguns métodos são previstos o uso de mais de uma solução lixiviante para ajustamento das condições ideais para extração dos constituintes. Isto ocorre principalmente quando o resíduo possui uma alcalinidade intrínseca que precisa ser corrigida.

Em muitos testes de lixiviação o pH não é controlado e, portanto é ditado pelo material submetido a testes.

2.6.3.2 - Proporção líquido/sólido

É compreensível que nenhuma razão lixivante/resíduo pode ser adotada para representar as condições reais de lixiviação no meio ambiente durante um longo período de tempo. Esta razão pode ser simulada para cenários específicos. Quase sempre a razão real é baixa e para permitir simular as piores condições de exposição dos resíduos, são adotadas razões elevadas entre o lixivante e o resíduo. Essas considerações práticas incluem o fato de que o líquido pode ser mais facilmente separado do sólido em L/S alta e é mais fácil obter uma quantidade suficiente de líquido para a análise. Outro fator a considerar reside na diluição dos elementos quando o resultado é expresso em mg/L de solução. Esta influência deixa de existir se o resultado da lixiviação for expresso em mg/Kg de resíduo.

2.6.3.3 - Natureza do lixivante

Os reagentes químicos utilizados (agentes de lixiviação) devem atender muitas propriedades para serem utilizados, por exemplo, não deve ser demasiadamente caro, devem ser facilmente recuperáveis e deve ser bastante seletivo para dissolver certos compostos. Podemos descrever como principais fatores que determinam a escolha do tipo de lixivante:

- A cinética de reação do lixivante com o minério;
- O custo dos reagentes;
- As reações químicas entre a solução lixivante e a ganga;
- A capacidade de separação sólido/líquido e recuperação do agente lixivante;
- Solubilidade da espécie no meio lixivante.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR LIXIVIAÇÃO

No presente Capítulo é apresentada uma revisão sobre a evolução dos modelos matemáticos aplicados a lixiviação de metais, bem como, é apresentada a formulação da modelagem matemática do processo de extração do ferro presente na lava vermelha utilizada neste trabalho.

3.1- EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE DISSOLUÇÃO DE METAIS

Desde os anos quarenta, com o aparecimento de unidades de tratamento por lixiviação de grande capacidade, que tem vindo a ser desenvolvido diferentes modelos matemáticos descritores deste processo. Porém, muitas vezes limitados e só utilizáveis pela unidade industrial para qual o modelo foi desenvolvido. Segundo FIÚZA (1993), desde 1846, é conhecida uma lei da cinética da dissolução de sólidos em líquidos, descrita da seguinte forma “a velocidade do aumento da concentração do soluto é proporcional à diferença da solubilidade do composto na água na temperatura de referência do experimento para a concentração no instante t do soluto”. De acordo com NOYES *et al.* (1897) a equação da cinética que descreve a lei anterior é dada por:

$$\frac{dc}{dt} = k(C_s - C) \quad (3.1)$$

onde C é a concentração do soluto, C_s é a sua solubilidade, k é um fator de proporcionalidade.

NOYES *et al.* (1897), adicionaram a lei anterior a área superficial do sólido, designada por A:

$$\frac{dc}{dt} = kA(C_s - C) \quad (3.2)$$

Pouco tempo depois NERNST (Citado em FIÚZA, 1993), ao estudar a dissolução de cristais de calcita em uma solução acida verificou que o cristal imerso deixa rapidamente

cobrir sua superfície por uma camada saturada de produtos da reação, para que a reação continue, o ácido deve poder difundir-se através dessa camada até atingir a superfície mineral onde tem lugar a reação química. Assim, a velocidade de dissolução dependerá exclusivamente da velocidade de difusão do ácido através da camada limite. A partir disso, NERNST utilizou a primeira lei de FICK da difusão para estabelecer uma relação entre a constante k e o coeficiente de difusão do soluto descrita pela Eq. (3.3).

$$k = \frac{D}{\theta} \times \frac{A}{V} \quad (3.3)$$

Substituindo a Eq. (3.3) na Eq. (3.1), obtém-se:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\theta} \times \frac{A}{V} (C_s - C) \quad (3.4)$$

onde D é o coeficiente de difusão do ácido no meio fluido, A , representa a área superficial do soluto, V o volume de solução, C a concentração do ácido na solução, C_s a concentração do ácido na interface e θ a espessura da camada limite.

Até 1909, admitia-se que o processo de dissolução de um sólido num líquido era exclusivamente controlado pela difusão. Nesse ano, Wilderman (Citado em FIÚZA, 1993) contrapôs-se a Nernst ao concluir que muitos metais se dissolvem em ácidos com velocidade independente das velocidades de agitação e com energias de ativação bastante superiores aos valores que Nernst apontava. Entre 1912 e 1913 outros pesquisadores demonstraram que, em geral, C_s era diferente de 0 (zero) e que a velocidade de difusão poderia ser idêntica a velocidade da reação química na interface, ou seja:

$$\frac{D}{\theta} (C - C_s) = k C_s \quad (3.5)$$

Sendo a velocidade de dissolução dada pela Eq. (3.6).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\frac{D}{\theta} k}{\frac{D}{\theta} + k} \times AC \quad (3.6)$$

Na Eq. (3.6), quando o coeficiente $(D/\theta) \ll k$ a cinética da reação é controlada pela difusão; também na Eq. (3.6), quando o coeficiente $k \ll (D/\theta)$ a cinética da reação é controlada pela reação química.

Com os desenvolvimentos anteriores foi possível estabelecer, com relativo rigor, uma teoria fenomenológica da lixiviação, a qual diz que a dissolução de um sólido em um líquido compreende as seguintes etapas:

- Transporte do reagente a superfície sólido-líquido pela difusão de suas moléculas através da camada limite de Nernst;
- Adsorção dos reagentes pelo sólido;
- Reação química na superfície;
- Dessorção dos produtos da reação pelo sólido;
- Transporte dos produtos solúveis para o exterior da superfície do sólido por difusão através da camada limite.

3.2- CENÁRIO ATUAL DOS MODELOS DE DISSOLUÇÃO DE METAIS

Geralmente, o tratamento aplicado para o desenvolvimento de um modelo matemático de extração relaciona-se com a cinética de lixiviação de um fragmento de minério. Para fins de clareza, o fragmento de minério é referido como um bloco de matriz. Virtualmente todos os pesquisadores concordam que a lixiviação do fragmento de minério envolve a penetração da solução na estrutura dos poros da matriz. A cinética assim envolve a difusão do lixiviante no minério, onde a reação com partículas minerais individuais ocorre. As cinéticas são complicadas, alterando a porosidade, pH e a concentração da solução (BRAUN, 1972).

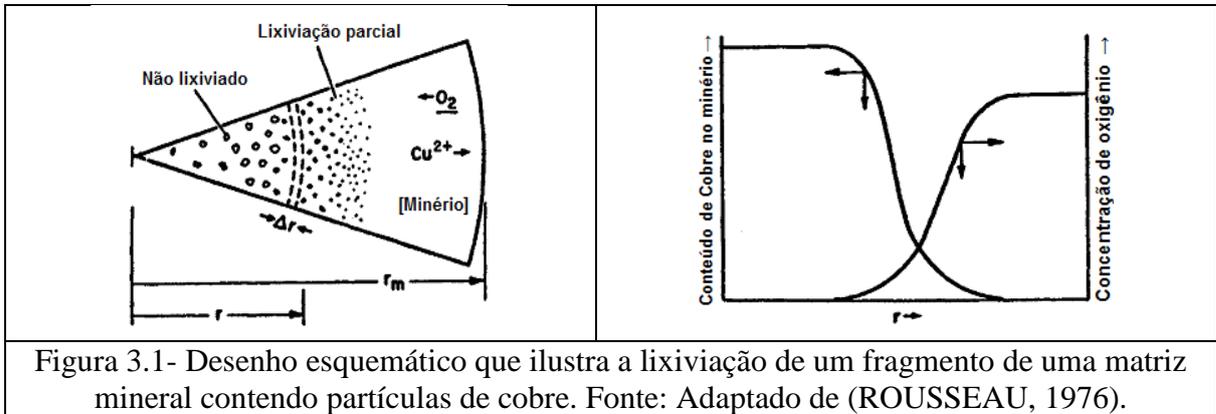
BARTLETT (1972) aplicou a equação da continuidade a um sistema em que um minério de cobre, contendo calcopirite como o principal mineral de cobre, é submetido a oxidação sob condições propostas por investigadores do Lawrence Livermore Laboratory (LLL). A Difusão do oxigênio e subsequente reação com partículas minerais combinam-se para dar um gradiente de concentração em estado não estacionário dentro do fragmento do minério. Este tratamento fornece uma base para a modelagem de todos os sistemas de lixiviação semelhantes. O conceito do modelo do núcleo não reagido utilizado por vários pesquisadores é um caso especial deste tratamento geral.

A Figura 3.1 ilustra um fragmento mineral, mostrando diferentes regiões, em algum instante t . O conteúdo de cobre no minério e a concentração de oxigênio variam acentuadamente em uma zona ampla na qual as partículas de calcopirita reagem parcialmente e totalmente (ROUSSEAU, 1976).

O fragmento é considerado esférico, pode ser visto em seção transversal, como sendo dividido em anéis anulares de espessura Δr . Se J é o fluxo líquido total de reagente dissolvido para dentro e para fora do volume incremental, a equação da continuidade para um fragmento de minério individual é dada por:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\mathfrak{R} + \frac{1}{A} \times \frac{\partial J}{\partial r} \quad (3.7)$$

onde ε é a porosidade, C é a concentração, t é o tempo, A é a área, r é o raio e \mathfrak{R} é a taxa de perda de reagente por unidade de volume devido a reação com partículas minerais.



De acordo com WADSWORTH (1976) \mathfrak{R} é um somatório de todas as taxas do processo para todos os tipos de minerais em diferentes tamanhos, dentro do volume incremental. A porosidade ε deve ser incluída uma vez que apenas o volume da solução está envolvido. Combinando a Eq. (3.7) com a equação de Fick da difusão, obtém-se:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\mathfrak{R} + D_{ef} \times \nabla^2 C \quad (3.8)$$

onde D_{ef} é a difusividade efetiva. A difusividade efetiva está relacionada com a difusividade intrínseca, D_i , como:

$$D_{ef} = \frac{D_i}{\tau} \quad (3.9)$$

onde τ é a tortuosidade. O operador ∇^2 depende da geometria das partículas de minério e é definido pela Eq. (3.10) para o caso de fragmentos de minérios esféricos.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (3.10)$$

Normalmente, a geometria para fragmento esférico pode ser utilizada, embora a geometria de fragmentos não esféricos pode ser necessário para blocos de matriz de depósitos sedimentares. Para fragmentos esféricos a Eq. (3.7), torna-se:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = -\sum \mathfrak{R}_K + D_{ef} \times \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.11a)$$

Para WADSWORTH (1976) uma aproximação de estado estacionário na equação da continuidade pode ser aplicada se a taxa de consumo do lixiviante, $\sum \mathfrak{R}_K$, for muito maior do que o termo de acumulação, $(\partial C / \partial t)$. A hipótese de estado estacionário reduz a equação diferencial parcial complexa a uma simples equação diferencial ordinária:

$$\sum \mathfrak{R}_K = D_{ef} \times \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.11b)$$

BRAITHEWAITE *et al.* (1981) utilizaram a Eq. (3.11a) para minérios de cobre utilizando aproximações de diferenças finitas. A matriz de minério esférico foi dividida em j esferas concêntricas de espessura Δr , com $j = 1$ correspondente ao centro e $J = n$ para a borda exterior da partícula. O termo \mathfrak{R} pode ser avaliado utilizando a seguinte equação:

$$\mathfrak{R} = \sum_{\kappa} \mathfrak{R}_{j\kappa} \quad (3.12)$$

O termo $\sum_{\kappa} \mathfrak{R}_{j\kappa}$ é a taxa de consumo do lixiviante na posição j para todos os minerais k no fragmento. A Eq. (3.11a) de forma satisfatória correlaciona os resultados experimentais para vários tipos de minérios com distribuição de tamanho variável da matriz sólida. Se a taxa de reação de partículas minerais individuais é suficientemente rápida, a região de minerais parcialmente lixiviada é bastante estreita. Esta condição está ilustrada na Figura 3.2, onde uma zona de reação de espessura δ move-se para dentro topoquimicamente durante o curso da reação. De acordo com o modelo da zona de reação, a difusão em estado estacionário ocorre através da região exterior e é igual à taxa de reação dentro da zona de reação (ROUSSEAU, 1976).

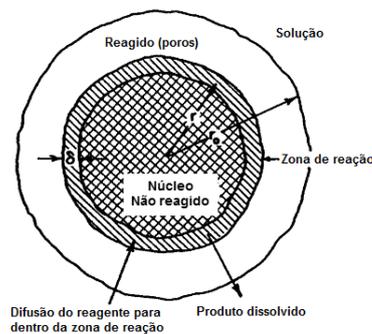


Figura 3.2- Matriz mineral.
Fonte: Adaptado de ROUSSEAU (1976).

Segundo BRAITHEWAITE *et al.* (1981) a área efetiva das partículas minerais no interior da zona de reação em movimento é assumido como sendo essencialmente constante e independente da distribuição do tamanho da partícula, sendo que novas partículas minerais em cada fração de tamanho começará a lixiviação na borda principal da zona de reação, assim como partículas semelhantes são completamente lixiviadas na extremidade da zona de reação. A taxa de reação dentro da zona de reação pode ser expressa pela equação:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{4\pi r^2 \delta n_p A_p}{\phi} C_s k_s' \quad (3.13)$$

onde n representa os moles de minerais lixiviados, t é o tempo de reação, n_p é o número de partículas minerais por unidade de volume, A_p é a área média por partícula na zona de reação, k_s é a taxa constante de partículas do mineral, C_s é a concentração média na zona de reação e ϕ é o fator geométrico de acordo com o desvio da esfericidade.

A difusão através dos poros para a zona de reação pode ser expressa pela equação:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2 D_{ef}}{\phi\sigma} \frac{K_H}{dr} dC \quad (3.14)$$

onde, K_H é a constante de Henry, C é a concentração da solução, D_{ef} é o coeficiente de difusão efetiva e σ é o fator estequiométrico.

A Eq. (3.14) pode ser integrada para o transporte em estado estacionário e combinada com a Eq. (3.12) é encontrada para um fragmento mineral de raio r_i , dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r_i^2}{\phi_{oi}} \left[\frac{1}{G\beta} + \left(\frac{\sigma}{D_{ef}} \right) \left(\frac{r_i}{r_{i0}} \right) (r_{i0} - r_i) \right]^{-1} \quad (3.15a)$$

onde G é o grau (fração de peso do mineral de cobre), e G e β são dados por:

$$G = \frac{dA_p \rho_p r_p}{3 r_r} \quad (3.15b)$$

$$\beta = \frac{3\rho_r \delta k'_s}{r_p \rho_p} \quad (3.15c)$$

onde r_p é o raio médio das partículas minerais, ρ_p é a densidade das partículas minerais e ρ_r é a densidade do fragmento mineral.

A Eq. (3.15a) pode ser integrada numericamente. BRAUN *et al.* (1981) aplicaram esse modelo a uma amostra de $5,8 \times 10^6$ g de minério de cobre primário com matriz mineral de tamanhos entre 0,01 e 16 cm. O efeito do intemperismo foi justificado por uma correção sistemática do fator de esfericidade, ϕ_{oi} .

MADSEN *et al.* (1983) aplicaram o modelo da zona de reação para a lixiviação do minério de cobre com partículas de até 6 polegadas de diâmetro. Colunas de 5 pés de

diâmetro, contendo 5 toneladas de minério foram utilizadas. O principal mineral de cobre foi Cu_2S . A Eq. (3.15a) na forma integrada foi utilizada:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha_i - (1 - \alpha_i)^{2/3} + \frac{\beta'}{Gr_{i0}} \left[1 - (1 - \alpha_i)^{1/3} \right] = -\frac{\gamma'}{Gr_{i0}^2} \quad (3.16a)$$

onde α_i é a fração que reagiu para todo tamanho i de partículas. Na Eq. (3.16a), temos que:

$$\beta' = \frac{2Def}{\sigma\beta} \quad (3.16b)$$

$$\gamma' = \frac{22MWDefC}{\rho_r\sigma\phi_{i0}} \quad (3.16c)$$

onde MW é a massa molecular do mineral de cobre.

Em trabalhos mais recentes, BALARINI (2009) realizou um estudo cinético de ustulado de zinco da Votorantim Metais. Neste trabalho foi adotado um mecanismo não catalítico associado a caracterização e a determinação de tempo de residência. Foram utilizados, também, os modelos do núcleo não reagido e dados da diminuição de conversão para obter parâmetros cinéticos do processo de lixiviação de concentrados ustulados de zinco.

Uma teoria para reações não catalisadas de partículas envolvidas por um fluido com o qual reagem, pode ser abordada consideram-se dois modelos ideais simples: modelo de conversão progressiva e modelo sem reação no núcleo (BALARINI, 2009).

Modelo de conversão progressiva – supõe-se que o fluido reagente entra e reage dentro da partícula todo o tempo, mais provavelmente com diferentes velocidades e em diferentes lugares. Dessa forma, o reagente sólido é convertido continua e progressivamente dentro da partícula.

Modelo do núcleo não reagido – supõe-se que a reação ocorre primeiramente na superfície externa da partícula. A zona de reação então se move em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte (cinzas), de modo que, em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu que diminui em tamanho durante a reação. No entanto, o contorno desse núcleo não reagido nem sempre apresenta uma forma definida, mas, mesmo assim, há evidências que, na maioria dos casos, o

modelo sem reação no núcleo aproxima-se mais das partículas reais do que o modelo de reação progressiva (LEVENSPIEL, 1974).

A Figura 3.3 apresenta os estágios da reação não catalítica entre o reagente A e um sólido, gerando um produto B (BALARINI, 2009).

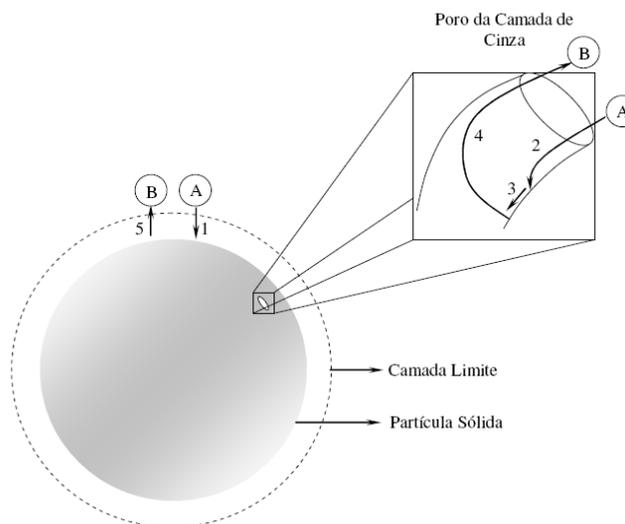


Figura 3.3 - Estágios da reação não catalítica entre reagente fluido (A) e sólido, gerando um produto (B), (Fonte, BALARINI, 2009).

Estágio 1 – Difusão do reagente fluido **A**, através da camada circundante da partícula, para a superfície do sólido.

Estágio 2 – Penetração e difusão de **A** através da camada de cinzas para a superfície do núcleo que não reagiu.

Estágio 3 – Reação do fluido **A** com o sólido na superfície de reação.

Estágio 4 – Difusão do produto fluido **B** através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido.

Estágio 5 – Difusão de **B** através da camada de fluido de volta para o interior da solução.

De acordo com BALARINI (2009) a diferença entre a abordagem dos modelos do núcleo em diminuição e progressivo em relação ao modelo da zona de reação é que para esses

últimos é apresentada uma abordagem mais detalhada para cada estágio do processo de lixiviação, assim podem ser desenvolvidos modelos (equações de conversões para partículas esféricas) para os estágios 1, 2 e 3, que por sua vez, são etapas controladoras da reação. Uma representação geral do modelo do núcleo em diminuição está apresentada nas Figuras 3.4 e 3.5.

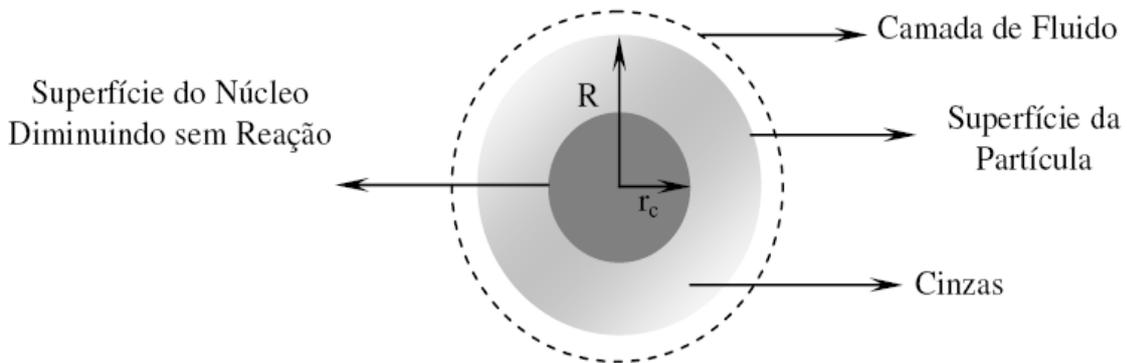


Figura 3.4 - Representação do modelo do núcleo em diminuição de uma partícula sólida reagindo com um fluido. (Fonte, BALARINI, 2009).

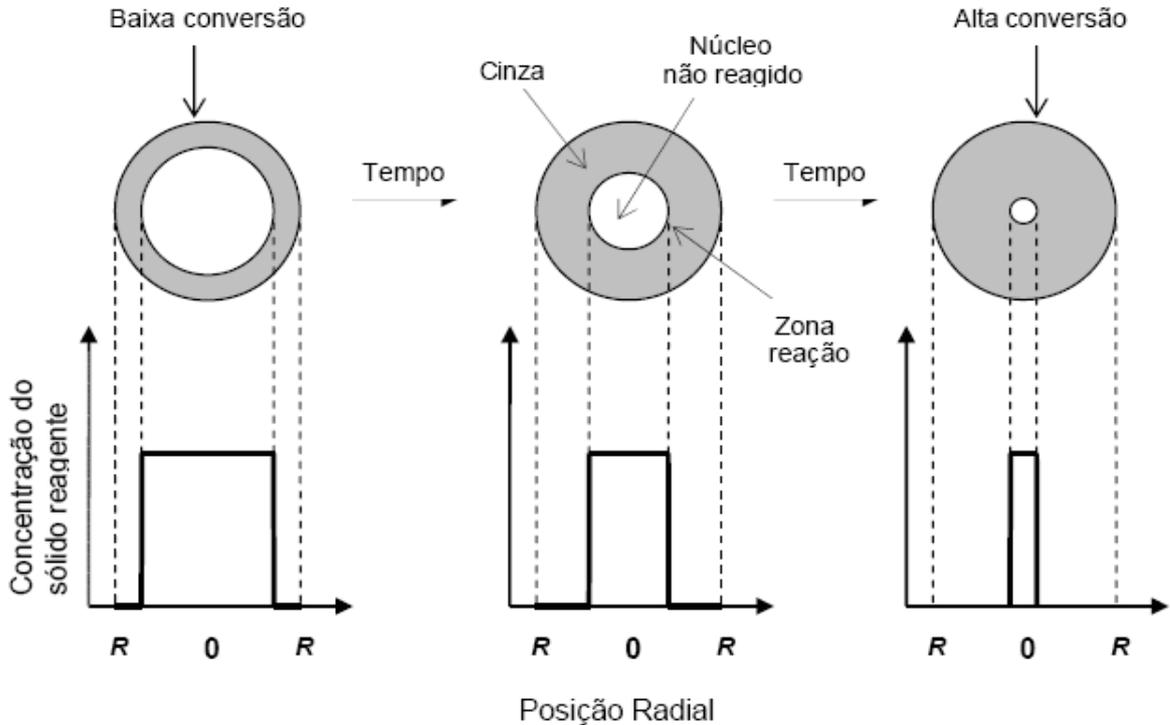


Figura 3.5 - Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição (Fonte: BALARINI, 2009).

Supondo que a resistência devido à difusão através da camada de fluido seja a etapa controladora (estágio 1), a concentração dos reagentes presentes na superfície da partícula sólida será constante; uma vez que a resistência devida à reação química é comparativamente bem menor, a reação pode ser considerada instantânea. Dessa forma, a força-motriz para a difusão através da camada de fluido (diferença de potencial químico), traduzida pela diferença entre a concentração de **A** no seio da solução (C_{Af}) e a concentração de **A** na superfície da partícula (C_{As}), é constante durante todo o tempo de reação e igual a C_{Af} . Como a reação ocorre na superfície da partícula, a cinética será baseada na superfície externa da mesma, de tamanho constante, considerada como uma esfera de raio R_0 (Figura 3.6). Cabe ressaltar que, nas condições descritas, tem-se que C_{As} é zero e igual à concentração de **A** na superfície do núcleo não reagido (C_{Ac}) (BALARINI, 2009).

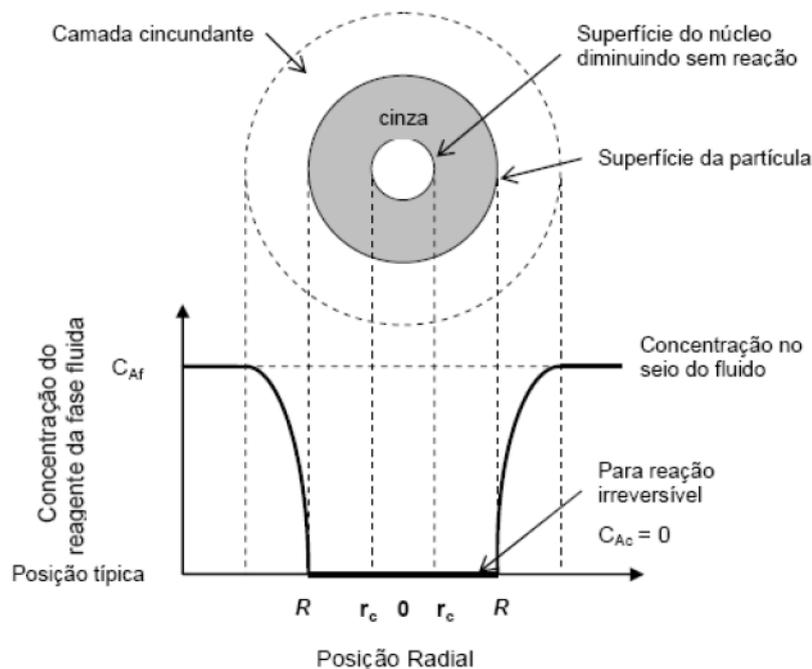


Figura 3.6 – Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada limite como a etapa controladora.

(Fonte; BALARINI, 2009).

Segundo LEVENSPIEL (2000), a relação matemática do tempo de reação t , em função do tamanho do raio do núcleo não reagido r_c , pode ser representada pela equação:

$$\frac{1}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (3.17)$$

Em que τ é o tempo necessário para a reação completa de uma partícula. Esse tempo pode ser obtido como:

$$\tau = \frac{a\rho_B R_0}{3bk_f(C_{Af} - C_{As})} \quad (3.18)$$

Em que **a** e **b** são coeficientes estequiométricos, ρ_B é a densidade molar do reagente **B** no sólido e k_f é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula.

O tempo de reação da partícula também pode ser escrito em função da conversão fracional do reagente **B** (X_B) da seguinte forma:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume do núcleo não reagido}}{\text{volume total da partícula}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (3.19)$$

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (3.20)$$

Consequentemente pode ser obtida a relação do tempo com o raio e com a conversão, que pode ser vista na equação:

$$\frac{1}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B \quad (3.21)$$

A Figura 3.7 ilustra a situação em que a resistência a difusão através da camada de cinza controla a taxa de reação. Para desenvolver uma expressão relacionando o tempo e o raio, é preciso realizar uma análise em duas etapas. Primeiramente, é preciso examinar uma partícula parcialmente reagida e escrever as relações de fluxos para essa condição. Aplique em seguida essa relação para todos os valores de r_c , em outras palavras, integre r_c entre R e 0 (LEVENSPIEL, 2000).

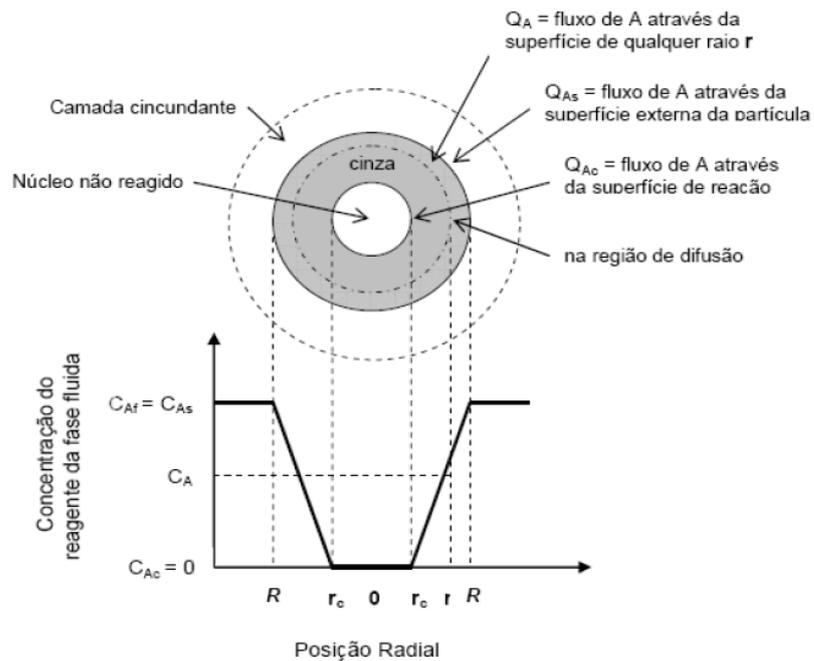


Figura 3.7 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada de cinzas como a etapa controladora. (Fonte: BALARINI, 2009).

Na segunda parte da análise, considera-se uma variação do tamanho do núcleo não reagido com o tempo. Para um dado tamanho do núcleo não reagido dN_A/dt é constante, entretanto, a medida que o núcleo contrai a camada de cinza torna-se mais espessa, diminuindo a taxa de difusão de A (LEVENSPIEL, 2000).

Realizando as duas etapas descritas anteriormente a expressão final do tempo de reação em termos do raio do núcleo não reagido é dada por:

$$\frac{1}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (3.22)$$

Para a conversão completa de uma partícula, $r_c = 0$ o tempo requerido é dado na forma:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6bD_e(C_{Af} - C_{As})} \quad (3.23)$$

Em termos da conversão fracional, a Eq. (3.23), torna-se:

$$\frac{1}{\tau} = 1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B) \quad (3.24)$$

A Figura 3.8 ilustra os gradientes de concentração no interior da partícula, quando a equação química controla a taxa de reação. Neste caso, o progresso da reação não é afetado nem pela camada de fluido nem pela camada de cinza e, por isso, a quantidade de material que está reagindo é proporcional à superfície do núcleo não reagido. As equações do tempo de reação em função do raio do núcleo não reagido e da conversão fracional são dadas por:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{b k_S (C_{Af} - C_{Ae})} \quad (3.25)$$

$$\frac{1}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (3.26)$$

Em que k_S é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação, C_{Af} é a concentração de A no seio da solução e C_{Ae} é a concentração de A no interior do núcleo não reagido (BALARINI, 2009).

