Aspectos Gerais Sobre As Bauxitas E Caracterização Geotécnica De Seus Resíduos De Mineração E Processamento

3.1 Introdução

O alumínio é o terceiro elemento em abundância na natureza, superado só pelo oxigênio e o silício. Porém, possui uma reatividade química muito elevada, nunca sendo encontrado em estado metálico. Ele tem uma grande afinidade com o oxigênio e somente no século passado se conseguiu obter o metal (*Anjos & Silva, 1983*). Aproximadamente 8% da crosta terrestre é composta por alumínio. Ele entra na estrutura de todas as rochas comuns constituídas por compostos oxidados como silicatos e suas argilas e óxidos hidratados, exceto nas rochas calcáreas puras e nas areias de quartzo. Os feldspatos e as micas, principais constituintes das rochas ígneas e presentes em todos os solos que originam de sua alteração, são formados de diversos silicatos de alumínio. Destes, o principal é a caulinita, 2S_iO₂•Al₂O₃•2H₂O, que contém uns 2% de Al ou ≈ 40% de Al₂O₃ (*Ed. URMO, 1967*). Os diversos óxidos hidratados do alumínio são encontrados nas rochas sedimentares, mas não formam mais do que aglomerações locais (*Santos, 1989*).

De uma maneira prática, pode se dizer que os óxidos de alumínio são a matéria prima para a obtenção deste metal. As rochas ricas em alumina hidratada são agrupadas sob a denominação de <u>bauxitas</u>, nome inicialmente escolhido para designar a alumina hidratada da região de Baux, na França (*Ed. URMO, 1967*). Segundo Santos (1989), o nome <u>bauxita</u> é dada à espécie mineralógica de composição Al₂O₃•2H₂O, que nunca foi encontrada na natureza como mineral, e

<u>bauxito</u>, à rocha residual, constituída essencialmente por um ou vários dos hidróxidos de alumínio, diásporo, gibsita ou hidrargilita e bohemita, podendo também conter argilo-minerais, hidróxido de ferro e quartzo.

Muitas jazidas de óxido de alumínio provenientes da decomposição das rochas de silicatos primários são comuns de encontrar. Algumas estão localizadas em zonas temperadas, mas a maior parte está situada em zonas tropicais e sua formação é em geral devida aos fenômenos de laterização. Em decorrência de certas condições freqüentes em um clima tropical (variação marcante de estações secas e úmidas, possibilidades de contatos intensos com a água, etc), as rochas de silicato (basaltos, gnaisses, micaxistos, etc) se decompõe, dissolvem a maior parte da sílica e, daí, se formam crostas superficiais de uma rocha composta principalmente de óxido de ferro e alumina hidratada, em proporções muito variadas, que são as lateritas. Quando são ricas em Fe₂O₃, podem formar um minério de ferro. Se há predominância de alumina, há a formação de um mineral de alumínio, que em linguagem corrente na mineração e processamento, é chamada igualmente de <u>bauxita</u>. Para manter esta linguagem corrente do meio minerário e industrial é que este último termo será utilizado ao longo deste trabalho, em detrimento da designação <u>bauxito</u> de Santos (1989).

A obtenção final do produto implica na extração da rocha, que é moída e lavada para se chegar a uma granulometria e limpeza satisfatórias para ser submetida a tratamento químico para a extração da alumina. Este tratamento é feito essencialmente por um processo conhecido como Sistema Bayer. A lavagem após a extração origina o primeiro tipo de resíduo, conhecido como lama de lavagem. Do processamento, obtém-se o rejeito conhecido como lama vermelha. Só deste processamento tem-se, em média, 1 tonelada de rejeito seco para cada tonelada de alumina produzida, volume este que varia de acordo com a composição química da rocha de origem. Na década de 80, o descarte aproximado foi de 1x106 m³ de lama por ano; sendo que só no Brasil, 380 mil ton. (*Medina & Castro, 1987*).

Este capítulo tem como objetivo apresentar dados e informações gerais sobre as bauxitas e o alumínio, tais como sua história e propriedades, formas de extração e produção. Também serão apresentadas aqui, características geotécnicas

da rocha e de seus resíduos de mineração e processamento, tanto as já reportadas por outros pesquisadores como as observadas e medidas neste trabalho. Pretendese deixar bem clara a grande dependência que estas caraterísticas têm da composição química e mineralógica tanto da rocha de origem como do processo de industrialização. A principal consequência disto é a dificuldade ou mesmo impossibilidade de desenvolvimento de um modelo de comportamento que seja único para este tipo de resíduo.

Nesta pesquisa, foram utilizadas um tipo de lama de lavagem e quatro tipos de lamas vermelhas. Uma delas, denominada *lama vermelha SL*, é o resultado do processamento da bauxita de uma jazida localizada na região norte do país, a mesma que originou a lama de lavagem estudada. Através destes dois materiais, é possível fazer uma comparação do efeito do processamento na formação dos resíduos. As outras lamas vermelhas são o resultado do processamento de bauxitas extraídas de duas diferentes jazidas localizadas na região sudeste do país. Uma será chamada de *lama vermelha PC*, já que a jazida de origem está na região de Poços de Caldas, MG. As outras duas são decorrentes do processamento de minérios da região de Ouro Preto, MG. Uma delas é denominada de lama vermelha OP neutralizada e a outra, lama vermelha OP não neutralizada. A neutralização consiste em um ajuste feito no pH do resíduo antes de seu lançamento em uma barragem de armazenamento. Na verdade, o enfoque principal da tese ficou sobre estes dois resíduos provenientes da região de Ouro Preto, devido ao fato de um deles já ter sido bem estudado em outras teses da PUC-Rio (a lama neutralizada), e conforme explicado no Capitulo 01.

As curvas granulométricas e os índices físicos dos resíduos de mineração, de uma maneira geral, são informações freqüentemente utilizadas em correlações empíricas para extrapolar comportamentos no campo tais como taxas de adensamento e mesmo resistência (por exemplo, *Carrier et al., 1983* e *Carrier & Beckman, 1984*), o que torna a caracterização geotécnica um item importante do estudo destes materiais. As indústrias de processamento também têm promovido um pesquisa intensa sobre os índices físicos destes rejeitos, especialmente para verificar sua influência na deposição de suas partículas sólidas em meio aquoso. É este processo que determinará a pureza do produto industrial final obtido, além de ser um fator ambiental importante, já que também controlará o teor líquido final

dos resíduos quando lançados nos diques para disposição. No Sistema Bayer, o processo mais comum para obtenção da alumina à partir das bauxitas, há vários fatores operantes que influenciam nas características finais dos resíduos e que ainda não estão bem esclarecidos (*Li & Rutherford*, 1996).

Ciente desta importância atribuída aos índices físicos no estudo do comportamento dos resíduos, procurou-se investigar as possíveis diferenças nos valores destes parâmetros em função do tipo de fluido e procedimento de ensaio para montagem das curvas granulométricas e medição dos limites de consistência. Ou seja, foram analisadas quais as diferenças causadas em se adotar os mesmos métodos de caracterização para estes rejeitos dos solos ditos convencionais e quais valores se obtinha quando se utiliza o seu fluido característico, ou seja, aquele que realmente estará preenchendo os seus vazios nos lagos de disposição, ao invés da água deairada dos ensaios normalizados usuais. Os resultados deste tipo de comparação também são apresentados ao longo deste capítulo.

3.2 Informações Gerais Sobre o Alumínio

Devido ao crescimento contínuo da produção e de sua importância na economia mundial, são muitos os *sites* na Internet que trazem informações variadas sobre a bauxita e o alumínio, desde sua exploração até sobre sua forma de produção e reciclagem. A grande maioria dos dados apresentados nesta seção foram colhidos em páginas como estas. Algumas delas são mantidas e organizadas pelas próprias empresas mineradoras e produtoras enquanto outras o são por órgãos de proteção ambiental. Dentre elas, cita-se: www.clemente.com.br; www.buenosdiasplaneta.org; www.aluminio.com.ve; www.bauxita-pdvsa.com; www.idrinfo-idrc.ca; www.world-aluminuim.org; www.edafologia.ugr.es; www.alcoa.com.br etc. Foi notado que nelas não há uma preocupação em se fazer uma referência adequada às suas fontes de informação. E aqui também só estará sendo mencionado o seu endereço, o que não garante que as mesmas estarão ainda

disponíveis quando a página for visitada. Uma revisão bibliográfica sobre a história da descoberta e exploração do alumínio é apresentada por Bárdossy (1997), de onde também foi extraído grande parte do material apresentado logo a seguir.

3.2.1 Breve História do Alumínio

Desde o século 5000 A.C., a melhor argila usada para fazer cerâmica no Oriente Médio era constituída em sua grande parte por um silicato hidratado de alumínio. Outros compostos do alumínio, somente conhecidos como "o metal da argila", também foram extensamente utilizados pelo egípcios e babilônios desde o século 2000 A.C., tanto na fabricação de tintas como para fins medicinais.

Em 1782, o químico francês Lavoisier mencionava o óxido de um metal desconhecido. Em 1808, Sir Humphrey Davy lhe deu o nome de "alumínio" por que lhe soava mais científico que o "metal da argila". Em 1809, Davy fundiu ferro em contato com alumina em um arco voltaico para produzir uma liga de ferroalumínio. Nesta experiência, antes de sua mistura com o ferro, o alumínio existiu em seu estado metálico talvez pela primeira vez no mundo. A bauxita foi identificada como fonte do mineral pela primeira vez em 1821, na localidade de Les Baux, ao Sul da França, por Berthier. Em 1825, Oerstedt produziu uma amostra minúscula de alumínio em laboratório, por meios químicos. Vinte anos mais tarde, o cientista alemão Frederick Wohler produziu fragmentos de alumínio do tamanho de alfinetes. Em 1854, Saint-Clair Deville melhorou o método usado por Wohler e produziu amostras maiores. Foi então animado por Napoleão III a fazer uma produção comercial para a exposição de Paris, em 1855, quando os lingotes de alumínio foram colocados ao lado das jóias da coroa. Outros melhoraram seu processo até 1869, quando duas toneladas de alumínio foram produzidas. Isso baixou seu custo de U\$545,00 para U\$17,00 o grama, quase o mesmo valor da prata. Um preço razoável, tanto que serviu para ornar a mesa da corte francesa, a coroa do rei da Dinamarca e a capa do Monumento a Washington.

