PRODERNA

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

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA NEUTRALIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA ATRAVÉS DA REAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO

FERNANDO ARACATI BOTELHO

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 à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: José Antônio da Silva Souza

BELÉM

OUTUBRO DE 2017

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA NEUTRALIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA ATRAVÉS DA REAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Fernando Aracati Botelho

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

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.
(PRODERNA/FEQ/UFPA – Orientador)

Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(PRODERNA/FEQ/UFPA – Membro)

Prof. Davi do Socorro Barros Brasil, D.Eng.
(FEQ/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Rui Nelson Otoni Magno, D.Eng.
(FEQ/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Luis Carlos Alves Venancio, D.Eng.
(BTC/UFMA – Membro)

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

BELÉM
OUTUBRO DE 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B748e Botelho, Fernando Aracati Botelho
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA NEUTRALIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA ATRAVÉS DA REAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO / Fernando Aracati Botelho Botelho. - 2017.
121 f. : il. color.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia (PRODERNA), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.
Orientação: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza Souza

1. Resíduo de bauxita; Carbonatação; Precipitação de compostos estáveis.. I. Souza, José Antônio da Silva Souza, *orient.* II. Título

CDD 363.7285

Este trabalho é dedicado a todos os amigos e colegas que apoiaram, incentivaram e de alguma forma contribuíram para a elaboração do mesmo em especial a minha família pela compreensão e apoio. E aos meus pais pelos inestimáveis ensinamentos de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, sabedoria e forças para concluir este trabalho.

Aos meus pais Fernando Dias e Iolanda Aracati pela dedicação e apoio incondicional dado a mim.

Aos amigos e ao Professor José Antônio da Silva Souza pela orientação, incentivo e apoio nesta longa jornada.

Ao amigo Luis Carlos Alves Venancio pelas orientações, amizade e apoio dado durante todo o trajeto para a elaboração deste trabalho.

Aos amigos da divisão de materiais Fernando Augusto Freitas, Diego Hildebrando e Alacide ao qual contribuíram para realização deste trabalho.

A minha família pelo apoio e incentivo.

A UFPA e ao PRODERNA por tornarem possível este trabalho.

Ao CNPQ pela bolsa.

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 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA NEUTRALIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA ATRAVÉS DA REAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO

FERNANDO ARACATI BOTELHO

OUTUBRO/2017

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Os principais problemas com relação à geração de resíduos estão voltados para os efeitos que este material pode ter sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente. E, no caso particular do resíduo de bauxita (RB) gerado através do processo Bayer, tem-se uma produção gigantesca deste resíduo além da alta alcalinidade presente, ao qual se configura como barreira ao reaproveitamento deste material em outros processos. Neste contexto, esta tese tem como proposta analisar a influência da adição de óxido de cálcio e óxido de magnésio na redução e estabilização da alcalinidade do RB, ao longo de um período de monitoramento. E para este fim, propôs-se a adição de Ca e Mg antes da carbonatação do resíduo de bauxita para aumentar a precipitação de componentes estáveis no longo prazo e desta forma obter uma estabilização do pH em valores mais baixos, ou seja, carbonatou-se a suspensão de RB adicionado de CaO ou MgO em um reator de borbulhamento por CO_2 e posteriormente armazenou-se o resíduo em frascos fechados, proporcionando analises deste resíduo através de um monitoramento do pH ao longo do tempo. Tal armazenamento tem como intuito impulsionar a precipitação de compostos estáveis neste RB carbonatado ao longo do tempo, favorecendo assim a estabilização do pH. O uso dos aditivos de Ca e Mg ao resíduo, justifica-se por uma baixa concentração de desses elementos químicos no próprio RB, na sua forma natural (*in natura*). Sendo assim, a alcalinidade do RB permaneceu com um valor médio de estabilização de pH≈9,5 tanto para o RB adicionado de Ca quanto para o adicionado de Mg, após um período mínimo de 12 meses de monitoramento, comprovando a eficácia do processo.

Palavra chave: Resíduo de bauxita; Carbonatação; Precipitação de compostos estáveis.

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 INFLUENCE OF CALCIUM OXIDE AND MAGNESIUM OXIDE ADDITION IN THE NEUTRALIZATION AND STABILIZATION OF BAUXITE RESIDUE ALKALINITY THROUGH THE REACTION WITH CARBON DIOXIDE

FERNANDO ARACATI BOTELHO

OUTUBRO/2017

Advisors: José Antônio da Silva Souza

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

The main problems related to the generation of waste are focused on the effects that this material can have on human health and the environment. And in the particular case of the bauxite residue (RB) generated through the Bayer process, there is a gigantic production of this residue besides the high alkalinity present, which is configured as a barrier to the reuse of this material in other processes. In this context, this thesis aims to analyze the influence of the addition of calcium oxide and magnesium oxide in the reduction and stabilization of the alkalinity of the RB, over a monitoring period. To this end, it was proposed to add Ca and Mg prior to the carbonation of the bauxite residue to increase the precipitation of stable components in the long run and thereby achieve a lower pH stabilization, i.e. carbonated the suspension of RB added CaO or MgO in a CO2 bubbling reactor and the residue was then stored in sealed vials, providing analyzes of this residue by monitoring the pH over time. Such storage is intended to boost the precipitation of stable compounds in this carbonated RB over time, thus favoring pH stabilization. The use of the additives of Ca and Mg to the residue is justified by a low concentration of these chemical elements in the RB itself, in its natural (in natura) form. Therefore, the alkalinity of the RB remained with a mean value of stabilization of pH≈9,5 for both the RB added of Ca and the added Mg, after a minimum period of 12 months of monitoring, proving the efficacy of the process.