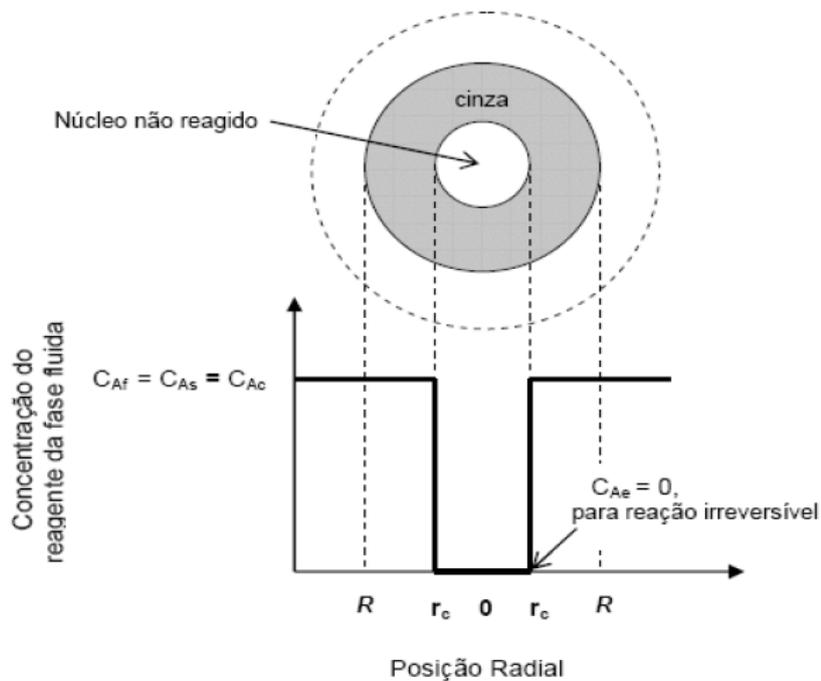


Figura 3.8 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a etapa de reação química como controladora da taxa de reação (Fonte: BALARINI, 2009).

3.3 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DO FERRO PRESENTE NA LAMA VERMELHA

Os sistemas de reação que incluem sólido-fluido, líquido-líquido e líquido-gás, são de grande importância para os processos industriais em geral, por serem comuns em indústrias químicas e metalúrgicas. Tais sistemas são, em grande parte, extremamente complexos e devido a um grande número de variáveis envolvidas, nem sempre é possível se determinar o mecanismo real das reações, mesmo com um levantamento criterioso do efeito das diferentes variáveis na cinética da reação (Wen, 1968).

No presente trabalho, foi realizado um estudo cinético de reação sólido-líquido (lixiviação) entre a lama vermelha e soluções de ácido sulfúrico com intuito de extrair o ferro objetivando a concentração de titânio na lama vermelha. Paralelo ao foco principal foi realizado a modelagem matemática da lixiviação do ferro, visando a obtenção de um modelo que se ajustasse aos dados experimentais e que fosse capaz de possibilitar a obtenção de parâmetros cinéticos tais como, energia de ativação e a constante de velocidade da reação.

Para a realização da modelagem matemática foram feitas as seguintes suposições:

- A modelagem matemática é realizada considerando que as partículas de lama vermelha sejam todas esféricas;
- Sendo o processo de lixiviação um sistema de reação sólido-fluido, o modelo matemático desenvolvido é baseado no modelo do núcleo em diminuição. Assumindo que o processo de lixiviação do óxido de ferro da lama vermelha seja regido, semelhantemente, pelos estágios 1, 2, 3, 4 e 5 do modelo do núcleo não reagido, a modelagem matemática é realizada com base nas seguintes etapas: Fluxo do reagente A no filme líquido; Fluxo do reagente A na região $r_c < r < R$; Reação do reagente A na superfície do r_c , onde r_c é o raio do núcleo da partícula não reagido e R é o raio da partícula;
- É considerado que somente o óxido de ferro está sendo extraído da lama vermelha;
- As principais variáveis que afetam o processo de extração são a temperatura e a concentração de ácido sulfúrico;
- O processo de extração é governado pelo estágio 3, ou seja, pela reação do fluido A (H_2SO_4) com as partículas de lama vermelha na superfície de reação.

3.3.1 - Fluxo do reagente A no filme líquido

O fluxo do reagente A no filme líquido pode ser dado de acordo com a definição de um coeficiente de transferência de massa (semelhante a lei de Newton do resfriamento). Para o caso em questão o fluxo de massa de A para a superfície é dado por:

$$N_{A_{\infty-p}} = K_m (C_{A_{\infty}} - C_{AS}) \quad (3.27)$$

onde K_m é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, $C_{A_{\infty}}$ é a concentração de A distante do filme líquido e C_{AS} é a concentração de A na superfície da partícula. Para o caso em questão, ou seja, as partículas de LV foram consideradas todas com formato esférico, logo em decorrência do fluxo ser variável para essas geometrias, optaremos por trabalhar em termos de taxa, assim a Eq. (3.27), torna-se:

$$q_{A_{\infty-p}} = A \times N_{A_{\infty-p}} = 4\pi R^2 K_m (C_{A_{\infty}} - C_{AS}) \quad (3.28)$$

3.3.2- Fluxo do reagente A na região $r_c < r < R$

O fluxo na região $r_c < r < R$ é dado pela lei de Fick da difusão:

$$N_{Ap} = D_{ef} \times \frac{dC_A}{dr} \quad (3.29)$$

A taxa na região $r_c < r < R$ pode ser obtida multiplicando a Eq. (3.29) pela área A da partícula, sendo a área igual a $4\pi r^2$, obtemos:

$$q_{Ap} = AD_{ef} \times \frac{dC_A}{dr} = 4\pi r^2 D_{ef} \times \frac{dC_A}{dr} \quad (3.30a)$$

Separando as variáveis na Eq. (3.30) e considerando que q_{Ap} seja constante e integrando em r e C_A , obtém-se:

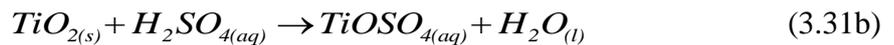
$$q_{A_p} \times \int_{r_c}^R \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_{ef} \times \int_{C_{A_0}}^{C_{A_s}} dC_A \quad (3.30.b)$$

Resolvendo as integrais em r e C_A na Eq. (3.30b), encontra-se a taxa para a região $r_c < r < R$, que pode ser representada como:

$$q_{A_p} = \frac{4\pi D_{ef}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)} \times (C_{A_s} - C_{A_c}) \quad (3.30.c)$$

3.3.3 - Reação do reagente A na superfície do r_c

A taxa na superfície r_c pode ser encontrada através das reações que ocorrem nessa superfície. As reações que ocorrem na superfície r_c são as reações entre o ferro (Fe_2O_3) e a solução de ácido sulfúrico, bem como pode acontecer a reação do ácido com o titânio (TiO_2). As possíveis reações tanto para o ferro e para o titânio são dadas a seguir, reações 1 e 2, respectivamente.



As reações dadas pelas Eqs. (3.31a) e (3.31b) podem ser representadas pelas reações dadas pelas Eqs. (3.31c) e (3.31d), respectivamente, logo:



onde, $B \equiv Fe_2O_3$; $A \equiv H_2SO_4$; $F \equiv Fe_2(SO_4)_3$ $C \equiv TiO_2$; $A \equiv H_2SO_4$; $T \equiv TiO(SO_4)$

De acordo com as reações, Eqs. (3.31c) e (3.31d), a taxa de consumo do reagente A pode ser obtida da seguinte forma:

$$\frac{dR_{A_1}}{dt} = k_1 C_{A_{rp}} \quad (3.32a)$$

$$\frac{dR_{A_2}}{dt} = k_2 C_{A_{rp}} \quad (3.32b)$$

As taxas de consumo de A na superfície r_c são dadas por:

$$R_{A_1}'' = -\frac{1}{S} \frac{dn_{A_1}}{dt} = K_1 C_{A_{rp}} \quad (3.33)$$

$$R_{A_2}'' = -\frac{1}{S} \frac{dn_{A_2}}{dt} = K_2 C_{A_{rp}} \quad (3.34)$$

onde, nas reações dadas pelas Eqs. (3.31c) e (3.31d), R_{A_1} e R_{A_2} são as taxas de consumo do reagente A, n_{A_1} e n_{A_2} são os números de moles do reagente A e K_1 e K_2 são as constantes cinéticas.

Somando-se as Eqs. (3.33) e (3.34) encontra-se a taxa total de consumo de A na superfície r_c , escrita da seguinte maneira:

$$R_{A_T}'' = R_{A_1}'' + R_{A_2}'' = (K_1 + K_2) \times C_{A_{rp}} \quad (3.35)$$

Logo a equação da taxa para o consumo de A na superfície r_c , toma a seguinte forma:

$$q_{A_{rc}} = SR_{A_T}'' = 4\pi r_c^2 \times (K_1 + K_2) \times C_{A_{rp}} \quad (3.36)$$

onde, $C_{A_{rp}} = C_{A_c}$; C_{A_c} é a concentração de A no núcleo em diminuição.

Fazendo-se uma analogia elétrica ao processo de transporte de massa com reação química (processos em série), podemos encontrar a taxa total de consumo de A em função de todas as resistências ao transporte de massa. (taxa do reagente A no filme líquido, taxa do reagente A na região $r_c < r < R$ e Reação do reagente A na superfície do r_c), temos que:

$$q_A = q_{A_{\infty-P}} = q_{A_{rp}} = q_{A_{rc}} \quad (3.37a)$$

A partir da Eq. (3.37a) pode-se obter as seguintes relações:

$$\frac{q_A}{4\pi R^2 K_m} = C_{A\infty} - C_{AS} \quad (3.37.b)$$

$$\frac{q_A}{4\pi D_{ef} R r_c} = C_{AS} - C_{AC} \quad (3.37.c)$$

$$\frac{R - r_c}{R - r_c}$$

$$\frac{q_A}{4\pi r_c^2 (K_1 + K_2)} = C_{AC} \quad (3.37.d)$$

Somando-se as Eqs. (3.37b) a (3.37d) obtém-se:

$$q_A \left\{ \frac{1}{4\pi R^2 K_m} + \frac{R - r_c}{4\pi D_{ef} r_c R} + \frac{1}{4\pi r_c^2 (K_1 + K_2)} \right\} = C_{A\infty} \quad (3.38a)$$

O termo entre chaves da Eq. (3.38a) pode ser representado da seguinte forma:

$$\left\{ \frac{1}{4\pi R^2 K_m} + \frac{R - r_c}{4\pi D_{ef} r_c R} + \frac{1}{4\pi r_c^2 (K_1 + K_2)} \right\} = \square$$

Logo, tem-se que:

$$q_A = \frac{C_{A\infty}}{\square} \quad (3.38.b)$$

Multiplicando-se o termo entre chaves da Eq (3.38a) por $\frac{4\pi r_c^2}{4\pi r_c^2}$, obtém-se:

$$\square = \frac{1}{4\pi r_c^2} \times \square_T \quad (3.39.c)$$

$$\square_T = \left\{ \frac{r_c^2}{R^2 K_m} + \frac{r_c (R - r_c)}{R D_{ef}} + \frac{1}{(K_1 + K_2)} \right\}$$

Substituindo-se a Eq (3.39c) na Eq. (3.39b), obtém-se:

$$q_A = \frac{4\pi r_c^2 C_{A\infty}}{\square_T} \quad (3.40a)$$

$$q_A = \left(\frac{-dn_A}{dt} \right) \quad (3.40b)$$

3.3.4 - Consumo de B na superfície r_c

De acordo com a reação química pela Eq. (3.31c) a taxa de consumo de B na superfície r_c é dada por:

$$\square_B = -\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} \quad (3.41)$$

Na Eq. (3.41) S é a área da superfície onde a reação está ocorrendo ($S = 4\pi r_c^2$).

Segundo a reação química, Eq. (3.31c) tem-se:

$$n_B = b n_{A_1} \quad (3.42)$$

$$n_C = n_{A_2} \quad (3.43)$$

Substituindo-se a Eq. (3.42) na Eq. (3.40b) e lembrando que S é a área de uma partícula esférica e que dn_a é dado pela Eq. (3.40a), obtém-se:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = b \frac{C_{A\infty}}{\square_T} \quad (3.44)$$

mas, sabe-se que as massas específicas de B e C são dadas por:

$$n_B = \rho_B V_c \Rightarrow \frac{dn_B}{dt} = \rho_B \frac{dV_c}{dt} \quad (3.45)$$

$$V_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \Rightarrow \frac{dV_c}{dt} = 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (3.46)$$

Com as substituições das Eqs. (3.45) e (3.46) na Eq. (3.44), encontra-se:

$$-\frac{1}{S} \frac{d(\rho_B V_c)}{dt} = \frac{b C_{A\infty}}{\square_T} \quad (3.47)$$

Os modelos matemáticos geralmente são dados em termos da extração dos metais de interesse (conversão), neste caso, deve-se colocar a Eq. (3.47) em termos da conversão de B, para isso, a seguir serão apresentadas as seguintes relações:

$$X_B = \frac{m_{B_0} - m_B}{m_{B_0}} = 1 - \frac{m_B}{m_{B_0}} = 1 - \frac{n_B}{n_{B_0}} = 1 - \frac{\rho_B V_c}{\rho_B V} \quad (3.48a)$$

$$\rho_B V_c = \rho_B (1 - X_B) \quad (3.48b)$$

$$X_B = 1 - \frac{V_c}{V} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (3.48c)$$

Substituindo-se as relações dadas pelas Eqs. (3.48b) e (3.48c) na Eq. (3.47), obtém-se uma equação em termos da conversão do componente B, da seguinte forma:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{3bC_{A\infty}}{\rho_B R \square_T} \times (1 - X_B)^{2/3} \quad (3.49)$$

3.3.5 - Consumo de C na superfície r_c

A equação para o consumo de C na superfície r_c é obtida empregando a mesma metodologia utilizada para o consumo de B. Dessa maneira a equação para o consumo de C é dada por:

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{3C_{A\infty}}{\rho_c R \square_T} \times (1 - X_c)^{2/3} \quad (3.50)$$

Analisando as Eqs. (3.48) e (3.50) pode ser observado que separando as variáveis pode-se integrar as equações em termos da conversão e do tempo, porém é observado nas duas equações que $C_{A\infty}$ varia com o tempo, o que impede a integração das equações, mas segundo BAYRAK (2005), em seu estudo sobre a cinética de dissolução de magnesita natural em soluções de ácido glicônico afirma que essa concentração pode ser representada por uma equação da seguinte forma:

$$C_i = C_{i0} \left(1 - \sum_i \frac{N_{i0}}{Vb} X_i \right) \quad (3.51a)$$

Adaptando a Eq. (3.50a) para o caso em questão, encontra-se:

$$C_{A\infty} = C_{A0} (1 - \alpha_0 X_B - \alpha_1 X_C) \quad (3.51b)$$

onde, tem-se que:

$$\alpha_0 = N_{B_0} / (VC_{A_0} b); \quad \alpha_1 = N_{C_0} / (VC_{A_0} b)$$

Substituindo-se a Eq. (3.51b) nas Eqs. (3.49) e (3.50), obtém-se:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{3bC_{A\infty}}{R\rho_B} \times \frac{(1 - X_B)^{2/3} \times (1 - \alpha_0 X_B - \alpha_1 X_C)}{\square_T} \quad (3.52)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = \frac{3C_{A\infty}}{R\rho_C} \times \frac{(1 - X_C)^{2/3} \times (1 - \alpha_0 X_B - \alpha_1 X_C)}{\square_T} \quad (3.53)$$

$$t = 0 ; X_B = X_C = 0$$

$$\frac{r_c}{R} = (1 - X_B)^{1/3}$$

$$\square_T = \frac{(1 - X_i)^{2/3}}{K_m} + \frac{(1 - X_i)^{1/3} \times [1 - (1 - X_i)^{1/3}] \times R}{Def} + \frac{1}{(K_1 + K_2)}$$

Agora pode ser observado nas Eqs (3.52) e (3.53) que o processo de lixiviação está acoplado em termos da extração de ferro e titânio (conversão), bem como as equações representam um modelo geral para o processo de lixiviação, abrangendo os estágios 1, 2 e 3, que segundo LEVENSPIEL (2000), são as principais etapas envolvidas nas reações líquido-sólido.

Em virtude do foco principal do presente trabalho, extração de ferro da lama vermelha, foi considerado que o titânio extraído da lama vermelha esteja em formas diferentes do anatásio (TiO₂) e que a sua extração, a priori, não seja relevante. Com essas considerações utiliza-se a Eq. (3.52), na seguinte forma:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{3bC_{A\infty}}{\rho_B R} \times \frac{(1-X_B)^{2/3} \times (1-\alpha_0 X_B)}{\square_T} \quad (3.54a)$$

Segundo BALARINI (2009), a cinética e o estágio controlador da velocidade de uma reação entre um fluido e um sólido são estabelecidos observando-se como a conversão progressiva da partícula é influenciada pelo tamanho da mesma e pela temperatura de operação. O estágio químico é usualmente mais sensível à temperatura do que o estágio físico; portanto, experiências a diferentes temperaturas podem facilmente distinguir entre cinza ou difusão em camada, por um lado, e reação química, por outro, como estágio controlador. Sendo assim, a resistência ao transporte de massa se reduz a $\square_{T_1} = \frac{1}{K_1}$ e, portanto, a Eq. (3.54a), torna-se:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{3bC_{A\infty} K_1}{\rho_B R} \times (1-X_B)^{2/3} \times (1-\alpha_0 X_B) \quad (3.54b)$$

Pode ser observado na Eq. (3.54b), que a integral em X_B é uma função de α_0 e X_B , logo existirá uma função de α_0 e X_B . Separando as variáveis e integrando o resultado tem-se a seguinte solução:

$$\Delta F(t) = \square_1 \times t; \quad \Delta F(t) = F(X_B(t)) - F(X_B(0)); \quad \square_1 = 3bC_{A_0} K_1 / \rho_B R \quad (3.55a-c)$$

onde, a Eq. (3.55b) possui a seguinte solução:

$$F(X_B(t)) = D \left\{ 2\sqrt{3} \times \text{Arctg}(1-E \times X) - 2 \ln \left[(-1 \times \alpha)^{1/3} X^{1/3} + \alpha^{1/3} \right] + \ln \left[(-1 \times \alpha)^{2/3} X^{2/3} - (-1 \times \alpha \alpha_c)^{1/3} \times X^{1/3} + \alpha_c^{2/3} \right] \right\} \quad (3.56a-e)$$

$$D = \frac{(-1)^{2/3}}{2\alpha^{1/3} \times \alpha_c^{2/3}}; \quad E = \frac{2\sqrt{3}(-1)^{1/3}}{(\alpha_c / \alpha)^{1/3}}; \quad \alpha_c = \alpha_0 - 1; \quad X = 1 - X_B$$

De posse da solução do modelo, Eqs. (3.55) e (3.56), foi desenvolvido um algoritmo em linguagem de programação FORTRAN 90/95 onde os dados experimentais de $X_B(t)$ foram usados para calcular $\Delta F(t)$ em função do tempo. Como pode ser visto na Eq. (3.55) o modelo desenvolvido pode ser representado por uma reta com coeficiente linear igual a zero. Portanto, de posse dos dados experimentais interpolados é realizada a linearização do modelo matemático para cada condição do experimento de lixiviação. A linearização permitiu obter o

coeficiente angular para o modelo desenvolvido, que para o caso é igual a α_1 definido pela Eq. 3.55c). A partir desse coeficiente angular da reta de $\Delta F(t) \times t$ é possível calcular a constante da velocidade de reação K_1 para cada experimento de lixiviação. Com os valores de K_1 , através da equação de Arrhenius, calcula-se os valores das energias de ativação E_a para cada condição experimental.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

4.1.1 – Lama vermelha (LV)

A principal matéria-prima utilizada neste trabalho foi a lama vermelha. A LV foi cedida pela ALUNORTE (Alumina do Norte do Brasil S/A). Depois da aquisição da LV a mesma passou por dois estágios: Primeiramente foi realizado um processo de secagem em uma estufa a 100°C durante 24h. Após obtenção do material seco, foi realizada a moagem em moinho de bolas durante 30 minutos, com finalidade de desagregar e ajustar a granulometria do material, após essa etapa, foram realizadas análises de fluorescência de raios X e difração de raios X. Adicionalmente, as seguintes características foram determinadas: pH no local de coleta igual a 12,80; a umidade no local de coleta foi igual a 48% em peso; massa específica igual a 2,13 g/cm³.

4.1.2 – Agente lixiviante

O agente lixiviante utilizado nos experimentos de lixiviação foi uma solução de ácido sulfúrico, preparada a partir de ácido sulfúrico P.A. (fabricante: Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA; densidade = 1,84 g/cm³; pureza = 98%). Neste trabalho a utilização desse ácido se deveu ao fato de ser este o lixiviante utilizado em processos onde existe o interesse de remoção de ferro, caso em questão, bem como a uma questão de preço, visto que este é mais barato que o ácido clorídrico e também porque o ácido clorídrico não pode ser utilizado em altas concentrações e em temperaturas elevadas, visto que esse ácido apresenta grande volatilidade nessas condições.

4.2 - EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho estão especificados a seguir:

- Estufa: Marca FABBE Ltda-DIMATE (laboratório de análise química de materiais), laboratório de engenharia química-UFPA.
- Moinho de bolas: Marca CIMAQ s.a, MODELO Work Index, serie 005 - USIMAT, laboratório de engenharia química-UFPA.
- Forno tipo Mufla: Marca QUIMIS - USIMAT, laboratório de engenharia química-UFPA.
- Balanças analíticas
Marca: GEHAKA, modelo BG2000 – laboratório de análises químicas de materiais(LAQM), LEQ - laboratório de engenharia química-UFPA.
Marca: GEHAKA, modelo BG4000 – (LAQM), LEQ - laboratório de engenharia química-UFPA.
Marca: GEHACA, modelo BK 1000 [Gehaka(1)]
- Manta Aquecedora
Marca: Quimis, Modelo Q321A26, Capacidade 2000 mL, 220V, 455W
- Centrifuga Excelsa Baby 1
Marca: Fanem, Modelo 206
- Espectrofotômetro
- Regulador de Temperatura
Marca: FISATOM, Modelo 411, Indica e regula a temperatura de 0 a 400 °C conforme "Set Point", opera sistema PID.- Utilizáveis em Mantas Aquecedoras e Agitadores Magnéticos modelos 753R e 754R. - Características: - Sistema de alarme sonoro. - Sensor PT 100. - Inclui haste traseira para fixação no suporte. Sonda comprimento 35 cm com cabo. - Junta cônica de 24/40 - Carga máxima de 1250 W em 115 V.
- Reator de lixiviação confeccionado especificamente para utilização dos ensaios experimentais.

4.2.1- Descrição do reator de lixiviação

O reator de lixiviação consiste de um balão de vidro com três vias de entradas. Sua capacidade é de 2000 mL. Na via central estão acoplados um selo d'água e um agitador mecânico, ambos com funções de evitar perdas de ácido sulfúrico e promover a agitação da mistura (lama vermelha e ácido sulfúrico), respectivamente. Em uma das vias laterais está acoplado um acessório em vidro que está diretamente acoplado a um condensador e a uma seringa, que são responsáveis pela condensação de possíveis vapores de ácido sulfúrico e pela coleta de amostras, respectivamente. Por fim, na última entrada encontra-se acoplado, através de uma sonda, um regulador de temperatura, que controla as temperaturas durante o processo de lixiviação. Maiores detalhes podem ser vistos na Figura 4.1.

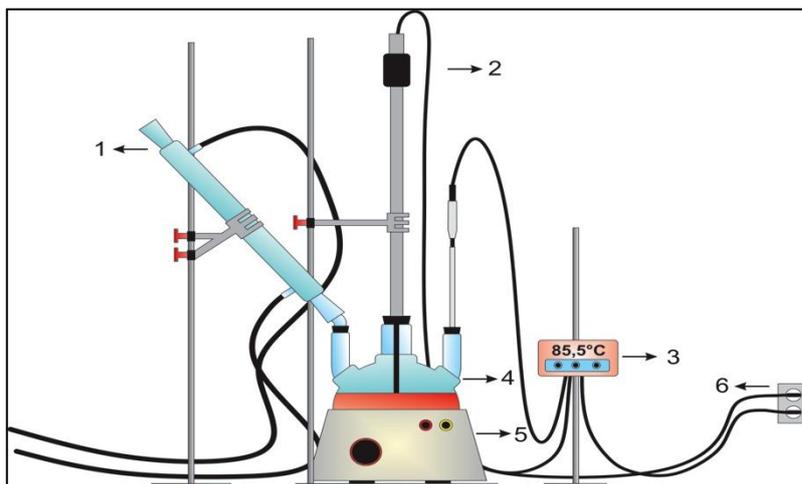


Figura 4.1- Reator de lixiviação.

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

4.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental empregado no processo de lixiviação visando à extração de ferro da (LV) consiste de três rotas hidrometalúrgicas, quais sejam:

A primeira rota hidrometalúrgica consiste na lixiviação da lama vermelha sem submetê-la a qualquer tratamento térmico, a qual a partir de agora será sempre designada por LV-STT;

A segunda rota hidrometalúrgica consiste na lixiviação da lama vermelha após a LV ter sido calcinada a 900°C, a qual a partir de agora será sempre designada por LV-900;

A matéria-prima (LV) foi submetida a três tratamentos antes de serem realizados os experimentos de lixiviação, o primeiro está descrito no item 4.1.1. O segundo e terceiro consistem em um processo de calcinação e sinterização da lama vermelha em temperaturas de 900°C e 1300°C, respectivamente. Ambos os tratamentos térmicos são realizados para que os óxidos de ferro presentes na lama vermelha (Fe_2O_3 - estrutura estável) sofram uma transformação para a fase magnética do óxido de ferro (Fe_3O_4 ou Fe^{2+}) que possuem maior solubilidade em ácido sulfúrico, deste modo ocorrerá uma maior eficiência no processo de extração dos compostos de ferro.

Depois dos tratamentos realizados na matéria-prima foram definidas as variáveis a serem utilizadas no processo (temperatura de lixiviação, concentração do agente lixiviante), também foi definido o tempo de lixiviação e a relação sólido/líquido, a serem utilizados no processo de lixiviação, estes valores estão de acordo com a Tabela 4.1.

Vale ressaltar que a literatura não apresenta estudos sobre a lixiviação de lama vermelha brasileira visando à concentração e/ou recuperação de compostos de titânio, sendo assim, as variáveis de lixiviação foram definidas baseadas em estudos realizados em outros países. O tempo de lixiviação encontrado na literatura possui grande variação (150, 200, 300 minutos e 4 a 6 horas) fornecendo uma extração de 80% para o ferro. No presente trabalho o tempo de lixiviação estipulado foi de 8 horas visando obter um máximo de extração possível de ferro. Destacamos ainda que as variáveis utilizadas nos experimentos com a lama vermelha sem tratamento térmico e com a lama vermelha sinterizada a 1300°C são as mesmas da Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Variáveis do processo de lixiviação.

Temperatura (°C)	Relação S/L	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (%)	M_{LV} (g)
60	1/10	20-30	100
80	1/10	20-30	100
90	1/10	20-30	100

Após a definição das variáveis a serem utilizadas nos experimentos, foi dado início a montagem do reator de lixiviação, com o reator montado, iniciaram-se os experimentos. Vale

ressaltar que cada experimento foi realizado em triplicata para termos uma maior confiabilidade nos resultados experimentais, sendo 18 experimentos com a lama vermelha calcinada (LV900), 18 experimentos com a lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT) e 3 experimentos com a lama vermelha sinterizada a 1300°C (LV1300) este último com as seguintes características : temperatura de lixiviação de 90°C e concentração de ácido sulfúrico de 30%, totalizando 39 experimentos.

Na Figura 4.2 pode ser observado um esquema simplificado para a obtenção da lama vermelha gerada a partir do processo Bayer, bem como, também apresenta as etapas do processo de lixiviação.

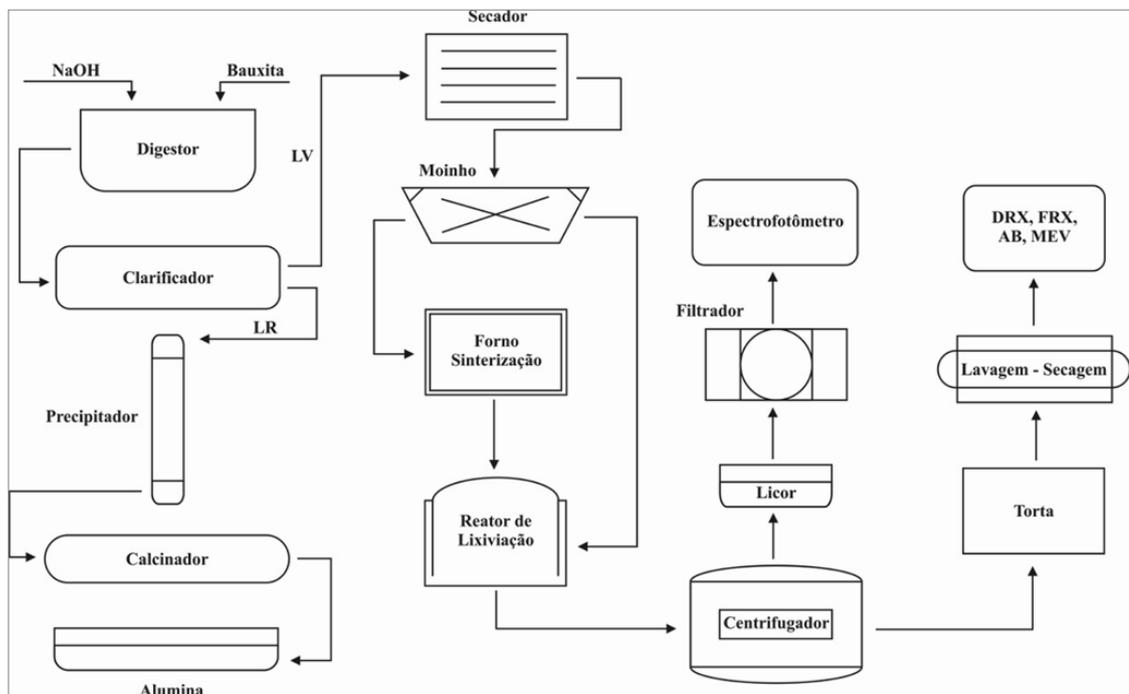


Figura 4.2 - Fluxograma da metodologia experimental para o processo de lixiviação.

Como pode ser visto na Figura 4.2 o procedimento experimental consiste basicamente de sete etapas, sendo três etapas realizadas antes da LV entrar no reator de lixiviação, três etapas após a LV sair do reator de lixiviação e uma etapa considerada com a LV dentro do reator de lixiviação, etapa de lixiviação, as quais estão descritas a seguir:

A Figura 4.2 mostra que a primeira etapa do procedimento experimental consiste na secagem da LV em um secador em temperatura de 100°C durante 24 horas, essa etapa tem por finalidade a retirada de umidade do material;

Após a etapa de secagem a LV foi conduzida para o moinho de bolas, onde foi realizada a etapa de desagregação do material durante 30 minutos. A etapa de desagregação consiste no ajuste da granulometria da LV, a qual ficou a baixo da malha 100 mesh;

A etapa seguinte é a etapa de calcinação/sinterização, onde a LV é submetida a um processo de calcinação (LV-900) e um processo de sinterização (LV-1300) em temperaturas de 900°C e 1300°C, respectivamente. Também pode ser visto na Figura 4.2 que para a LV-STT a LV é direcionada para o reator de lixiviação a partir da etapa de desagregação da LV;

Após a etapa de calcinação/sinterização a LV segue para o reator de lixiviação, onde acontece a etapa de extração de ferro. A extração de ferro acontece através da reação da solução de ácido sulfúrico com as partículas de LV que contem o metal. Para iniciarmos a etapa de extração procedemos da seguinte maneira, Primeiramente, foram adicionados 1000 mL de solução de ácido sulfúrico no reator. Em seguida a solução é pré-aquecida até uma temperatura próxima da temperatura de lixiviação, isso é necessário devido à reação da lama vermelha com o ácido sulfúrico ser exotérmica, sendo assim não podemos adicionar a lama vermelha com a solução de ácido sulfúrico já na temperatura de lixiviação. Alcançada a temperatura de pré-aquecimento são adicionados 100g de lama vermelha no reator. Após ser atingida a temperatura de lixiviação, a cada 30 minutos foram retiradas amostras de 50 mL do reator;

Após a etapa de lixiviação deu-se início a etapa de centrifugação das alíquotas retiradas a cada trinta minutos. A etapa de centrifugação tem como finalidade a obtenção de duas fases, uma fase líquida (LICOR) rica em ferro e uma fase sólida (TORTA) enriquecida de compostos de titânio;

A etapa de centrifugação dá origem a outras duas etapas, uma etapa de filtração que é aplicada ao licor proveniente da centrifugação que tem por finalidade retirar as possíveis partículas residuais ainda presentes no licor. Uma etapa de lavagem/secagem aplicada à torta, com finalidade de retirar possíveis resíduos de ácido ainda presente na massa sólida.