Em 23 de fevereiro de 1886, Charles Martin Pasillo, um americano de 22 anos, resolveu o processo eletrolítico básico que ainda hoje se usa para produzir o alumínio. Ele separou o alumínio do oxigênio com o qual se encontra combinado quimicamente na natureza, passando uma corrente elétrica através de uma solução de criolita e de alumina. Quase simultaneamente, Paul L.T. Heroult chegou ao mesmo processo na França. Porém, em princípio a importância destes trabalhos não foi reconhecida. Em 1888, o químico alemão Karl J. Bayer obteve uma patente de um processo melhorado para fazer óxido de alumínio (alumina), o Sistema Bayer. E assim, se iniciou a "era do alumínio".

3.2.2 Propriedades Gerais do Alumínio

São apresentadas logo abaixo, na Tabela 3.1, as principais características do alumínio, e que o torna tão atraente dentro do panorama de crescimento industrial mundial:

3.3 Generalidades Sobre A Bauxita e a Formação da Lama de Lavagem

Segundo Gomes (1988), as bauxitas são rochas ricas em óxido de alumínio (Al₂O₃), assim como as lateritas são ricas em óxido de ferro (Fe₂O₃). No entanto, esse termo é usado para designar uma substância que é uma mistura de diversos óxidos de alumínio hidratados, os quais apresentam variações consideráveis de proporções de alumina. Dado o conjunto de certas condições físico-químicas, a bauxita pode se formar à partir de qualquer rocha portadora de alumínio (*Alecrim*, 1982).

Os principais constituintes da bauxita são a gibsita ou hidrargilita (Al₂O₃3H₂O), a bohemita (Al₂O₃H₂O) e o diásporo (HAlO₂), em proporções variadas. As impurezas são freqüentes, principalmente a halloysita, caulinita,

nontrolita, óxidos de ferro, de titânio e sílica. Em geral, se apresentam em três formas: concreções; formas esponjosas de estrutura porosa composta principalmente por gibsita; argilas bauxíticas ou bauxita amorfa. Sua cor varia entre o branco, o cinza, o amarelo e o vermelho, com brilho opaco e terroso.

TABELA 3.1: Propriedades Gerais do Alumínio (www.clemente.com.br)

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E TÉRMICA:

Condutividade elétrica: 60% IACS (padrão cobre)

Condutividade térmica: ~60% do cobre, 5x maior que o aço

Obs.: O alumínio apresenta condutividade elétrica e térmica próxima a do cobre com a

metade de seu peso.

RESISTÊNCIA À CORROSÃO:

O alumínio apresenta resistência à corrosão em diferentes meios, entre os quais se destaca:

- Água do mar;
- Álcool etílico e metílico:
- Gases de combustão;
- ➡ Benzina, nitroglicerina, peróxido de hidrogênio;
- Ácido nítrico e sulfúrico:
- → Suco de frutas cítricas:
- Óleos lubrificantes e combustíveis em geral;
- Ar atmosférico em geral.

REFLETIVIDADE:

A refletividade do alumínio pode alcançar 90% atuando em um amplo espectro de comprimento de ondas. Ex.: luminárias, refletores de luz e de calor e telhas.

ATÓXICO

Os produtos em contato com alumínio não sofrem qualquer tipo de mudança de sabor, aspectos e cheiro em função da atoxidade do metal. Ex.: utensílios domésticos, embalagens para alimentos e remédios.

ANTIMAGNÉTICA

As ligas de alumínio são antimagnéticas para a maioria dos fins práticos. Ex.: como proteção em equipamentos eletrônicos.

ANTIFAGULHANTE

As ligas de alumínio praticamente não geram faíscas quando golpeadas ou atritadas. Ex.: transporte e armazenagem de produtos inflamáveis ou explosivos.

Os depósitos de bauxita em geral se formam de duas maneiras distintas:

1. Por processos diretos:



Neste caso, a rocha mãe tem de ser rica em Al₂O₃ como os sienitos. Os feldspatos são substituídos por gibsita e o ambiente onde se processa a alteração tem de ser caracterizado por precipitação abundante e boa drenagem.

2. Processo indireto:



O processo indireto pode ser autóctono, no qual o produto de metereorização se sobrepõe à rocha mãe; ou alóctono, quando o produto de metereorização é mobilizado e transportado para uma maior ou menor distância em relação à rocha de origem.

Toda a bauxita usada no século passado era originária do sul da França, do norte da Irlanda e dos Estados Unidos, chegando a atingir 70 mil toneladas em 1900, quando apenas 40% eram destinados à produção do metal não-ferroso alumínio. O primeiro milhão de toneladas de produção anual de bauxita foi atingido em 1917, quase no fim da Primeira Guerra, quando a mineração havia se expandido para a Áustria, Hungria, Alemanha e Guiana Britânica, na América do Sul. Na época da Segunda Guerra, por volta de 1943, os maiores produtores de bauxita eram os Estados Unidos, a Guiana Britânica, Hungria, Iugoslávia, Itália, Grécia, Rússia, Suriname, Guiana, Indonésia e Malásia. Em 1952, a Jamaica iniciou intensa mineração de bauxita, ultrapassando o Suriname, por anos o maior produtor. Na década de 60, Austrália e Guiné também se tornaram grandes produtores. As primeiras referências sobre a bauxita no Brasil estão nos Anais de 1928, da Escola de Minas de Ouro Preto e a primeira utilização desse minério para a produção de alumina/alumínio em escala industrial foi feita pela ELQUISA - hoje ALCAN - em 1944, durante a 2ª Grande Guerra, nesta mesma cidade.

Em geral, as jazidas de bauxita são encontradas em quatro tipos de depósitos (www.worldaluminium.com): em mantos; em bolsões; entre camadas de outros solos e/ou rochas e em depósitos de detritos, que é o resultado da acumulação da bauxita erodida de outros locais. A maior parte destes depósitos estão em países tropicais, sendo que hoje, a maioria das minas estão localizadas na região do Caribe, na América do Sul; Austrália e África. Grandes depósitos em forma de mantos são encontrados na América do Sul. Eles ocorrem em camadas planas, próximas à superfície, podendo se estenderem por quilômetros. Sua espessura pode variar de menos de um metro a até 40 metros, mas em geral, tem em média de 4 a 6 metros de largura. Também são encontrados no Brasil depósitos formados entre camadas de outros solos e/ou rochas. Em geral, estas formações são mais compactas e densas devido à sobrecarga existente. Alguns detalhes adicionais sobre a formação características dos depósitos de bauxita que originaram a lama de lavagem usada neste trabalho podem ser encontrados em Costa et al. (1995) e de Mello et al. (1991). A Figura 3.1 mostra um perfil típico do sub-solo onde se encontram estas jazidas, localizadas na região norte do país.

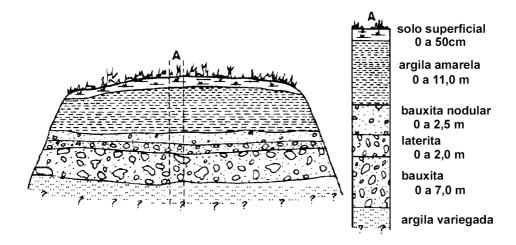


FIGURA 3.1: Perfil Típico de Subsolo da Região de Exploração de Bauxita que Originou A Lama de Lavagem Usada Neste Trabalho (*após Mello et al., 1991*)

A forma como este mineral é extraído varia bastante e não é objetivo deste trabalho entrar no mérito dos processos de exploração. Em torno de 80% da produção mundial de bauxita é extraída de minas superficiais, com o resto, principalmente no sul da Europa e Hungria, de escavações do subsolo

(www.worldaluminium.com). Independente do tipo de extração, o mineral, que contém geralmente uma grande quantidade de blocos grossos, é submetido ainda na mina a uma primeira trituração. Se o transporte a ser realizado é de grande quantidade ou longa distância, logo após esta trituração é feita uma secagem para eliminar a água livre, que pode alcançar de 10 a 15% do volume total.

Os procedimentos físicos de enriquecimento ou depuração são difíceis de se aplicar às bauxitas, cujos elementos constitutivos estão muito dispersos e intimamente unidos entre si. Porém, em certos jazimentos tropicais, a bauxita está misturada com argila livre. Uma simples lavagem em água, efetuada em um tambor com grades usadas para já se fazer uma classificação granulométrica do material, elimina esta argila e permite baixar o teor de sílica, que é prejudicial durante a fase de processamento para obtenção do alumínio por ser pouco solúvel (*Krauskópf, 1982*). Desta lavagem com água é que se origina, como já mencionado, a *lama de lavagem*. Como pode se deduzir, as características desta lama, tais como sua composição químico-mineralógica, e seu comportamento vão estar intrinsecamente relacionados com a rocha de origem, e vão variar de jazida para jazida.

A Figura 3.2 mostra uma mina de exploração de bauxita. Na Tabela 3.2 está apresentado um resumo das propriedades e características gerais das bauxitas. Já a Figura 3.3 representa dois tipos de bauxitas, enquanto a Figura 3.4 exibe um reservatório de armazenamento de lama de lavagem, de onde se pode ter uma noção de sua aparência.





FIGURA 3.2: Vista de uma Mina de Exploração de Bauxita.

TABELA 3.2: Características Gerais das Bauxitas e seus componentes (www.aluminio.com.ve; www.bauxita.pdvsa.com; www.worldaluminium.com)

FÓRMULA QUÍMICA - Uma mistura de gibsita, diásporo e bohemita

 $\textbf{COMPOSIÇ\~AO}$ - 50 a 70% de $\text{Al}_2\text{O}_3,$ 0 a 25% de $\text{Fe}_2\text{O}_3;$ 12 a 40% de $\text{H}_2\text{O},$ 2 a 30% de SiO_2 além de $\text{TiO}_2,$ V_2O_3

CRISTALOGRAFIA – Amorfo	CLASSE – Amorfo
PROPRIEDADES ÓPTICAS – Indefinida	HÁBITO - Granular ou maciço
DUREZA - 1.3	DENSIDADE RELATIVA - 2.2 à 2.55
BRILHO - Opaco a terroso	COR - Branco, cinza, amarelo e vermelho

ASSOCIAÇÃO - Pode estar associada a gibsita, diásporo e bohemita.

PROPRIEDADES DIAGNOSTICAS - Identificada pelo brilho, densidade, cor e hábito.

OCORRÊNCIA - Origina-se através de processo supérgeno; forma-se, comumente, sob condições climáticas sub-tropicais a tropicais, por intemperismo, de calcários contendo argila.