Keyword: Bauxite residue; Carbonation; Precipitation of alkalinity.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS 1

1.1.1 Motivações 1

1.1.2 Contribuição da tese 6

1.1 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO 7

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 8

2.1 RESÍDUO DO PROCESSO BAYER (RESÍDUO DE BAUXITA - RB) 8

2.1.1 Histórico 8

2.1.2 Propriedade físico-química e mineralógica do RB 10

2.1.3 A alcalinidade do resíduo de bauxita 14

2.2 UTILIZAÇÕES DO RESÍDUO DE BAUXITA EM DIVERSAS APLICAÇÕES..... 16

2.3 DEPOSIÇÃO E ARMAZENAMENTO DO RESÍDUO DE BAUXITA 18

2.4 O ESTADO DA ARTE: PROCESSO DE CARBONATAÇÃO, REDUÇÃO E AUMENTO DA ALCALINIDADE E ESTABILIZAÇÃO DO pH 23

2.4.1 Processo de carbonatação do RB 23

2.4.2 Redução da alcalinidade do RB 31

2.4.3 Aumento do pH após a carbonatação 33

2.4.4 Estabilização do pH 34

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL 47
3.1 MATERIAIS 47
3.1.1 - Caracterização da matéria prima utilizada 47
3.2 EQUIPAMENTOS 48
3.2.1 Reator 48
3.2.2 - Descrição dos equipamentos de aferição 49
3.2.2.1 Analisador de gases 49
3.2.2.2 – Rotâmetro 50
3.2.2.3 Medidor de Ph..... 51
3.2.3 Difratômetro de Raios X 51
3.2.4 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X 52
3.2.5 Fluxograma simplificado de blocos do processo de carbonatação 52
3.3 MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL 54
3.3.1 - Preparação da suspensão 54
3.3.2 Metodologia de amostragem 56
3.3.3 Procedimento dos experimentos 57
3.4 - MONITORAMENTO DO PH DE ESTABILIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE RB CARBONATADO 59
3.5 - CÁLCULO DA MASSA DE CO_2 ABSORVIDA..... 59
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 61
4.1 – INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO NA REDUÇÃO DA ALCALINIDADE 61
4.1.1 - Alcalinidade durante a carbonatação 61
4.2 – EVOLUÇÃO DO pH DE ESTABILIZAÇÃO COM ADIÇÃO DE CaO 63
4.3 – EVOLUÇÃO DO pH DE ESTABILIZAÇÃO COM ADIÇÃO DE MgO 66
4.4 – COMPARATIVO DA EVOLUÇÃO DO pH DE LONGO PRAZO NO RB 65
CARBONATADO 69
4.5 – ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X 72
4.5.1 – Fluorescência de Raios X 72
4.5.2 – Difração de Raios X..... 74

4.5.2.1 - Difração de Raios X do RB Não Reagido 74
4.5.2.2 - Difração de Raios X do RB adicionado de CaO 75
4.5.2.3 - Difração de Raios X do RB adicionado de MgO 77
4.6 – ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA 79
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 83
5.1 – CONCLUSÕES..... 83
5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 86
APÊNDICE A 95
APÊNDICE B 102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Aérea da fábrica da Hydro Alunorte em Barcarena, PA 3

Figura 2.1 - Difratograma do RB. **Fonte:** Magalhães, (2012) 13

Figura 2.2 – Matrizes cerâmicas com utilização do RB em sua composição..... 16

Figura 2.3 – Distribuição por categoria do total de 734 patentes de 1964 a 2008 **Fonte:** KLAUBER, (2009) 18

Figura 2.4 - Eliminação de RB em um vale represado para criar uma lagoa, estágios iniciais 19

Figura 2.5 - Eliminação de RB no lago "condenado", fases posteriores (estágios finais)..... 19

Figura 2.6 - Desastre ambiental na Hungria com transbordo de RB..... 20

Figura 2.7 - RB sendo despejado e formação da área de empilhamento a seco, "dry-stacking." 22

Figura 2. 8 - Neutralização do resíduo de bauxita por CO_2 25

Figura 2.9 - Gráfico mostrando a "Recuperação" do pH após certo tempo 26

Figura 2.10 - Desenho esquemático do processo de carbonatação do RB 28

Figura 2.11 - Precipitação mineral como um resultado da mistura de salmoura / resíduo de bauxita e de $CO_{2(g)}$ 39

Figura 2.12 – Representação percentual dos resultados da análise mineralógica 39

Figura 2.13 - DRX padrão do RB utilizado nas experiências 40

Figura 2.14 - Procedimento experimental do método de calcificação/carbonatação para o processamento do RB. 41

Figura 2.15 – DRX padrão do RB após processo de calcificação/carbonatação. 42

Figura 2.16 – Redução do pH da suspenção RB/água do mar 43

Figura 2.17 - Os resultados dos ensaios de neutralização a longo prazo de suspensões de resíduo de bauxita (RB) a 50g/L e 16g/L ao qual reagiram com CO_2 , com e sem adição de Ca adicional 44

Figura 2.18 – Mostram os picos característicos padrões do DRX próximos de 2θ ≈ 29,4° representando o $CaCO_3$ antes (inicial) e após 120 dias de exposição ao CO_2; (A) sem adição de cálcio e (b) RB adicionado de Cálcio ($CaCl_2$) 45

Figura 3.1 - Reator do tipo torre de borbulhamento 48

Figura 3.2 – Detalhe da distribuição das pedras e agitador helicoidal 49

Figura 3.3 – Analisador de gases por infravermelho não dispersivo MRU Delta 50

Figura 3.4 - Rotâmetro FISCHER&PORTER modelo 10A 3137 50

Figura 3.5 - Medidor de pH de bancada Hanna modelo HI 221 51

Figura 3.6 - difratômetro D8 Advance da Bruker 52

Figura 3.7 – Esquema simplificado de todos os procedimentos experimentais realizados 53

Figura 3.8 – Desenho esquemático da metodologia experimental para o processo de carbonatação 56

Figura 3.9 – Detalhes do reator em pleno funcionamento 57

Figura 3.10 – Reator no início do experimento 58

Figura 3.11 – Reator após alguns minutos em operação 58

Figura 4.1 – Gráfico representativo do comportamento do pH durante o processo de carbonatação do RB/CaO e RB/MgO 63