As etapas do procedimento experimental são finalizadas com as análises do licor límpido, analisado tanto para óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2), as análises são realizadas em um espectrofotômetro. A massa sólida, agora sem resíduos de solução ácida é analisada tanto para óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2), nesse caso, as análises são realizadas através de técnicas de Fluorescência de raios-x e Difração de raios-X.

A terceira rota hidrometalúrgica utilizada no presente trabalho teve como base o trabalho de LI XIAO. A terceira rota consistiu em misturar a LV com carvão vegetal (CV)

(fonte de carbono-agente redutor) e argila. A argila possui única finalidade de fornecer plasticidade a mistura, possibilitando a conformação de corpos de prova esféricos. Foram realizadas um total de 8 misturas, as quais podem ser visualizadas na Tabela 4.2, juntamente com os percentuais de cada material e as temperaturas de sinterização (T_s) utilizadas, bem como o tempo de sinterização (t_s).

Tabela 4.2 – Percentuais dos materiais utilizados na terceira rota hidrometalúrgica.

MISTURA	LV (%)	CV (%)	ARGILA (%)	M_{Mistura} (g)	T_s (C°)	t_s (h)
1	75	20	5	1000	1300	2
2	65	30	5	1000	1300	2
3	75	20	5	1000	1200	2
4	65	30	5	1000	1200	2
5	75	20	5	1000	1100	2
6	65	30	5	1000	1100	2
7	75	20	5	1000	1000	2
8	65	30	5	1000	1000	2

Através da Tabela 4.2, fica bem claro qual o intuito da realização das 8 misturas, ou seja, queremos saber em qual condição ou condições torna-se possível a transformação da hematita para magnetita, ou ainda, a redução da hematita para ferro metálico.

Os procedimentos empregados nas preparações das misturas para serem submetidas aos experimentos de lixiviação podem ser descritos da seguinte maneira:

Primeiramente, os materiais foram conduzidos ao moinho de bolas, onde ocorreram as homogeneizações das misturas. Após a obtenção das misturas homogêneas, foram adicionados nas misturas aproximadamente 250 mL de água destilada, em seguida foram confeccionados corpos de prova, manualmente, com dimensões de aproximadamente dois centímetros cúbicos, sendo esses mensurados em uma régua de alumínio produzida especificamente para este processo.

Posteriormente, os corpos de prova de cada mistura, foram levados a um secador de bandejas (tipo estufa), com circulação de ar, ficando expostos a uma temperatura de 105°C,

durante 24 horas. Após essa etapa os corpos de prova foram levados a um forno tipo Mufla e sinterizados conforme as temperaturas especificadas na Tabela 4.2.

Ao termino das sinterizações e após o resfriamento dos corpos de prova de cada mistura, os mesmos foram moídos em um moinho de bolas, durante 30 minutos, a moagem dos corpos de prova possibilitou o ajuste da granulometria do material, a qual ficou a baixo da malha de 100 mesh.

Após a etapa de moagem, as oitos amostras foram submetidas a um teste de magnetismo, onde apenas as misturas 1 e 2 apresentaram magnetismo, ou seja, nessas amostras houve a transformação de hematita para magnetita ou ainda de hematita para ferro metálico, com isso, somente as misturas 1 e 2 foram selecionadas para serem submetidas aos experimentos de lixiviação.

A transformação de hematita para magnetita e ferro metálico, segundo LI XIAO (2008), ocorre devido à reação de estado sólido da Hematita (Fe_2O_3 – estrutura estável) presente na lama vermelha com o carbono presente no carvão vegetal. O carbono (agente redutor) é usado para promover a redução da hematita, transformando o Fe^{3+} em $Fe_{(s)}$, conforme a reação 4.1. Inicialmente, o carbono, em presença de excesso de O_2 fornecido pelo ar, reage produzindo CO_2 e CO , o último em maior quantidade. Este, por fim será o responsável por reagir com Fe_2O_3 produzindo $Fe_{(s)}$ e CO_2 .



4.4 – DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DA LV

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de materiais cerâmicos, as mais usuais são: análise química, análise térmica, análise mineralógica através de difração de raios X, além de propriedades tecnológicas que refletem os resultados do tratamento térmico como a retração linear, porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica (SANTOS, 1975).

As análises de difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem como resultados as fases presentes no material cerâmico, e a relação dos elementos constituintes do material cerâmico com a sua proporção na forma de óxidos, respectivamente. Através da combinação da análise química, qualitativa e quantitativa, onde os elementos são todos

considerados existindo na forma de óxidos, têm-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes no material cerâmico. Essa técnica tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios-X. Esse conceito é o de análise racional (SANTOS, 1989).

4.4.1- Análise química

A análise química consiste em determinar a composição de uma matéria-prima, fornecendo os percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo (EMILIANI e CORBARA, 1999).

A análise química pode ser realizada através de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos geralmente são através de reações de precipitação seletiva e reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser através de espectrofotometria ou ainda por fluorescência de raios X. Atualmente a fluorescência de raios X é frequentemente utilizada para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não destrutivo.

No presente trabalho a determinação da composição química da LV foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando 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. As amostras foram analisadas no seguinte modo de preparação: a) Disco Fundido: 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000 °C por 10 min. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da **PANalytical**. Dado de perda ao fogo (PF) obtido a 1000 °C.

4.4.2- Difração de raios-X

A difração de raios-X possibilita a identificação dos minerais presentes, e também permite estudar as características cristalográficas dos minerais. O equipamento de difração de raios-X é basicamente um tubo emissor de raios-X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios-X (de comprimento de onda conhecido), sobre uma camada fina de pó, que gira no centro do goniômetro. Como consequência o feixe se difrata e

reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o correspondente difratograma.

O método de difração de raios-X em relação a outros métodos físicos como a análise térmica diferencial, ou químicos, como a análise química, oferece a vantagem de que o difratograma apresenta um número grande de picos, o que facilita a identificação, principalmente no caso de misturas, onde pode haver superposição de alguns picos, mas nunca de todos (SANTOS, 1975).

As análises de DRX da LV foram realizadas em Difratorômetro de raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro $K\beta$ de Ni. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de $2,122^\circ$. Foram utilizadas as seguintes condições: varredura de 5° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 40 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passo: 5s, fenda divergente de $1/2^\circ$ e antiespalhamento de 1° , Máscara de 10 mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (LV-STT)

Antes dos experimentos de lixiviação a LV foi submetida a análises de fluorescência de raios-X e difração de raios-X, onde estas análises tiveram por objetivos a determinação da composição química e a caracterização mineralógica da LV, respectivamente. As técnicas utilizadas para a caracterização da LV estão descritas no item 4.4.

5.1.1 - Análise química da lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT)

A composição química da LV-STT é mostrada na Tabela 5.1, onde podemos observar que a LV-STT apresenta consideráveis valores para os teores de óxido de ferro, óxido de alumínio, óxido de silício, óxido de sódio e óxido de titânio. A composição química depende diretamente da origem da bauxita, bem como da tecnologia utilizada no processo Bayer.

Tabela 5.1 - Composição química da LV-STT.

Constituintes da lama vermelha	(%) peso
Fe ₂ O ₃	29,54
SiO ₂	17,24
CaO	1,08
Al ₂ O ₃	22,54
TiO ₂	4,56
Na ₂ O	12,51
V ₂ O ₅	0,28
MgO	0,15
K ₂ O	0,03
P.F. (perda ao fogo)	12,04

A composição química inicial da LV pode ser vista como o ponto de partida para se justificar a realização deste trabalho, pois através desta composição, é observado que o percentual de titânio está em torno de 4,56% em peso, e que a soma dos percentuais dos outros elementos alcança 82% em peso, desta forma, aplicando o processo de lixiviação ácida é possível remover grande parte desses elementos, acarretando na concentração de titânio na LV, a qual pode ser elevada, na pior das hipóteses, para 10% em peso, conduzindo a LV para categoria de um material que pode ser considerado como fonte de matéria prima para a obtenção de titânio, sendo que, geralmente, o percentual de titânio em minerais de titânio está em torno de 8% em peso.

5.1.2 - Difração de raios-X

De um modo geral, pode-se identificar e classificar os minerais presentes na amostra de lama vermelha, em duas categorias. Primeiro aqueles provenientes da própria bauxita, tais como a gibsita (G), hematita (H), goetita (Go), anatásio (A), quartzo (Q), caulinita (K), e numa segunda categoria, que são aqueles formados durante o processo Bayer, tais como a sodalita (S), como mostra a Figura 5.1.

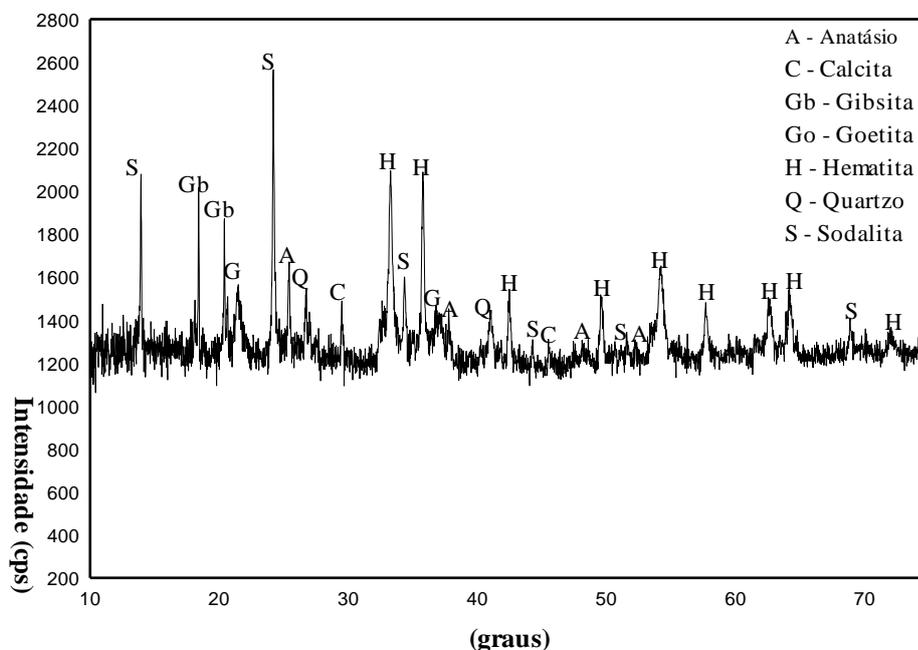


Figura 5.1- Difratoograma da matéria-prima (LV-STT)

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA CALCINADA A 900°C (LV900)

5.2.1- Análise química e mineralógica

A Tabela 5.2 mostra o resultado da análise química da lama vermelha (LV900) utilizada neste estudo (calcinação a 900°C). Pode-se observar que a (LV) analisada está constituída por uma mistura de óxidos sendo Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e Na₂O os componentes majoritários. Também estão presentes K₂O e CaO, em quantidades de 0,058 a 1,082 em peso, respectivamente. Observa-se também, um ligeiro aumento nas quantidades dos constituintes majoritários, esse aumento é devido ao tratamento térmico, que ocasionou a perda de água estrutural e em consequência de algumas reações de estado sólido que ocorrem na LV durante o tratamento térmico realizado.

Tabela 5.2 - Composição química (LV900).

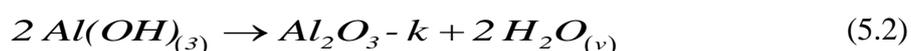
Constituintes da lama vermelha	(%) peso
Fe ₂ O ₃	34,88
SiO ₂	18,66
CaO	1,55
Al ₂ O ₃	25,7
TiO ₂	4,53
Na ₂ O	13,02
K ₂ O	0,05
P.F. (perda ao fogo)	1,43

Segundo SGLAVO (1999), as possíveis reações de estado sólido podem ser resumidas da seguinte maneira:

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



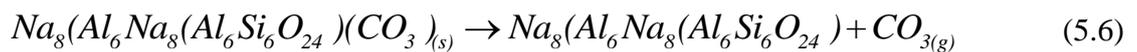
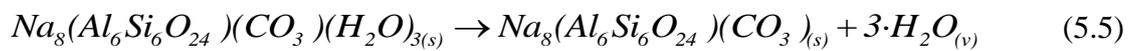
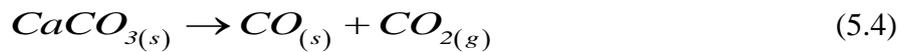
Entre 250°C e 280°C, a gibsitá se decompõe e dá lugar a uma alumina de transição crisptocristalina (Al₂O_{3-k}), de acordo com a reação a seguir:



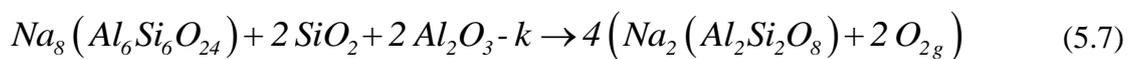
No intervalo de temperatura entre 300°C e 350°C, ocorre a desidroxilação da goetita com a formação da hematita:



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



A caracterização mineralógica da LV900 realizada por difração de raios-X é apresentada na Fig. 5.2. Pode-se observar no difratograma que os minerais identificados foram: Hematita e a nefelina, com a presença de fases de baixa cristalinidade não identificadas pelo DRX. A presença de nefelina é justificada da seguinte forma: sendo a LV composta de quantidades consideráveis de Na₂O e Si₂O, torna propicia a formação, durante o processo de calcinação, de espécies do tipo Na₅Al₃Si₃O₁₅, a decomposição dessas espécies e segundo MERCURY *et.al.*(2011) a reação de parte da sodalita desidratada com restos de alumina e sílica amorfa reagem para formar a nefelina, segundo a equação química:



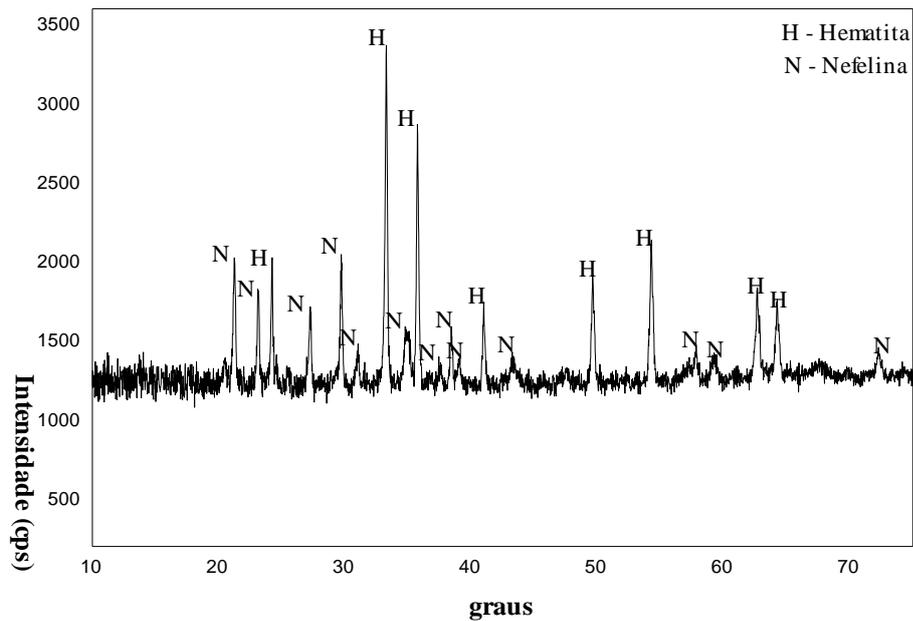


Figura 5.2- Difratograma da matéria-prima (LV900).

5.3 – ANÁLISES DA MATÉRIA-PRIMA (LV900) APÓS A LIXIVIAÇÃO

5.3.1 - Análises das curvas de extração do ferro

O processo de lixiviação realizado neste trabalho teve como finalidade a obtenção do comportamento da solubilidade dos metais ferro e titânio em soluções de ácido sulfúrico, sendo assim, a técnica de lixiviação mais indicada é a técnica de lixiviação sob agitação do material, a qual foi utilizada em todos os experimentos realizados neste trabalho. A seguir são apresentados e discutidos os resultados encontrados (curvas de extração) com base nos efeitos das principais variáveis relevantes, aqui consideradas, quais sejam: temperatura de lixiviação e concentração de ácido sulfúrico. Os experimentos de lixiviação foram realizados utilizando H_2SO_4 com concentrações variando de 20% a 30% em volume, por um período de 8 horas com a razão de L/S de 10/1 e com valores de temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C. Vale ressaltar que os resultados apresentados são em relação aos dados médios de cada experimento, visto que os mesmos foram realizados em triplicata.

5.3.1.1 – Efeito da temperatura na extração de ferro da LV900

A Figura 5.3 mostra a evolução na extração de ferro com o tempo de lixiviação em função da temperatura para os valores de 60°C, 80°C e 90°C, para uma concentração de ácido sulfúrico de 20%. Estes resultados mostram que a temperatura tem um papel importante no

processo de extração de ferro. Pode ser observado que a extração de ferro é relativamente baixa em experimentos realizados a 60°C, porém pode ser observado que para temperaturas de 80°C e 90°C a extração de ferro aumentou significativamente.

Aqui podemos afirmar que o efeito da temperatura na extração de ferro segue a mesma linha de raciocínio descrita por Kotz, ou seja, com o aumento da temperatura haverá o aumento das energias das partículas de LV propiciando que a reação (velocidade de reação) entre as partículas de LV e a solução de ácido sulfúrico ocorram mais rapidamente, conduzindo no aumento da solubilidade de ferro em soluções de ácido sulfúrico, proporcionando uma maior extração de ferro da LV, alcançando uma eficiência de extração de 84% para a LV lixiviada a 90°C e eficiência de 78% para a LV lixiviada a 80°C, para um tempo de lixiviação de 4 horas.

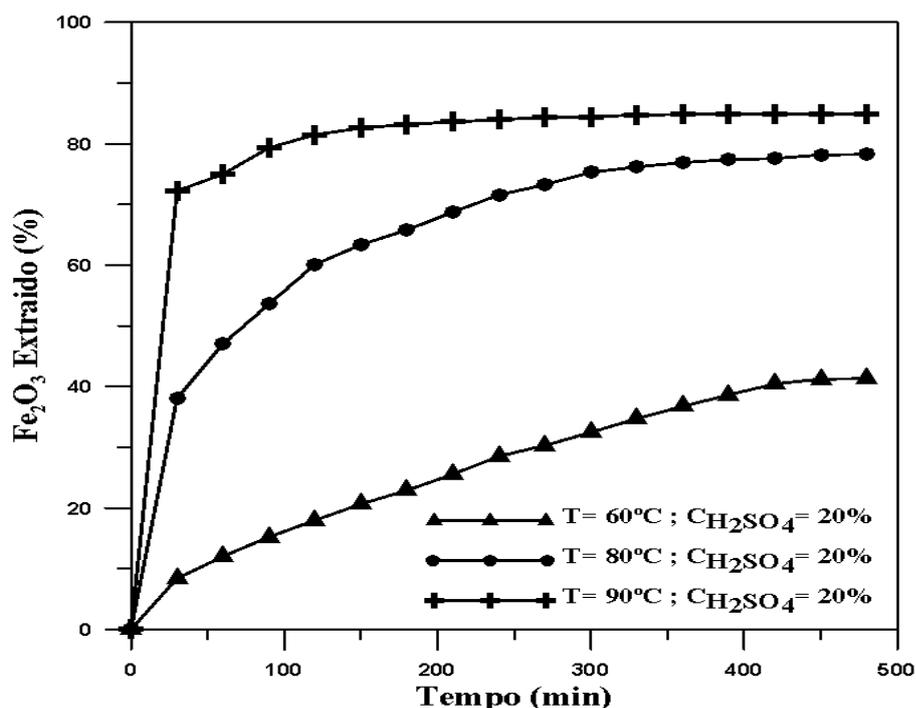


Figura 5.3- Curvas de extração de Fe_2O_3 (LV900).

Ainda também pode ser observado na Figura 5.3 o tempo ótimo de lixiviação para o experimento realizado a 90°C que é alcançado em torno de 4 horas de lixiviação, visto que a partir desse tempo a concentração do ferro torna-se praticamente constante. Em relação ao tempo ótimo de lixiviação para os demais experimentos não podemos afirmar com precisão

esse tempo, visto que é observado que existem variações consideráveis nos percentuais de extração até ao final do experimento.

A Figura 5.4 mostra a evolução na extração de ferro com o tempo de lixiviação em função da temperatura para os valores de 60°C, 80°C e 90°C, para uma concentração de ácido sulfúrico de 30%. A temperatura continua sendo o fator preponderante para a extração do ferro, sendo que analisando as três curvas de extração é possível observar que a maior eficiência do processo de lixiviação ocorre na temperatura de 90°C que está em torno de 95%, para as temperaturas de 80°C e 60°C as eficiências alcançadas são 82% e 61%, respectivamente. Aqui também é observado um tempo ótimo de lixiviação de 4h para o experimento realizado na temperatura de 90°C.

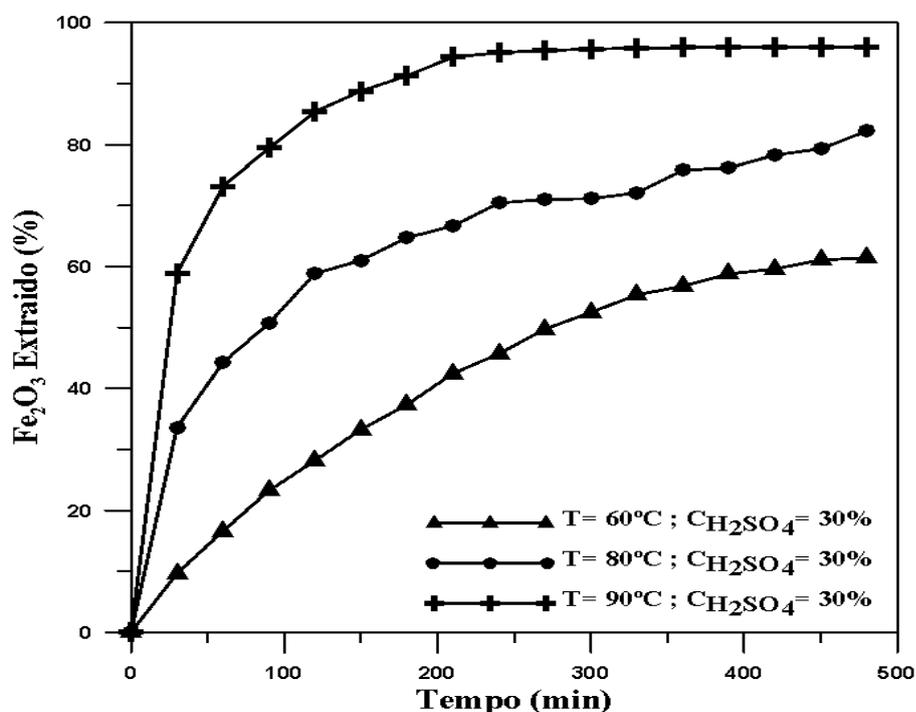


Figura 5.4- Curvas de extração de Fe_2O_3 (LV900).

5.3.1.2 - Efeito da concentração de ácido sulfúrico na extração de ferro da LV900

A concentração do agente lixiviante está diretamente ligada à taxa de reação química. Muitas vezes é possível alterar a velocidade de uma reação pela alteração das concentrações dos reagentes. Um dos objetivos da cinética química é determinar o efeito das concentrações sobre as velocidades. Este efeito pode ser determinado pela medição da velocidade de reação

em experiências nas quais se opera com diferentes concentrações de cada reagente (mantendo-se constante a temperatura), (KOTZ, 2009). No caso da lixiviação em meio sulfúrico da LV, objeto deste trabalho, os principais reagentes são o óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Conforme descrito por Kotz, a respeito do efeito da concentração de um agente lixiviante, buscar-se-a através da Figura 5.5 apresentar o efeito da concentração de ácido sulfúrico sobre a extração de ferro em função do tempo de lixiviação para valores de temperaturas de 60°C , 80°C e 90°C . A análise das curvas de extração são feitas para cada par de concentrações em uma determinada temperatura, ou seja ($T = 90^\circ\text{C}$; $C_A = 20\%$ e 30%).

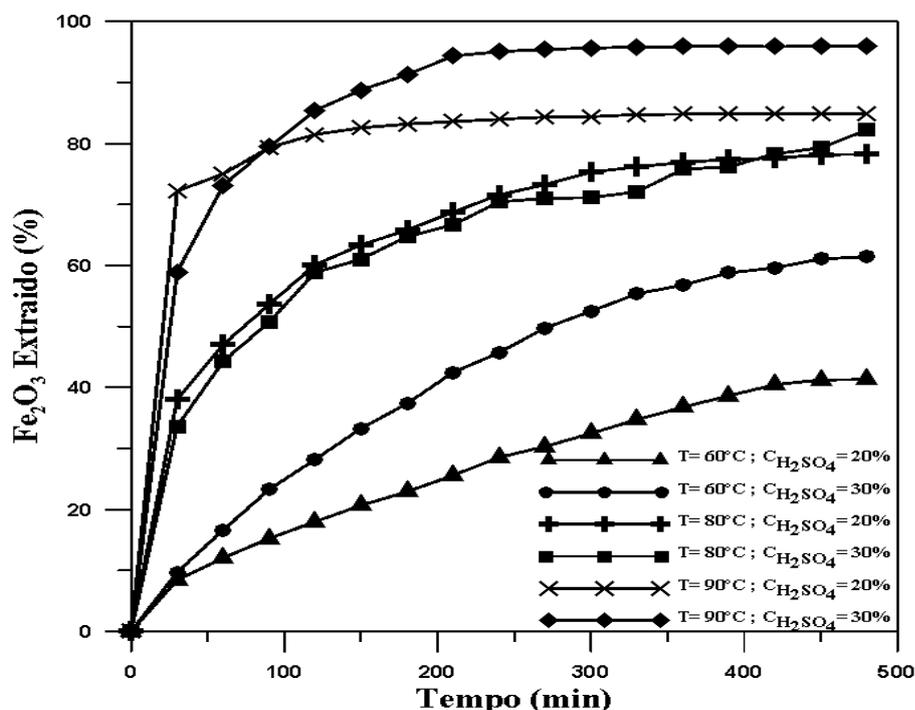


Figura 5.5- Curvas de Extração do Fe_2O_3 da LV900.

Pode ser visto na Figura 5.5, que as extrações aumentam gradualmente com o decorrer do tempo de lixiviação, bem como é observado que aumentando a concentração do agente lixiviante aumentamos também seu poder extrativo, ou seja, para concentrações mais elevadas a solubilidade dos compostos de ferro em soluções de ácido sulfúrico são mais relevantes, ocasionando uma maior eficiência de extração para as maiores concentrações. Também pode ser observado que para a temperatura de 80°C não existe diferenças significativas na extração

de ferro. Podemos afirmar que neste caso o efeito da temperatura é mais pronunciado do que o efeito da concentração. O tempo ótimo de lixiviação está em torno de 4 horas (240 minutos) para o experimento realizado a 90°C.

5.3.2 - Análises das curvas de extração do titânio da LV900

Nas Figuras 5.6 e 5.7, podem ser analisados o comportamento da extração de titânio da LV em função do tempo de lixiviação, para os valores de temperatura de 60°C, 80°C e 90°C. Nas Figuras 5.6 e 5.7 pode ser observada a influência da temperatura na extração de compostos de titânio, bem como os percentuais máximos de extração do titânio, com concentrações de 20% e 30% de ácido sulfúrico, respectivamente. O efeito da temperatura é o mesmo encontrado na extração de ferro, ou seja, quanto maior a temperatura maior a extração, devido ao aumento da solubilidade. O tempo ótimo de lixiviação está em torno de 4h para o processo realizado a 90°C.

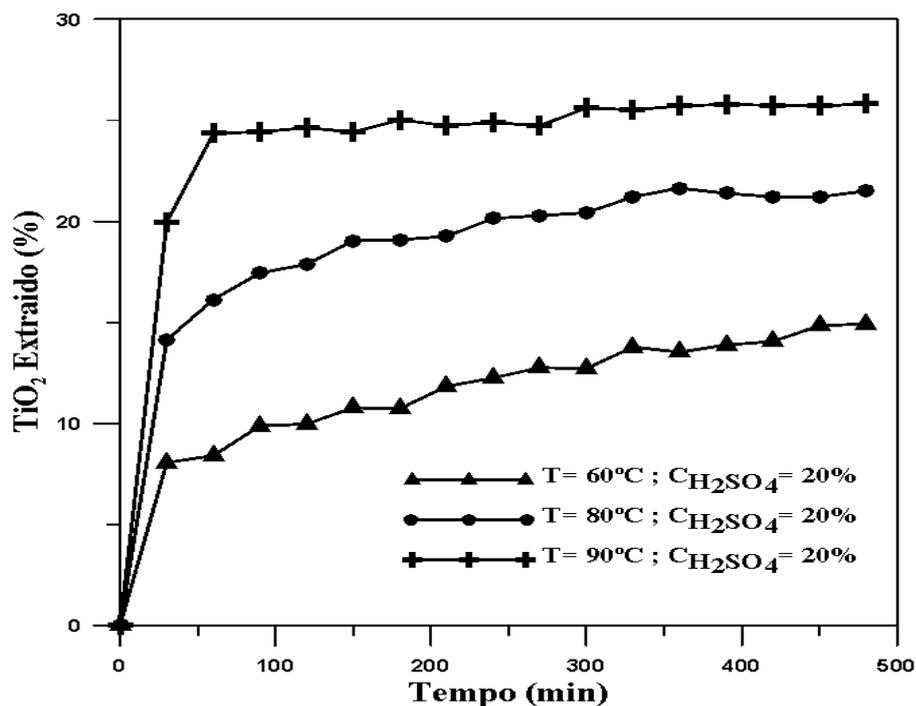


Figura 5.6- Curvas de Extração do TiO_2 (LV900).

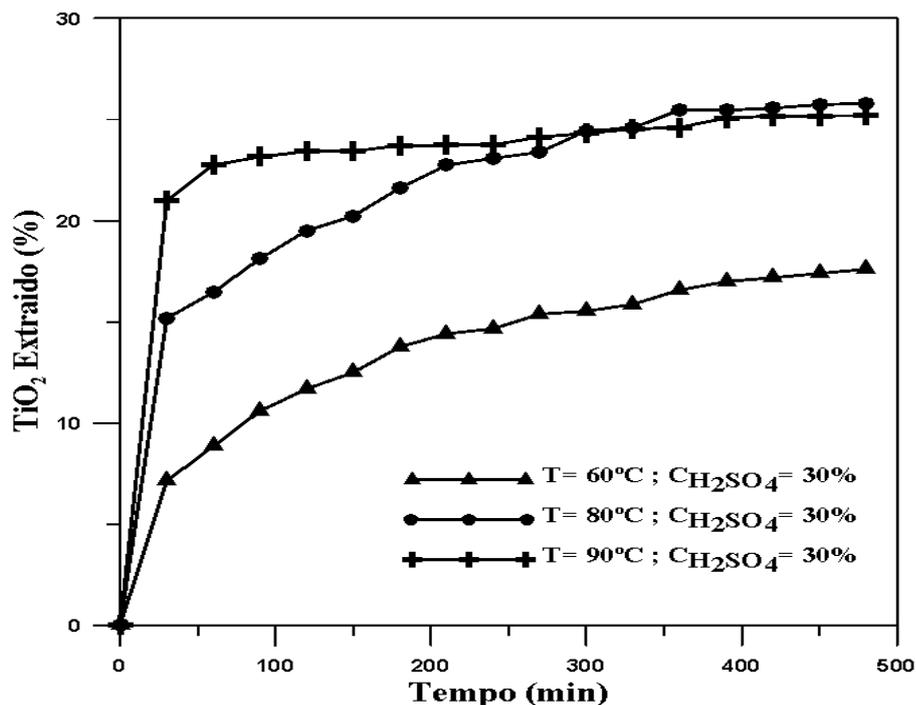


Figura 5.7- Curvas de Extração do TiO₂ da LV Calcificada e Lixiviada.

A Figura 5.8 apresenta a influência da concentração na extração de compostos de titânio da LV. Uma análise diferenciada que pode ser feita observando essa figura é a seguinte: para a lixiviação realizada a 80°C com concentração de ácido sulfúrico de 30%, o comportamento da evolução na extração é o mesmo quando realizada a 90°C e concentração de 30% confirmando a influência direta da concentração nesse processo.