USOS - É usado na produção do alumínio metálico e da alumina (Al_2O_3), que por sua vez é usada na fabricação de abrasivos (alundun); produtos refratários; cimento aluminosos; refinação de óleos; alumina ativada; sais de alumínio; etc. Os cimentos com alto teor de alumina caracterizam-se por seu rápido endurecimento e por sua resistência a ação química e de calor. Os principais sais de alumínio produzidos a partir da bauxita são: sulfato, cloretos, sulfatos complexos (alúmens) e hidróxidos, que são utilizados, principalmente, na fabricação de papéis, corantes, curtidores, purificação de água, descolorantes e desodorizantes de óleos minerais, etc.

	Unidade	Gibsita	Bohemita	Diásporo
Composição		Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	Al ₂ O ₃ .H ₂ O	Al ₂ O ₃ .H ₂ O
Teor de Alumina Máximo	%	65.4	85.0	85.0
Sistema de cristalização		Monoclinico	Orthorhombico	Orthorhombico
Densidade dos grãos	g/cm ⁻³	2.42	2.42 3.01	
Temperatura para desidratação rápida	°C	150	350	450

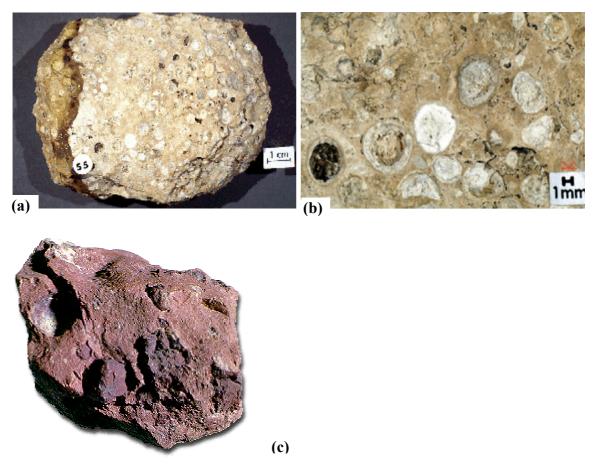


FIGURA 3.3: Exemplos de Bauxitas: (a) Concreção; (b) Detalhe dos Oólitos e (c) Bauxita laterítica (www.aluminio.com.ve e www.pdvsa.com).



FIGURA 3.4: Vista de um Depósito de Armazenamento de Lamas Vermelhas.

3.4

O Processo de Produção de Alumínio: O Sistema Bayer e a Formação das Lamas Vermelhas

Existem outros métodos de obtenção de alumina à partir da bauxita e que não vão ser descritos aqui. O fato de se restringir à rápida apresentação do Sistema Bayer é porque atualmente ele é usado quase que em todas as plantas de beneficiamento, mesmo com o elevado consumo de energia que demanda, e todas as lamas vermelhas que foram aqui estudadas originaram-se deste processo.

Os fundamentos do Sistema Bayer, desenvolvido em 1888, na Alemanha, se baseiam no fato de que os hidratos de alumínio são muito solúveis em soda caústica, não o sendo, porém, os outros óxidos constituintes da rocha, que não são aproveitáveis. Os pontos essenciais deste sistema são:

- dissolução da alumina da bauxita por ataque a alta temperatura, baixa pressão, por meio de soda concentrada;
- depois da separação dos resíduos insolúveis, a precipitação parcial da alumina em solução, por meio da diminuição da temperatura e diluição da lixívia de aluminato de sódio.

Portanto, inicialmente dissolve-se a bauxita em soda caústica, obtendo-se um aluminato de sódio em um meio com temperatura e concentração controlados. Junto com esta solução, obtém-se também um resíduo sólido, constituído por óxidos diversos. Através de hidrólise, recupera-se a alumina hidratada original da rocha. Os resíduos da soda são descartados e a alumina é secada e calcinada, para eliminação da água de cristalização. Estes resíduos sólidos insolúveis se transformam, na maior parte, em uma lama muito fina, e provêm da desagregação do constituinte alumino-férrico da bauxita. São chamados de *lamas vermelhas* por sua cor, devido ao predomínio dos óxidos de ferro. Porém, há resíduos da produção de alumina com a cor negra, por exemplo, devido à incorporação de outras substâncias no processo, tais como o açúcar (*Li, 2001*) Sua composição varia em relação às impurezas existentes na bauxita de origem e de como foi seu comportamento durante o ataque com soda (*Anjos & Silva, 1983*).

Na prática, a rocha, que já foi submetida na mina a uma britagem inicial, sofre outra, juntamente com uma moagem úmida, para se obter um produto 100% abaixo da peneira nº 10 (~3 mm, classificação areia grossa no Sistema Internacional), para se ter um bom ataque da soda. Ela é misturada ao minério e mantida algumas horas a 85°C para dissolução e início de precipitação da sílica presente, formando um composto insolúvel de silicatos duplo de alumínio e sódio. Se esta sílica fosse mantida em solução, ela poderia se precipitar mais tarde sobre a alumina hidratada que vem da hidrólise, tornando-a imprestável.

Logo após, a polpa formada entra em fase de digestão, sendo bombeada continuamente para autoclaves mantidas em série. É adicionada mais soda cáustica a 150°C e tudo é mantido em agitação por uma hora. O novo subproduto é submetido a 3 estágios de resfriamento em tanques de expansão, a pressões decrescentes. O vapor regenerativo liberado no topo do tanque é reutilizado no pré-aquecimento da soda.

Em seguida, o material é submetido a um processo de decantação. Aí, separa-se o resíduo insolúvel, base originadora da lama vermelha, da solução útil de aluminato de sódio. São usados floculantes para acelerar o processo de deposição, que vão influenciar no tipo de produto final rejeitado. Durante esta decantação, o transbordo é mantido com 40 mg de sólidos/litro. Ele sofre uma filtragem de segurança, atravessando uma camada de cal hidratada, de onde sai com 12 mg de sólidos/litro de solução, que é encaminhada a um processo de hidrólise.

O resíduo sólido decantado é submetido a uma nova lavagem e filtragem final à vácuo para melhor aproveitamento da solução de aluminato útil, que é reunida ao transbordo do espessador dos decantadores. O resíduo sólido após esta lavagem e filtragem é rejeitado sob a forma de um "cake", com aproximadamente 55% de sólidos em peso. Em alguns casos, este "cake" é diluído na própria soda cáustica e transportado para diques de armazenamento em teor final de sólidos variável, com a soda sendo novamente reintegrada ao circuito. Já em outras circunstâncias, ele tem seu pH reajustado antes de sua disposição final, através da adição de ácido sulfúrico por meio de ciclonamento. Em outros casos ainda, é adicionado outros produtos químicos ao resíduo para acelerar seu processo de

sedimentação no reservatório. E ainda em outras situações, este rejeito é ainda mais espessado para ser disposto em pilhas, quando então o máximo de soda cáustica é recuperada. Ou seja, a característica final das lamas vermelhas irá também variar de local para local em decorrência do tipo de preparo feito antes de seu lançamento final nos reservatórios de armazenamento, o que vem dificultar ainda mais se chegar a um modelo que seja único na descrição de seu comportamento.

Podem haver variações no processo de obtenção, forma de eliminação e armazenamento da lama vermelha de local para local. Porém, as bases de produção pelo Sistema Bayer, citadas acima, são mais ou menos constantes. Maiores detalhes podem ser obtidos em Anjos & Silva (1983), Sigmond (1952), Scott (1978), dentre outros. O processo está esquematizado nas Figuras 3.5 e 3.6. As porcentagens indicadas na Figura 3.6 são variáveis de acordo com o local do processamento. Prestidge et al. (1999) apresentaram um estudo sobre o comportamento de interação interpartículas durante o processo Bayer, onde analisam a influência do volume de partículas em suspensão e temperatura na obtenção da alumina e, conseqüentemente, nos resíduos. Hind et al. (1999) apresentam uma revisão bem abrangente sobre a literatura relacionada aos sólidos oriundos do sistema Bayer, entre eles, a lama vermelha, discorrendo sobre sua natureza e as influências que recebe devido às condições envolvidas no processo, visando o entendimento de aspectos que poderiam torná-lo mais eficiente.

3.5 Composição Químico-Mineralógica das Bauxitas e de seus Resíduos de Mineração e Processamento

A bauxita não é uma espécie mineralógica definida. Este termo, como já visto, se refere a um mineral ou a uma mistura de substâncias minerais, essencialmente constituídas de hidratos de alumina, óxido de ferro, silicato de alumínio e de óxido de titânio. Portanto, a sua composição mineralógica, bem como de seus resíduos, tanto de lavagem como de processamento, variará de

acordo com a jazida de origem. O que será apresentado aqui será uma breve revisão das composições mineralógicas de bauxitas e seus resíduos apresentadas na literatura bem como dos resultados obtidos nos resíduos com os quais se trabalhou.

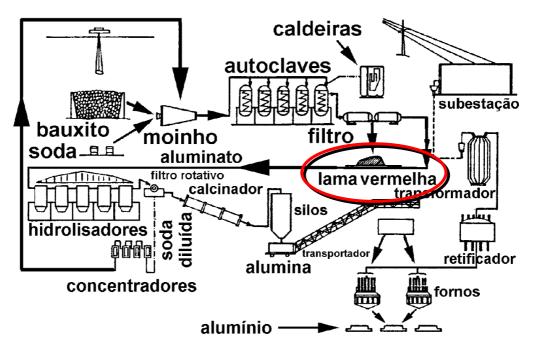


FIGURA 3.5: Fluxograma da Fabricação de Alumínio (adaptado de Santos, 1989)

Na composição das bauxitas entram diversas espécies naturais de hidrato de alumina:

- monohidrato Al₂O₃•H₂O, do qual existem duas variedades cristalográficas: o tipo α ou diásporo, e o γ ou bohemita;
- ro trihidrato Al₂O₃•3H₂O, variedade denominada hidrargilita ou geralmente gibsita.

A distinção dos hidratos tem importância para definir a qualidade comercial de uma bauxita, diferenciando o seu comportamento ao dissolver-se em soda cáustica, que é o procedimento base para a extração industrial da alumina. O trihidrato é muito solúvel desde uma temperatura próxima de 100°C. O monohidrato bohemita, por sua vez, precisa de 180°C ou mais para obter uma solubilidade suficiente, enquanto o do tipo diásporo, acima de 250°C (ver a

Tabela 3.2). Em geral, as bauxitas de regiões temperadas pertencem ao tipo monohidrato bohemita, enquanto que as das regiões tropicais são do tipo gibsita. Mas em algumas regiões européias são encontradas gibsita, enquanto que em regiões tropicais como a Jamaica, contém bohemita. Todas as bauxitas brasileiras conhecidas até o ano de 1989 eram gibsíticas (Santos, 1989).