Figura 4.2 – Evolução do pH dos experimentos contendo diferentes percentuais de CaO..... 65

Figura 4.3 – Média do pH dos experimentos adicionados de CaO..... 66

Figura 4.4 - Evolução do pH dos experimentos contendo diferentes percentuais de MgO..... 67

Figura 4.5 – Média do pH dos experimentos adicionados de MgO..... 68

Figura 4.6 – Gráfico comparativo da evolução do pH através das Médias..... 70

Figura 4.7 – Comportamento do pH após a carbonatação com e sem CaO ou MgO 72

Figura 4.8 – Difração de raios X da amostra de RB não reagido da HydroAlunorte. Fonte: autor..... 75

Figura 4.9 - Mostram os picos característicos padrões do DRX próximos de 2θ ≈ 26,6° e 2θ ≈ 29,4° representando o CaCO3, para 12 meses após a carbonatação (Picos mais intensos)..... 77

Figura 4.10- Mostram os picos característicos padrões do DRX próximos de 2θ ≈ 15,2° e 2θ ≈ 27,0° referentes a Hydromagnesita e 2θ ≈ 30,9° representando a Dolomita, para 12 meses após a carbonatação (Picos mais intensos) (gráfico de cima) e após 06 meses a carbonatação (Picos menos intensos) (gráfico de baixo).... 78

Figura 4.11 – Micrografia Eletrônica por Varredura MEV do RB carbonatado, mostrando os pontos de incidência do carbonato de cálcio, (6500 x)..... 80

Figura 4.12 – Micrografia Eletrônica por Varredura e pontos onde as análises de EDS foram realizadas. 81

Figura 4.13 – Micrografia Eletrônica por Varredura MEV do RB carbonatado com adição de MgO..... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química e mineralógica de resíduos de bauxita. **Fonte:** GRÄFE *et al*. (2009), (Adaptada) 11

Tabela 2.2 - Composição química do RB (HYDRO ALUNORTE). **Fonte:** Magalhães, (2012) 12

Tabela 2.3 – Características físicas do RB. **Fonte:** GRÄFE *et al*. (2009), (Adaptada) 14

Tabela 2.4 - Equações reacionais relacionadas ao processo de Carbonatação. **Fonte:** JONES *et al.*, (2006). (Adaptado) 30

Tabela 2.5 - Reações para formação de novas fases sólidas (cristais) 32

Tabela 2.6 - composição química da salmoura e Resíduo de bauxita filtrado. **Fonte:** DILMORE *et al.*,(2008) 37

Tabela 2.7 - Composição química do RB utilizado nas experiências, % em peso. **Fonte:** ZHU *et al.*,(2016) 40

Tabela 3.1 – Propriedades físicas do RB. **Fonte:** SOUZA (2010) 47

Tabela 3.2 - Composição percentual de sólidos na suspensão (RB/CaO) 55

Tabela 3.3 - Composição percentual de sólidos na suspensão (RB/MgO) 55

Tabela 3.4 – Etapas para o cálculo do balanço de massa..... 59

Tabela 4.1 - Comparativo dos experimentos com adição de CaO através de suas médias 64

Tabela 4.2 - Comparativo dos experimentos com adição de MgO através de suas médias..... 66

Tabela 4.3 Composição química do RB antes e após a carbonatação e adição de Ca e Mg..... 73

Tabela 4.4 - Valores menores das análises semiquantitativas de fluorescência de raios..... 74

Tabela 4.5 -Composições elementares dos diferentes pontos da Figura 4.13, em % 80

Tabela 4.6- Comparação das médias significativas para o processo de carbonatação juntamente com a adição de reagentes (RB/MgO)..... 83

Tabela 4.7 – Comparação das médias significativas para o processo de carbonatação juntamente com a adição de reagentes (RB/CaO)..... 84

Tabela 4.8 – Dados sobre o processo de absorção do CO_2..... 86

Tabela 4.9-Planilha de cálculo da massa de CO_2 reagida no experimento RB/20%CaO. 87

NOMENCLATURA

ALCOA ..... ALCOA ALUMÍNIO S.A.
ALUNORTE .....ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
Bt .....BILHOÕES DE TONELADAS
CAN .....CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA
CE .....CONDUTIVIDADE ELÉTRICA
DRX .....DIFRAÇÃO DE RAIOS X
FRX .....FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
MEV .....MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
IAI .....INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE
MRON .....MATERIAIS RADIOATIVOS QUE OCORREM NATURALMENTE
Mt .....MILHÕES DE TONELADAS
PF .....PERDA AO FOGO
RB .....RESÍDUO DE BAUXITA
NBR .....NORMA BRASILEIRA
DNPM .....DEPARTAMENTO DE PRODUÇÃO MINERAL
USBM …….UNITED STATES BUREAU OF MINES
PDPRS.....PRODUTOS DERIVADOS DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE SÍLICA

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1.1 Motivações

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

O processo Bayer consiste basicamente na extração da alumina através da digestão da bauxita em soda cáustica, em elevada temperatura e pressão (RAI et al, 2012). O produto insolúvel gerado após esse procedimento denomina-se Resíduo da Bauxita (RB).

Em 2011 cerca de 120 milhões de toneladas (Mt) de RB foram produzidos. Isto faz do RB um dos maiores subprodutos industriais não reciclados da sociedade moderna (EVANS *et al.*, 2012). Segundo CARTER *et al.*, (2008), a produção de 1 ton de alumina gera em torno de 2 ton de lama vermelha e 1 ton de CO_2. Apesar de não ser particularmente tóxico, o resíduo de bauxita apresenta riscos ao meio ambiente devido ao grande volume e a sua reatividade. De acordo com a tecnologia mais recente parte de sua umidade é removida sendo em seguida empilhado em depósitos impermeáveis especialmente construídos.