De um modo geral, pode-se afirmar que a extração de titânio não teve relevância significativa. As pequenas quantidades lixiviada do óxido de titânio, provavelmente são devido a alguns compostos de titânio que se encontram em uma forma livre, tais como: titanato de sódio, titanato de cálcio, que são formados durante a digestão da bauxita, e possíveis compostos de ferro e titânio formados durante o processo de calcinação, mais provavelmente a Ilmenita (FeTiO₃). Esses compostos não foram observados na análise de DRX devido as suas baixas cristalinidades.

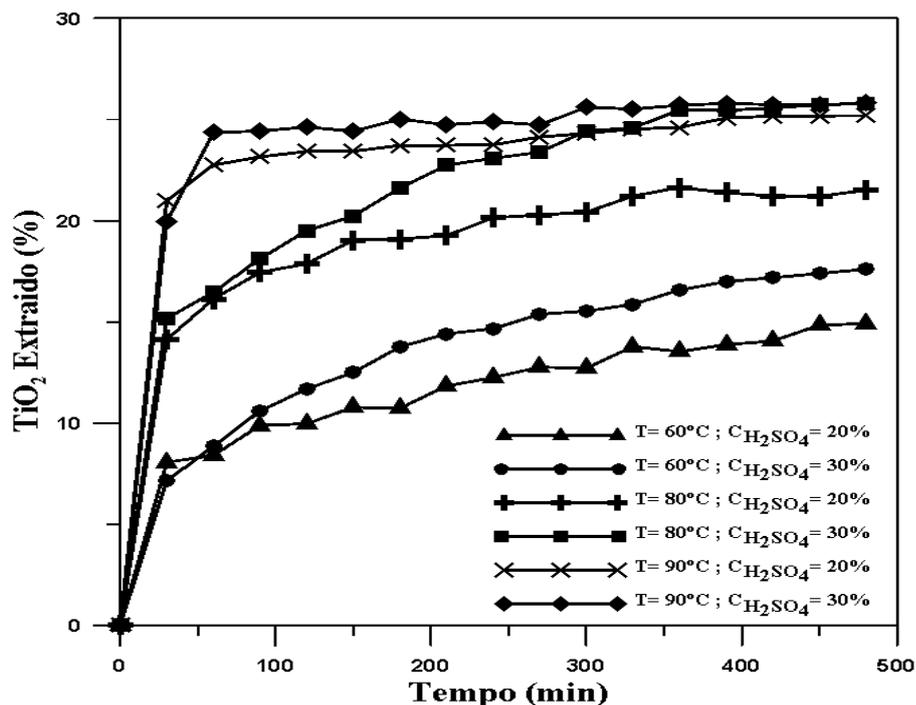


Figura 5.8- Curvas de extração do TiO₂ da LV900 após a lixiviação.

5.4 – Análises química e mineralógica da LV900 após a lixiviação

5.4.1 – Análise química

A análise química da lama vermelha após a lixiviação, Tabela 5.3, faz-se necessário para se comprovar a concentração de compostos de titânio na lama vermelha.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados das análises químicas realizadas na LV900 após o processo de lixiviação. Pode ser observado nesta tabela que para os experimentos realizados com uma temperatura constante de lixiviação e variando a concentração de ácido sulfúrico, os melhores resultados para a extração do ferro são aqueles realizados com a maior concentração de ácido (30%), proporcionando uma maior concentração de composto de titânio na LV900.

Conforme a Tabela 5.3 pode se observado que a LV900 lixiviada ainda apresenta quantidades consideráveis de sílica e óxido de alumínio, aqui considerados como impurezas,

isso explica não termos maiores concentrações de compostos de titânio. As quantidades elevadas de sílica e óxido de alumínio podem ser explicadas devido às possíveis reações que ocorrem durante o processo de lixiviação, onde pode ser visto a preferência de reação do ácido pelos óxidos de ferro, cálcio e sódio, segundo as reações 5.8 a 5.11.

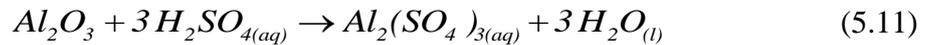
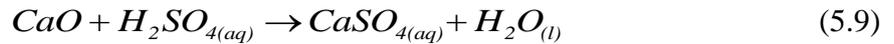
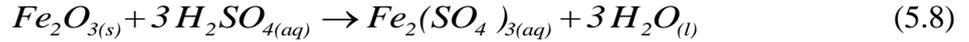


Tabela 5.3 - Composição química da LV900 após a lixiviação

Constituintes	Lama vermelha (%) peso	Lama vermelha (%) peso
	$C_A = 20\%; T = 60^\circ C$	$C_A = 30\%; T = 60^\circ C$
Fe ₂ O ₃	26,67	23,32
TiO₂	6,20	6,64
CaO	0,30	0,20
SiO ₂	35,82	37,71
Al ₂ O ₃	12,48	11,37
Na ₂ O	0,69	0,83
PF	16,58	17,85
Constituintes	Lama vermelha (%) peso	Lama vermelha (%) peso
	$C_A = 20\%; T = 80^\circ C$	$C_A = 30\%; T = 80^\circ C$

Fe ₂ O ₃	12,49	10,26
TiO₂	6,40	7,63
CaO	0,58	0,10
SiO ₂	44,72	49,20
Al ₂ O ₃	12,84	13,25
Na ₂ O	0,84	0,61
PF	20,44	17,62
	Lama vermelha (%) peso	Lama vermelha (%) peso
Constituintes	C_A= 20%; T= 90°C	C_A= 30%; T= 90°C
Fe ₂ O ₃	6,36	3,24
TiO₂	9,57	9,66
CaO	0,10	< 0,10
SiO ₂	56,48	62,63
Al ₂ O ₃	9,45	7,53
Na ₂ O	0,85	0,53
PF	15,31	14,02

Conforme pode ser observado na Tabela 5.3, o ferro foi extraído em todas as condições experimentais, assim sendo, o titânio foi concentrado em todas as situações experimentais com relevância para as condições realizadas com temperatura de lixiviação de 90°C e concentração de ácido sulfúrico de 30%, para essa condição a concentração de titânio foi alcançada em termos percentuais de 9,66%, sendo um percentual considerável em relação ao inicial que era de 4,6%.

5.4.2 – Análise mineralógica

A análise mineralógica possibilita a identificação dos minerais presentes em um determinado material e também permite estudar as características cristalográficas destes minerais, portanto a análise mineralógica realizada na lama vermelha após sua lixiviação teve por objetivo identificar quais minerais de titânio foram concentrados na lama vermelha. A seguir as Figuras 5.9 a 5.11 apresentam os resultados da análise mineralógica da LV900 após ter sido lixiviada.

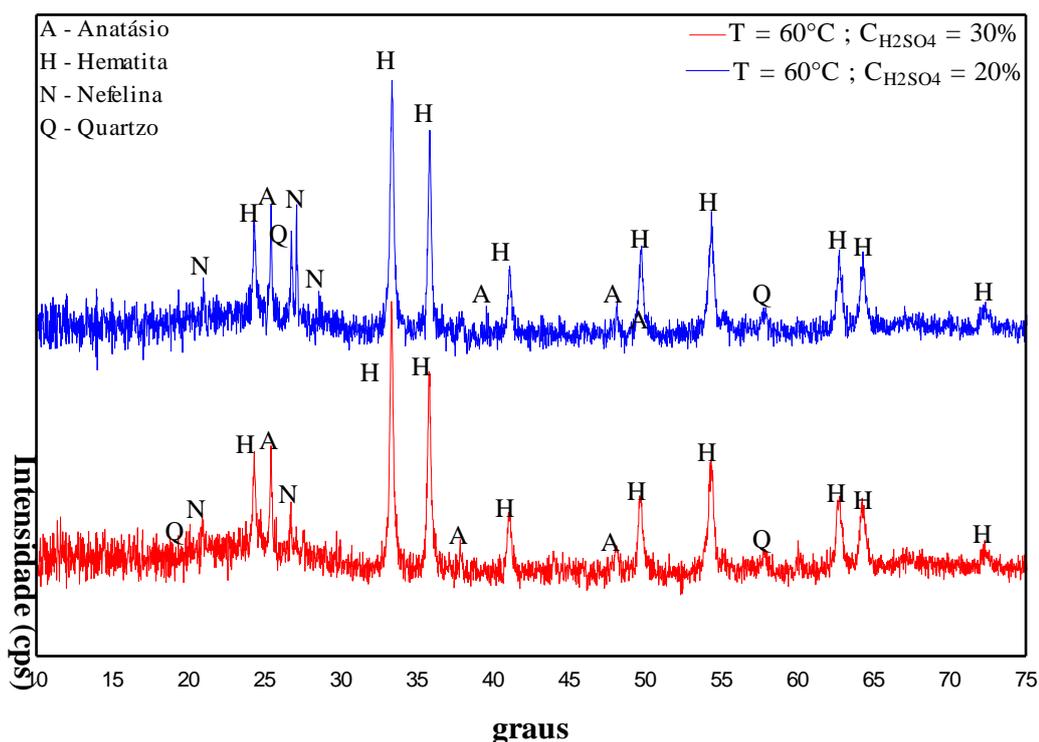


Figura 5.9 - Difratoograma da (LV900) após ser lixiviada.

A Figura 5.9 apresenta os difratogramas referentes à lama vermelha lixiviada com temperatura constante de 60°C e concentrações de ácido sulfúrico de 20% e 30%. Como pode ser observado os minerais identificados em ambas as condições experimentais foram: Anatásio (A) [ICDD-84-1285], Hematita (H) [ICDD-84-0307], Quartzo (Q) [ICDD-78-2315] e a Nefelina (N) [ICDD-35-02424]. A presença do mineral Anatásio é confirmada nos difratogramas devido a ocorrência de picos a 3,51269 Å, 1,89 Å e 2,37750 Å que são picos característicos desse mineral.

A Figura 5.10 apresenta uma comparação entre os difratogramas da lama vermelha lixiviada em uma temperatura constante de 80°C, utilizando uma solução de ácido sulfúrico de concentração 30% e utilizando uma solução de ácido sulfúrico de concentração 20%. Observa-se na referida figura, que a lama vermelha nas duas situações é constituída essencialmente por: Anatásio (A) [ICDD 84-1285], Hematita (H) [ICDD 84-0307], Quartzo (Q) [ICDD 83-2470] e Nefelina (N) [ICDD 19-1176], esses minerais são confirmados pela ocorrência de seus picos característicos em 3,5166 Å, 1,89624 Å, 1,6999 Å, 2,6933 Å, 2,5124 Å, 1,6908 Å, 3,29 Å, 4,1892 Å e 3,0690 Å, 4,2500 Å, 4,0190 Å, respectivamente.

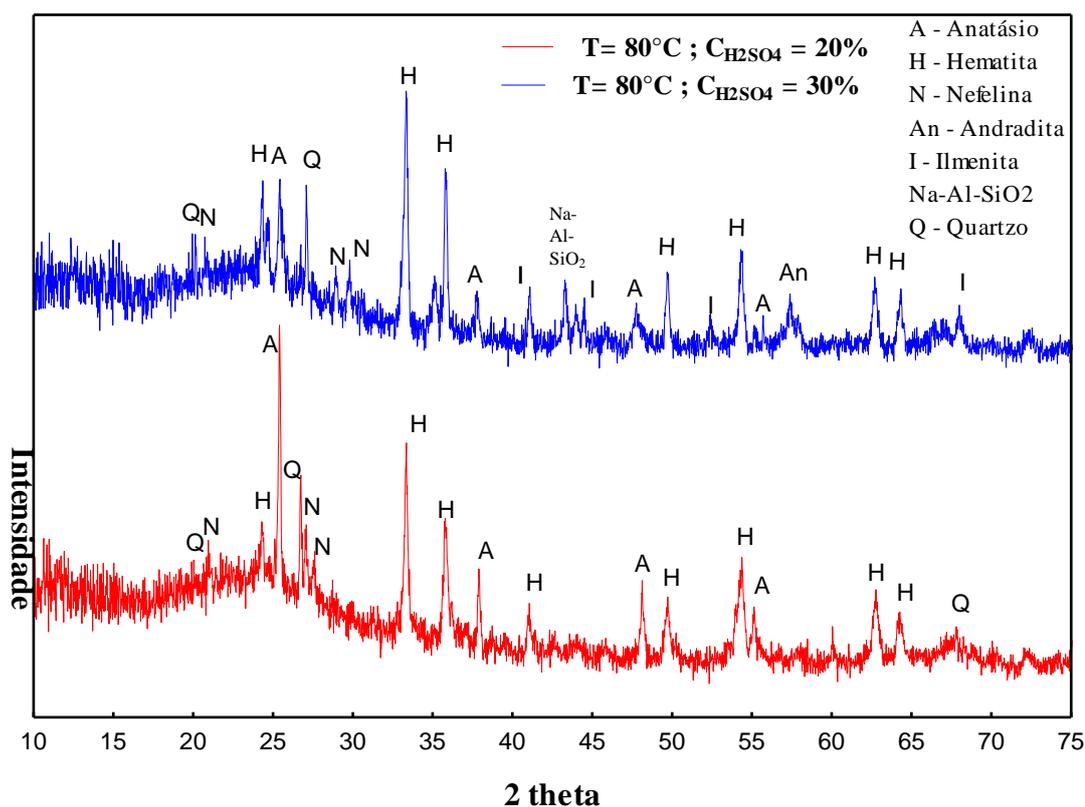


Figura 5.10 - Difratoograma da (LV900) após ser lixiviada.

Ainda pode ser observado no difratograma do experimento realizado com temperatura de lixiviação de 80°C (Figura 5.10) e concentração de ácido sulfúrico de 30% a presença de três novas fases minerais, quais sejam: uma fase mineral do tipo alumínio-silicato-sódio (Na-Al-SiO₂) proveniente da dissolução da Nefelina pelo ácido sulfúrico, uma outra fase mineral com baixa intensidade, proveniente da combinação do ferro livre com possíveis óxidos de titânio, mais necessariamente sendo a ilmenita (I) [ICDD 02-0880], identificada pelo DRX, com picos característicos em 2,7300 Å, 2,5300 Å, 1,7200 Å. Por fim uma fase mineral identificada pelo DRX como sendo a Andradita (An) [ICDD 84-1935] com picos característicos em 2,6902 Å, 3,0077 Å, 1,6077 Å, proveniente da combinação de sílica insolúvel e ferro livre com possíveis resquícios de cálcio ainda existente no material (Ca₃Fe₂(SiO₄)₃).

Os difratogramas da Figura 5.11 revelam a presença de anatásio (A) [ICDD 86-1157] justificado pela intensidade de seus picos característicos em 3,5144 Å, 1,8915 Å, 1,6974 Å. Verifica-se a presença das fases minerais hematita (H) [ICDD 130534], quartzo (Q) [ICDD 85-0504]. Observa-se ainda a presença do mineral Rutilo (R) [ICDD 04-0551], confirmado

através de seus picos característicos em 3,2450Å e 1,6870Å. A ocorrência do mineral pode ser justificada devido a uma possível transformação de fase do anatásio para a fase do rutilo, ocorrida durante o processo de calcinação da lama vermelha.

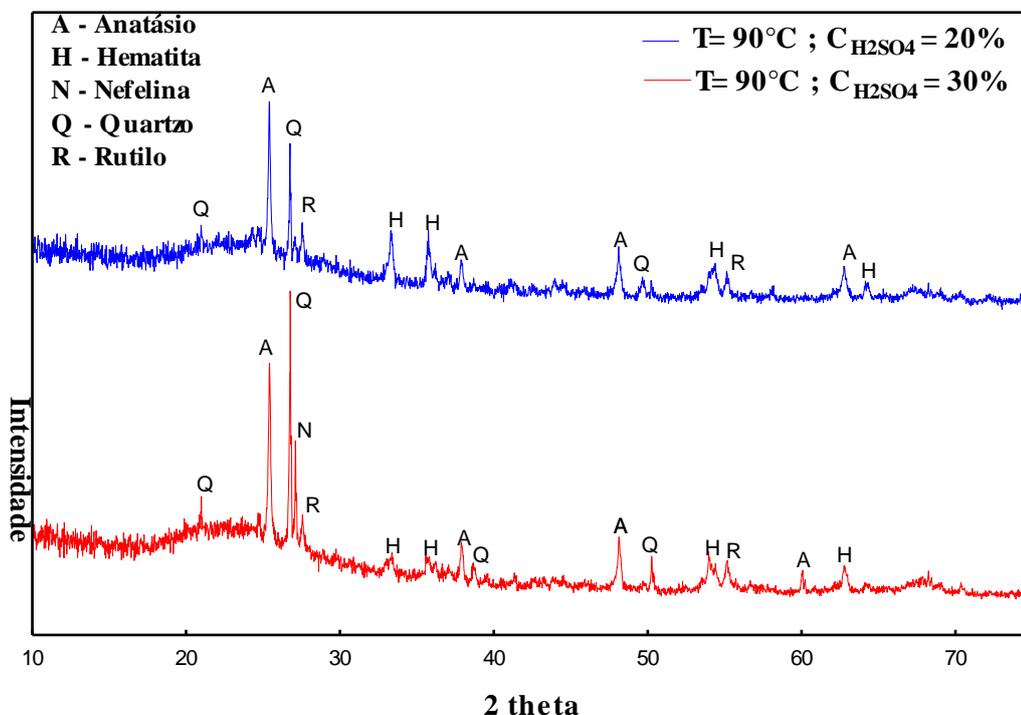


Figura 5.11 - Difratograma da (LV900) após ser lixiviada.

Realizada a análise mineralógica podemos comprovar o que foi visto na análise química, ou seja, que a lama vermelha após ser lixiviada apresenta maior concentração de óxido de titânio, e por fim ratificando que o mineral de titânio concentrado na lama vermelha foi com maior relevância o anatásio.

5.5 – ANÁLISES DA MATÉRIA-PRIMA (LV-STT) APÓS A LIXIVIAÇÃO

A partir desse item (5.5) serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados com a lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT) após o processo de lixiviação. Vale ressaltar que a LV-STT foi submetida às mesmas análises que foram realizadas na LV900.

5.5.1 - Análises das curvas de extração do ferro da LV-STT

A análise das curvas de extração nos possibilita observar o comportamento dos metais ferro e titânio em termos de suas extrações, bem como, nos fornece os percentuais máximos extraídos desses metais e ainda é possível observar quais variáveis possuem maior efeito nas suas extrações, além de fornecer um dos principais parâmetros para a otimização do processo de lixiviação que é o tempo máximo no qual temos o maior percentual de extração dos metais.

5.5.1.1 – Efeito da temperatura na extração de ferro da LV-STT

Na Figura 5.12, estão apresentados, para os três valores de temperaturas, 60°C, 80°C e 90°C e concentração de ácido sulfúrico de 20%, as curvas de extração do ferro da LV-STT. Observa-se, pela Figura 5.12, que, a curva de extração em função do tempo, temperatura de 90°C, tende a atingir um patamar de extração em torno de 5 horas de experimento, no qual a extração máxima de ferro está em torno de 87%. Para as condições de 60°C e 80°C os percentuais de extração ficaram em torno de 47% e 78%, respectivamente, o que nos leva a afirmar que a temperatura tem grande influência na extração de ferro da LV-STT. O efeito da temperatura na extração de ferro da LV-STT é o mesmo efeito que ocorre na extração de ferro da LV900.

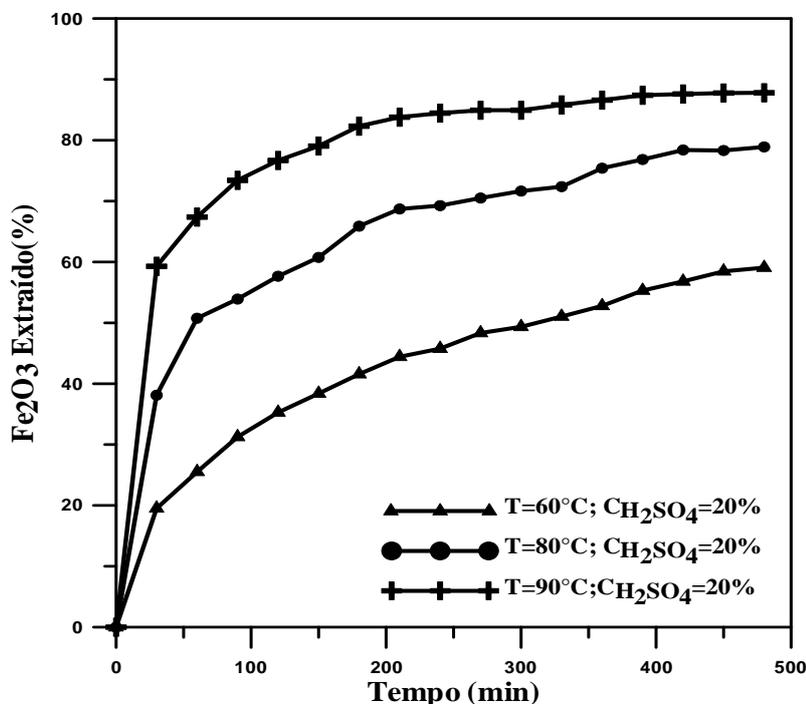


Figura 5.12- Curvas de Extração do Fe₂O₃ da LV-STT.

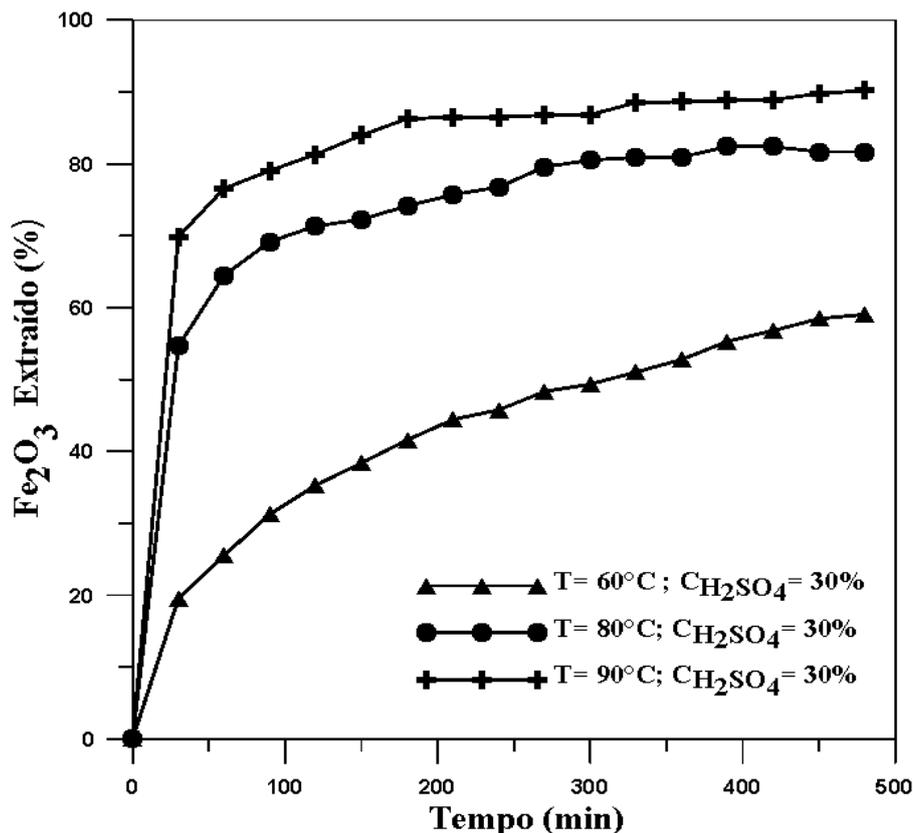


Figura 5.13- Curvas de Extração do Fe₂O₃ da LV-STT.

A Figura 5.13, apresenta o efeito da temperatura de lixiviação na extração de ferro da LV-STT para os valores de temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C e concentração de ácido sulfúrico de 30%.

Ao se analisar as curvas da Figura 5.13, nota-se que para as temperaturas mais elevadas a extração de ferro continua sendo mais acentuada chegando a alcançar 90% de extração de ferro para o experimento realizado a 90°C e de 81% para o experimento realizado a 80°C. O efeito da temperatura fica mais evidente se analisarmos a curva de extração da Figura 5.12 para as condições de 90°C e concentração de 20% onde o percentual máximo alcançado foi de 87%.

Um aspecto visualmente notável na Figura 5.13 é a existência de dois patamares na curva de 90°C, o primeiro começando a partir dos 150 minutos de lixiviação se estendendo até aos 300 minutos e por fim outro que se estende dos 300 minutos até o final do experimento. A existência desses dois patamares pode está liga a erros experimentais, visto que os experimentos foram realizados em triplicata, levando em consideração esses possíveis

erros experimentais no anexo B são apresentadas as curvas de extração com suas respectivas barras de erros, tanto para a LV900 e LV-STT.

5.5.1.2 – Efeito da concentração na extração de ferro da LV-STT

Para o estudo do efeito da concentração, nas curvas de extração, será feita uma abordagem com temperatura constante de lixiviação, ou seja, para cada temperatura utilizada teremos as curvas de extração para a concentração de 20% e 30%.

Na Figura 5.14, observa-se nas curvas de extração que as extrações aumentam gradualmente com o decorrer do tempo de lixiviação, bem como é observado que aumentando a concentração do agente lixiviante aumentamos também sua velocidade de extração.

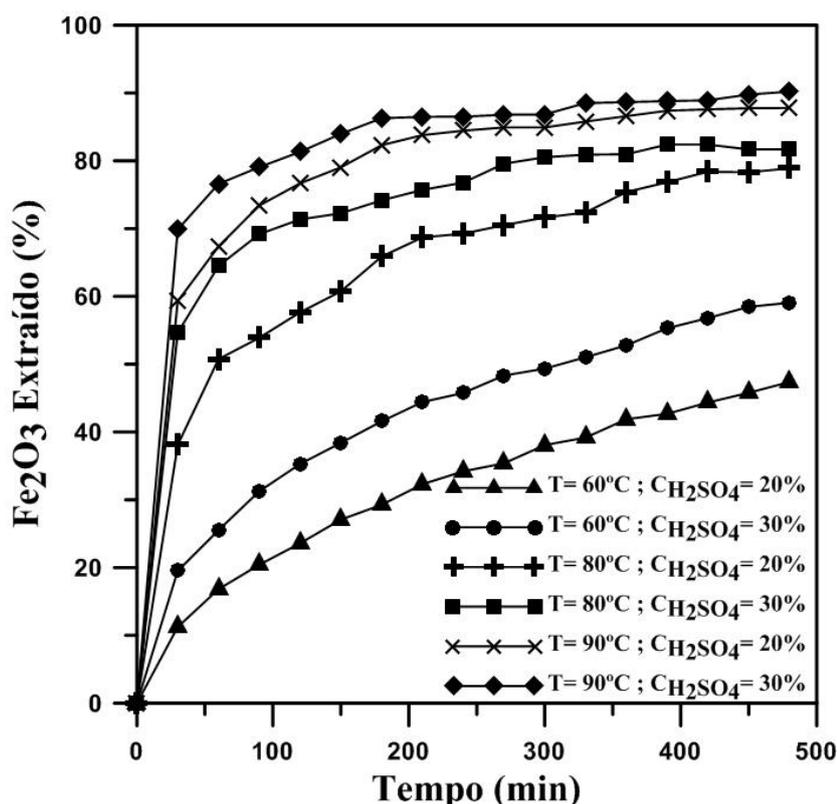


Figura 5.14- Curvas de Extração do Fe₂O₃ da LV-STT.

Ao se fazer uma análise mais detalhada dos resultados obtidos, observa-se, no entanto, que não existem diferenças significativas para os experimentos realizados a 90°C devido ao efeito da temperatura está se sobressaindo ao efeito da concentração. Já para os demais casos,

60°C e 80°C, o efeito da concentração na extração tornou-se evidente, portanto, as maiores extrações são conseguidas utilizando o agente lixiviante com concentração de 30%.

5.5.2 - Análises das curvas de extração de titânio da LV-STT

Da mesma forma que foi necessária a verificação da extração de ferro da LV900, analisando o efeito da temperatura e concentração, aqui também faremos as mesmas análises para verificação da extração de titânio da LV-STT, bem como analisaremos o efeito da temperatura e concentração.

5.5.2.1 – Efeito da temperatura na extração de titânio da LV-STT

A Figura 5.15, apresenta os resultados dos experimentos de lixiviação realizados com a LV-STT com valores de temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C e concentração do agente lixiviante de 20%. Na Figura 5.15, pode ser observada a influência da temperatura na extração de titânio, a qual segue a mesma influência encontrada para a LV900, ou seja, quanto mais elevada a temperatura de lixiviação maiores extrações são alcançadas. Através da figura pode-se afirmar que para as condições de temperatura de 80°C e 90°C é alcançado um patamar de extração logo nos 100 primeiros minutos de experimento, onde o percentual máximo de extração está em torno de 18% e 20%, respectivamente.

A Figura 5.16 mostra o caso em que os experimentos são realizados com concentração do agente lixiviante de 30% para valores de temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C. O efeito da temperatura na extração continua sendo o mesmo, mas de maneira mais acentuada, conduzindo a percentuais de extração de 23% para o experimento realizado a 90°C. Na Figura 5.16, fica evidente uma grande variação na evolução da extração para todas as condições, somente a partir de 300 minutos de experimentos que observamos a tendência de alcance de um patamar de extração. De um modo geral e de maneira semelhante aos experimentos realizados com a LV900 podemos afirmar que a extração de titânio utilizando a LV-STT não teve relevância significativa.

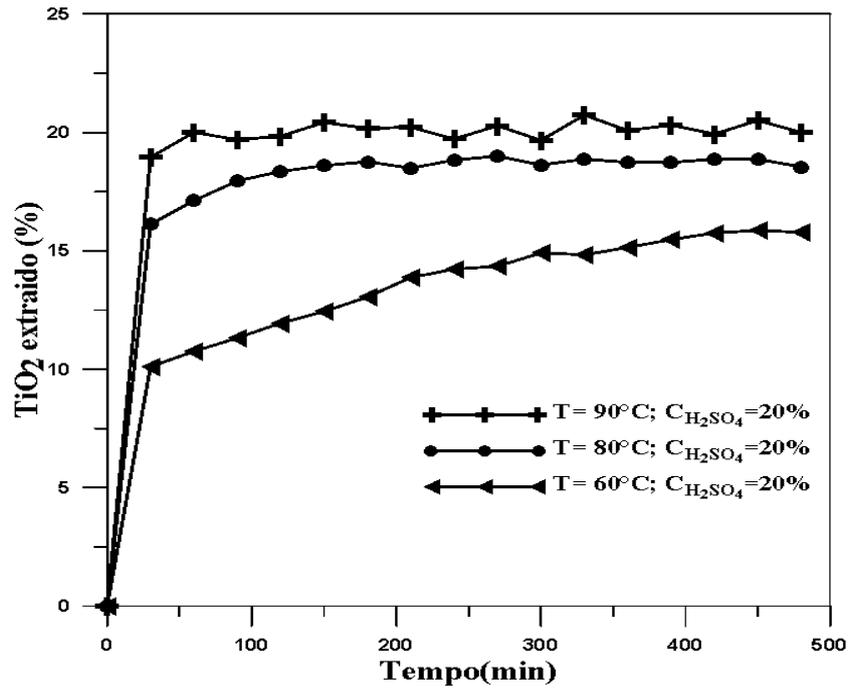


Figura 5.15- Curvas de Extração do TiO₂ da LV-STT.