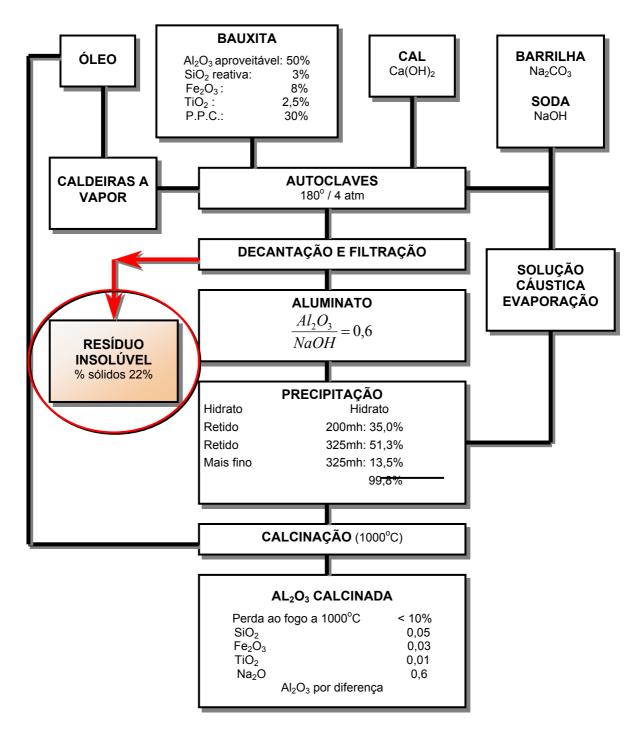


FIGURA 3.6: Processo Bayer para Produção de Alumina (adaptado de Santos, 1989).

Sendo o estado de trihidrato uma fase estável às temperaturas de formação das bauxitas por lixiviação, a presença de hidratos menos ricos em água (os monohidratos) em algumas bauxitas é explicada como um efeito de aplicação de pressão, que atuam posteriormente sobre os depósitos de bauxita já formados. Isto pode ser confirmado pelo fato de que a densidade da bohemita é mais elevada que a do trihidrato ou a gibsita. Uma outra confirmação é o fato de que a bohemita é a forma estável a 100°C, temperatura que pode ser atingida durante os fenômenos de compressão. O outro tipo de monohidrato, o α ou o diásporo, se forma localmente por pressões ainda mais elevadas. Porém, existem certas jazidas tropicais que contém bohemita e nunca foram submetidas a grande pressões. Portanto, a presença de gibsita nas argilas laterizadas é justificada à partir de sua compacidade (*Santos, 1989*).

Nas bauxitas, os hidratos de alumina às vezes existem em estado de cristais, melhor ou pior constituídos, identificáveis ao microscópio, geralmente em tamanhos inferiores a 1 mícron, muito unidos ao óxido de ferro, em um aglomerado que se chama gel alumino-férrico. Em geral, o óxido de ferro se encontra na forma anidra Fe₂O₃ e às vezes, em pequena quantidade, no estado hidratado FeOH•OH. Com menos freqüência, em certas bauxitas há o ferro no estado FeS₂ e incluso de silicato Fe₂O₃•3SiO₂.

As características exteriores (homogeneidade, coloração, compacidade, dureza) das bauxitas são muito variáveis segundo a sua origem, composição e formação. No exterior das massas homogêneas de gel alumino-férrico, onde está a maioria do óxido de ferro e hidrato de alumínio, se encontram freqüentemente nódulos de diâmetro muito variável, em que predomina um ou outro. As suas cores variam consideravelmente, dependendo do teor de ferro e outras impurezas presentes. Os tipos mais comuns são:

- a) bauxitas marrons: ricas em ferro e pobres em sílica, com teor apreciável de matéria orgânica, podendo também serem classificados como argilas aluminosas.
- b) bauxitas vermelhas: ricas em óxidos e hidróxidos de ferro e pobres em sílica;
- c) bauxitas brancas e cinzas: pobres em ferro e ricas em sílica;

No Brasil, as bauxitas mais comuns são as de cor vermelha.

Sempre se encontra sílica na forma de silicato de alumínio nas bauxitas, mas algumas contém, igualmente, importantes quantidades de sílica na forma de quartzo. A caolinita está, em geral, muito distribuída na rocha, enquanto o quartzo pode existir em cristais de espessuras bastante variável. Nas bauxitas para a fabricação de alumina, é melhor que se tenha um baixo teor de SiO₂. O óxido de titânio, TiO₂, está sempre presente em quantidades apreciáveis (2 a 4%, em geral) na forma de cristais refringentes de rutilo e de anatásio excessivamente dispersos. Em função disto, é impossível separar por meios físicos o TiO₂ concentrado nos resíduos de tratamento.

Nos casos dos resíduos de processamento, as lamas vermelhas, a composição mineralógica estará estreitamente relacionada à composição química e comportamento da bauxita durante o ataque de soda. Basicamente as lamas são constituídas por hematitas e silicatos remanescentes da bauxita. Uma maior quantidade de ferro induzirá maior densidade dos grãos, aumentando a velocidade de sedimentação. As lamas de lavagem e vermelha são dos resíduos que apresentam uma das maiores taxas de sedimentação devido à elevada densidade dos grãos que as compõem (Vick, 1983). Enquanto que na lama de lavagem podem ser encontrados quartzo e argilo-minerais, estes estão ausentes na lama vermelha, uma vez que a sílica reage para a formação dos silicatos com a soda cáustica (Somogyi & Gray, 1977; Vick, 1983). A não ocorrência de argilo-minerais foi confirmada na lama vermelha OP neutralizada através de análise mineralógica, utilizando-se a técnica de difração de raios X.

A composição química é, igualmente, muito variável nas bauxitas. Ela muda segundo o tipo do hidrato base, a proporção de óxido de ferro e do silicato de alumina. As bauxitas menos silicosas são as que mais interessam à indústria do alumínio, uma necessidade até para o sucesso do Sistema Bayer, uma vez que o silício não é digerido no processo, sendo considerado uma impureza. Aquelas bauxitas que são mais ricas em sílica são usadas na fabricação de produtos refratários, cimentos aluminosos, etc.

A composição típicas das bauxitas usadas para a obtenção da alumina tem sido encontrada de variar, usualmente, nos limites apresentados pela Tabela 3.3.

Além dos constituintes principais que ali estão indicados, são encontradas nas bauxitas impurezas em espécies e quantidades variáveis. O cálcio é encontrado na forma de carbonato, mas em pequenas quantidades de uma maneira geral, exceto em certas bauxitas de origem calcárea, onde pode haver importantes inclusões deste material. Todas bauxitas contém alguma matéria orgânica. A quantidade é muito variável, em geral mais elevada nas bauxitas tropicais. Este material orgânico é extraído parcialmente durante o processamento e tem também uma certa influência sobre as condições de utilização do mineral. A Tabela 3.4 apresenta um exemplo da composição de quatro bauxitas de diferentes países. Já a Tabela 3.5 mostra a análise química de algumas bauxitas brasileiras.

TABELA 3.3: Constituição Química Básica das Bauxitas (adaptado da Ed. URMO, 1967)

ELEMENTO	PROPORÇÃO
água de constituição	12 a 30%
Al ₂ O ₃	40 a 60%
Fe ₂ O ₃	5 a 30%
SiO ₂	1 a 8%
TiO ₂	2 a 4%

No caso da lama de lavagem, estarão presentes todos os componentes químicos da rocha de origem. Já nas lamas vermelhas, o resultado final dependerá da uniformidade da bauxita processada e da tecnologia de refinamento aplicada. Em geral, 76 a 93% do teor de óxido de alumínio original é dissolvido, entrando somente o restante na composição do resíduo. A sílica também reage prontamente, precipitando-se na forma de silicatos de composição variada nos rejeitos. O ferro e o titânio da rocha matriz permanecem, bem como outras impurezas tais como o gálio, vanádio, fósforo, níquel, cromo, magnésio, etc. Já o sódio e o cálcio aparecem como uma consequência do processo. As diferenças nos

métodos de processamento da bauxita são refletidas principalmente nos teores de Fe₂O₃ e CaO (Bulkai, 1983).

TABELA 3.4: Análise Química de Algumas Bauxitas de Diferentes Países (adaptado da Ed. URMO, 1967)

ELEMENTO (%)	FRANÇA	GUIANA	JAMAICA	GUINÉ
água combinada	11 - 13	25 - 30	22 - 26	22 – 24
Al ₂ O ₃	52 - 57	55 - 60	50 -55	40 - 45
SiO ₂ combinada	3 - 8	1 - 3	1 - 3	1 - 3
Fe ₂ O ₃	24 - 28	3 - 8	15 - 20	25 - 30
TiO ₂	2 - 3	2 - 3	2 - 3	2 - 4
Estado do Hidrato de alumina	Monohidratado	Trihidratado	Tri + Monohidratado	Trihidratado

Os óxidos e hidratos de ferro (Fe₂O₃), por serem praticamente insolúveis nas soluções alcalinas, são encontrados em sua totalidade nos resíduos. A insolubilidade do Fe₂O₃ não é absoluta, havendo uma dissolução muito pequena de Fe em ferrito de sódio (FeO₂Na). Na verdade, existe uma reação idêntica a da dissolução da alumina, com os mesmos fenômenos de equilíbrio e sobressaturação em função da temperatura e concentração de NaOH, mas em escala de teor muito mais baixa. Estes fenômenos, pelas possíveis precipitações de Fe(OH)₃, condicionam o teor de ferro na alumina produzida e precisam que ser controlados para que ocorram numa proporção mínima (*Santos*, 1989).

A Tabela 3.6 apresenta uma faixa de variação de componentes químicomineralógicos usualmente encontrados em lamas vermelhas, logo ao final do processamento.