Até hoje a esmagadora maioria do resíduo de bauxita já produzido foi armazenada, não sendo integrada em processos industriais existentes em quantidade significativa (CARTER *et al.*, 2008).

A alumina é produzida em grande escala e isso tem possibilitado o desenvolvimento de pesquisas tecnológicas visando o melhor aproveitamento do resíduo de bauxita. Atualmente, dos 120 milhões de toneladas deste tipo de resíduo de bauxita produzidos anualmente, apenas cerca de 2% são aproveitados em outros

processos industriais (PANOV *et al.*, 2012). Segundo LIU (2015), o armazenamento global de RB chegou a uma cifra de valor acima de 3 bilhões de toneladas acumuladas, para uma produção global anual maior que 120 milhões de toneladas, sendo que a China é o maior produtor de alumínio do mundo, e também a maior geradora de resíduo de bauxita, apresentando um armazenamento atualmente de 0,4 bilhões de toneladas para uma produção anual próxima de 60 milhões de toneladas. E no Brasil, há várias indústrias de beneficiamento da alumina como, por exemplo, a Hydro Alunorte e a Alumar em São Luis.

Esse crescimento evidencia a urgência de desenvolver e implantar meios de armazenamento e melhores sistemas de recuperação, e estabelecer opções para a utilização em grandes volumes deste resíduo como um subproduto industrial. (POWER, *et al*., 2011).

O estado do Pará destaca-se na produção de bauxita, considerado o maior produtor brasileiro, com 90% da produção nacional, que atingiu em 2012 o montante de 33,0 Milhões de toneladas (Mt), com a produção de 31,6 Mt de bauxita metalúrgica destinada a produção de alumínio primário, (DNPM, 2013). Também, parte do minério de bauxita metalúrgica produzida no estado do Pará é direcionada para a produção de alumina na refinaria do consórcio de alumínio do Maranhão – Alumar, situada em São Luis do Maranhão, com produção atual de 3,5 Mt/ano (ALCOA, 2009, FERRAZ 2014). A refinaria Hydro Alunorte, situada em Barcarena no Estado do Pará, apresenta uma produção anual de 5,8 Mt. Gerando mais de 6 Mt por ano de resíduo de bauxita (RB), (HYDRO ALUNORTE, 2012).

Um comparativo pode ser feito pelas imagens de satélite (a), (b) e (c) da Figura 1.1, ao qual mostram um aumento considerável da área de armazenamento do resíduo de bauxita geradas na transformação do minério de bauxita em alumina através do processo Bayer, na fabrica da Hydro Alunorte, situada no Município de Barcarena no Estado do Pará, a 45 km de Belém. A Figura 1.1-(a) mostra o RB armazenado em reservatórios especiais, revestidos com manta de PVC (cloreto de polivinila), e ocupava na época (2006) uma área de cerca de 4 km^2. Já a Figura 1.1-(b) mostra um aumento de quase o dobro do tamanho inicial, superior a 7 Km^2 de extensão, em 2014. E por fim a Figura 1.1-(c) mostra a saturação de algumas áreas do reservatório com RB e formação

de novas áreas de armazenamento, na forma de empilhamento a seco chamadas de “dry-stacking”.

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, (MAGALHÃES, 2012).