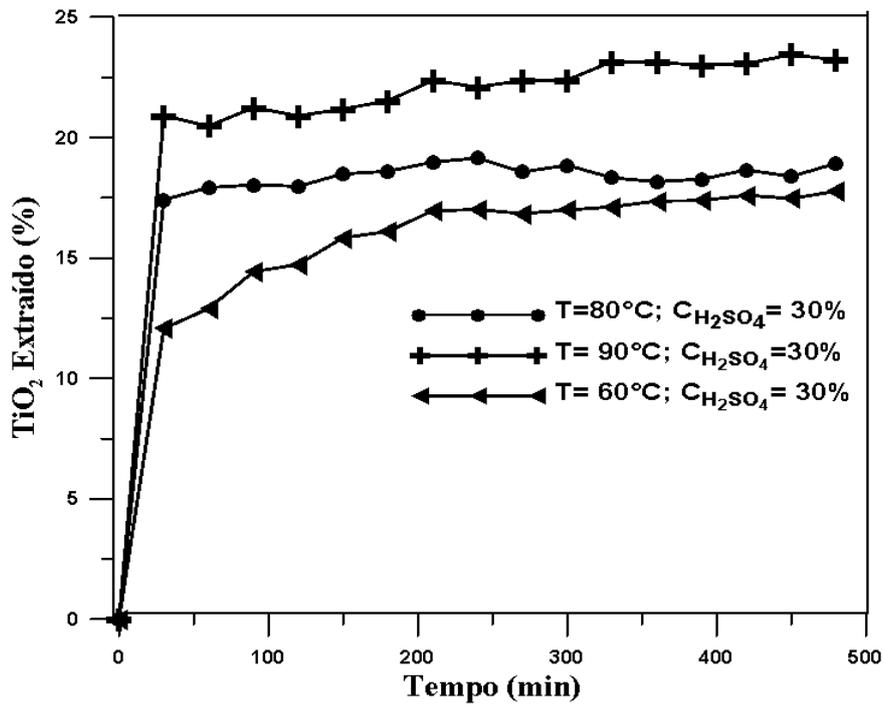


Figura 5.16- Curvas de Extração do TiO₂ da LV-STT.

5.5.2.2 – Efeito da concentração na extração de titânio da LV-STT

A fim de se obter alguma informação sobre o efeito da concentração do ácido na extração de titânio da LV-STT foi construído um gráfico do percentual de titânio extraído, com valores de temperaturas de 60°C, 80°C e 90°C e concentração do agente lixiviante de 20% e 30%, em função do tempo de lixiviação. Os valores encontrados podem ser vistos na Figura 5.17.

De acordo com a Figura 5.17 o efeito da concentração na extração de titânio é mais pronunciado nos experimentos realizados a 60°C e 90°C. Para o experimento realizado a 80°C pode ser visto que o percentual máximo de extração está em torno de 18%, tanto faz o experimento ser realizado para concentrações do agente lixiviante de 20% e 30%, o que nos possibilita afirmar que o efeito da temperatura é mais relevante que o efeito da concentração.

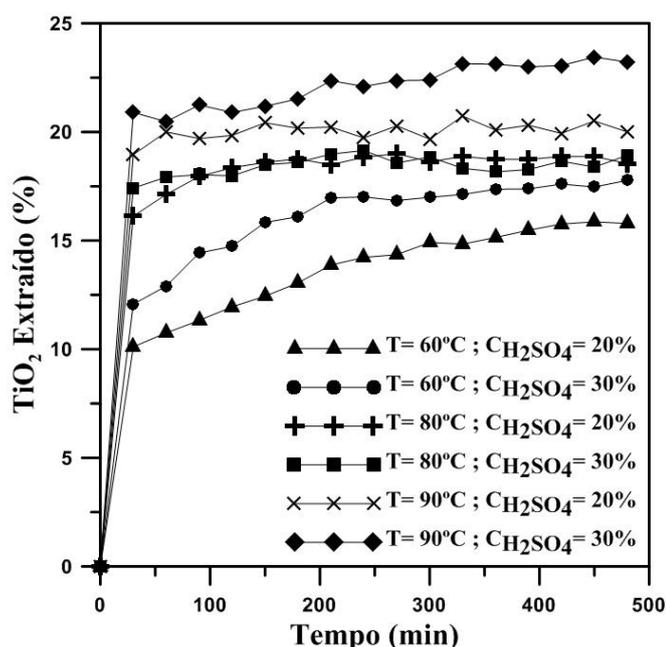


Figura 5.17- Curvas de Extração do TiO₂ da LV-STT.

5.5.3 – Análises química e mineralógica da LV-STT após a lixiviação

5.5.3.1 – Análise química da LV-STT após a lixiviação

A análise química da LV-STT após a lixiviação, Tabela 5.4, faz-se necessário para se comprovar a concentração de compostos de titânio na lama vermelha.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados das análises químicas realizadas na LV-STT após o processo de lixiviação. Pode ser observado na tabela que para os experimentos realizados com uma temperatura constante de lixiviação e variando a concentração de ácido sulfúrico, os melhores resultados para a extração do ferro são aqueles realizados com a maior concentração de ácido (30%), com exceção para a condição de $C_A= 20\%$; $T= 90^\circ\text{C}$, proporcionando uma maior concentração de composto de titânio na LV-STT.

Tabela 5.4 - Composição química da LV-STT após a lixiviação.

Constituintes	Lama vermelha (%) peso	Lama vermelha (%) peso
	$C_A= 20\%$; $T= 60^\circ\text{C}$	$C_A= 30\%$; $T= 60^\circ\text{C}$
Fe ₂ O ₃	32,36	27,35
TiO₂	8,15	8,70
CaO	0,30	-
SiO ₂	39,63	42,92
Al ₂ O ₃	6,03	4,12
Na ₂ O	-	0,26
ZnO ₂	0,38	0,62
PF	13,40	15,99

Constituintes	Lama vermelha (%) peso	Lama vermelha (%) peso
	$C_A= 20\%$; $T= 80^\circ\text{C}$	$C_A= 30\%$; $T= 80^\circ\text{C}$
Fe ₂ O ₃	14,43	8,99
TiO₂	10,77	11,36
SiO ₂	53,01	63,37
Al ₂ O ₃	3,11	2,46
Na ₂ O	0,34	0,19
ZnO ₂	0,65	0,78
PF	17,66	12,86

Constituintes	Lama vermelha (%) peso	Lama vermelha (%) peso
	C _A = 20%; T= 90°C	C _A = 30%; T= 90°C
Fe ₂ O ₃	7,53	4,93
TiO₂	14,02	11,25
SiO ₂	65,27	66,17
Al ₂ O ₃	2,14	2,05
Na ₂ O	0,17	0,15
ZnO ₂	0,98	0,73
PF	9,83	14,69

Ainda conforme a Tabela 5.4 pode se observado que a LV-STT após a lixiviação ainda apresenta quantidades consideráveis de sílica, aqui considerada como impureza, isso explica não termos maiores concentrações de compostos de titânio. As quantidades elevadas de sílica podem ser explicadas devido às possíveis reações que ocorrem durante o processo de lixiviação, onde pode ser visto a preferência de reação do ácido pelos óxidos de ferro, cálcio e sódio e para esse caso também pelo óxido de alumínio.

Conforme pode ser observado na Tabela 5.4, o ferro foi extraído em todos os experimentos, assim sendo, o titânio foi concentrado em todos os experimentos de lixiviação realizados com a LV-STT, com relevância para as condições realizadas com temperatura de lixiviação de 90°C e concentração de ácido sulfúrico de 20%, para essa condição a concentração de titânio foi alcançada em termos percentuais de 14%, sendo um percentual considerável em relação ao inicial que era de 4,6%.

5.5.3.2 – Análise mineralógica da LV-STT após a lixiviação

Após a análise química da LV900 foi necessária à realização da análise mineralógica da LV900 para se identificar quais minerais de titânio foram concentrados na LV900 após a lixiviação, dessa mesma forma, a seguir são apresentados os difratogramas da LV-STT após a lixiviação com a finalidade de se identificar qual o mineral ou minerais de titânio que foram concentrados na LV-STT após a lixiviação.

Os difratogramas são apresentados para uma mesma temperatura de lixiviação, mas com concentração do agente lixiviante variando entre 20% e 30%, de forma que possamos verificar quais as fases minerais presentes em ambos os casos.

Na Figura 5.18, podem ser vistos os difratogramas da LV-STT após a lixiviação, para os valores de concentração do agente lixiviante de 20% e 30% e temperatura de lixiviação de 60°C. Ao se analisar os dois difratogramas é constatado que os minerais identificados, em ambos os casos, foram: Anatásio (A) [ICDD-84-1285], Hematita (H) [ICDD-33-0664], Gibsita (G) [ICDD-02-0173] e o Quartzo (Q) [ICDD-86-1562]. Para essa condição experimental a análise mineralógica confirma o que já tínhamos visto na análise química, ou seja, todos os cinco minerais identificados pelo DRX foram anteriormente identificados pela FRX, mas em termos de óxidos. A presença do mineral Anatásio é confirmada nos difratogramas devido a ocorrência de picos a 3,51269 Å, 1,89 Å e 2,37750 Å que são picos característicos desse mineral.

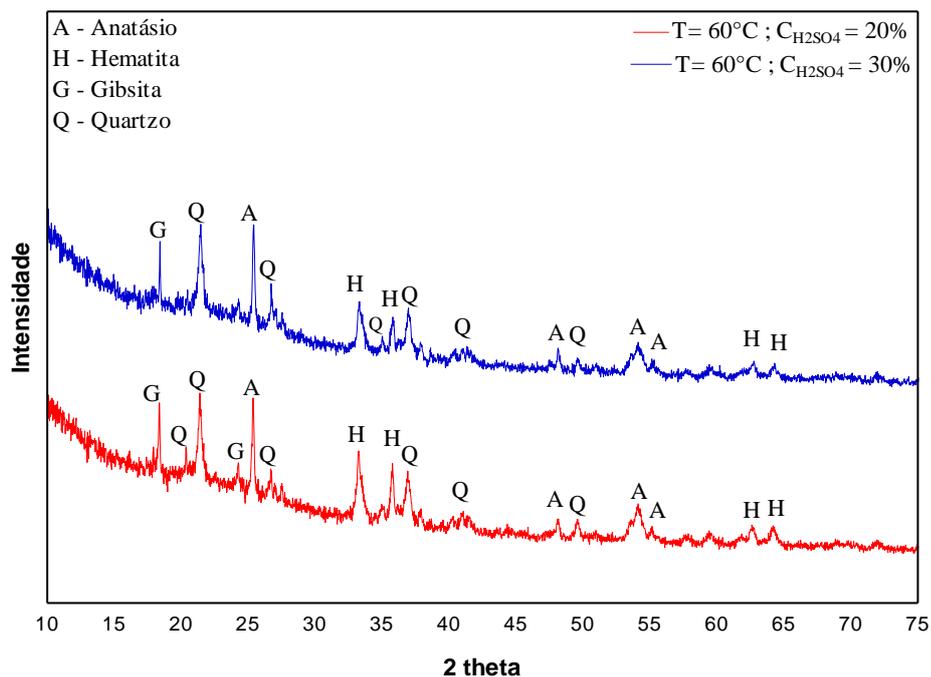


Figura 5.18 - Difratograma da LV-STT após a lixiviação.

A Figura 5.19, apresenta os difratogramas da LV-STT para as condições experimentais, as quais foram realizadas, com temperatura de lixiviação de 80°C e

concentrações do agente lixiviante de 20% e 30%. Conforme a referida figura, podemos afirmar que os minerais identificados estão de acordo com os elementos identificados através da FRX com exceção do óxido de alumínio, que para o DRX esse óxido aparece como a Gibsita, mas para essa condição experimental não foi identificada pelo DRX, provavelmente, devido estar em sua forma não cristalina.

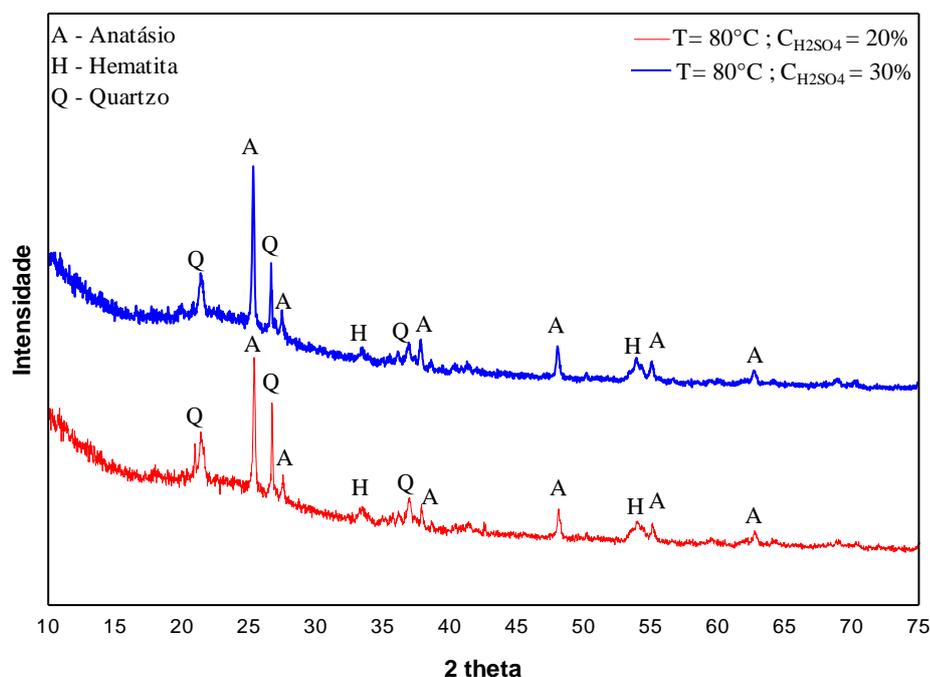


Figura 5.19 - Difratograma da LV-STT após a lixiviação.

De acordo com a Figura 5.19, os minerais identificados, em ambos os casos, foram: Anatásio (A) [ICDD-84-1286], Hematita (H) [ICDD-79-0007] e o Quartzo (Q) [ICDD-87-2096]. A presença do mineral Anatásio também é confirmada nos difratogramas devido a ocorrência de picos a 3,51269 Å, 1,89 Å e 2,37750 Å que são picos característicos desse mineral.

Através da Figura 5.20, na qual são apresentados os difratogramas dos experimentos realizados com concentrações do agente lixiviante de 20% e 30% para um valor de temperatura de 90°C, podem ser observados os minerais identificados através da técnica de difração de raios x, quais sejam, Anatásio (A) [ICDD-71-1166], Hematita (H) [ICDD-02-0915] e o Quartzo (Q) [ICDD-79-1910], os quais estão de acordo com a fluorescência de raios x. Aqui neste caso também é notada a ausência da Gibsita, a qual se encontra na forma não cristalina. A presença do mineral Anatásio também é confirmada nos difratogramas devido a ocorrência de picos a 3,51269 Å, 1,89 Å e 2,37750 Å que são picos característicos desse mineral.

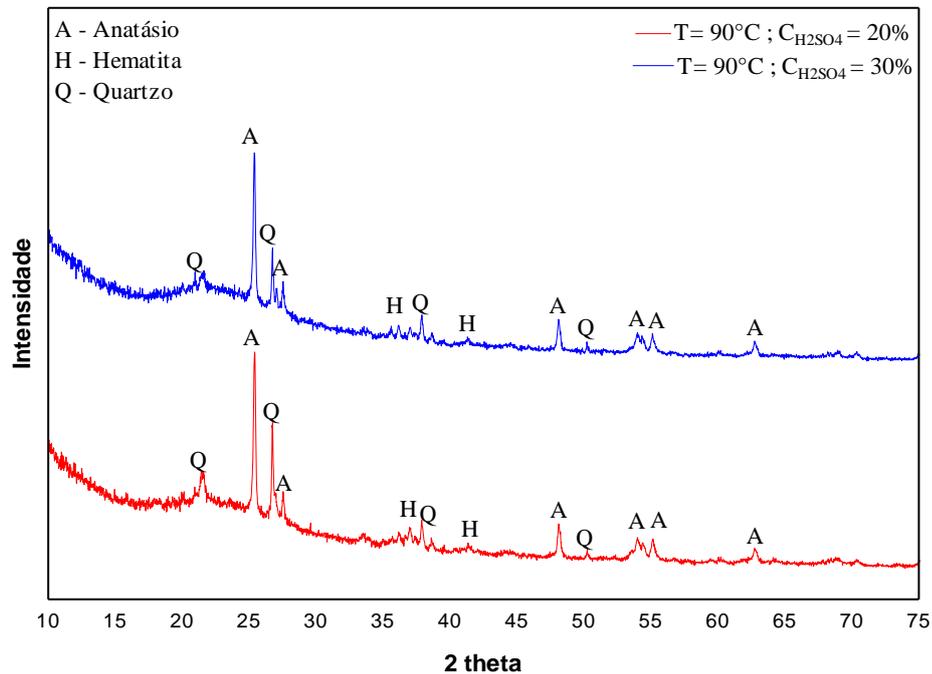


Figura 5.20 - Difratoograma da LV-STT após a lixiviação.

5.6 – ANÁLISES DA MATÉRIA-PRIMA LV1300 APÓS A LIXIVIAÇÃO

5.6.1 - Análises das curvas de extração do ferro e do titânio da LV1300

Os experimentos de lixiviação da LV1300 foram realizados com as variáveis mais relevantes dos experimentos de lixiviação, temperatura de lixiviação de 90°C e concentração do agente lixiviante de 30%.

A Figura 5.21 apresenta as curvas de extração do ferro e do titânio em função do tempo de lixiviação para a mistura 2 da Tabela 4.2. Através da referida figura pode ser visto que o comportamento da extração de ferro continua o mesmo em relação ao comportamento encontrado para a LV900 e LV-STT, com um percentual máximo de extração de 87%. No entanto, a extração de compostos de titânio foi completamente diferente da extração realizada na LV900 e LV-STT. A extração de compostos de titânio da LV1300 foi bem significativa sendo de aproximadamente 65%. Este fato é explicado da seguinte forma, durante a sinterização a 1300°C além de haver a formação do ferro metálico, provavelmente houve a

formação de outros compostos de titânio, não identificados no DRX, como os já citados anteriormente para o caso da LV900, sendo o mais provável a ilmenita (FeTiO_3). Outra explicação pode ser dada por SGLAVO *et al.*, (1999), que afirma em seu estudo sobre o comportamento térmico da lama vermelha gerada na Itália que acima de temperaturas de 1100°C ocorrem importantes transformações químicas como a redução da hematita para óxido de ferro evidenciada pela evolução de oxigênio acarretando na formação do ulvoespinel (Fe_2TiO_4), segundo as reações químicas 5.12 e 5.13, ainda segundo esses autores o ulvoespinel possui elevado magnetismo. A partir das explicações anteriores é possível afirmar que são essas espécies de compostos de titânio que estão sendo lixiviadas na situação experimental que utiliza a LV1300.

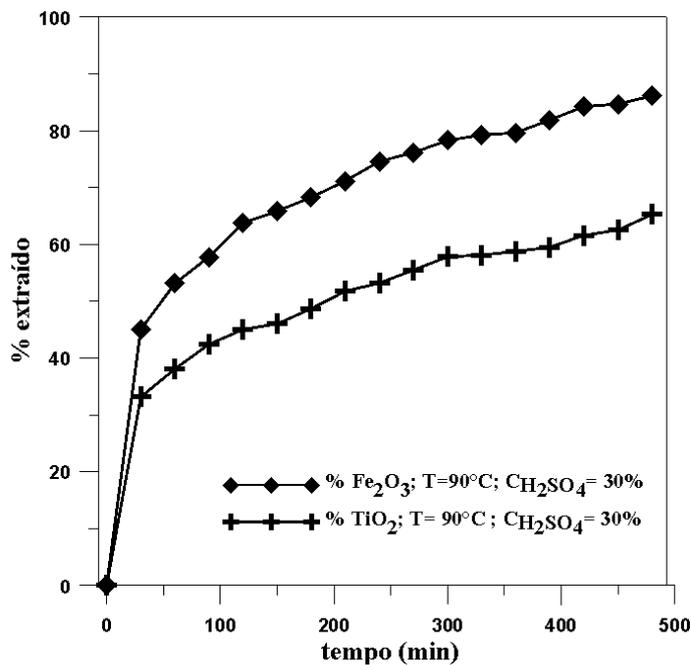


Figura 5.21- Curvas de Extração de Fe_2O_3 e TiO_2 da LV1300.

A Figura 5.22 apresenta os percentuais de extração de ferro e compostos de titânio da LV1300, mistura 1, vê Tabela 4.2. O comportamento da extração segue o mesmo apresentado para a mistura 2, mas com percentuais máximos de extração de 73% para o ferro e de 54%

para os compostos de titânio. Vale ressaltar que a extração foi mais pronunciada para a mistura 2 devido essa mistura apresentar maiores quantidades do agente redutor o que resultou para essa mistura, 2, apresentar maior magnetismo em relação a mistura 1, o que ocasionou maiores extrações de ferro e compostos de titânio da mistura 2.

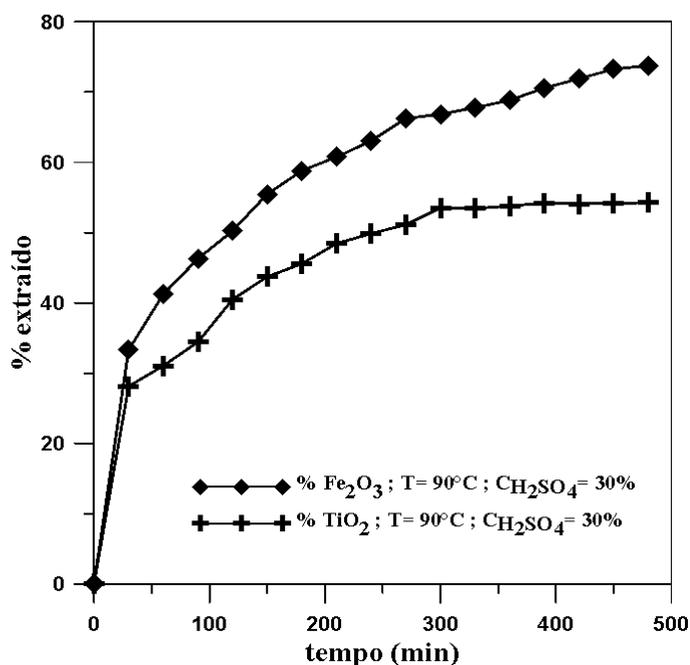


Figura 5.22- Curvas de Extração de Fe₂O₃ e TiO₂ da LV1300.

5.6.2 – Análises químicas e mineralógicas da LV1300 antes e após a lixiviação

5.6.2.1 – Análise química

A análise química realizada na LV1300 após a lixiviação, ao contrário da análise química realizada na LV900 e LV-STT, faz-se necessário para se comprovar a extração de compostos de titânio.

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão apresentados os resultados das análises químicas realizadas nas misturas 1 e 2, respectivamente, antes e após os experimentos de lixiviação. Analisando os resultados das tabelas podemos comprovar que não houve concentração de compostos de titânio e confirmar as análises realizadas nas curvas de extração do item 5.6.1, essa afirmação pode ser confirmada através de uma análise dos valores percentuais de dióxido de titânio, nas duas amostras, onde se constata que os valores não apresentam diferenças

significativas antes e após a lixiviação, assim sendo, o titânio extraído está em outras formas diferentes do anatásio obtidas no processo de sinterização.

Tabela 5.5 - Composição química da LV1300 (mistura 1) antes e após a lixiviação.

Constituintes da LV1300	(%) peso antes da lixiviação	(%) peso depois da lixiviação
Fe ₂ O ₃	31,51	19,30
SiO ₂	25,24	48,39
CaO	1,45	1,53
Al ₂ O ₃	24,84	6,55
TiO₂	4,54	4,77
Na ₂ O	11,24	0,85
MgO	0,14	0,13
K ₂ O	0,25	0,04
P.F. (perda ao fogo)	12,04	17,69

Tabela 5.6 - Composição química da LV1300 (mistura 2) antes e após a lixiviação.

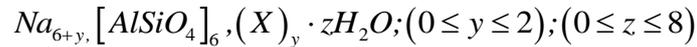
Constituintes da LV1300	(%) peso antes da lixiviação	(%) peso depois da lixiviação
Fe ₂ O ₃	31,31	14,36
SiO ₂	25,52	55,38
CaO	1,71	1,78
Al ₂ O ₃	25,47	8,57
TiO₂	4,44	4,14
Na ₂ O	10,50	1,34
MgO	0,19	0,13
K ₂ O	0,27	0,13
P.F. (perda ao fogo)	-	13,82

5.6.2.2 – Análises mineralógicas da LV1300 antes e após a lixiviação

A caracterização mineralógica da LV1300 antes dos experimentos de lixiviação é apresentada nas Figuras 5.23 e 5.24. Pode-se observar através dos difratogramas que os

minerais identificados foram a hematita e a nefelina, com a presença de fases de baixa cristalinidade não identificadas pelo DRX. A presença de nefelina é justificada da mesma forma que foi apresentada para a LV900.

Segundo MERCURY *et al.* (2011) em estudos realizados sobre o comportamento térmico de uma lama vermelha brasileira, esses autores afirmam que, argila caulinitica está presente em muitas bauxitas usadas para a produção de alumina pelo processo Bayer. Durante o processo de refino esta argila é atacada e dissolvida no licor Bayer. A sílica dissolvida reprecipita como aluminato silicato de sódio, também conhecido como produto de dessilicação (DSP) ou como sodalita Bayer com composição $3(Na_2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaX \cdot nH_2O$ onde X representa uma variedade de íons inorgânicos, como sulfatos, carbonatos, cloretos e aluminatos e hidróxidos, podendo ser representado por:



Ainda segundo esses autores para uma faixa de temperaturas de 950 °C a 1150 °C a lama vermelha perde a água estrutural conduzindo na formação de nefelina ou pseudonefelina de acordo com as equações químicas 5.1 e 5.2.



Como a lama vermelha utilizada no presente estudo possui composição química semelhante à lama vermelha estudada por esses autores podemos afirmar que a nefelina encontrada nos difratogramas das Figuras 5.23 e 5.24 que foi obtida está de acordo com os procedimentos descritos por esses autores.

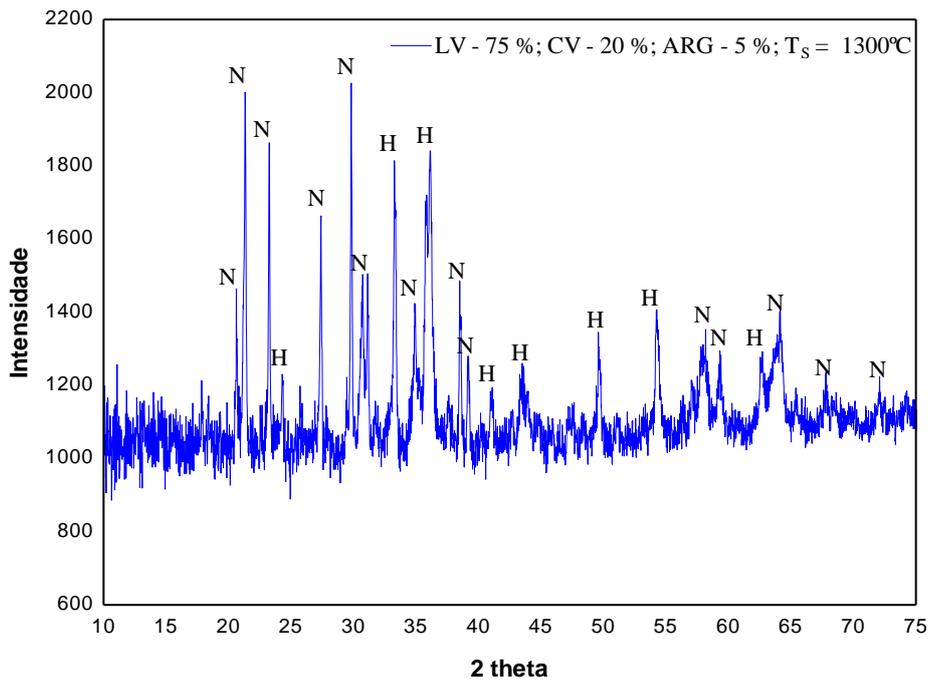


Figura 5.23 – Difratoograma da LV1300 antes da lixiviação, mistura 1.

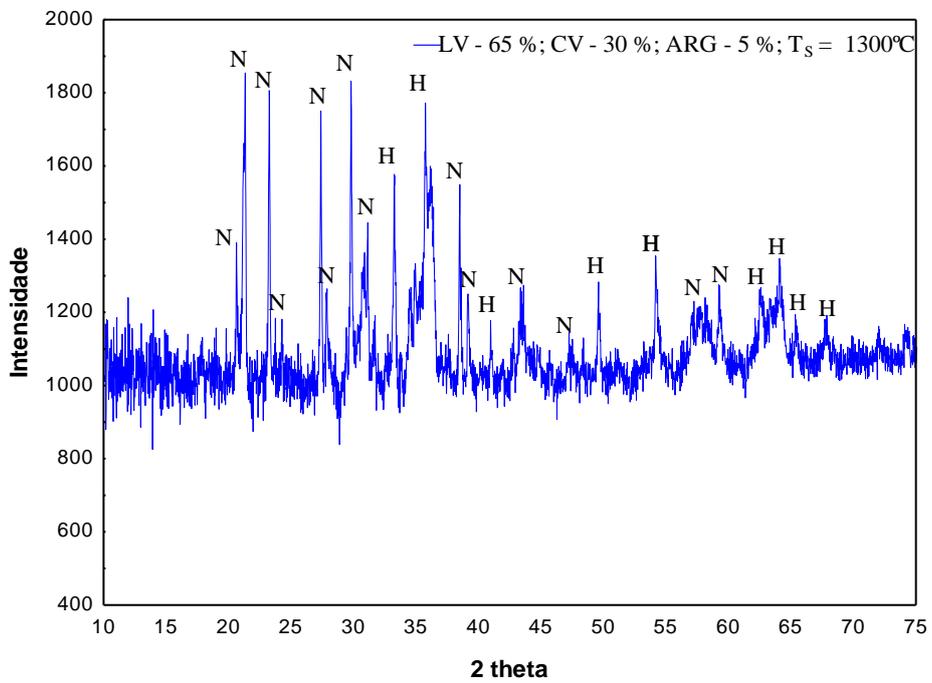


Figura 5.24 – Difratoograma da LV1300 antes da lixiviação, mistura 2.

Nas Figuras 5.25 e 5.26, podem ser observados os difratogramas da LV1300, mistura 1 e mistura 2, após a lixiviação. Os difratogramas revelam a presença de duas principais fases minerais, a primeira representada pelo mineral anatásio (A) [ICDD 86-1157] justificado pela intensidade de seus picos característicos em 3,5144 Å, 1,8915 Å. A segunda representada pela fase mineral hematita (H) [ICDD 87-1166]. Observa-se ainda na figura a presença de uma fase de baixa intensidade, Figura 5.25, mas detectada pela análise de DRX, como sendo o mineral rutilo (R) [ICDD 04-0551]. Na Figura 5.26 essa fase aparece com mais intensidade, provavelmente, devido o processo de sinterização ter sido mais pronunciado para mistura 2, a qual possui maior quantidade do agente redutor. A presença da fase do rutilo é confirmada através de seus picos característicos em 3,2450 Å e 2,4640 Å. A explicação mais plausível para a ocorrência desse mineral é devido a uma possível transformação de fase do anatásio para a fase do rutilo, ocorrida durante o processo de sinterização da lama vermelha.

Pode ser observado nas figuras a ausência da nefelina, que pode ser explicada devido a sua dissolução pela solução de ácido sulfúrico, a qual gera possivelmente fases de alumínio silicatos de baixa cristalinidade não detectadas pela análise de DRX. Isso explica a ausência de alumínio e silício detectados pela análise de fluorescência de raios x na forma de seus óxidos.

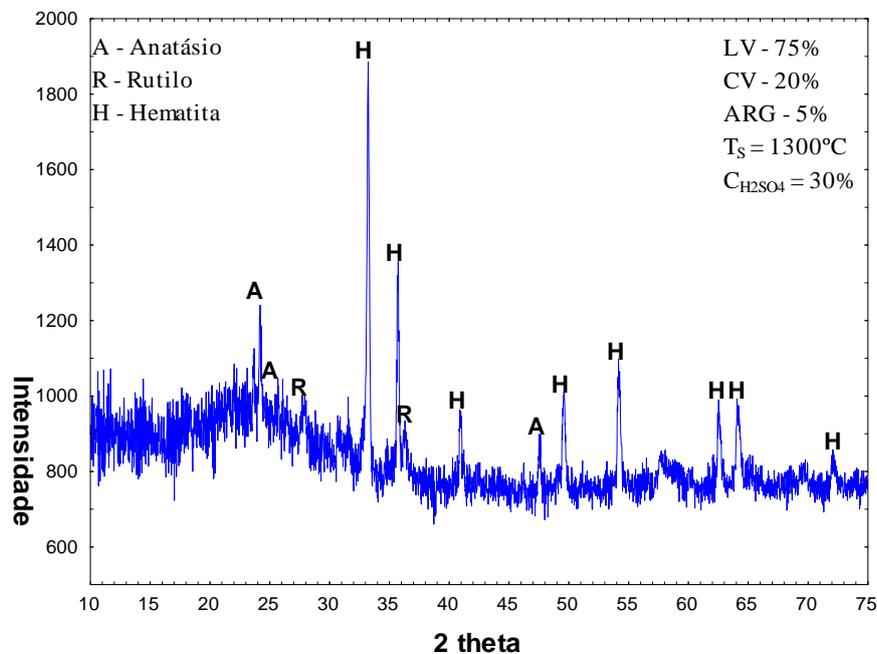


Figura 5.25 – Difratograma da LV1300 após da lixiviação, mistura 1.