TABELA 3.5: Análise Química de Algumas Bauxitas Brasileiras (apud Santos, 1989)

PROCEDÊNCIA	Perda ao fogo (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Claro, Poços de Caldas (MG) (Campo do Sérgio)	30	7	58	1	4
Duro, Poços de Caldas (MG) (Campo do Saco)	31	2.5	59	1	6.5
Mole, Poços de Caldas (MG) (Mina Coralina)	30.5	1.5	58	1	9
Escuro, Poços de Caldas (MG) (C.G.M.)	28.2	5.5	55.7	1.1	9.4
Claro, Poços de Caldas (MG) (C.G.M.)	32.2	1.1	65.2	1	0.6
Belo Horizonte (MG) (Morro Velho)	30.2	ñ. det.	52.9	ñ. det.	13.7
Lajes (SC)	27.9	8.92	61	0.88	0.91
Mogi das Cruzes (SP)	28.6	9.2	58.3	0.21	3.6
Território do Rio Branco	27.1	1.4	53.5	1.85	17.1
Casa Grande, Mogi das Cruzes	26.9	6.87	53.5	0.87	8.94
Tipo Varinhas. Mogi das Cruzes	26.6	11.7	49.8	ñ. det.	10
Biritiba Uçu, Mogi das Cruzes	27.2	15.8	55.2	0.25	1.5
Poços de Caldas (MG)	30.9	2.06	59.4	1	6.64
Poços de Caldas (MG)	31.4	2.3	56.4	1.5	8.2
Poços de Caldas (MG)	28.1	3.5	55.3	0.87	10.2
Poços de Caldas (7 amostras) (MG)	28.4 a 30,8	0.79 a 2.63	56.5 a 59.2	0.61 a 1.4	7.98 a 9.69
Poços de Caldas (MG)	33.6	2	60.6	1.3	2.4
Andradas (MG)	30.6	2.3	56.4	1.5	9.4
Águas do Prata (SP)	30	1.2	55.6	1.66	9.56
213, Campo do Aerão, Poços de Caldas (MG)	25.5	19.6	48.7	0.4	5.8
Motuca (MG)	30.3	3.1	62.3	ñ. det.	4.8
Ouro Preto (MG)	31.3	5.3	56.3	0.5	5.1
Fazenda do Recreio, Poços de Caldas (MG)	33.7	0.4	64.4	ñ. det.	1.6
Lagoinha, Conceição do Muqui (ES)	31.5	6.4	58	0.4	3.5
Barra do Piraí (RJ)	31.6	1.9	61.2	0.5	4.8

OBS: o teor de TiO_2 quando não determinado, está incluído no teor de Al_2O_3 . Análises feitas no IPT, INT e DNPM.

Li & Rutherford (1996) analisaram a composição químico-mineralógica de sete diferentes tipos de bauxitas da região sudestes do Brasil e suas correspondentes lamas vermelhas. Para tanto, empregaram a técnica de difração de raios X e a de fluorescência de raios X, além de outras, e chegaram a conclusão que a composição mineralógica da bauxita é um dos fatores mais importantes e que mais influenciam nas propriedades das lamas vermelhas. Os resultados obtidos por eles estão representados na Tabela 3.7. Eles se certificaram que as

bauxitas e suas lamas vermelhas teriam uma mineralogia muito similar entre si, mas as quantidades presentes variaram muito. Aí aparece um subproduto característico do processamento, a *sodalita Bayer*, cuja quantidade influencia muito o comportamento final do resíduo. Ele tem uma alta capacidade de intercambiar íons de sódio e uma das conseqüências de sua presença é a redução da velocidade de deposição das partículas sólidas em soro cáustico (*Li*, 2001).

TABELA 3.6: Componentes Químico-Mineralógicos Mais Comuns Nas Lamas Vermelhas (*Bulkai*,1983)

CONSTITUINTES	% EM PESO (base seca)
Fe ₂ O ₃	25 - 60
Al ₂ O ₃	5 - 25
SiO ₂	1 - 25
TiO ₂	1 - 10
Na ₂ O	1 -10
CaO	2 - 8
perda por calcinação	5 - 15

A Tabela 3.8 faz a mesma comparação para os resultados da fluorescência por raios X, somente para a fração menor que a #100. Note que, apesar de esperado, não foi detectado a sodalita Bayer nestas lamas vermelhas brasileiras.

Na Tabela 3.9, estão os resultados da análise químico mineralógica da lama vermelha OP neutralizada. As diferenças encontradas entre as diferentes fontes podem ser devido às rochas de origem. A Tabela 3.10 compara a análise espectográfica de emissões ópticas de diversas lamas vermelhas, inclusive da lama vermelha OP neutralizada. No cabeçalho, estão registrados os locais de origem das jazidas de bauxitas, além de onde as mesmas foram processadas. As diferenças de concentração dos elementos encontradas nesta tabela entre os diversos materiais podem ser creditadas principalmente ao fato de que as constituições químico-mineralógicas entre as rochas de origem se diferem entre si.

Outro fato que pode contribuir para a ocorrência destas diferenças são pequenas mudanças que podem ter ocorrido nas etapas de processamento entre uma planta e outra, tal como tempo de digestão ou tipo de fluido de ataque utilizado, suficientes para influir na característica final do resíduo.

TABELA 3.7: Composição Mineralógica de Bauxitas e Lamas Vermelhas Brasileiras Por Meio de Difração de Raios X. (*adaptado de Li e Rutherford, 1996*).

BAUXITAS							
Amostra	Mineral Alumínio	Mineral	de Ferro	Mineral Titânio	Argilo- Mineral		
	gibsita	hematita	goetita	anatásio	caolinita		
1	50-75%	5-25%	5-25%	-	-		
2	>75%	5-25%	<5%	<5%	-		
3	50-75%	<5%	5-25%	<5%	-		
4	50-75%	5-25%	5-25%	-	-		
5	50-75%	5-25%	5-25%	<5%	-		
6	>75%	5-25%	5-25%	-	-		
7	>75%	5-25%	<5%	<5%	-		
	L	AMAS VERME	LHAS				
Amostra	Mineral de	Ferro	Mineral Titânio		duto do a Bayer		
	hematita	goetita	anatásio	sodalit	a Bayer		
1	50-75%	25-50%	<5%		-		
2	50-75%	25-50%	5-25%		-		
3	5-25%	>75%	<5%	-			
4	25-50%	50-75%	<5%		-		
5	25-50%	25-50%	5-25%		-		
6	25-50%	50-75%	<5%		-		
7	>75%	5-25%	5-25%		_		

TABELA 3.8: Mineralogia de Bauxitas e Lamas Vermelhas Brasileiras – Florescência de Raios X – Fração <#100. (*adaptado de Li & Rutherford, 1996*).

Amostra	Tipo de material	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	Perda por fogo
	bauxita	42.16	28.71	0.77	4.02	0	0	24.34
1	lama vermelha	71.90	6.79	1.35	7.79	3.15	0.36	8.66
	bauxita	31.69	37.06	0.37	4.12	0	0	26.76
2	lama vermelha	65.25	7.92	0.6	10.87	4.96	0	10.40
	bauxita	38.59	31.89	0.54	4.22	0	0	24.75
3	lama vermelha	64.62	10.84	0.75	7.97	2.92	0.12	12.77
	bauxita	32.92	37.08	1.1	3.98	0	0	24.91
4	lama vermelha	62.17	11.99	2.33	9.07	3.17	0.73	10.54
	bauxita	30.33	37.01	1.40	4.08	0	0	27.18
5	lama vermelha	61.68	9.37	3.35	10.41	4.24	1.49	9.47
	bauxita	32.38	36.91	0.33	4.04	0	0	26.33
6	lama vermelha	60.42	13.48	0.76	9.25	3.21	0.36	12.54
	bauxita	30.83	37.62	1.24	3.73	0	0	26.57
7	lama vermelha	65.70	7.82	3.75	9.66	3.61	1.36	8.11

TABELA 3.9: Análise Químico-Mineralógica da Lama Vermelha OP Neutralizada (adaptado de Alves, 1992 e Santos, 2000)

CONSTITUINTES	% EM PESO (base seca)				
	Alves (1992)	Santos (2000)			
Fe₂O₃	49.5	38,77			
Al ₂ O ₃	17.5	11,65			
SiO ₂	5.0	11,98			
TiO ₂	3.0	0,21			
Na₂O	2.7	1,54			
CaO	9.5	1,40			
perda por calcinação	12.7	sem informação			

TABELA 3.10: Análise Espectográfica de Emissões Ópticas de Lamas Vermelhas % em peso seco (*adaptado de Sigmond, 1952*)

ELEMENTO	JAMAICA	SURIN/ÁFR.	AUST.	USA	L. V. OP neutralizada
Al	2 - 4	5 - 10	3 - 8	1 - 3	0.3 - 3
В	< 0.005	0.005	0.005	0.005	-
Ва	0.02	0.01	0.01	0.01	-
Be	< 0.0001	< 0.0001	< 0.001	< 0.001	-
Ca	5 - 10	3 - 6	4 - 6	20 - 40	0.3 - 3
Со	0.01	< 0.005	0.01	< 0.002	-
Cu	0.02	< 0.005	0.01	0.002	< 0.001
Cr	0.1	0.05	0.05 0.1 0.005		< 0.0004
Fe	10 - 20	5 - 10	20 - 40	5 - 10	0.03 - 0.3
К	0.03	0.2	0.1	0.3	-
Mg	0.1	0.03	0.1	0.3	0.01 - 0.1
Mn	1.0	0.02	0.4	0.2	< 0.0002
Na	0.5	1 - 3	2 - 4	1.0	-
Ni	0.1	< 0.005	0.03	0.002	-
Pb	0.02	0.01	0.02	0.005	-
Si	0.8	2 - 4	2 - 4	5 - 10	-
Sr	0.05	0.01	0.03	0.03	-
Ti	2 - 4	3 - 6	2 - 4	1 - 2	0.01 - 0.1
V	0.1	0.1	0.03	0.01	< 0.0006
Zr	0.1	0.2	0.1	0.2	-

A Tabela 3.11 resume os valores encontrados na análise químicomineralógica dos cinco resíduos estudados neste trabalho. Os dados da lama vermelha OP neutralizada são de novas análises, feitas em amostras diferentes daquelas apresentada na Tabela 3.9. Observa-se que quase não há diferenças entre as lamas OP neutralizada e não neutralizada. Assim, é de se supor que qualquer diferença de comportamento que venha ser notada entre elas deverá ser creditada, então, à ação do fluido dos poros, uma vez que foi verificada semelhança na granulometria quando feita em água, como será mostrado mais adiante. Nota-se a grande % de minério de ferro, o que deve justificar uma densidade dos grãos elevada. Outra diferença marcante entre todo os resíduos aí apresentados está na quantidade de SiO₂ e Al₂O₃, justificada por se tratarem de lamas originárias de bauxitas de diferentes jazidas. Os resultados estão de acordo com os da Tabela 3.9.