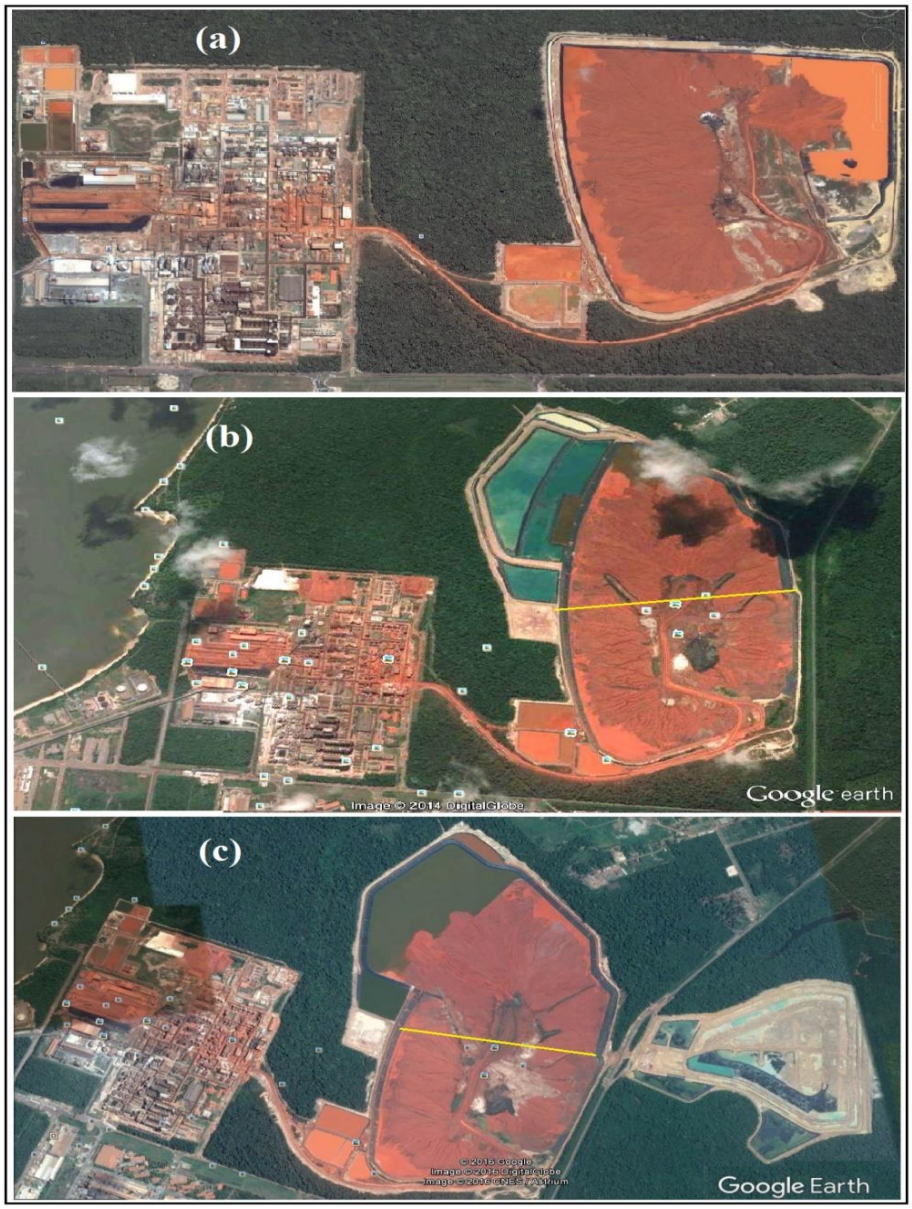


Figura 1.1- (a) Aérea da fábrica da Hydro Alunorte em Barcarena, PA onde é estocado o RB proveniente do processo Bayer. **Fonte:** SOUZA *et al.* (2006).

- (b) Aérea da fábrica da Hydro Alunorte em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS). **Fonte:** CUNHA (2015).

- (c) Aérea da fábrica da Hydro Alunorte em Barcarena, PA onde são mostrados os reservatórios saturados de RB e o depósito de disposição progressiva de RB, “dry-stacking”. **Fonte:** Google Earth (2017).

A alta alcalinidade presente no resíduo de bauxita Bayer configura-se como barreira ao reaproveitamento deste material em outros processos industriais. O resíduo de bauxita (RB), de acordo com a NBR 10004/2004, é classificado como resíduo de classe II por ser material não inerte, não sendo particularmente tóxico, porém traz problemas ambientais e à saúde pública, pela sua constituição granulométrica muito fina, pela presença de compostos de ferro como a hilmenita, goetita e limonita, também devido ao grande volume gerado e a sua elevada alcalinidade. Estudos mostraram que a redução da reatividade reduz os riscos no armazenamento e facilita a manipulação deste material para uso em diversas aplicações. Segundo SAMAL *et al*., (2013), sua alta alcalinidade classifica-o como resíduo considerado potencialmente perigoso, que ameaça água, terra e ar. Além dos altos custos com aquisição e preparo de grande área para o armazenamento deste resíduo.

O fato é que a quantidade de resíduo de bauxita gerada anualmente é enorme e representa um sério problema ambiental, e é agravado ainda por um pH elevado ao qual consiste em um obstáculo central para um maior aproveitamento desse resíduo. E, esta alta alcalinidade pode impedir a vegetação de se restabelecer na superfície, causar a formação de superfícies friáveis permitindo o carregamento de pó pelo vento.

Em muitos casos, para ser utilizado como condicionador de solos (Corretivo agrícola), o RB necessita ser tratado para reduzir sua fitotoxidade, que é decorrente principalmente da elevada alcalinidade, excesso de sódio e do aumento de espécies de alumínio livre em resíduos neutralizados, pela precipitação da gibbsita parcialmente solubilizada (KLAUBER *et al.,* 2011). Portanto, a redução e estabilização da alcalinidade do RB é importante, afim de manter o resíduo dentro das normas aceitáveis de manuseio e sob o ponto de vista da segurança ambiental, ou seja, a redução da alcalinidade permite o transporte com regras menos restritivas e reduz o risco de armazenamento.

A alcalinidade tem profundas implicações em todos os aspectos do RB incluindo os requisitos de armazenagem e o uso como matéria prima. E segundo EVANS *et al*.(2012), a alta alcalinidade da maior parte do resíduo de bauxita estocado nas fábricas existentes e na continuidade do fluxo de RB para armazenamento é a principal barreira para a remediação, a reutilização e a sustentabilidade de longo prazo do gerenciamento de RB. Também, de acordo com SUCHITA *et al*. (2012), a neutralização do RB ajuda a

reduzir o impacto ambiental causado pelo armazenamento e reduz significativamente o esforço de gerenciamento dos depósitos depois de fechados. Também abrirá oportunidades de reutilização que foram impedidas devido ao alto pH. Evidentemente, a indústria do alumínio possui grande interesse no desenvolvimento de processos industriais que possam consumir satisfatoriamente o resíduo do Processo Bayer, eliminando a preocupação com a poluição do meio ambiente e reduzindo os custos do processo de estocagem da lama (GARCIA, 2012).

Este trabalho de pesquisa apresenta os primeiros resultados de um programa de estudos, em escala laboratorial, para analisar os efeitos da adição de diferentes percentuais de CaO e MgO na alcalinidade resultante do resíduo carbonatado. O RB na sua forma *in natura* apresenta um percentual em torno de 1% em peso de oxido de cálcio e magnésio. Esse baixo teor de Ca e Mg, não favorece a precipitação de compostos estáveis na forma de carbonatos no resíduo carbonatado. E, este planejamento representa uma eficaz metodologia para a medição evolutiva da reatividade desse resíduo. Segundo TOLEDO *et al.*, (2012), o uso de cálcio e de magnésio para este fim está associado à presença destes elementos na água do mar, que já é utilizada para a redução de alcalinidade em algumas refinarias na Austrália, devido à proximidade com o mar.

Os estudos realizados por TOLEDO *et al.*,(2012) confirmam a formação de hidrocalcita e aragonita com a neutralização por água do mar através dos agentes Ca e Mg. Portanto, Justifica-se assim, a escolha do Ca e o Mg no presente estudo, e os resultados encontrados mostram que o emprego destes aditivos no RB carbonatado tem sido o fator chave na redução e tendência de estabilidade do pH alcançada, como exposto nos resultados deste trabalho.