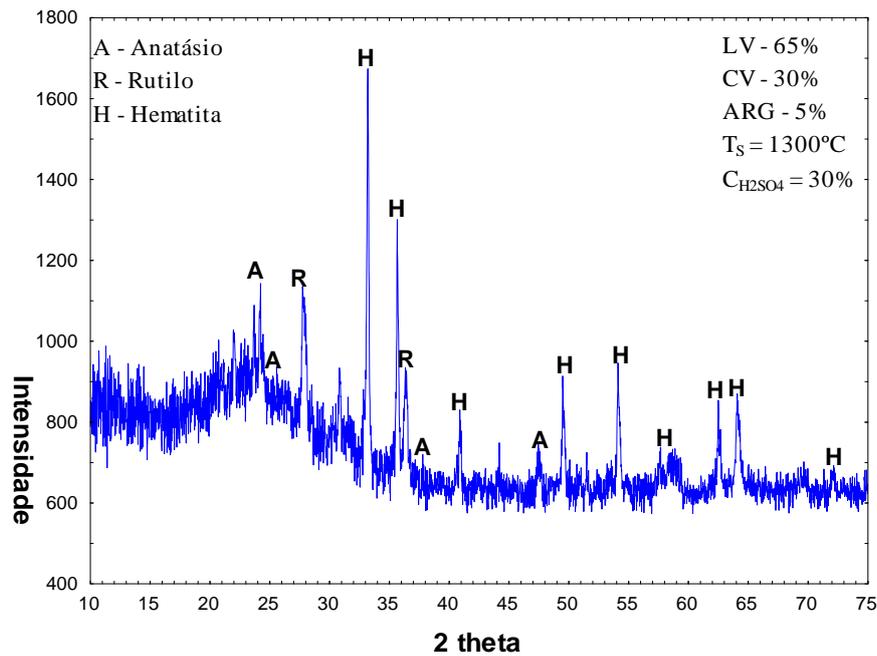


Figura 5.26 – Difratograma da LV1300 após da lixiviação, mistura 2.

5.7 – MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DO FERRO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do modelo matemático, Equações 3.52 e 3.53, desenvolvidas na seção 3.3.

Com base nas cinéticas de extração do Fe_2O_3 (apresentadas abaixo, ver Figuras 5.27 e 28 para $X_B \times t$), para a lama vermelha calcinada a 900°C (LV900) e lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT), nas condições de operação de 60, 80 e 90°C e duas concentrações de ácido de 20 e 30%, os dados experimentais foram ajustados de acordo com a equação (3.52). Este procedimento foi realizado através da leitura dos dados experimentais que foram interpolados utilizando a rotina CSINT do IMSL e depois foram introduzidos nas Eqs. (3.53) e (3.52.b), respectivamente, para cada instante (cálculo de $\Delta F(t)$). Após isso foi realizado o ajuste linear de $\Delta F(t)$ versus t para se encontrar o valor de \square_1 e, conseqüentemente, K_l para cada temperatura de lixiviação. Neste processo de regressão linear de $\Delta F(t)$ versus t os coeficientes de correlação determinados estão em torno de 0,99.

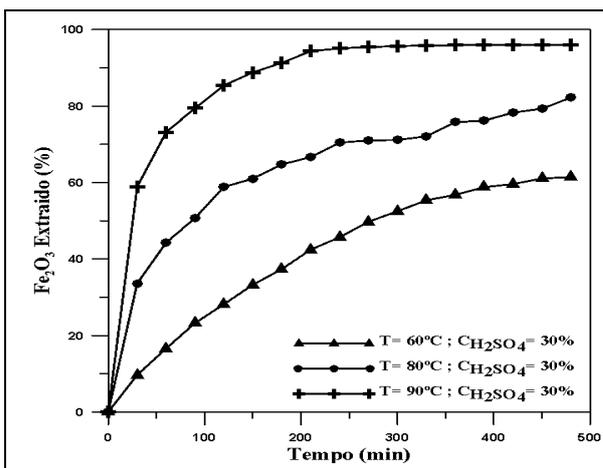


Figura 5.27 - Efeito da temperatura na cinética de extração do ferro (LV900).

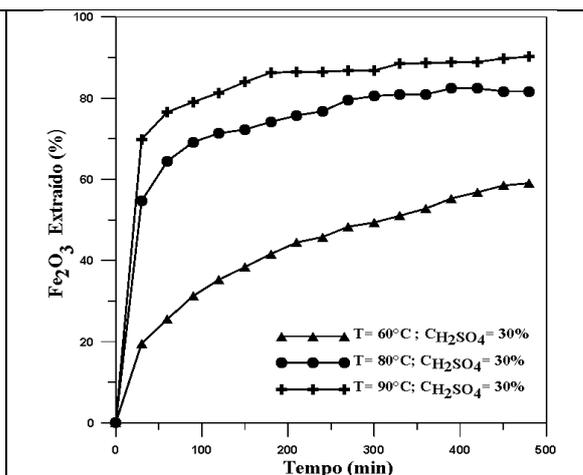


Figura 5.28 – Efeito da temperatura na cinética de extração do ferro (LV-STT).

Após determinados os valores de α_1 para cada temperatura e concentração de lixiviação, foi possível determinar K_I . Nas Tabelas 5.7 e 5.8 podem ser observados os valores da constante da velocidade de reação K_I , para a lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT) e para a lama vermelha calcinada a 900°C (LV900), respectivamente. Destas tabelas, podem-se observar (para as duas concentrações de ácido estudadas) que a constante de reação aumenta com a temperatura, como era esperado.

Para a LV-STT (Tabela 5.7), podemos observar o seguinte comportamento da constante de reação em função da concentração de ácido:

- i) Para $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, K_I aumenta com a concentração;
- ii) Para $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, K_I aumenta com a concentração;
- iii) Para $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, K_I diminui com a concentração.

Nos casos (i) e (ii) que não seguem o senso comum (que seria a diminuição K_I com a concentração) sugere-se que parte do ácido sulfúrico foi consumido inicialmente (preferencialmente) para neutralizar o hidróxido de sódio presente na lama vermelha.

Já no caso (iii) onde a temperatura e a concentração são elevadas ($T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ e $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30\%$), VOGEL (1989), sugere que o mecanismo da reação sofre interferência de outros fatores, tais como: a) O efeito do íon comum retarda a reação como um todo, uma vez que a quantidade de sulfato é elevada e, portanto, a reação inversa torna-se relevante, e b) A

dissociação iônica do ácido sulfúrico que é reduzida drasticamente com o aumento da concentração e da temperatura, o que contribui para redução da velocidade de reação.

Tabela 5.7- Comportamento de K_I com a temperatura de lixiviação (LV-STT)

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	Reação Química			
			K (20%) (s ⁻¹)	ln K (20%)	K (30%) (s ⁻¹)	ln K (30%)
60	333	0,00300	1,50597E-10	-22,616529	2,11319E-10	-22,277654
80	353	0,00283	5,57029E-10	-21,308404	6,25325E-10	-21,192707
90	363	0,00275	1,05016E-09	-20,674320	8,45905E-10	-20,890614

Para a situação da LV900 (Tabela 5.8), podemos observar o seguinte comportamento da constante de reação em função da concentração de ácido:

- iv) Para T = 60 °C, K_I diminui com a concentração;
- v) Para T = 80 °C, K_I diminui com a concentração;
- vi) Para T = 90 °C, K_I diminui com a concentração.

Neste caso da lama vermelha calcinada a 900°C o sódio participou das reações de calcinação e formou uma fase vítrea. Desta forma, sugere-se que o mecanismo da reação sofreu interferência dos seguintes fatores que diminuem a taxa de reação com aumento da concentração de ácido, tais fatores são: a) O efeito do íon comum e b) A dissociação iônica do ácido sulfúrico que é reduzida drasticamente com o aumento da concentração, (VOGEL, 1989).

Tabela 5.8- Comportamento de K_I com a temperatura de lixiviação (LV900)

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	Reação Química			
			K (20%) (s ⁻¹)	ln K (20%)	K (30%) (s ⁻¹)	ln K (30%)
60	333	0,00300	1,21245E-10	-22,833208	8,11859E-11	-23,234279
80	353	0,00283	6,28133E-10	-21,188269	4,23855E-10	-21,581630
90	363	0,00275	1,37108E-09	-20,407669	6,42479E-10	-21,165686

A dependência da temperatura pode ser utilizada para estimar a energia de ativação, aparente (Dreisinger e Abed, 2002). A energia de ativação é um parâmetro extremamente útil na identificação da etapa controladora do processo, embora existam divergências acerca desse assunto.

Segundo PROSSER (1996), valores inferiores a 25 kJ/mol caracterizam um controle por processos de transferência de massa (fluido e/ou camada de produto) e processos

controlados por reação química podem apresentar tanto valores de energia de ativação altos como baixos. Dreisinger e Abed (2002) já declaram que sistemas com energia de ativação maior do que 40 kJ/mol são controlados pela reação química (lixiviação linear), enquanto aqueles com valores de energia de ativação inferiores a esse valor são controlados pelos processos de transporte de massa (lixiviação parabólica). Segundo esses autores, de posse dos valores das inclinações linearizadas em função da temperatura, é possível determinar a energia de ativação (E_a) para cada etapa controladora, que é calculada a partir da equação de Arrhenius.

Com o objetivo de se ajustar os dados das Tabelas (5.7) e (5.8) ao modelo cinético de Arrhenius (Eqs. 5.1a, b), para se estimar o fator de frequência K_0 e a energia de ativação E da reação, foi plotado o logaritmo natural de K_1 versus $1/T$. Assim, K_0 e E puderam ser obtidos pelos coeficientes linear e angular, respectivamente (conforme Equação 5.1b).

$$K = K_0 \text{Exp}\left(-\frac{E}{RT}\right) \Rightarrow \ln(K) = \ln(K_0) - \left(\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (5.1a,b)$$

Nas Figuras 5.29 e 5.30 são apresentadas as curvas de $\ln(K)$ versus $1/T$ para a lama vermelha sem tratamento térmico (LV-STT) e lama vermelha calcinada a 900°C (LV900) nas duas concentrações de ácido estudadas. Também, nestas figuras, são apresentados os ajustes para todos os casos estudados, onde os coeficientes de determinação (de ajuste) ficaram acima de 0,98. Um resumo dos parâmetros estimados a partir dos ajustes mostrados nestas figuras estão dispostos nas Tabelas (5.9) e (5.10).

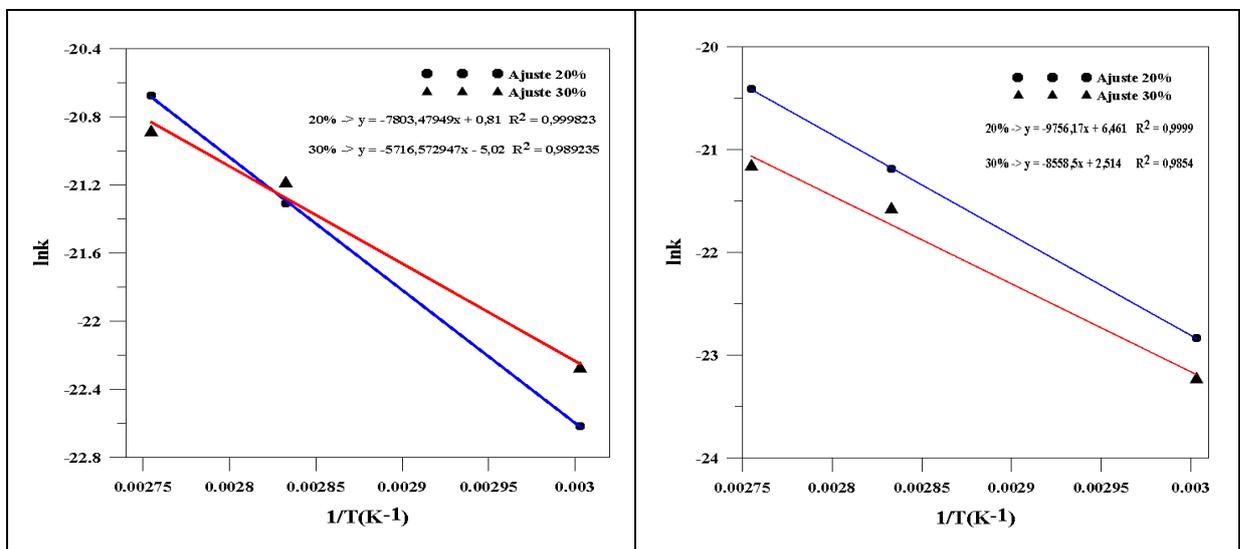


Figura 5.29 – Obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius, LV-SST.

Figura 5.30 – Obtenção dos parâmetros da equação de Arrhenius, LV900.

Nas Tabelas 5.9 e 5.10 podem ser observados os valores dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius obtidos a partir das Figuras 5.29 e 5.30. Os valores das energias de ativação comprovam que a cinética de lixiviação é controlada pela reação química. Essa afirmativa é baseada em estudos que comprovam que para experimentos de lixiviação as energias de ativação com valores maiores que 40 KJ/mol a etapa controladora da cinética de reação é a reação química.

Os efeitos observados na discussão da Tabela 5.7 podem ser aplicados para explicar o valor negativo do fator de frequência para a LV-SST a uma concentração de ácido de 30%.

Tabela 5.9- Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (LV-SST)

Parâmetros de Arrhenius	Reação Química	
	20%	30%
K_0 (1/s)	0,81	-5,08
E_a (KJ/mol)	64,87812848	47,52758748

Tabela 5.10- Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (LV900)

Parâmetros de Arrhenius	Reação Química	
	20%	30%
K_0 (1/s)	6,46	2,51
E_a (KJ/mol)	81,11279738	71,155369

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - CONCLUSÕES

Os experimentos de lixiviação tiveram como objetivo a extração dos óxidos de ferro presentes na lama vermelha, visando à concentração de compostos de titânio na lama vermelha. A partir dos dados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

As três rotas hidrometalúrgicas propostas neste trabalho possibilitaram a obtenção dos valores dos parâmetros essenciais para a otimização do processo de lixiviação, quais sejam, temperatura, concentração e tempo de lixiviação.

Foi constatado que a lama vermelha não tem possibilidade de ser utilizada isoladamente no processo de calcinação visando à transformação de hematita para magnetita.

No experimento de lixiviação realizado com a LV900 com temperatura de lixiviação de 90 °C e concentração de ácido sulfúrico de 30% em volume, o percentual da extração de compostos de ferro foi de 95% para um tempo de quatro horas de lixiviação.

Com os experimentos realizados usando a LV-STT para as condições de temperatura de 90°C e concentração de ácido sulfúrico de 30% em volume o percentual de extração de ferro foi de 87%, nestas condições, o tempo de extração foi de cinco horas de lixiviação.

Em relação ao comportamento da extração de compostos de titânio foi visto que para a LV900 e LV-STT que os percentuais máximos obtidos variam de 20 a 23%, respectivamente, para os valores de $T = 90^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30\%$. Os tempos onde são alcançados os percentuais máximos de extração são de 300 e 100 minutos, respectivamente.

Para a condição em que a lama vermelha foi sinterizada a 1300°C, misturas 1 e 2, foi observada a transformação de fase da hematita em magnetita ou ferro metálico, bem como ocorreu a combinação de compostos de ferro e titânio, sendo esses possivelmente a ilmenita e o ulvospinel, devido a essa combinação foi observada uma maior extração de compostos de titânio da LV1300 em relação a LV900 e LV-STT. No final do experimento o percentual de extração para o ferro foi de 87%. A extração de compostos de titânio foi de 65% para um tempo de 300 minutos de lixiviação.

Em relação à caracterização da lama vermelha após o processo de lixiviação, a análise química mostra que houve a concentração de compostos de titânio em todos os experimentos realizados, com destaque para as condições de lixiviação de $T = 90^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30\%$.

Quanto à análise mineralógica, esta possibilitou a identificação dos compostos de titânio concentrados na LV900 e LV-STT, para todos os experimentos, onde foi observada a predominância do mineral anatásio. Para a LV1300 o mineral identificado, mas não de forma concentrada, também foi o anatásio.

A metodologia científica, desenvolvida neste trabalho, possui uma abordagem abrangente no contexto da extração mineral utilizando rotas hidrometalúrgicas. Através do desenvolvimento deste trabalho foi possível transformar, satisfatoriamente, a LV900 e LV-STT, em fonte de matéria-prima inerte para a obtenção de titânio, com percentuais de 9,66% e 14%, para as melhores condições experimentais ($T = 90^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30\%$ e $T = 90^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20\%$), respectivamente, visto que em minerais que contem o titânio o percentual encontrado é de 8%.

Em relação a modelagem cinética do processo de lixiviação, foi desenvolvido um modelo matemático baseado na resistência total a transferência de massa no processo de lixiviação. Este modelo foi construído levando-se em consideração a resistência no filme líquido, a resistência na região de cinza e a resistência devido a reação química na superfície do núcleo não reagido.

Uma solução analítica foi determinada para o modelo considerando-se que a extração do ferro é predominante no processo e que a taxa de reação controla o processo de lixiviação. O modelo, então, foi ajustado aos dados experimentais de modo a se determinar as constantes cinéticas e os parâmetros da lei de Arrhenius para cada concentração estudada.

Para a LV-STT para T = 60 e 80°C foi observado que K_I aumenta com a concentração, comportamento este que sugere que parte do ácido sulfúrico foi consumido preferencialmente para neutralizar o hidróxido de sódio presente na lama vermelha.

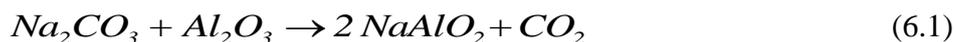
No caso da LV-STT para T = 90 °C foi observado que K_I diminuiu com a concentração, sugerindo que o mecanismo da reação sofreu interferência do efeito do íon comum e da dissociação iônica do ácido sulfúrico.

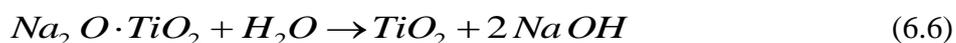
Para o caso da lama vermelha calcinada a 900°C o sódio foi consumido e, desta forma, sugere-se que o mecanismo da reação sofreu interferência apenas do efeito do íon comum e da dissociação iônica do ácido sulfúrico.

6.2 – SUGESTÕES

Devido à grande abrangência do assunto abordado neste estudo, sendo esse um estudo pioneiro para a lama vermelha brasileira, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, as quais são:

(i) - Como foi visto nas análises químicas realizadas nas LV900 e LV-STT após terem sido lixiviadas, estas ainda apresentam grandes quantidades de sílica e alumínio, considerados como impurezas que não foram totalmente lixiviadas impedindo uma maior concentração de compostos de titânio. A proposta aqui seria sinterizar as LV900 e LV-STT com carbonato de sódio após a lixiviada com a finalidade de se concentrar ainda mais os compostos de titânio. A sinterização com carbonato de sódio conduziria a formação de compostos de sílica e alumínio, que são facilmente solúveis em água, com as retiradas das impurezas seria possível obter um material com elevada concentração de compostos de titânio. Segundo KASLIWAL (1999), as reações de sinterização são representadas pelas reações dadas pelas Eqs. (6.1) a (6.6).





(ii) - Realizar o estudo da lixiviação da lama vermelha com outro agente lixiviante, (HCl);

(iii) - Realizar um estudo mais detalhado do material obtido após a lixiviação em termos dos compostos de titânio presentes nesse material (MEV/EDS);

(iv) - Estudar os efeitos de outras variáveis que podem influenciar o processo de lixiviação, tais como, granulometria da lama vermelha, velocidade de agitação, entre outros;

(v) - Tentar solubilizar os compostos de titânio concentrados no material após a lixiviação visando a sua recuperação;

(vi) - Realizar uma separação magnética na LV1300 antes do processo de lixiviação;

(vii) – Analisar o comportamento da área superficial do material quando submetido aos tratamentos térmicos, analisar a influência da variação da área superficial no processo de lixiviação;

(viii) – Obter o modelo matemático para as condições que levam em consideração a difusão do reagente fluido **A**, através da camada circundante da partícula para a superfície do sólido e a difusão através da camada de cinzas para a superfície do núcleo que não reagiu;

(iv) – Estudar a possibilidade de aplicação de um balanço populacional ao processo de lixiviação realizado.

Dentre as diversas aplicações do *balanço populacional*, pode-se destacar seu uso na modelagem de processos hidrometalúrgicos envolvendo a etapa de lixiviação. Na literatura, existem duas abordagens diferentes do balanço populacional. Uma envolve o desenvolvimento de equações para a descrição de processos de lixiviação em batelada, que são aplicadas, principalmente, na modelagem de ensaios de bancada. A outra permite descrever, matematicamente, processos contínuos de lixiviação. Essa última é de grande

importância na correlação entre os dados obtidos em ensaios de bancada e dados de uma planta piloto ou de uma planta industrial (BALARINI, 2009).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALUNORTE, 2008, Folder, Rio de Janeiro.

ALVES, F., FREITAS, E., 1988, “Co-processamento. Com liberação a atividade deve crescer em São Paulo”, *Saneamento Ambiental*, n. 54, pp. 26-27.

AGRAWAL, A., SAHU, K. K., PANDEY, B. D., “Solid waste management in non-ferrous industries in Índia”, *Resources, Conservation & Recycling* n. 42, pp. 99-120, 2004.

AGATIZINI, L. S., Titanium Leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials*, November 2007.

AMARAL, A. S. M., 1999, *Secagem de materiais extrudados em um secador de convecção forçada utilizando argila do Estado do Pará*. Dissertação (Mestrado), PPEQ/UFPA, Belém, PA, Brasil.

ARROIO, L. A., HIGA, O.P. Teste de Lixiviação: descrição e análise de diferentes métodos. Grupo SIDERBRÁS, 1984.

ATKINS, P. e JONES L. (2001) Princípios de química. Bookman, Porto Alegre, p.691-734, 914p.

BALARINI, J.C. “Estudo Cinético do Ustulado de Zinco da Votorantim Metais: Mecanismo não Catalítico Associado à Caracterização e à Determinação de Tempos de Residência”. Tese de Doutorado, UFMG, 2009.

BALTAR, C.A.M. e CUNHA, A. S. F. (2004). Aproveitamento de Finos de Ilmenita por Flotação com Succinamato. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e

Metalurgia Extrativa, Anais. Menezes, C.T.B.; Rocha, M.R.; Leal Filho, L.S.; Escobar, A.T. (Editores), Florianópolis, p.51-58.

BARTLETT, R. W. Pore Diffusion—Limited Metallurgical Extraction from Ground Ore Particles, *Met. Trans.*, 3, pp. 913-977 (1972).

BARRAD, P., GADEAU, R., 1967, “Production del aluminio”. In: Bilbao, U., *Enciclopédia do Alumínio*.

BAYRAK, B., Investigation of Dissolution Kinetics natural magnesite in gluconic acid solutions. April 2005.

BRAITHEWAITE, J. W. "Simulated Deep Solution Mining of Chalcopyrite and Chalcocite," Ph. D. Dissertation, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, 1981.

BRAUN, R, L.; Lewis, A. E. and WADSWORTH, M. E. In-Place Leaching of Primary Sulfide Ores: Laboratory Leaching Data and Kinetics Model, *Met. Trans.*, 5, 1717-1726 (1972).

BHATNAGAR S, S. SUNDARA RAO, Pilot plant for the recovery of titanium dioxide from bauxite sludge, *J. Sci. Ind. Res.* (1945) 378–381.

BORLINI, M. C., COSTA MENDONÇA, J. L. C., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N., 2006, “Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar”, *Revista Matéria*, v. 11, n. 4, pp. 435-443.

BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M., 1958, “new concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite”, *Nature*, v. 181, pp. 1333-1334.

BRUNORI, C., CREMISINI, C., MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L., 2005, “Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility”, *Journal of Hazardous Materials*, B117, pp. 55-63.

CALLISTER, W. D., 2008, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th Ed., New York, John Wiley.

- CARNEIRO, J. R., MACFIE, M. R., 1993, *Noções Gerais Sobre o Processo Bayer*. Ouro Preto, pp. 4-16.
- CAUDURO, F., Dissertação de Mestrado: Avaliação Experimental de Procedimentos de Lixiviação de Resíduos, Florianópolis, 2003.
- CAVALCANTI, J. E. W. A., 1996, “Situação da Indústria de Co-processamento no Brasil”, *Saneamento Ambiental*, n. 39, pp. 22-23.
- CAVALCANTE, D. G. L., SANTANA, L. N. L., LIMA, S. J. G., NEVES, G. A., LIRA, H. L., 2006, “Identificação de mulita através da caracterização microestrutural de composições formados pela sinterização de resíduo de caulim, ball clay e alumina”. In: *17º CBECImat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15-19, Novembro.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1998, *Procedimento para Utilização de Resíduos em Fornos de Produção de Clínquer*. In: Documento Câmaras Ambientais, Secretaria de Meio Ambiente/Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, pp. 73, São Paulo.
- CHAVES, A. G. F. A lama vermelha e sua eliminação da fábrica de alumina. 2ª semana de estudos. Alumínio e Zinco. Sociedade de Intercâmbio Cultural e Estudos Geológicos dos Alunos de Ouro Preto, MG, 1962.
- CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2002, “Relatório Perspectivas do Meio Ambiente para o Brasil, GEO-BRASIL - 2002: Uso do Subsolo”, Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial, Brasília.
- COOLING, D. J., HAY, P. S. GUILFOYLE, L., “Carbonation of bauxite residue”, In: *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*, v. 2, pp. 185-190, Brisbane, Austrália, setembro de 2002.
- COLLAZO, A. *et al.* Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel painting, *Process in Organic Coating*, n. 52. pp.351-358, 2005.
- CONNER, J. R. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. New York: Van Nostrand Reinhold., 1990.

DANA – Hurlbut (1976). Manual de Mineralogia. Editora da Universidade de São Paulo.

DAMODARAN, V., Gupta J. Titanium dioxide from bauxite sludge, J. Sci. Ind. Res. 14B (1955) 292–297.

DIAZ, B. *et al.* Passivity of iron in red mud's water solutions, *Electrochimica Acta*, n. 49, pp. 3039-3048, 2004.

DIAS, E. G. C. S., 2001, *Avaliação de Impacto Ambiental de Projetos de Mineração no Estado de São Paulo: a Etapa de Acompanhamento*. Tese (Doutorado), PPGEMin/Poli-USP, São Paulo, SP, Brasil.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM, 2001, “O Universo da Mineração Brasileira – 2000. A Produção das 1.862 Minas no Brasil”, Publicação realizada pela CDEM do Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília.

DE JESUS, I. M., SANTOS, E.C.O, BRABO, E. S., LIMA, M. O., MENDES, R. A., FAIAL, K. R. F., CARNEIRO, B. S., MASCARENHAS, A. S., SILVA, J. K. R., CARNEIRO, J. S., RODRIGUES, A. V., BATISTA, E. F., FAIAL, K. F., BARBOSA, F. F. S., “Avaliação dos impactos ambientais no rio Murucupi em decorrência do transbordo de efluentes de uma bacia de resíduos sólidos no município de Barcarena-Pará”, In: *Congresso da Associação Brasileira de Química*, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2004.

DONAIRE, D. “Gestão ambiental na empresa”, São Paulo, Atlas, 1995.

ERCARG, E., R. Apak, Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO₂, Al₂O₃, and pig iron, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70 (3) (1997) 241–246.

DREISINGER, D.; ABEL, N., A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis – *Hydrometallurgy* 37-57, (66), 2002.

FAHEY, M., NEWSON, T. A. FUJIYASU, Y., “Engineering with tailings”, In: *Environmental Geotechnics*, v. 2, Balkema, pp. 947-973, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

FAZANO, C. A. .T. V. (1998). *Tintas: Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies*. 5^a Edição, Editora Hemus, 345p.

FERNANDES, F. R. C., MATOS, G. M. M., CASTILHOS, Z. C., LUZ, A. B., 2007, *Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

FERNANDEZ, B., “Contamination of water resources by the bauxite/alumina operations in Jamaica”, 2005.

FIÚZA, A.M.A. “Um modelo Cinético da Lixiviação por Percolação”, Congresso da Sociedade Portuguesa de Materiais, 1993.

FRANÇA, S. C. A., COUTO, H. J. B., 2007, “Análise Microgranulométrica - Malvern e Sedigraph”. In: Sampaio, J. A., França, S. C. A., Braga, P. F. A. (eds.), *Tratamento de Minérios - Práticas Laboratoriais*, pp. 101-122, Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

GAMBOGI, J. (1987). Titanium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. p.78-1 a 78-8.

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

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operation**, 3 ed., New Jersey: Prentice-Hall, 1993.

GONZÁLEZ, BARROS, M. R. e BARCELÓ, M. L. (1997). *Innovaciones y Avances en el Sector de las Rocas y Minerales Industriales*. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, 78p.

Gupta, G. K.; Mukherjee, T. K. – *Hydrometallurgy in Extraction Process* –Boca Raton, 1990, CRC Press, v. I e v. II.

LEVENSPIEL, O. – *Engenharia das Reações Químicas* – Editora Edgard Blücher, v. II, 1974.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3.ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2000.

LIU, R, Z., WEI, Z., LI, Y., Effect of Temperature on Iron Leaching From Bauxite Residue by Sulfuric Acid, *Bull Environ Contam Toxicol*, December, 2007.

LI, X. B., Recovery of Alumina and ferric oxide of Bayer rich in Iron by reduction reduction sintering, Science Direct, December 2008.

HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1998, “Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural - Estudos preliminares”, *Cerâmica*, v. 44, n. 285/286, pp. 44.

HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1999, “Aplicação do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha) como Matéria-Prima na Indústria de Cerâmica Estrutural”. In: *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul*, pp. 28101-28111, Florianópolis, SC, Brasil.

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*, n. 146, pp.359-374, 1999.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2007, *Relatório Sócio Econômico*, Rio de Janeiro.

JAMAICAN BAUXITE CASE, <http://www.american.edu/TED/bauxite.htm>. Acessado em Junho de 2006.

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

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

LIMA., R. B., 2006, *Biolixiviação de Concentrado de Flotação de Sulfetos de Cobre*. Msc, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

MARSDEN, J.,HOUSE, L. The chemistry of gold extraction — Ellis Horwood Limited, England - 1992.

MADSEN, B. W. and Wadsworth, M. E. A Mixed Kinetics Dump Leaching Model for Ores Containing a Variety of Copper Sulfide Minerals, *U.S. Bur. Min. Rep. Invest.*, 8547, 1983.

MAGALHÃES, M. E., Dissertação de Mestrado: Estudo da Cinética de Secagem de Agregados Produzidos a partir do Resíduo do Processo Bayer, Universidade Federal do Pará, Pará 2008.

MINERIOS & MINERALES, “Alunorte: de 1,6 a 4,4 milhões t/ano de alumina, em cinco anos”, *Minérios & Minerale*s, n. 287, pp.16-19, Março/Abril, 2006, www.minerios.com.br. Acessado em julho de 2006.

NAKAMURA, H. H., BORTZ S. A E SCHWARTZ, M. A., “Use of Bauxite wastes for lighweigth nuilding products”, In: 71st Annual Meeting of the American Ceramic Society, pp. 248-250, Washington, D. C., Estados Unidos, 1969.

NAIR, S. M. (1980). Processamento de areias monazíticas. Me & P, p.

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

NGUYEN, Q. D., BOGER, D. V., “Application of rheology to solving tailings disposal problems”, *International journal of Mineral Processing*, n. 54, pp. 217-233, 1998.

NUNN, R. F., “Advances in red mud dewatering and disposal technologies”, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1998.

OHLWEILER, O. A., Química Analítica Quantitativa. 3. ed., Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editoras S. A., 1985.

PENICHE, A. S., Trabalho de Conclusão de Curso: A influência da sílica na fabricação de cerâmica com a mistura argila-lama vermelha, Universidade Federal do Pará, Pará 1999.