TABELA 3.11: Análise Químico - Mineralógica de Resíduos de Mineração e Processamento de Bauxita Usados Neste Trabalho

ELEMENTO	Lama de lavagem	Lama vermelha SL	Lama vermelha PC	Lama vermelha OP neutralizada	Lama vermelha OP não neutralizada
SiO ₂	21.0	11.9	18.50	5.7	6.2
Al ₂ O ₃	31.2	27.4	25.7	17.2	17
Fe ₂ O ₃	28.0	31.6	20.6	52.8	50.3
FeO	0.28	0.14	0.28	0.56	0.42
CaO	0.17	2.3	0.45	3.1	4
MgO	<0.10	0.10	0.13	0.15	0.21
TiO ₂	3.8	3.4	2.80	5.5	5.5
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	0.26	0.37	0.35
Na₂O	0.51	7.9	9.4	1.9	2.4
K₂O	0.02	0.01	2.4	0.15	0.12
MnO	<0.01	<0.01	0.32	0.06	0.05
Cr ₂ O ₃	0.04	0.051	0.006	0.097	0.088
NiO	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
F	0.047	0.05	0.20	0.086	0.10
CI	0.008	0.39	0.68	0.031	0.043
perda ao fogo	14.84	14.56	13.20	11.37	12.67
SOMA TOTAL	100.08	99.79	98.98	99.06	99.45

Algo interessante de também se notar na Tabela 3.11 são as diferenças entre a lama de lavagem e a lama vermelha SL, que é o resíduo de processamento da primeira. Estas diferenças podem dar uma idéia do efeito dos processos

impostos pelo Sistema Bayer à bauxita. A mais marcante é que há uma grande redução do SiO₂ devido ao ataque de NaOH e surgimento de Na₂O e CaO.

A variação média da composição dos resíduos lama vermelha SL, de 1988 a 1991 foi mostrada por Rodrigues & Moura (1992). Os resultados estão reproduzidos na Tabela 3.12.

TABELA 3.12: Composição Químico-Mineralógica Média da Lama Vermelha SL (adaptado de Rodrigues e Moura, 1992)

CONSTITUINTES	1988	1989	1990	1991
SiO ₂	16.5	15.1	14.2	12.9
Al ₂ O ₃	17.1	18.4	19.5	19.8
Fe ₂ O ₃	44.4	43.6	42.8	43.2
TiO ₂	TiO ₂ 3.5		3.8	3.8
Na ₂ O 7.2		7.4	7.5	7.0
CaO 1.8		2.0	2.3	3.0
perda ao fogo	9.3	9.6	10	10.5

3.5.1 Alguns Resultados de Análises por Difração de Raios X.

Pela técnica de difração de raios X, um feixe destes raios atinge a superfície da amostra analisada e é difratado, sendo detectado por um contador Geiger que se move a uma velocidade constante em um arco de círculo, cujo centro é o centro da amostra. O contador registra graficamente em posição e intensidade, os ângulos θ das difrações correspondentes, que estão relacionados com a inclinação e posição do raio emitido. O resultado consiste de um gráfico onde são apresentados vários picos de comprimentos diferentes ao longo do arco de varredura utilizado, chamado difratograma. A posição deste pico em função do

ângulo θ da emissão permite determinar o comprimento de onda emitida, que é característica do elemento presente na amostra e função das distâncias interplanares de sua estrutura cristalina. Uma vez este comprimento calculado, ele é comparado com uma série de arquivos preexistentes de minerais conhecidos e desta maneira, é obtida a classificação mais provável do composto presente no material analisado. Por se tratar de comparação, portanto, os resultados apresentados estão sujeitos a uma margem de erro.

Os resultados mostrados nas Figuras 3.7 a 3.15, à seguir, foram obtidos à partir de análises de difração por raios X em amostras úmidas e secas dos resíduos de bauxita pesquisados, tanto os de lavagem como os de processamento. A técnica usada para a preparação de todas as amostras foi a mesma que está descrita em Santos (1989). Os gráficos correspondentes às amostras úmidas apresentam um maior nível de ruído, o que é considerado normal, ainda mais que usualmente esta análise é conduzida em material seco (*Santos*, 1989).

A composição química-mineralógica apresentada nas Tabelas 3.11 a 3.21 consiste na relação dos compostos ou fases que mais se ajustaram à partir do gráfico obtido e, portanto, indicam os constituintes prováveis da amostra ensaiada. O número na frente de cada nome corresponde à sua ficha de catálogo. Esta técnica não dá indicação da quantidade de cada composto presente.

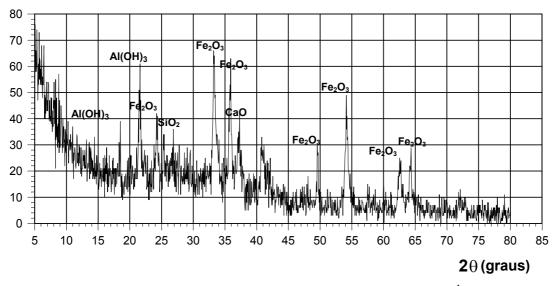


FIGURA 3.7: Difratograma da Lama Vermelha OP Neutralizada – Material Úmido.

TABELA 3.13: Resultados da Difração por Raios X Da Lama Vermelha OP Neutralizada - Material Úmido.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
33-0664	Fe ₂ O ₃	Hematita
27-0605	SiO ₂	Cristobalita
37-1407	CaO	Óxido de cálcio
21-1272	TiO ₂	Anatásio
23-0606	Ti₃O₅	Óxido de titânio
7-0324	AI(OH) ₃	gibbsita

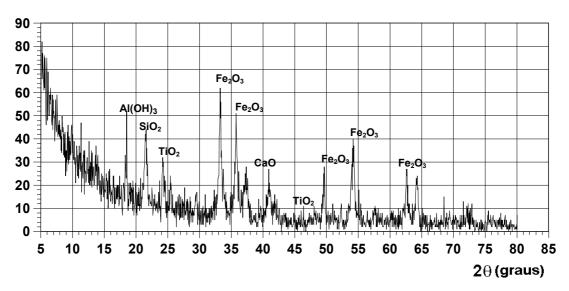


FIGURA 3.8: Difratograma da Lama Vermelha OP Neutralizada – Material Seco.

TABELA 3.14: Resultados da Difração por Raios X Da Lama Vermelha OP Neutralizada - Material Seco.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
33-0664	Fe ₂ O ₃	Hematita
27-0605	SiO ₂	Cristobalita
37-1407	CaO	Óxido de cálcio
21-1272	TiO ₂	Anatásio
7-0324	Al(OH) ₃	gibbsita
22-0948	Na	sódio

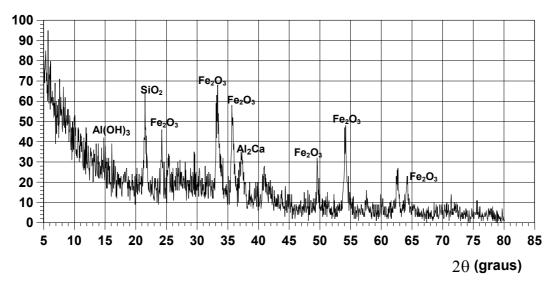


FIGURA 3.9: Difratograma da Lama Vermelha OP Não Neutralizada – Úmida.

TABELA 3.15: Resultados de Difração por Raios X na Lama Vermelha OP Não Neutralizada – Material Úmido.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
33-0664	Fe ₂ O ₃	Hematita
21-1272	TiO ₂	Anatásio
37-1407	CaO	Óxido de cálcio
27-0605	SiO ₂	Cristobalita
38-0449	Al ₂ O ₃ • 3SiO ₂ • 3H ₂ O	Alofana
7-0324	Al(OH) ₃	Gibbsita
1-1156-	Al ₂ Ca	Aluminuim calcium

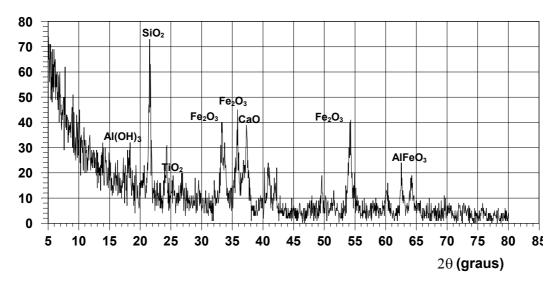


FIGURA 3.10: Difratograma da Lama Vermelha OP Não Neutralizada – Seca.

TABELA 3.16: Resultados de Difração por Raios X na Lama Vermelha OP Não Neutralizada – Material Seco.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
30-0024	AlFeO ₃	Óxido de ferro alumínio
22-0948	Na	Sódio
33-0664	Fe ₂ O ₃	Hematita
21-1272	TiO ₂	Anatásio
37-1407	CaO	Óxido de cálcio
27-0605	SiO ₂	Cristobalita
38-0449	Al ₂ O ₃ • 3SiO ₂ • 3H ₂ O	Alofana
7-0324	AI(OH) ₃	Gibbsita
1-1156-	Al ₂ Ca	Aluminuim calcium

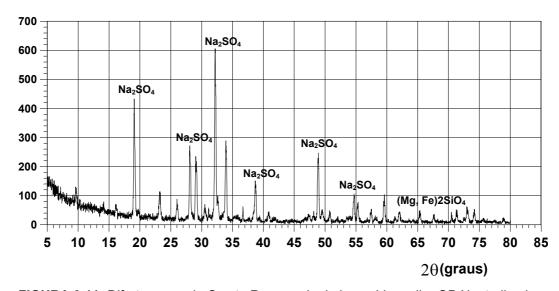


FIGURA 3.11: Difratograma da Crosta Ressecada da Lama Vermelha OP Neutralizada.

TABELA 3.17: Resultados de Difração por Raios X na Crosta da Lama Vermelha OP Neutralizada.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
37-1465	Na ₂ SO ₄	thernardita
35-0487	Na₄Ca(SO₄)₃ • 2H₂O	eugsterita
20-0895	KFeF ₃	Fluoreto de ferro potássio
31-1050	K₅MnO₄	Óxido de manganês potássio
11-0293	CaPO₃(OH) • 2H₂O	brucita
39-0246	CuFeO ₂	delafossita
21-1258	(Mg, Fe)2SiO₄	Ringwoodita ferroniana
8-0479	MgCO ₃	magnesita
40-0103-	Ca ₂ Ti ₂ O ₆	Óxido de titânio cálcio

TABELA 3.18: Resultados de Difração por Raios X da Crosta Ressecada da Lama Vermelha OP Não Neutralizada.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
29-1447	Na3H(CO ₃) ₂ • 2H ₂ O	trona
33-0664	Fe₂O₃	Hematita
21-1272	TiO ₂	Anatásio
7-0324	Al(OH)₃	Gibbsita

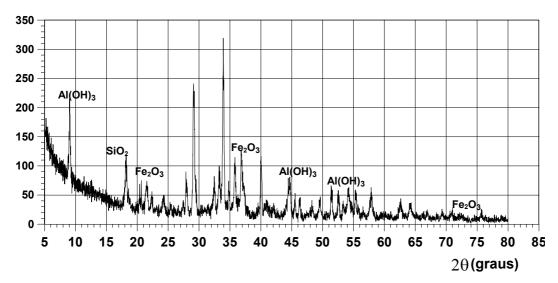


FIGURA 3.12: Difratograma da Crosta Ressecada da Lama Vermelha OP Não Neutralizada.