Segundo ENICK *et al*., (2001), a carbonatação mineral é um dos melhores métodos para a remoção de dióxido de carbono porque resulta no armazenamento permanente de dióxido de carbono como espécies de minerais carbonatos. Para WOUTER *et al*., (2005), a carbonatação do RB alcalino é um processo barato e seguro que conduz à formação de produtos termodinamicamente estáveis, tais como minerais na forma de carbonatos. O uso da carbonatação pode ser uma solução vantajosa para superar problemas associados com a estocagem do resíduo de bauxita e as emissões de

vários milhares de toneladas de dióxido de carbono por ano, a partir das indústrias de alumínio, (YANG., *et al*., 2008).

Neste contexto, em função das razões expostas, o presente trabalho se propõe a estudar, a influência da adição de CaO e MgO na redução e estabilização da alcalinidade do RB, procurando-se assim favorecer o emprego do RB como matéria-prima em diversas aplicações de materiais, tais como cimento e cerâmicas; aplicações na área ambiental e disposição em aterros; e aplicações metalúrgicas.

Mais especificamente, objetiva-se:

- Estudar a influência da adição de óxido de cálcio e óxido de magnésio na redução e estabilização da alcalinidade do resíduo de bauxita, juntamente com o processo de carbonatação, através do monitoramento ao longo do tempo da alcalinidade do resíduo carbonatado (Coleta de dados do pH) e constatação da formação de compostos minerais estáveis na forma de carbonatos de cálcio e/ou magnésio neste resíduo.

- Avaliar a influência da adição de diferentes percentuais, tanto de Ca quanto de Mg ao resíduo carbonatado, analisando-se o pH resultante (após o processo de monitoramento ao longo do tempo da alcalinidade).

1.1.2 Contribuição da tese

A presente tese de doutorado tem como principal contribuição, a transformação de um resíduo perigoso e de elevado teor de álcalis, em um material com uma alcalinidade mais baixa e estável, pois esta elevada alcalinidade constitui-se como a principal barreira para o reaproveitamento deste resíduo em diversas aplicações, através da interação com outras matérias-primas. Com um pH mais baixo (pH≈9,0) diminui-se custos com o seu transporte. Também, com a diminuição e estabilização deste parâmetro do resíduo, reduz-se o risco ambiental com o seu armazenamento.

1.2 **ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

No atual capítulo foram apresentados a motivação e os objetivos para a elaboração e o desenvolvimento deste trabalho, que nos levaram ao estudo do tratamento dos resíduos do processo de refino da bauxita. Também, procurando evidenciar que estudos mostram que a redução da reatividade reduz os riscos no armazenamento e permite o transporte com regras menos restritivas.

No capítulo 2, temos uma abordagem bibliográfica no qual são descritos o histórico do RB, alternativas de emprego como matéria prima em outros processos industriais, propriedades físico-químicas do RB, a alcalinidade, a deposição e armazenamento desse resíduo, bem como o estado da arte no processo de carbonatação, redução e estabilização da alcalinidade.

No capítulo 3, temos as metodologias e materiais utilizados nos experimentos. Temos aqui a descrição de todo o planejamento experimental. Também, detalhando cada equipamento na sua funcionalidade, com destaque para o reator, bem como descrever a preparação da suspensão de RB utilizada no trabalho.

No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos no decorrer da realização dos experimentos e durante o tempo de monitoramento do pH ao longo do tempo, bem como as discussões a respeito dos mesmos.

A análise dos resultados e sua discussão são apresentadas no Capítulo 5, seguidas das sugestões para trabalhos posteriores associados ao tema em questão.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUO DO PROCESSO BAYER (RESÍDUO DE BAUXITA - RB)

2.1.1 Histórico

A produção de alumina é feita principalmente a partir do refino da bauxita pelo processo Bayer, ao qual consiste na extração do óxido de alumínio através de sua dissolução em soda cáustica e a separação dos resíduos não solúveis. O processo Bayer aplicado a bauxitos gibsíticos, 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 gibsita; 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).

O minério de bauxita é formado em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Os principais constituintes deste material são a gibbsita [Al(OH)3], os polimorfos boehmita, [AlO(OH)] e diásporo [AlO(OH)3], sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério (SANTOS, 1989).

Dos 250 minerais conhecidos contendo o alumínio, são considerados minérios de alumínio: os bauxitos, as argilas cauliníticas, nefelina e lunita. 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 gibsíticos. Segundo BARRAD e GADEAU (1967), os pontos básicos essenciais do processo Bayer são primeiramente a dissolução do hidróxido de alumínio da bauxita a alta temperatura, e baixa pressão, mediante lixívia de soda concentrada. Em seguida após a separação dos resíduos insolúveis, há a precipitação

parcial da alumina em solução, qual ocorre mediante a diminuição da temperatura e a dissolução da lixívia de aluminato de sódio. Este resíduo é chamado de resíduo de bauxita (RB) e também referido na literatura como lama vermelha, rejeitos do processamento de bauxita ou rejeitos do processo Bayer.

O processo Bayer implica na produção de uma grande quantidade de resíduo de bauxita. Segundo SUJANA *et al.* (1996); KASLIWAL e SAI (1999) são geradas em torno de 30 milhões de toneladas por ano. E, segundo COOLING *et al.*, (2002) somente a Aluminium Company of America (Alcoa) é 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 resíduo de bauxita. Geralmente, a produção de 1 tonelada de alumina gera em torno de 0,7 à 2,0 toneladas de resíduo de bauxita. Desta forma, estima-se que os fabricantes de alumínio geraram mais de 66 milhões de toneladas desse resíduo por ano segundo BONENFANT *et al.* (2008). Atualmente, cerca de 3 bilhões de toneladas de resíduo existem em áreas terrestres de armazenamento. Em alguns casos, o resíduo é parcialmente neutralizado, mas em todos os casos, as suas características químicas e físicas globais inibem o estabelecimento da vegetação e representam uma barreira para muitas possibilidades de reutilização, devido ser um resíduo alcalino. Esta alcalinidade é uma consequência do tratamento sofrido, pela bauxita, ao longo do processo, tais como adição de hidróxido de sódio, calor, pressão e cal, entre outros aditivos químicos. O fato é que o grande volume de resíduo de bauxita gerado anualmente é gigantesco e é da ordem de milhões de toneladas representando um sério problema ambiental.