PRADHAN, J., DAS, S. N., DAS, J., RAO, S. B., THAKUR, R.S., “Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values”, *Light Metals*, pp. 87-92, 1996.

RAMOS, F, J, C., Trabalho de Conclusão de Curso: Estudo para utilização de lama vermelha, resíduo do processo Bayer, como matéria-prima em ceramic estrutural utilizando processo de fabricação por extrusão, Universidade Federal do Pará, Pará 1998.

- ROCCA, A.C.C *et al.* Resíduos Sólidos Industriais. 2 ed. São Paulo: CETESB, 1993.
- KANE, R. L. (1987). Titanium in sea water piping. *Journal of Metals*, p.10-11, March.
- KARA, M. “BCR - From Byproduct To Brick: Using Red Mud Waste as a Construction Material” , 2005. Disponível em: <<http://www.ceramicindustry.com>. > Acesso em: setembro de 2007.
- KASLIWAL, P, SAI, P.S.T., “Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study”, *Hydrometallurgy*, n. 53, pp. 73–87, 1999.
- KIRSCH, H., 1972, *Mineralogia Aplicada*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo.
- KIRKPATRICK, D.B., “Red mud product development”, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.
- KOMNITSAS, K., BARTZAS, G., PASPALIARIS, I., “Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies”, *Minerals engineering*, n. 17, pp. 183-194, 2004.
- KOPPE, J. C., GRIGORIEFF, A., COSTA, J. F. C. L., 2005, “Environmental reclamation practice in a Brazilian coal mine - an economical approach”. In: *6th*
- KOTZ, J, C., Química Geral e Reações Químicas, 6 edição, vol, 1, 2009.
- LOMBI, E., ZHAO, F. J., ZHANG, G., SUN, B., FITZ, W., ZHANG, H., McGRATH, S. P., “In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment”, *Environmental Pollution*, n. 118, pp.435–443, 2002.
- MACÊDO, E. N., SOUZA, J. A. S., 2004, *Relatório Técnico do Projeto de Pesquisa: Desenvolvimento de Tecnologia com a Utilização de Resíduos da Indústria Mineral para Melhoria da Qualidade de Produtos de Cerâmica Vermelha Utilizados na Indústria de Construção Civil e no Artesanato do Estado do Pará*. In: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.
- MAIA, A. A. B. 2004, *Cinética de Secagem da Mistura Argila-Escória para Aproveitamento do Resíduo de Fornos Industriais da Região de Marabá*. Monografia de Especialização em Tecnologia Mineral e Metalurgia, Universidade Federal do Pará, Marabá, Brasil.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., 2002, “O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas”, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 6, n. 2, pp. 303-313.

NORTON, F. H., 1973, *Introdução à Tecnologia Cerâmica*. São Paulo, Edgar Blucher.

OHLWEILER, O. A., Química Analítica Quantitativa. 3. ed., Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editoras S. A., 1985.

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

PINTO, L. F., 2004, “Minérios: O Pará é do Mundo”, *Jornal Pessoal*, Belém, 07 jun.

PINTO, L. F., 2010, “O Pará Mineral”, *Jornal Pessoal*, Belém, 10 Outubro.

PURNELL, B.G., “Mud disposal at the burntisland alumina plant”, (2004).

PRIM, S. R., FOLGUERAS, M. V., LIMA, M. A., 2009, “Síntese e caracterização de pigmento de hematita, obtido através de um subproduto da indústria siderúrgica”. In: *Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. 1, pp. 1-12, Guarujá, SP, Brasil, Junho.

PROSSER, A. P., – *Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data*. *Hydrometallurgy*, 41(1996), 119 – 153.

MERCURY, J.M.R, GALDINO, L.G., VASCONCELOS, N.S.L.S., *et.al*, “Estudo do Comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha” *Revista Matéria*, v. 15, n. 3, pp. 445 – 460, 2010.

QUARESMA, S, D., Dissertação de Mestrado: Estudo Hidrometalúrgico da Concentração de Compostos de Titânio proveniente do Resíduo do Processo Bayer, Universidade Federal do Pará, Pará 2011.

RAGHAVAN, P, K, N., Recovery of Metal Values from red mud, *Light Metals*, Setember 2011.

ROCHA, J. C., 1981, *Produção de Alumina Sinterizada a partir do Pó e Otimização dos Parâmetros de Sinterização para a Máxima Resistência Mecânica*. Tese de M. Sc. IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RODRIGUEZ, M., “Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: *Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*”, Tese Dr., Universitat de Barcelona. Facultat de Química, Barcelona, 2003.

SANTOS, H. D., Dissertação de Mestrado., Universidade Federal do Pará, Pará, 2011.

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

SALOPEK, S., STRAZISAR, J. The Influence of red mud impoundments on the environment, **Light Metals**, p. 41-44, 1993.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; ALCÂNTERA e R. M.; ARAÚJO, L. S. L. (2001) Minerais Pesados – Millennium. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.; Lins, F.A.F (Editores). CETEM, p.231-23.

SAYAN, E., BAYRAMOGLU, M., Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud, *Hydrometallurgy* 57 (2) (2000) 181–186.

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

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

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

SGLAVO, V, M., Bauxite, red mud, in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior, *Journal of European Ceramic Society*, February 1999.

SOUZA, J. A. S., Tese de Doutorado, Estudo e Avaliação do uso de Resíduos do Processo Bayer como Matéria-Prima na Produção de Agregados Sintéticos para a Construção Civil, Pará, 2010.

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

SOUZA, J. A., NEVES, R. F., 2000, “Características do Resíduo de Lavagem de Bauxita de Porto Trombetas-Norte do Pará para utilização na Indústria Cerâmica”. In: *44^o Congresso Brasileiro e do Merco Sul de Cerâmica*, Águas de São Pedro, SP, Brasil.

SOUZA, J. A., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N., 2002, *Reciclagem de Resíduos da Indústria de Alumina*. In: Relatório Final, CONVÊNIO N° 867 UFPA/FADESP/ALUNORTE SUBPROJETO.

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

SOUZA, A. M. F., 2007, *Ambiente de Monitoramento Computacional de um Processo de Secagem de Peças Cerâmicas*. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia de Computação, Instituto de Estudos Superiores da Amazônia, Belém, Brasil.

SUJANA, M. G. et al. Effect of calcination and physico-chemical properties of red mud, **Light Metals**, 1996.

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

SGLAVO, V. M. Et al. Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 20, p. 325-244, 2000.

SCHNELLRATH, J.; MONTE, M. B. M.; VERAS, A.; RANGEL JÚNIOR, H. e FIGUEIREDO, C. M. V. (2001). Minerais Pesados. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio, J.A.; Luz, A.B.e Lins, F.A.F. (Editores) CETEM, p.187-197.

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

WEN, C. Y., Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models, *Ind. Eng.Chem*, 60, 34-54 (1968).

TAKAHASHI, E. A. N., MUCCILLO, E. N. S., 2007, “Estudo da possibilidade de incorporação de resíduo da indústria de reciclagem de alumínio em argila expandida”. In: *Anais do 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Salvador, Brasil, Junho.

UZUN, D, Gulfen, M., Dissolution Kinetics of iron and aluminum from rd mud in sulphuric acid solution. *India Journal of Chemical Technology*, May 2007, pp. 263-268.

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

VELHO, J.; GOMES, C. e ROMARIZ, C. (1998). *Minerais Indústrias*. Universidade de Aveiros, 591p.

VIEIRA, T, M., Dissertação de Mestrado: Produção de Agregado Utilizando a Lama Vermelha: Caracterização Microestrutural visando sua Aplicação em Concreto, Universidade Federal do Pará, Pará 2008.

VILLAS BÔAS, R. C. (1987). O titânio em cerâmica avançada. In.: Seminário “Desafio do Titânio Nacional: o Anatásio”. ABM, Belo Horizonte, p.1-6 .

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

VOGEL, A, I., *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Fifth Edition, 1989.

ZHONG, K. e CUI, L. (1987). Influence of Fe⁺² ions of ilmenite on its flotability. *International Journal of Mineral Processing*, vol.20, p.253-265.

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

ZIMMER, E., Nafissi A., G. Winkhaus, Reclamation treatment of red mud, US patent US4119698, 1978.

APÊNDICE I

ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DO FERRO TOTAL COM ORTO-FENANTROLINA

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

Procedimento da metodologia:

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

Preparação das soluções:

- Solução de Cloridrato de Hidroxilamina (10% - m/v): dissolver 50 g do reagente cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), em água deionizada e diluir em balão volumétrico de 500 mL.

- Solução de Citrato de Sódio (10% - m/v): dissolver 100 g de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL.
- Solução de Orto-fenantrolina (0,1% - m/v): dissolver 1g de ortofenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água deionizada quente, e diluir com água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL.
- Preparação de uma solução padrão de ferro a 100 ppm (0,1 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$): pesar 0,4911 g de sulfato ferroso amoniacal [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e transferir por meio de um funil a um balão volumétrico de 1000 mL. Lavar bem o funil e o gargalo do frasco. Adicionar aproximadamente 300 mL de água deionizada para dissolver o sal, a seguir adicionar lentamente 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1, e 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Agitar e completar o volume com água deionizada. Neste trabalho, utilizou-se a solução padrão vendida comercialmente.

Preparação da Curva de Calibração:

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

Cálculos:

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

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

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

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

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

Tabela AI- Curva de calibração para o ferro

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

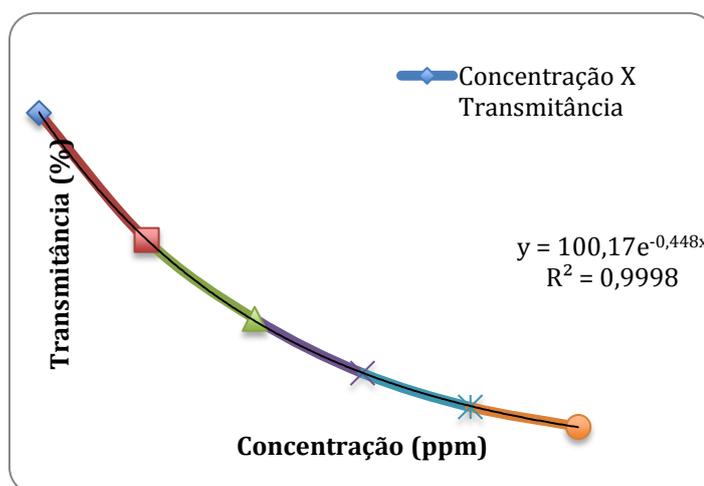


Gráfico AI- Representação da curva de calibração

Determinação da concentração de ferro total (Fe_2O_3) na amostra original:

A determinação da concentração de ferro total na alíquota analisada é efetuada por meio de uma curva de calibração obtida através de padrões de concentração conhecida, conforme foi apresentado na Tabela AI.

Dependendo do valor médio de transmitância (T) a ser verificado na alíquota analisada, podemos calcular a concentração de ferro total (Fe₂O₃) através da curva de calibração, e posteriormente na amostra original. No Exemplo 1 a seguir são exibidos os cálculos utilizados neste trabalho, para promover a determinação da concentração de ferro (Fe₂O₃) no licor (amostra original) extraído do material retirado após 30 minutos referente ao início do processo de lixiviação nas seguintes condições: 100 g de lama vermelha calcinada a 900°C, solução de H₂SO₄ a uma concentração de 30% em volume, relação sólido/líquido de 1/10 e temperatura de 90 °C.

Exemplo 1:

Após a execução da metodologia realizada em triplicata, verificou-se que o valor médio de transmitância da alíquota analisada foi de 28,2666 (T). Utilizando-se da equação ($y = 100,17e^{-0,448x}$, onde y = valor de transmitância e x = valor da concentração) que melhor se ajustou aos dados da curva de calibração, foi possível calcular a concentração de ferro total na alíquota, da seguinte forma:

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

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

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

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

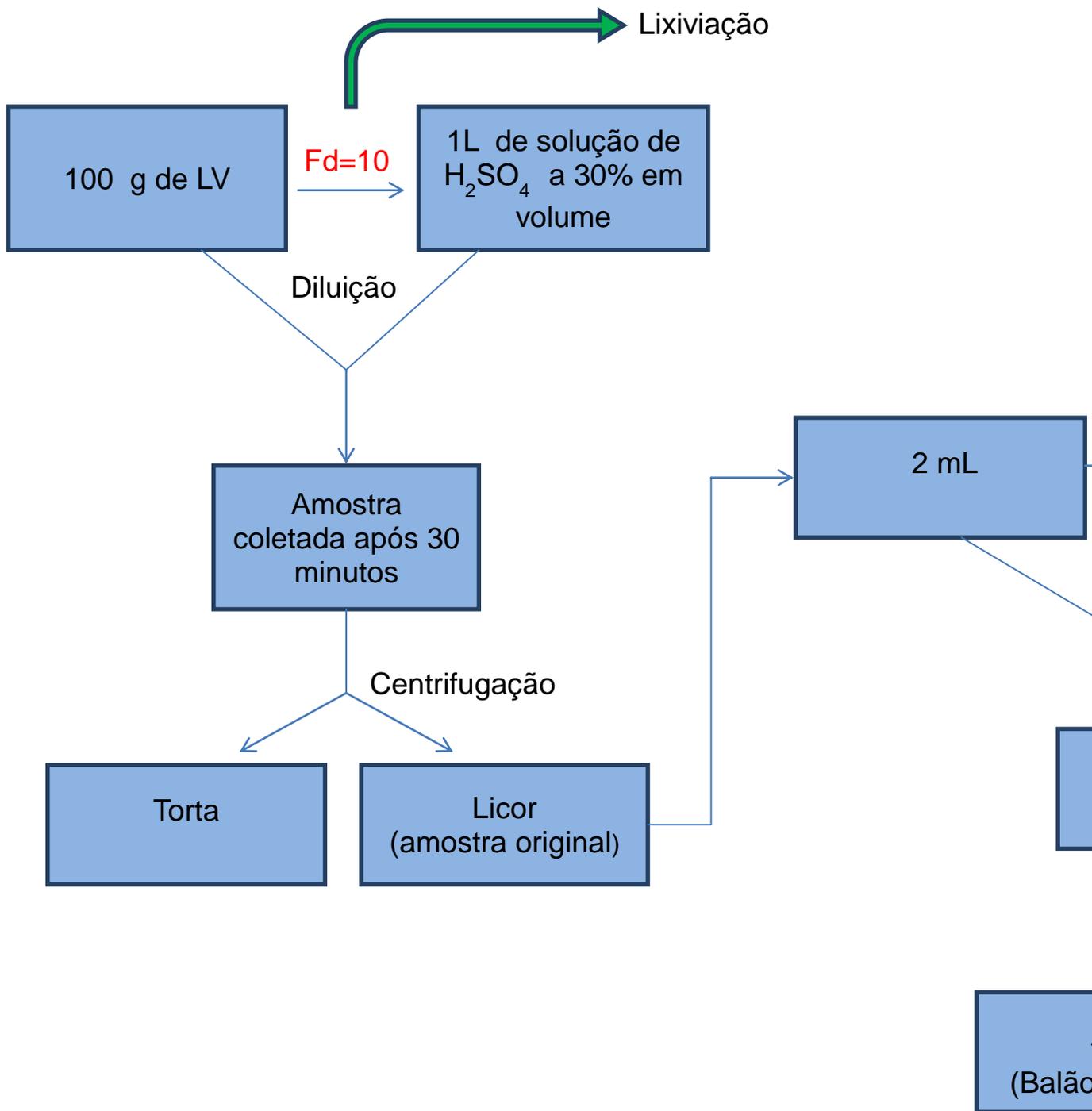
Como Ln e exp são funções inversas uma da outra, segue que:

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

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

$$x = 2,824080016$$

O valor encontrado para x corresponde a concentração de ferro total na alíquota (Ca). Para saber a concentração de ferro na amostra original (licor extraído após 30 minutos), é necessário considerar o fator de diluição da amostra (Fd), conforme apresenta o Fluxograma AI.



Fluxograma AI- Etapas de diluição da amostra.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabela AII- Teor de Fe_2O_3 e Eficiência de extração

Tempo (min)	T (%)	Ca (ppm)	Fe (%)	Fe_2O_3 (%)	Eficiência (%)
0	0	0	0	0	0
30	28,267	2,82408	14,1204	20,188218	57,87906651
60	20,833	3,5051698	17,52585	25,057057	71,83789248
90	18,167	3,8109018	19,05451	27,242612	78,10382023
120	16	4,094375	20,47188	29,269049	83,9135592
150	14,88	4,2564382	21,28219	30,427574	87,23501764

180	14,1	4,376549	21,88274	31,286198	89,69666879
210	13,2	4,5237766	22,61888	32,338669	92,71407495
240	13	4,5578558	22,78928	32,582288	93,41252225
270	12,897	4,5755424	22,87771	32,708723	93,77500719
300	12,833	4,5866638	22,93332	32,788225	94,00293842
330	12,79	4,5942759	22,97138	32,842641	94,15894773
360	12,567	4,6335407	23,1677	33,123329	94,96367311
390	12,534	4,6393032	23,19652	33,164523	95,08177428
420	12,468	4,6511594	23,2558	33,249278	95,32476565
450	12,458	4,6529505	23,26475	33,262082	95,36147282
480	12,2	4,6996268	23,49813	33,595752	96,31809603

APÊNDICE II

ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DO TITÂNIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

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

Procedimento da metodologia:

- 1- Transferir uma alíquota da solução a ser analisada para balão volumétrico de 50 mL de capacidade (dependendo da concentração de titânio na amostra analisada);
- 2- Adicionar a seguir 10 mL de solução de ácido fosfórico (H₃PO₄)[2:3], e por fim, 2 mL de solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%.
- 3- Diluir a solução ao volume desejado com água deionizada, homogeneizar, e após 10 minutos medir a absorvância da solução em cubeta de 1 cm e comprimento de onda ($\lambda=380$ nm) ou em cubeta de 2 cm e comprimento de onda ($\lambda=410$ nm).

Preparação das soluções:

- Solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) [2:3]: tomar um volume aproximado de 200 mL de água deionizada em proveta de 500 mL, acrescentar lentamente 200 mL de ácido fosfórico. Transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar com água deionizada para volume desejado.
- Solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%: esta solução a 30% já é a solução concentrada vendida comercialmente.
- Solução padrão de titânio a 1000 ppm (1g TiO_2 /litro): pesar exatamente 1g de TiO_2 de grau analítico (calcinado a 900°C) e transferir quantitativamente para erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 10 g de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e 25 mL de (H_2SO_4) concentrado. Colocar um funil de vidro de haste curta na boca do frasco, e aquecer cuidadosamente até ebulição incipiente, enquanto se gira o frasco sobre a chama. Prosseguir o aquecimento até que todo material tenha sido completamente atacado. Deixar a solução em repouso até esfriar e transferir quantitativamente o conteúdo do frasco para balão volumétrico de 1000 mL. Diluir a solução com ácido sulfúrico (H_2SO_4) N.
- Observação: esta solução pode ser feita por fusão de óxido de titânio (TiO_2) com piro-sulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) a 950°C em cadinho de platina, ou ainda, a partir de um outro composto de titânio. Neste trabalho, utilizou-se a solução padrão vendida comercialmente.

Preparação da Curva de Calibração:

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

Da mesma forma como foi realizado para análise de ferro deste trabalho, após a preparação da curva foram medidos os valores de transmitância para cada padrão, conforme

pode ser observado na Tabela AII e através dos dados obtidos foi possível construir a curva de calibração para o titânio, como pode ser verificado no Gráfico AII.

Tabela AII- Curva de calibração para o titânio.

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

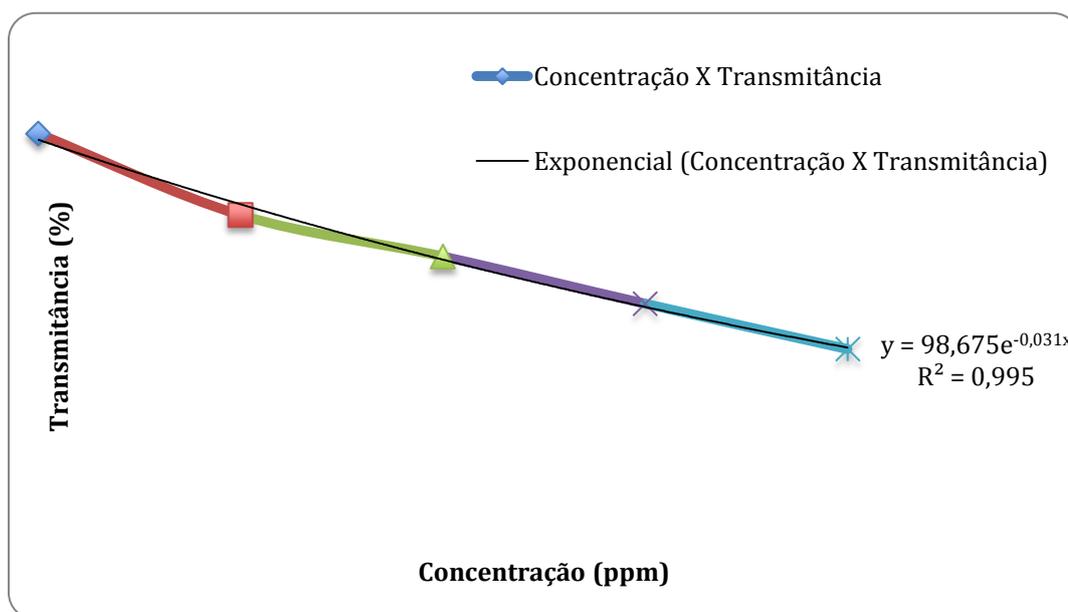


Gráfico A.II- Representação da curva de calibração para o titânio.

Observação:

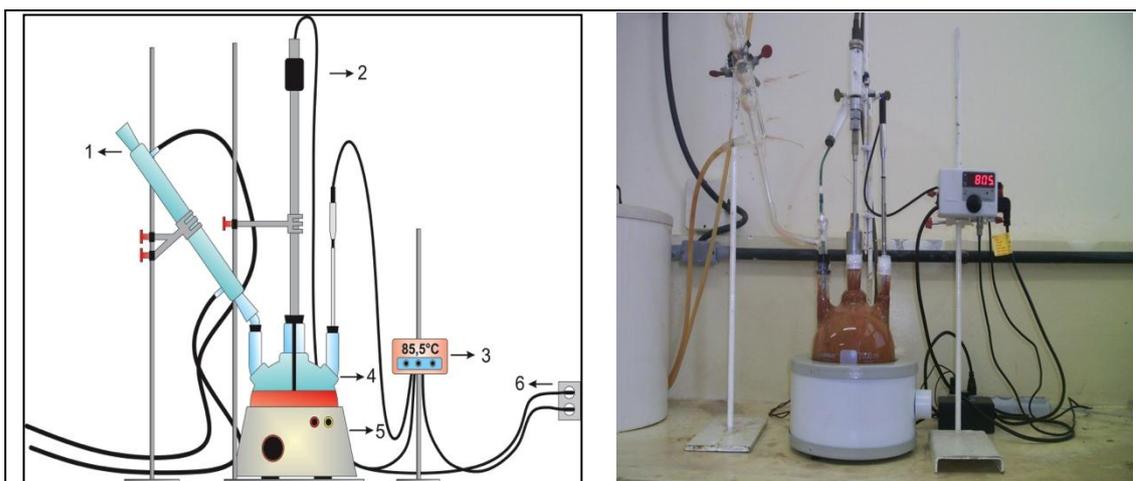
A curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de titânio (TiO_2) é semelhante a que se utilizou para a complexação de (Fe_2O_3). Portanto, da mesma forma,

determina-se a concentração de titânio na alíquota e posteriormente a sua concentração na amostra original.

APÊNDICE III

ETAPAS DO EXPERIMENTO DE LIXIVIAÇÃO

O processo de extração dos vários constituintes presentes na lama vermelha foi executado em um reator de lixiviação que consiste de um balão de vidro com três entradas, Figuras AIII.a. A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas de 50 ml que foram submetidas a centrifugação, Figura AIV.



Figuras A.III – Reator de lixiviação.



Figura A.IV - Etapa de centrifugação.

O licor foi submetido a uma filtração para retirada de possíveis partículas residuais. Na torta realizou-se uma lavagem, em média de 4 a 5 vezes com água destilada, para remover resquícios da solução ácida e posteriormente foi submetida a secagem (100°C) em estufa com recirculação de ar.



Figuras A.V- Licor e torta para análise de ferro e titânio.

A determinação do composto (Fe_2O_3) foi obtida através da análise espectrofotométrica do ferro total com orto-fenantrolina, utilizando comprimento de onda de 510 nm. Após a realização do procedimento da análise, verificou-se o desenvolvimento de uma coloração laranja-avermelhado, como pode ser observado na Figura A.VI, característico da ortofenantrolina na presença de ferro. Com relação à determinação do (TiO_2), utilizou-se a análise espectrofotométrica do titânio com peróxido de hidrogênio, através do comprimento de onda igual a 380 nm. Durante o experimento ocorreu a formação de uma coloração amarela, conforme a Fotografia 20, indicativo do peróxido de hidrogênio na presença de titânio.



Figuras A.VI – Licor de ferro e titânio.

APÊNDICE IV

CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O FERRO E TITÂNIO COM SEUS RESPECTIVOS DESVIO PADRÃO LV900

A.IV.1 – CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O FERRO E TITÂNIO LV900

As Figuras A.IV.1 a A.IV.6, apresentam as curvas de extração do ferro da LV900 com os respectivos desvio padrão.

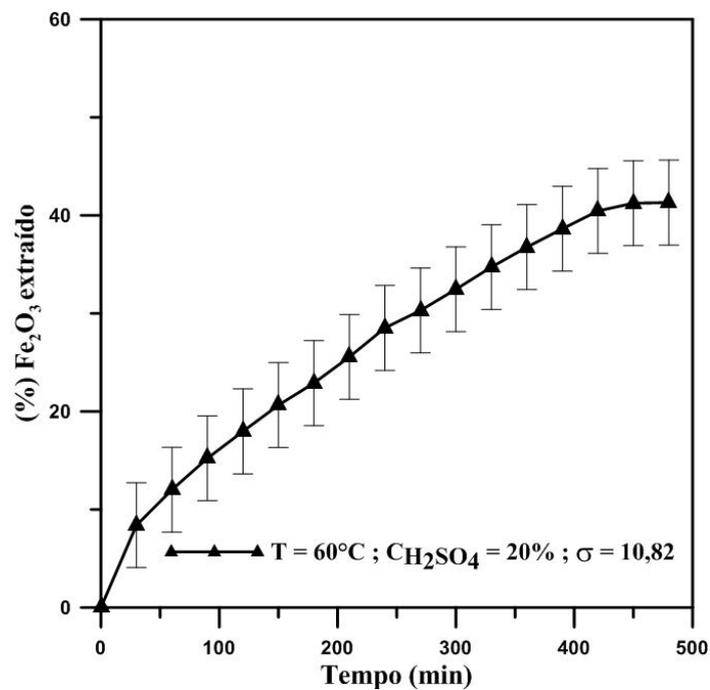


Figura A.IV.1 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

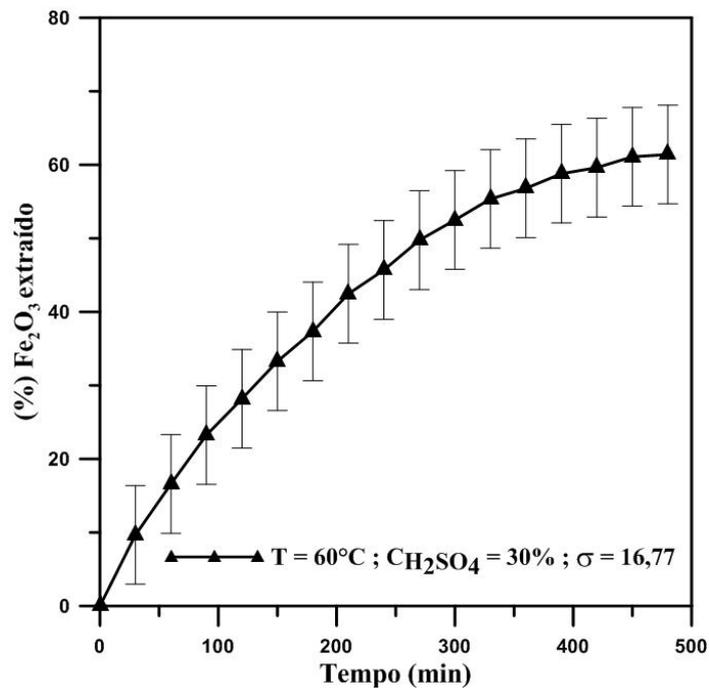


Figura A.IV.2 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

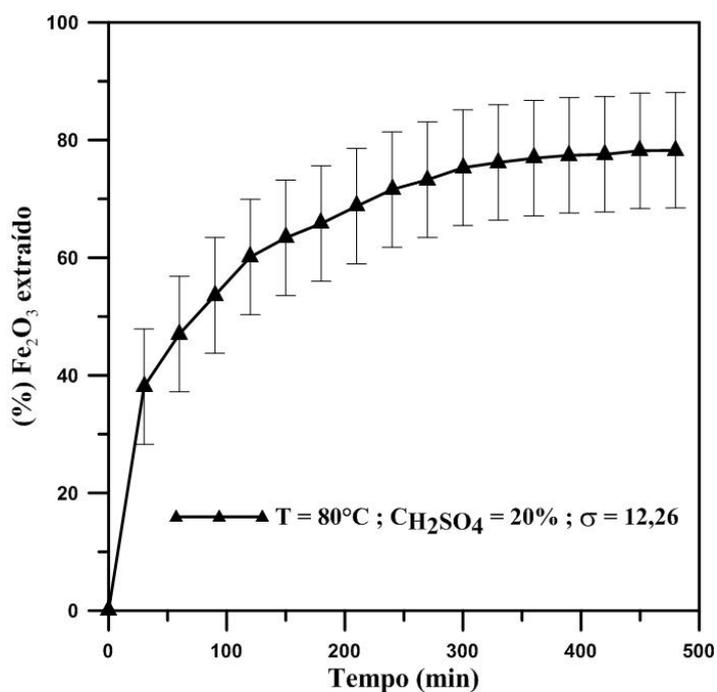


Figura A.IV.3 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

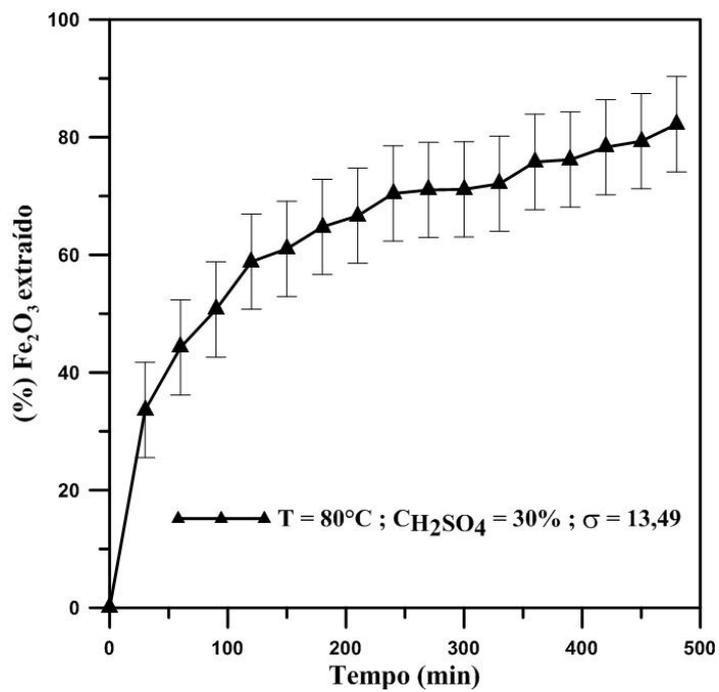


Figura A.IV.4 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

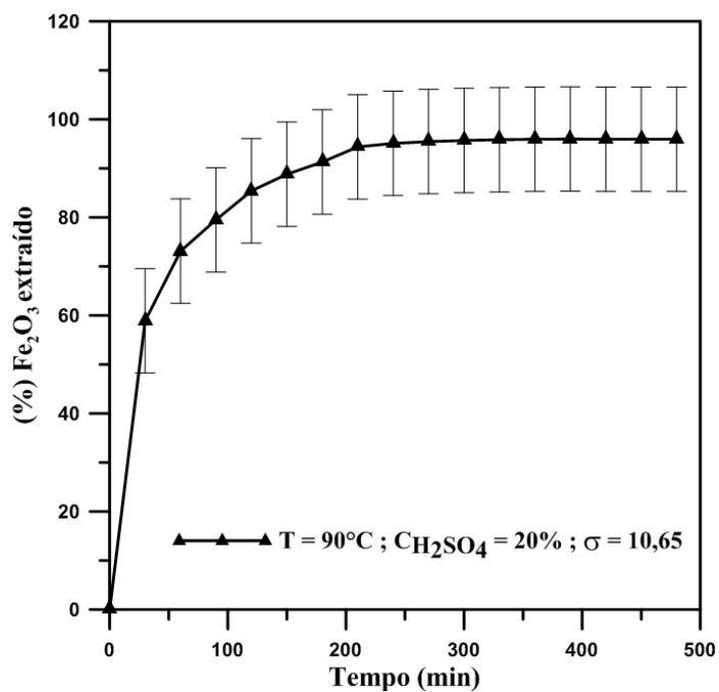


Figura A.IV.5 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

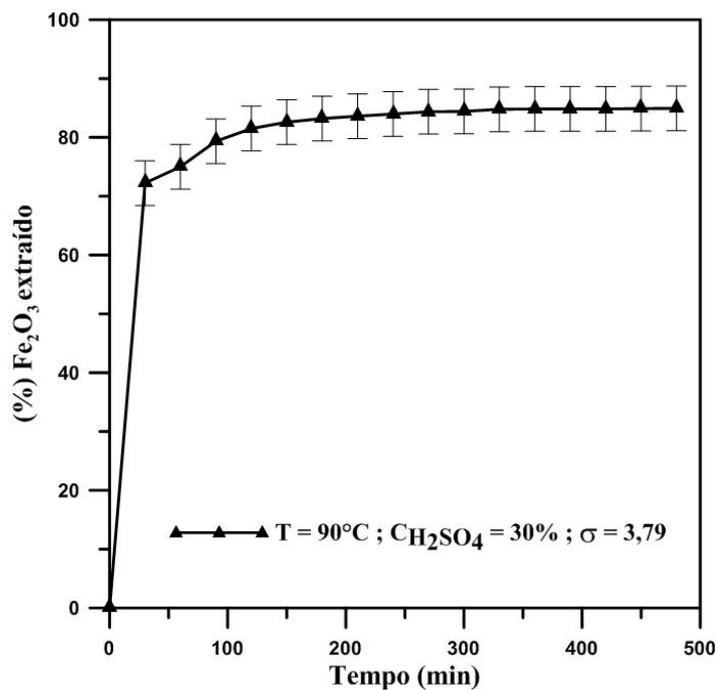


Figura A.IV.6 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

As Figuras A.IV.7 a A.IV.12, apresentam as curvas de extração do titânio da LV900 com os respectivos desvio padrão.