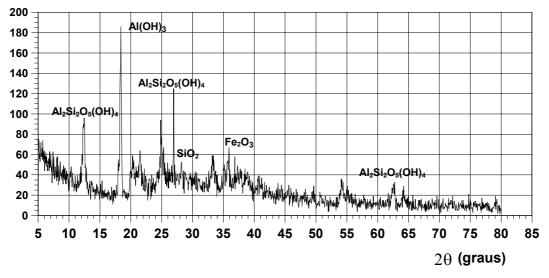


FIGURA 3.13: Difratograma da Lama Vermelha SL – Material Seco.

TABELA 3.19: Resultados de Difração por Raios X na Lama Vermelha SL – Material Seco.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
33-0664	Fe₂O₃	Hematita
18-1170	SiO ₂	Tridymita
7-0324	Al(OH) ₃	Gibbsita
38-0449	Al ₂ O ₃ • 3SiO ₂ • 3H ₂ O	Alofana
29-1488	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	caulinita

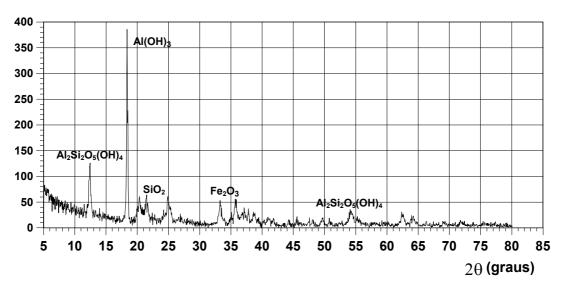


FIGURA 3.14: Difratograma da Lama de Lavagem – Material Seco.

TABELA 3.20: Resultados de Difração por Raios X na Lama de Lavagem – Material Seco.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
33-0664	Fe ₂ O ₃	Hematita
18-1170	SiO ₂	Tridymita
7-0324	Al(OH)₃	Gibbsita
29-1488	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	caulinita

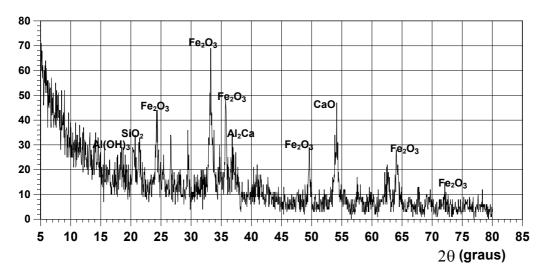


FIGURA 3.15: Difratograma da Lama Vermelha PC – Material Seco.

TABELA 3.21: Resultados de Difração por Raios X na Lama vermelha PC – Material Seco.

CATÁLOGO	CLASSIFICAÇÃO	
33-0664	Fe ₂ O ₃	Hematita
21-1272	TiO ₂	anatásio
10-0235	KaO ₂	Óxido de potássio
37-1497	CaO	Óxido de cálcio
33-1161	SiO ₂	Quartzo
18-1170	SiO ₂	Tridymita
7-0324	Al(OH) ₃	Gibbsita
34-0177	Fe₂TiO₄	ulvospinel

Aparentemente, pode ser notado tanto pelos difratogramas quanto pelas tabelas de classificação, que há muito pouca diferença entre os materiais úmidos e os secos, pelo menos em termos qualitativos, mas nada se pode afirmar em termos quantitativos. Isto indica, à princípio, que os processos de secagem não implicam necessariamente na formação de novos elementos, mas não se sabe se há variação nas suas concentrações.

Na Tabela 3.14, foi questionável o aparecimento do elemento sódio isoladamente, uma vez que ele é muito reativo com o oxigênio. Porém, pode ainda

tratar-se de um resíduo de soda cáustica, presente em todo o processo. Também é notada a presença do Na no material seco da lama vermelha OP não neutralizada, devendo ser, igualmente, algum resíduo da soda cáustica (NaOH) que permaneceu após a secagem. Foi percebido, também, o surgimento de um novo óxido, o de ferro-alumínio, em decorrência da secagem da lama vermelha OP neutralizada.

Comparando os resultados da lama vermelha OP neutralizada e da lama vermelha OP não neutralizada, é notada nesta última a presença de um argilo mineral, a alofana, que não ocorre na primeira. Trata-se de um mineral não cristalino ou fracamente cristalino, com um modelo estrutural semelhante ao da caulinita, mas com defeitos tipo omissões de silício nas folhas tetraédricas, ocupadas algumas vezes por alumínio e tendo um conteúdo de água variável. Morfologicamente se apresenta sob a forma de esferas muito pequenas (*Gomes, 1986*). Sua ausência na lama vermelha OP neutralizada é, muito provavelmente, devido à ação do ácido sulfúrico utilizado para neutralização do material. Há também uma associação do alumínio com cálcio na lama vermelha OP não neutralizada que está ausente na lama vermelha OP neutralizada, também provavelmente em decorrência do uso do ácido.

Para analisar ainda mais quais os prováveis efeitos do ressecamento na composição química-mineralógica dos resíduos, foi feita uma análise para a comparação entre as crostas que se formam nas lama vermelha OP neutralizada e lama vermelha OP não neutralizada em decorrência do processo de secagem. O resultado da lama vermelha OP neutralizada está na Figura 3.11 e Tabela 3.17, enquanto o da lama vermelha OP não neutralizada, está na Figura 3.12 e Tabela 3.18.

Na crosta da lama vermelha OP neutralizada, o espectro registrado foi quase idêntico ao da *thernardita*, e isto mostra a combinação do sódio proveniente da soda cáustica com o ácido sulfúrico. A lista extensa dos outros compostos na Tabela 3.17 não indica, como já dito, que eles estejam presentes, mas que alguns picos da leitura da amostra da crosta se encaixou com o deles. Este resultado pode levar à dedução de que estes elementos foram concentrados na crosta ressecada pelo fluxo evaporativo, uma vez que são os constituinte básicos do fluido que constituía a lama.

O resultado da crosta da lama vermelha OP não neutralizada combinou muito bem com as emissões da *trona*, um produto da combinação do sódio com água e gás carbônico, confirmando a ausência do ácido sulfúrico. Estranhou-se, a princípio, a presença do carbono neste material, mas ele pode ter aparecido como o resultado de alguma reação com o meio ambiente. O anatásio, hematita e gibsita presentes podem ser um pouco do resíduo coletado junto com a crosta, não fazendo parte necessariamente de sua constituição. Cabe ressaltar que o Al(OH)₃, classificado como gibsita em todas as análises, pode também se tratar de alumínio amorfo (*Santos*, 1989), o que é, inclusive mais provável, tendo em vista o processo químico pelo qual os resíduos passam. Segundo Fahey (2002), é realmente resíduo de alumina que fica presente no resíduo.

As Figuras 3.13 e 3.14 e as Tabelas 3.19 e 3.20 mostram os resultados da difração em raios X na lama vermelha SL e na lama de lavagem da bauxita que origina esta lama vermelha, respectivamente. Por estes resultados, é possível perceber diretamente, quais os efeitos do processamento pelo Sistema Bayer na composição final do resíduo. Pode ser notada a grande semelhança na constituição dos dois materiais (lama vermelha SL e a lama de lavagem de sua bauxita de origem). O Al(OH)₃ registrado na lama vermelha SL pode não ser gibsita, mas alumínio amorfo e a quebra da caulinita pode ter originado a alofana, que não foi detectada na lama de lavagem.

Os resultados obtidos para a lama vermelha PC, da região de Poços de Caldas, estão representados na Figura 3.15 e na Tabela 3.21.

Se for feita uma comparação de todas as lamas de processamento não neutralizadas aqui analisadas, pode ser visto que, em princípio, elas são semelhantes na sua constituição, com o Fe₂O₃, o SiO₂ e a Al₂O₃ • 3SiO₂ • 3H₂O presentes em todas elas. De acordo com Santos (1989), as lamas vermelhas seriam formadas em decorrência da precipitação da reação da sílica presente nas bauxitas, como caulinita ou haloisita (da qual a alofana é um sub tipo), com o hidróxido de sódio (NaOH – soda cáustica), formando uma zeólita insolúvel. Zeólitas são uma reunião de minerais formados em uma faixa de temperatura ligeiramente superior à da superfície da Terra (*Krauskópf, 1982*). Outros componentes da bauxita, tais como o ferro e titânio, também permaneceriam

insolúveis, se acrescentando às zeólitas de sódio já mencionadas e completando a formação da lama vermelha. Reese & Cundiff (1955) dão a seguinte fórmula ao silicato de alumínio e sódio, que também é uma zeólita, e que, em geral, está presente nas lamas vermelhas:

$$3Na_2O \bullet 3Al_2O_3 \bullet 5SiO_2 \bullet 5H_2O$$
 (3.1)

Para esta pesquisa, também foram realizados registros de microscopia eletrônica, cujos resultados serão mostrados logo adiante. Existe acoplado ao MEV, o microscópio eletrônico de varredura, um sistema de espectrografia de raios X, equipado com um detetor de lítio-silício, que permite fazer algumas identificações pontuais de elementos presentes nas amostras. Ou seja, da já pequena amostra é selecionada uma região e basicamente se identifica a composição de um de seus grãos. Isto foi feito para os resíduos aqui estudados e os exemplos de resultados estão nas Figuras 3.16 a 3.20. A presença de ouro é devido à película condutora que tem de ser aplicada sobre a amostra. Basicamente foram encontrados os mesmos elementos já identificados na análise químicomineralógica por difração de raio X.