Temos alguns exemplos positivos de aproveitamento dos resíduos dos processos de produção de alumina por sinterização a partir de outros minérios na Rússia e China (PANOV, 2012) bem como a utilização de RB na produção de cimento na Índia, China e Rússia (PANOV, 2012).

Até o final do século XX havia uma dicotomia em que cientistas e ambientalistas postulavam a necessidade de aproveitar ao máximo os recursos minerais extraídos da natureza enquanto as empresas preferiam armazenar os resíduos devido ao menor custo. Hoje em dia é consensual a necessidade de reduzir a geração de resíduos. Por outro lado há necessidade de avaliar as alternativas de reutilização sob a ótica da quantidade de

energia que será despendida no processo e quanto haverá de emissão de gases do efeito estufa (efetuando uma análise do ciclo de vida dos projetos) (VENÂNCIO, 2013).

2.1.2 Propriedades físico-químicas e mineralógicas do RB

A composição química do resíduo de bauxita depende evidentemente 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 - $Al_2O_3.H_2O$), gibsita (α - $Al_2O_3.3H_2O$), goetita (α - $Fe_2O_3.H_2O$ ou $FeO(OH)$), calcita ($CaCO_3$) e o grupo mineral sodalita (PARANGURU., *et al* (2005).

O resíduo de bauxita é geralmente alcalino e possui partículas sólidas muito finas. Esse resíduo é mistura sólido-líquido que varia no teor de sólidos de 20 a 80% em peso, dependendo do método de eliminação da refinaria. A abundância dos elementos nos resíduos de bauxita é Fe > Si ~ Ti > Al > Ca > Na. O comportamento da sedimentação e propriedades físicas, químicas e mineralógicas do RB é resultante do processo de produção de alumina, que podem afetar não apenas a economia de produção da alumina, mas também os aspectos ambientais e a eficácia da eliminação e armazenamento (LI, 1998).

Segundo LI (1998), os resíduos de bauxita contêm em média cerca de 70% em peso para fases cristalinas e 30% em peso de materiais amorfos. A hematita está presente em todos os resíduos de bauxita com um intervalo de concentração em torno de 7% a 29%. Goetita é particularmente prevalecente em resíduos de bauxita gerados a partir de bauxitas da Jamaica.

Alguns dos minerais presentes no resíduo vêm da própria bauxita, mas muitos são modificados ou formados durante o tratamento da bauxita, no processo Bayer. Por exemplo, o quartzo e os minerais de titânio são praticamente inalterados durante o processo Bayer. Os minerais de ferro podem ter sido alterados na composição e nas

proporções existentes no minério original. Um exemplo seria a proporção da goetita original (α-FeOOH) que pode ter sido convertida em hematita (α-Fe_2O_3), dependendo das condições específicas do processo. No resíduo teremos uma mistura de gibsita ($Al(OH)_3$) e a bohemita (γ-AlOOH) ao qual são fases minerais não digeridas da bauxita durante o processo, e material que foi ré-precipitado nesse mesmo processo. A sodalita, cancrinita, dawsonita, e a maioria das fases contendo cálcio estão presentes como um resultado do Processo Bayer, (PARANGURU., *et al* (2005).

PARANGURU *et a.,l* (2005), mostraram que as propriedades químicas e físicas do RB dependem primariamente da bauxita utilizada e numa menor extensão do modo como ela é refinada pelo processo Bayer. Identifica ainda os seguintes parâmetros para o manuseio, disposição e reutilização: Umidade, reologia, área superficial, tamanho de partícula, mineralogia, conteúdo de metais valiosos, conteúdo de terras raras e presença de substâncias tóxicas. Na Tabela 2.1, temos os valores médios das principais fases mineralógicas e componentes químicos encontradas em um "típico" resíduo de bauxita, como óxidos de ferro e alumínio, seguido por silício, titânio, cálcio, e de sódio.

Tabela 2.1 – Composição química e mineralógica de resíduos de bauxita. **Fonte:** GRÄFE *et al*. (2009).

Elemento	Mínimo	Conteúdo Médio	Máximo	Minerais
Fe_2O_3	6,8	40,9	71,9	Hematita Goetita Magnetita
Al_2O_3	2,12	16,3	33,1	Boemita Gibisita Diásporo
SiO_2	0,6	9,6	23,8	Sodalita Cancrinita Quartzo Outros
TiO_2	2,5	8,8	22,6	Rutilo Anastásio Perovsquita
CaO	0,6	8,6	47,2	Calcita Perovsquita Whewellita
Na_2O	0,1	4,5	12,4	Sodalita Cancrinita Dawsonita

A análise exposta na tabela 2.1, nos mostra que dos constituintes presentes no RB, tais como a sílica, a alumina e o ferro são os que apresentam os maiores teores, sendo este último o constituinte majoritário.

A identificação e quantidade de fases minerais presentes nos resíduos de bauxita são importantes para a alcalinidade do mesmo, porque alguns destes minerais geram condições alcalinas em solução. E saber quais e quantos destes minerais estão presentes no RB nos fornece informações sobre a capacidade dos resíduos de diminuir a alcalinidade conforme os minerais se dissolvem em ácido.

Na Tabela 2.2 e Figura 2.1 que se segue, mostram a análise química por fluorescência de raios-X e o difratograma do resíduo de bauxita da HYDRO ALUNORTE, respectivamente. Observam-se consideráveis valores para os teores de ferro, alumínio, silício, sódio e titânio.