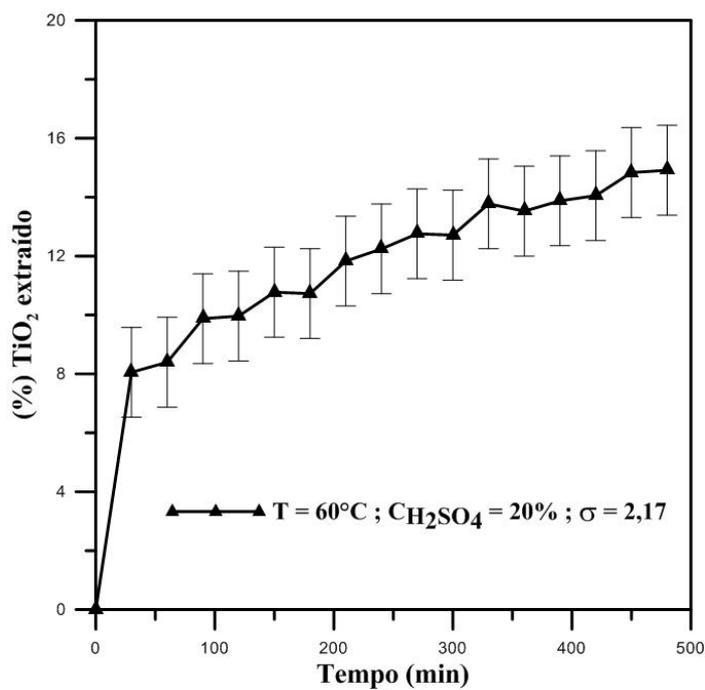


Figura A.IV.7 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

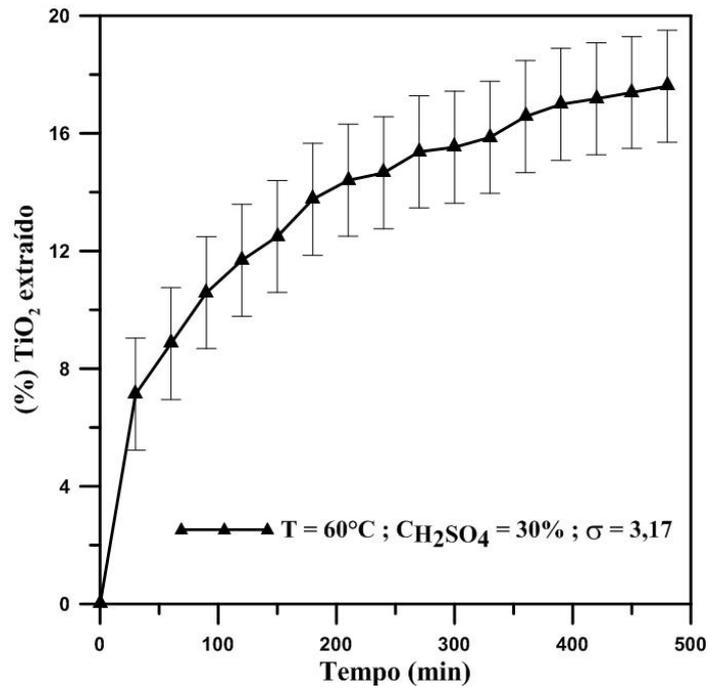


Figura A.IV.8 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

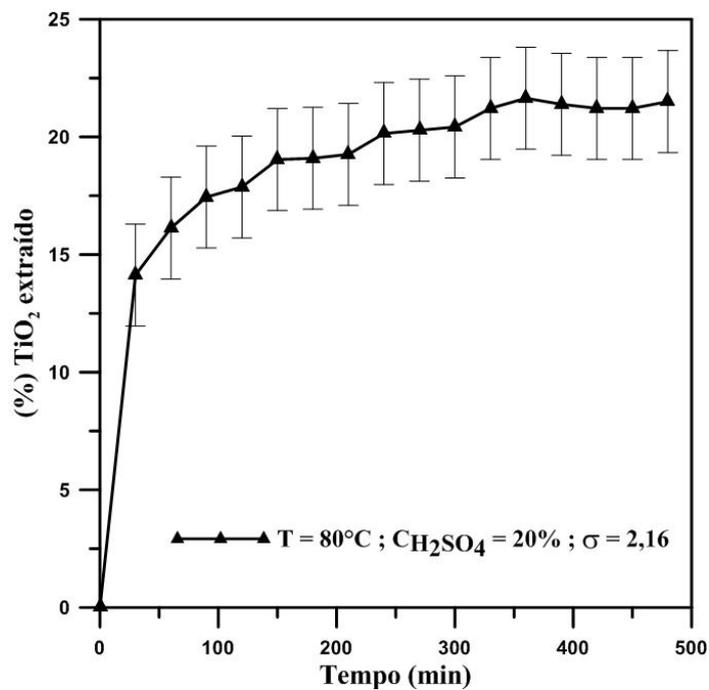


Figura A.IV.9 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

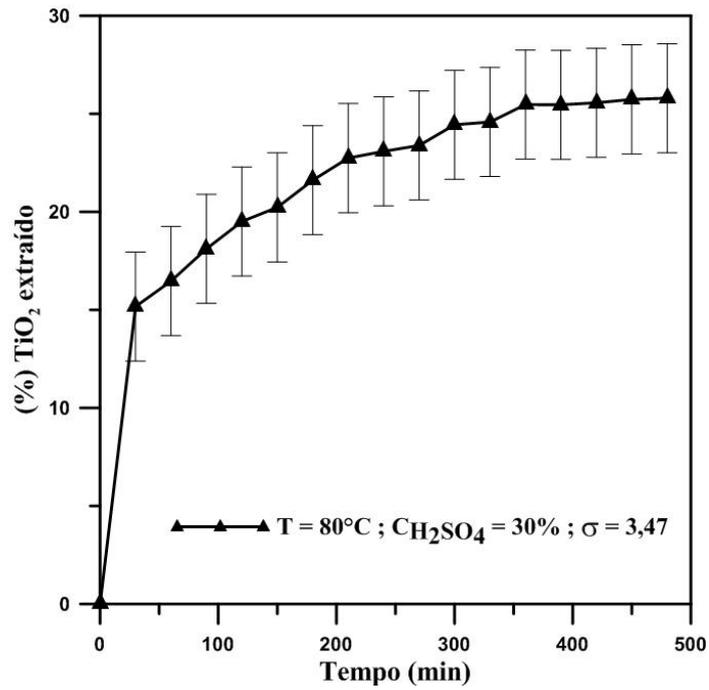


Figura A.IV.10 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

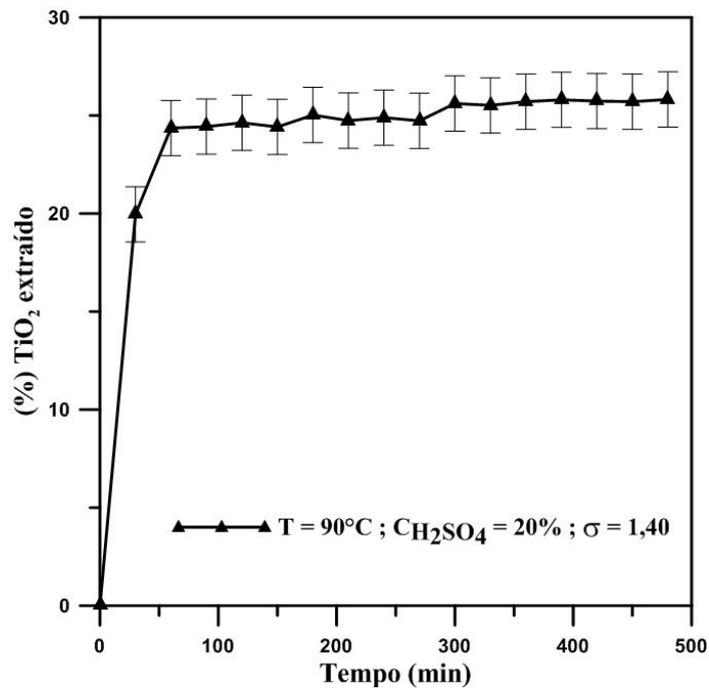


Figura A.IV.11 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

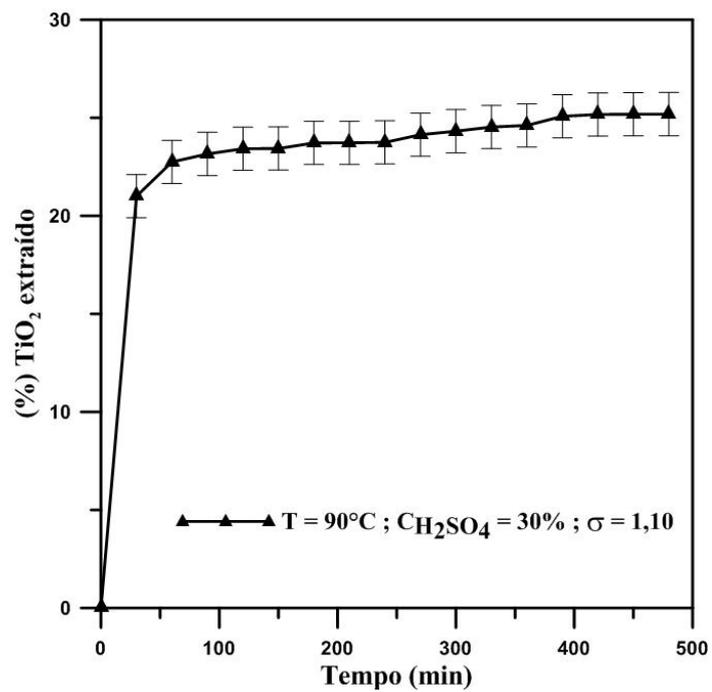


Figura A.IV.12 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

APÊNDICE V

CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O FERRO E TITÂNIO COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO LV-STT

A.V.I – CURVAS DE EXTRAÇÃO PARA O FERRO E TITÂNIO LV-STT

As Figuras A.V.1 a A.V.6, apresentam as curvas de extração do ferro da LV-STT com os respectivos desvios padrão.

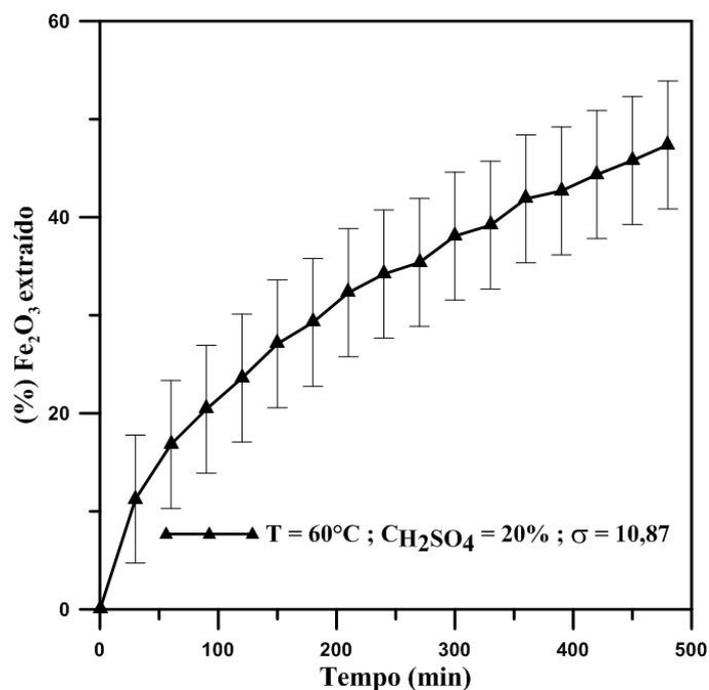


Figura A.V.1 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

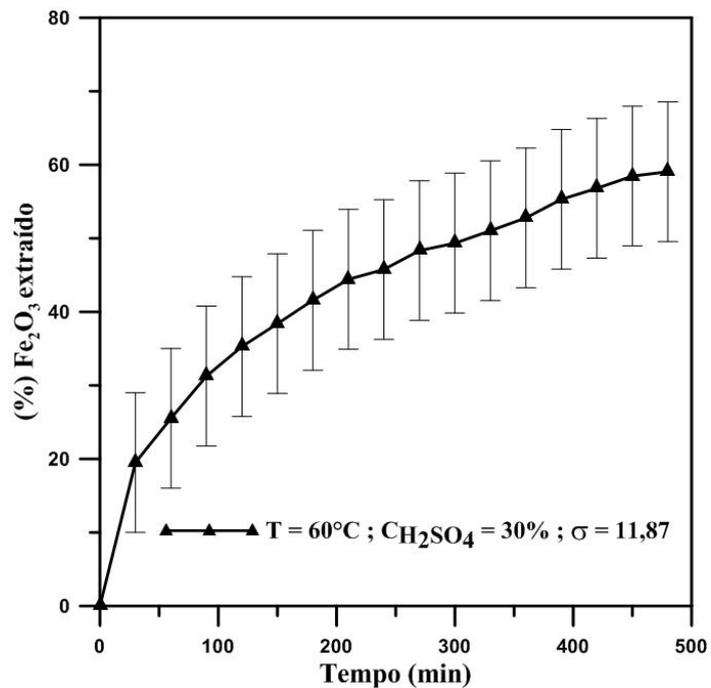


Figura A.V.2 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

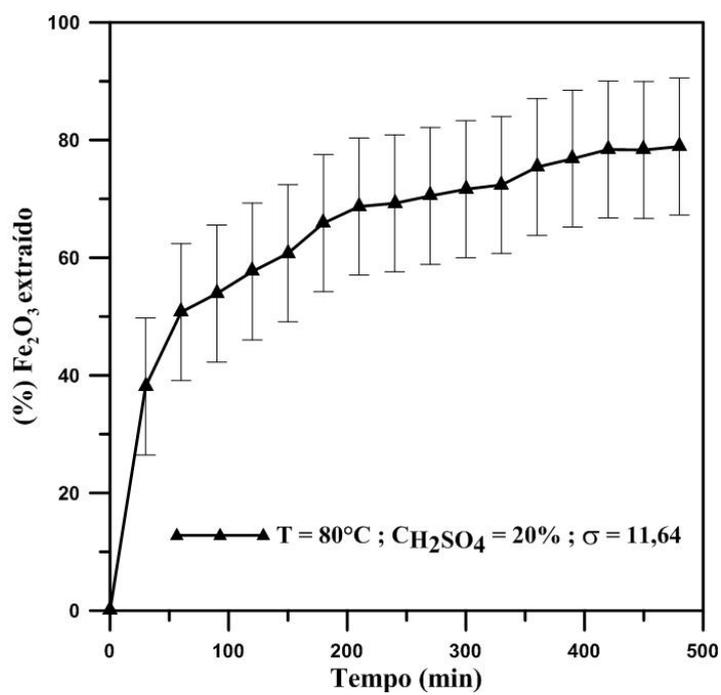


Figura A.V.3 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

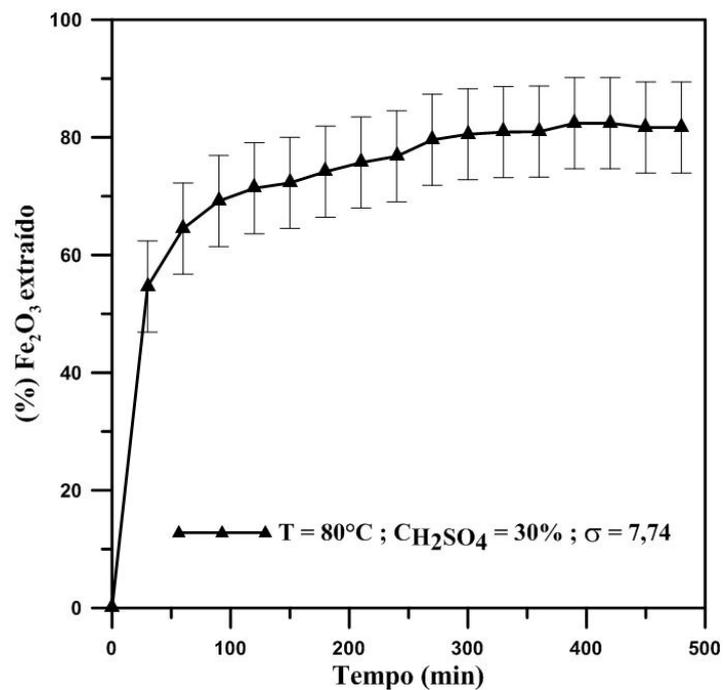


Figura A.V.4 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

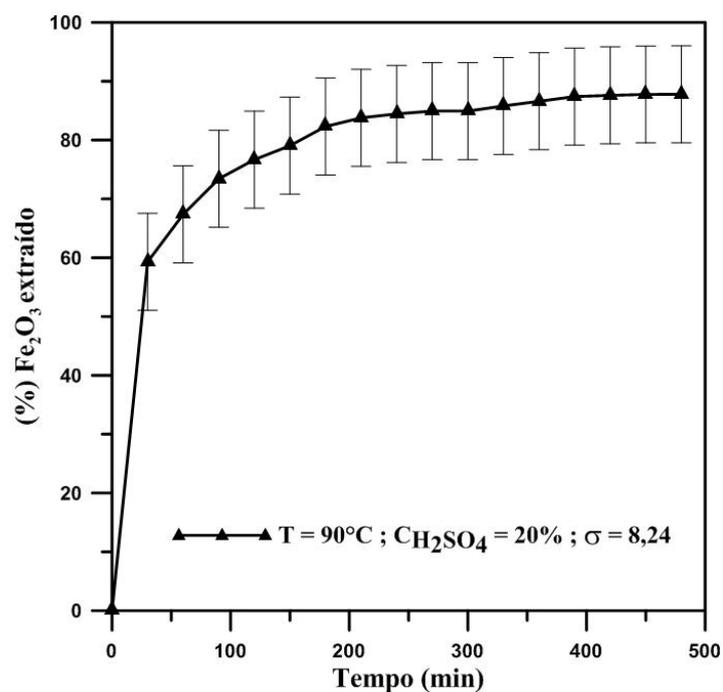


Figura A.V.5 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

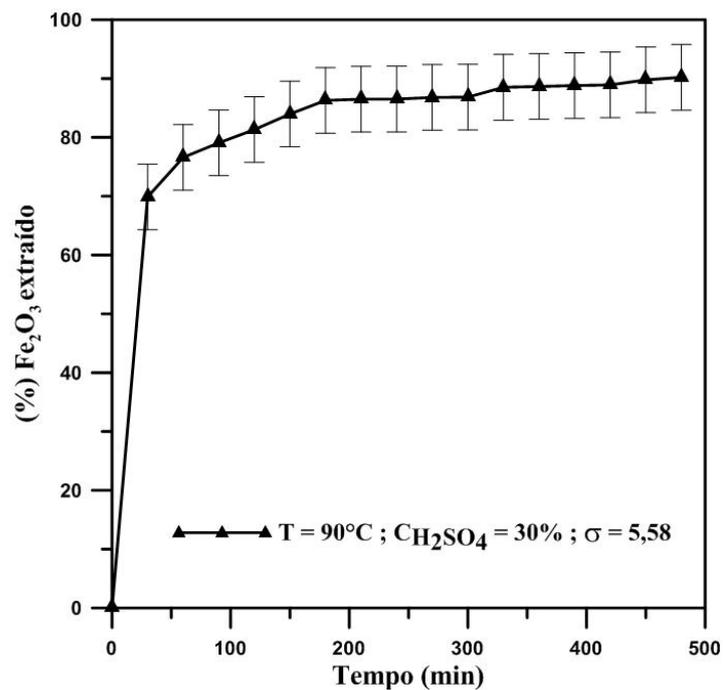


Figura A.V.6 – Curva de extração do ferro com desvio padrão.

As Figuras A.V.7 a A.V.12, apresentam as curvas de extração do titânio da LV-STT com os respectivos desvio padrão.

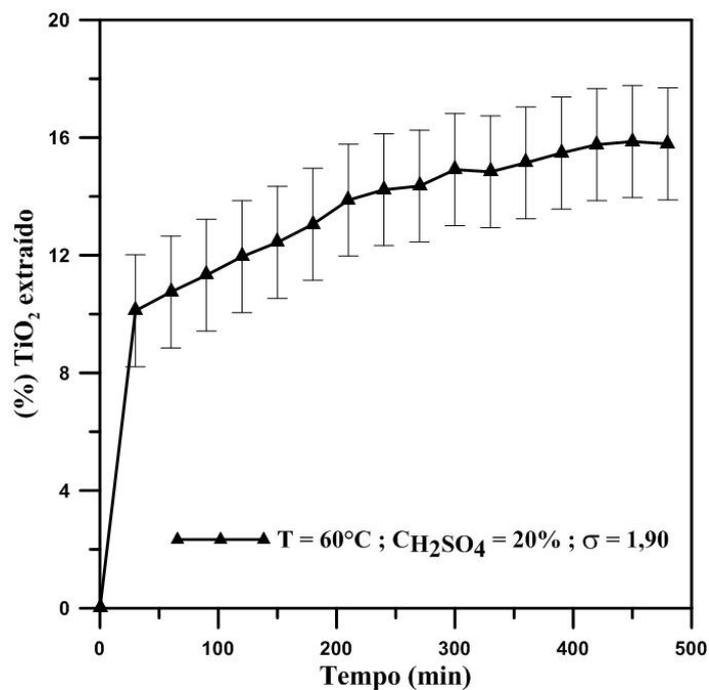


Figura A.V.7 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

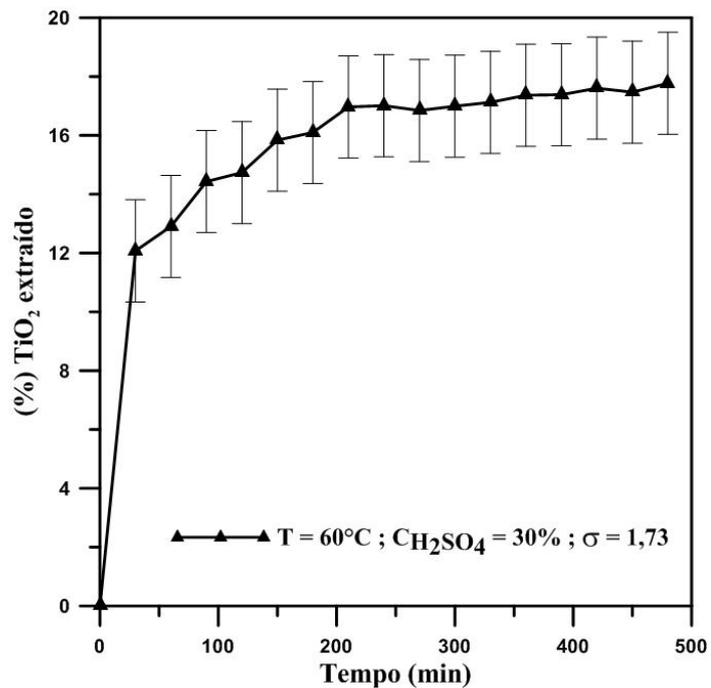


Figura A.V.8 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

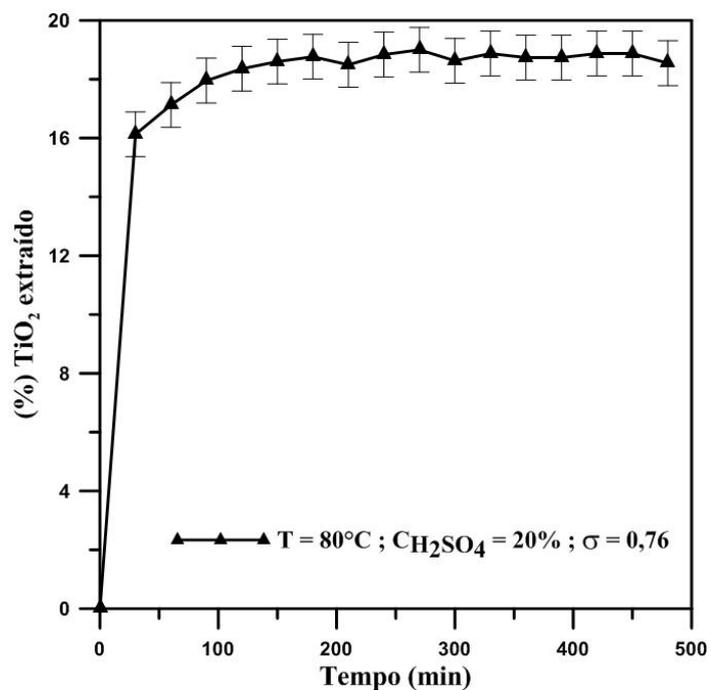


Figura A.V.9 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

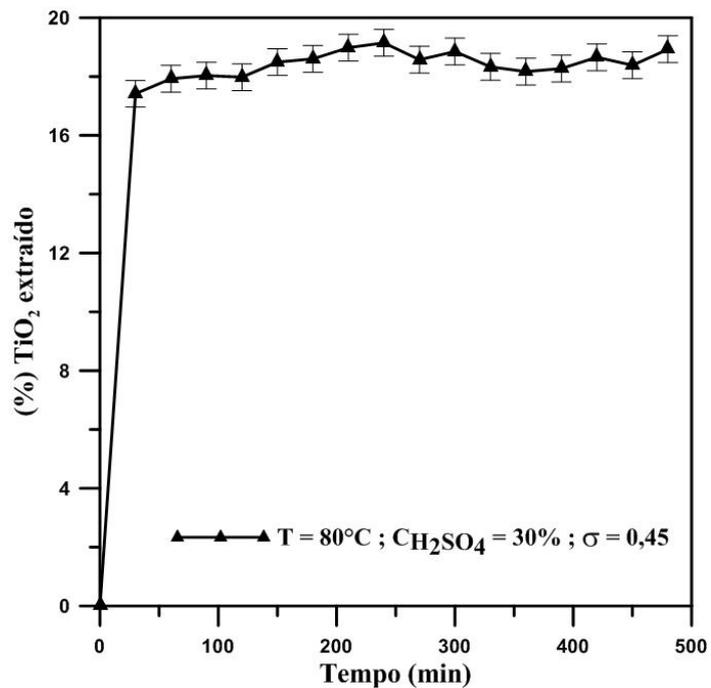


Figura A.V.10 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

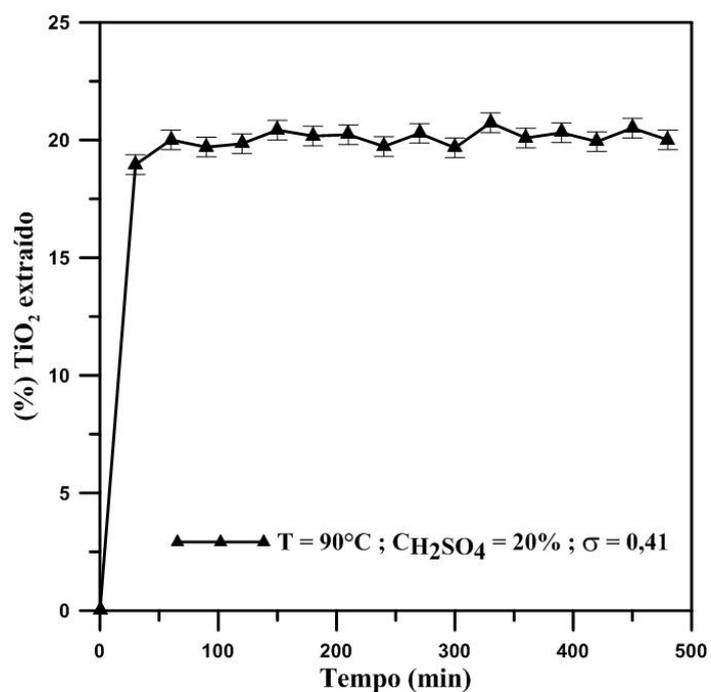


Figura A.V.11 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.

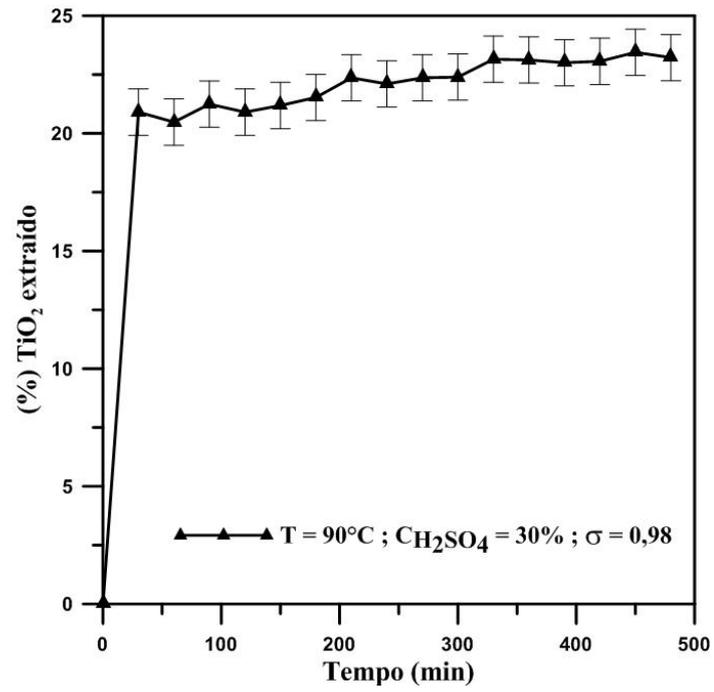


Figura A.V.12 – Curva de extração do titânio com desvio padrão.