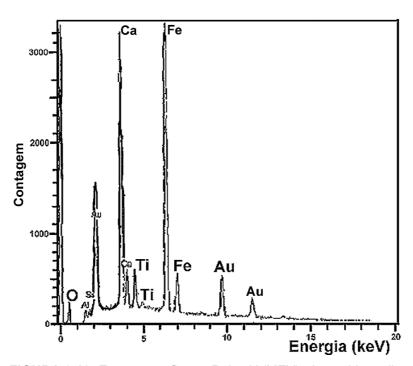


FIGURA 3.16: Espectrografia por Raios X (MEV) - Lama Vermelha OP Neutralizada.

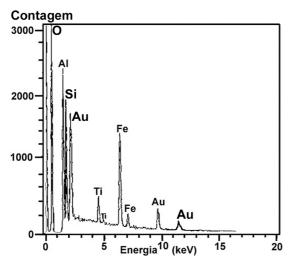


FIGURA 3.17: Espectrografia por Raios X (MEV) da Lama de Lavagem de Bauxita.

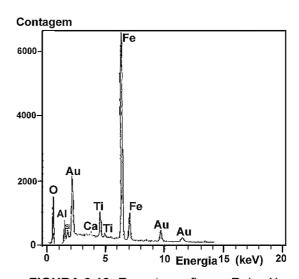


FIGURA 3.18: Espectrografia por Raios X (MEV – Lama Verm. OP Não Neutralizada.

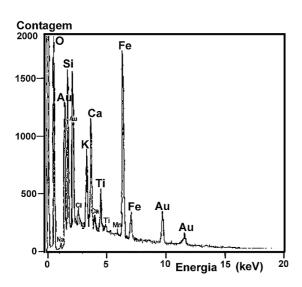


FIGURA 3.19: Espectrografia por Raios X Feita no MEV da Lama Vermelha PC.

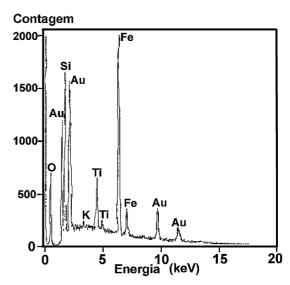


FIGURA 3.20: Espectrografia por Raios X Feita no MEV da Lama Vermelha SL.

3.6 Resultados de Microscopia Eletrônica por Varredura

As amostras para análise ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) são fixadas sobre um suporte metálico e, após, recobertas com uma fina camada de ouro paládio (cerca de 130 a 180 angstrons de espessura), para torná-las condutoras. As fotomicrografías representam imagens de feixes de elétrons que

são bombardeados sobre a amostra, substituindo o feixe de luz, e focalizados por lentes eletromagnéticas. Maiores detalhes do funcionamento do aparelho e da técnica de preparação das amostras pode ser encontrado em Santos (1989). Os resultados obtidos das fotos feitas de amostras dos resíduos aqui analisados estão nas Figuras 3.21 a 3.31.

O que se percebeu pelas fotos foi que todos os resíduos podem ser considerados homogêneos e com grande quantidade de amorfos. Na Figura 3.24, ampliada 5000 vezes, da lama vermelha OP não neutralizada, o grão redondo visto na parte inferior esquerda pode ser uma alofana. Na Figura 3.26, da lama vermelha PC, pode-se ver partículas de caulinita, e na Figura 3.27, da lama vermelha SL, a formação de cristais tubulares. A Figura 3.29, da lama vermelha SL ampliada 500 vezes, mostra a tendência dos grãos em se agruparem em estruturas porosas, o que pode também ser percebido na Figura 3.31, da lama de lavagem de bauxita ampliada 5000 vezes.

Maiores informações sobre constituição físico, químico e mineralógica de bauxitas e lamas vermelhas podem ser encontradas por exemplo em Li (2001), que estudou o comportamento de bauxitas jamaicanas e também as lamas vermelhas delas derivadas. É mostrado, neste estudo citado, que as propriedades de lamas vermelhas derivadas da mesma bauxita podem se diferenciar muito devido a variações nas condições de operações do Sistema Bayer, tais como temperatura e agentes redutores. Estes fatores podem ser, juntamente com a mineralogia da rocha de origem, importantes na geração do subproduto sodalita Bayer.

Informações sobre características físico-químicas de bauxitas indianas são apresentadas por Vasan et al. (2001) e Singh et al. (1996). Informações sobre lamas vermelhas turcas são apresentadas por Sahin (1998) e Yalçin & Sevinç (2001), onde a estrutura formada pelos seus depósitos é investigada por análises estatísticas. Dados adicionais sobre bauxitas australianas foram encontrados em McCormick et al. (2002). As lamas vermelhas espanholas tem algumas de suas características registradas por López et al. (1998).

Chevdov et al. (2001) apresentaram um estudo sobre cargas superficiais de lamas vermelhas originadas de diferentes bauxitas. As lamas vermelhas teriam

uma significativa carga negativa sob as condições geradas pelo processo Bayer, devido a grupos hidroxilas ionizados na superfície das partículas. A técnica usual de adição de floculantes orgânicos às lamas provocariam a elevação desta carga negativa na superfície, aumentando sua afinidade com íons de potássio, o que pode afetar o seu comportamento final.

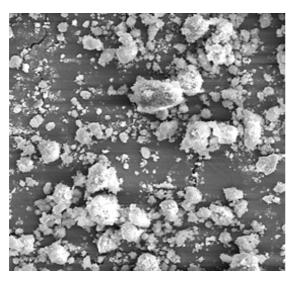


FIGURA 3.21: Foto por Microscopia Eletrônica da Lama Vermelha OP Neutralizada. Ampliação 500 vezes.

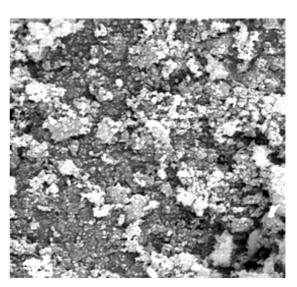


FIGURA 3.22: Foto Microscopia Eletrônica Da Lama Vermelha OP Neutralizada – Ampliação 5000 vezes.

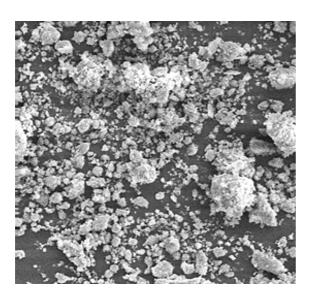


FIGURA 3.23: Foto por Microscopia Eletrônica da Lama Vermelha OP Não Neutralizada. Ampliação 500 vezes.

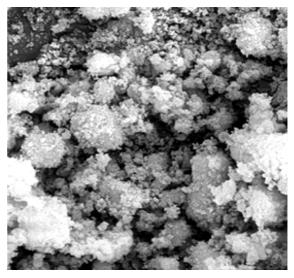


FIGURA 3.24: Foto Microscopia Eletrônica Da Lama Vermelha OP Não Neutralizada – Ampliação 5000 vezes.

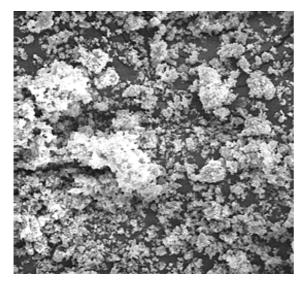


FIGURA 3.25: Foto por Microscopia Eletrônica da Lama Vermelha PC. Ampliação 500 vezes.

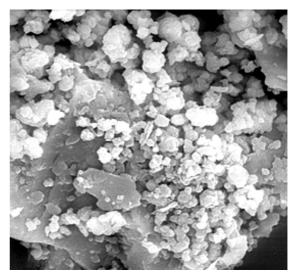


FIGURA 3.26: Foto Microscopia Eletrônica Da Lama Vermelha PC. Ampliação 5000 vezes.

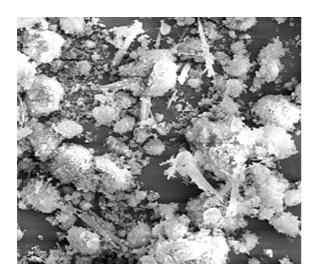


FIGURA 3.27: Foto por Microscopia Eletrônica da Lama Vermelha SL. Ampliação 1000 vezes.

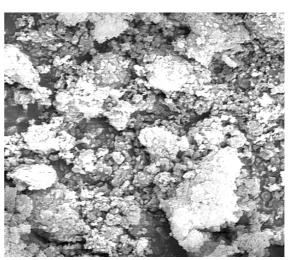


FIGURA 3.28: Foto Microscopia Eletrônica Da Lama Vermelha SL. Ampliação 5000 vezes.

Somogyi & Gray (1997) determinaram a capacidade de troca catiônica de uma lama vermelha do Alabama, Estados Unidos, como sendo de 5,2 meq/100g, considerada baixa, se comparada com a da caulinita. Li (2000) estudou o efeito do floculante na capacidade de troca catiônica de lamas vermelhas jamaicanas, todas com pH maior que 10. Com relação ao sódio, esta capacidade variou de 5,58 a

89,08 meq/100g, sendo este último valor obtido com o resíduo misturado a uma dosagem maior de floculante. Com relação ao cálcio, a variação foi de 16,82 a 25,54 meq/100g, o menor valor obtido para a maior concentração de floculante; ao potássio, de 0,22 a 0,42 meq/100g, o maior com mais floculante.

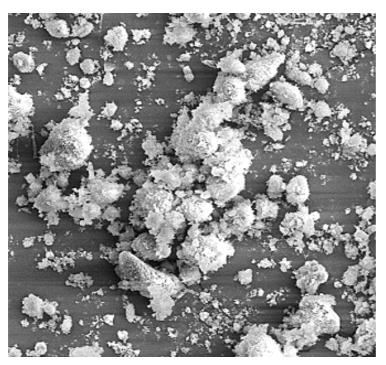


FIGURA 3.29: Foto por Microscopia Eletrônica da Lama Vermelha SL. Ampliação 500 vezes.

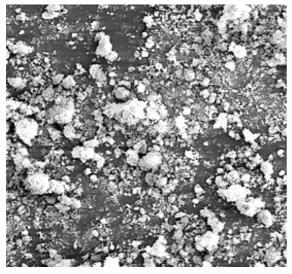


FIGURA 3.30: Foto por Microscopia Eletrônica da Lama De Lavagem De Bauxita. Ampliação 500 vezes.

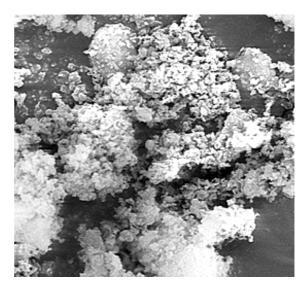


FIGURA 3.31: Foto Microscopia Eletrônica Da Lama De Lavagem De Bauxita. Ampliação 5000 vezes.