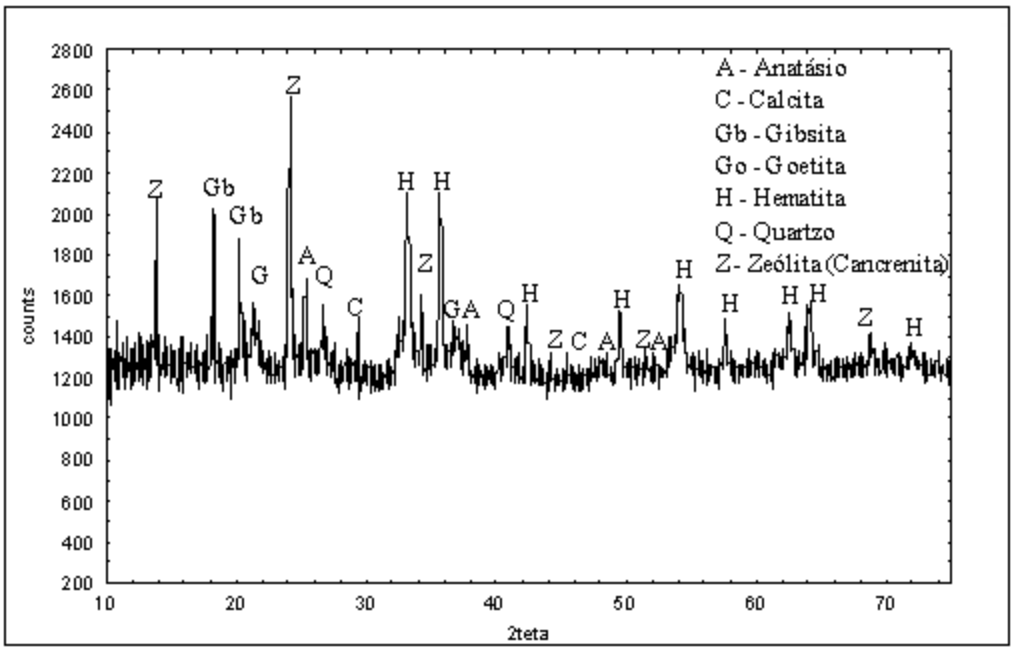
Tabela 2.2 - Composição química do RB (HYDRO ALUNORTE). **Fonte:** MAGALHÃES, (2012).

Constituintes do Resíduo de Bauxita	**(%) Peso**
Fe_2O_3	29,538
SiO_3	17,283
CaO	1,082
Al_2O_3	22,539
TiO_2	4,058
Na_2O	12,508
V_2O_5	0,280
MgO	0,148
K2O	0,027
PF (Perda ao Fogo)	12,035

Como pode ser observado no difratograma do resíduo de bauxita (Figura 2.1), a calcita, cancrinita e a maioria das fases contendo cálcio estão presentes nesse resíduo, como um resultado do processo Bayer. A presença de caulinita e imogolita no resíduo de bauxita é uma indicação de dissolução incompleta durante os processos de pré-desilicação e digestão (GRÄFE *et al.*, 2009).

Baseando-se nas informações fornecidas por GRÄFE *et al.*, (2009), podemos então classificar os minerais presentes na amostra de resíduo da HYDRO ALUNORTE (Figura 2.1) em duas categorias, onde a primeira composta por aqueles provenientes da própria bauxita, tais como a gibsita (G), hematita (H), goetita (Go), anatásio (A), quartzo (Q), caulinita (K), e numa segunda categoria seriam aqueles formados durante o processo Bayer, tais como a sodalita (S) e a Cancrenita (C), que possivelmente seria uma espécie de zeólita.

Figura 2.1 - Difratograma do RB. **Fonte:** MAGALHÃES, (2012).



A composição química e mineralógica do RB comparado com o minério de bauxita mostra que o Fe, Ti e Si têm um fator de concentração que depende do teor de Al extraído da bauxita. Bauxitas com alto teor de Al tem um fator de concentração maior. Minerais como caulinita foram convertidos em sodalita e cancrinita, no processo de desilicação. Sódio é um componente substancial do RB, porque é adicionado durante o processo de Bayer. Já a quantidade de Ca varia dependendo da qualidade da bauxita e do seu teor de sílica. A adição de cal hidratada durante a pré-desilicação, digestão e filtração provoca a formação de minerais contendo Ca (calcita, aluminato de tricálcio, cancrinita, hidrocalumita e perovsquita) que se incorporam ao RB, (KHAITAN *et al.*, 2009a).

Segundo PARANGURU *et al.* (2005), RB tem um tamanho médio de partícula <10 com poucas partículas > 20 μm. RIVAS MERCURY (2008), reportou 90% < 100 μm no RB da Alumar em São Luis. ROACH *et al*. (2001), reportaram um tamanho médio de partícula variando de 2 a 100 μm. Fica portanto em média na classe de textura entre o silte e a areia fina. A distribuição de tamanho de partículas e consequentemente a área superficial específica influenciam as taxas de reações de dissolução. O tamanho de partícula do resíduo de bauxita depende da bauxita de origem e do processo de moagem de cada refinaria.

Algumas características físicas são mostradas na Tabela 2.3, e nesta podemos observa que a densidade aparente média do RB é relatada como 2,5 ± 0,7g/cm. A Área Superficial Específica (ASE) média do resíduo de bauxita é 32,7 ± 12,2 m^2/g.

Tabela 2.3 – Características físicas do RB. **Fonte:** Adaptada de GRÄFE *et al*., (2009).

	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	N° de amostras
Área superficial específica [m^2/g]	32,7	12,2	58,0	15,0	30
Densidade aparente [g/cm^3]	2,5	0,7	3,5	1,6	13

2.1.3 A alcalinidade do resíduo de bauxita

As propriedades químicas e físicas da lama vermelha dependem principalmente da origem, composição química da bauxita utilizada e, para um maior ou menor grau, da maneira pela qual ela é processada (JONES *et al.*, 2006). O resíduo de bauxita é caracterizado por uma elevada alcalinidade, que está associada com a sua composição em óxidos, incluindo óxidos básicos (CaO, Na_2O), óxidos anfotéros (Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2), e óxido ácido (SiO_2). Estes óxidos estão presentes em fases principais, tais como portlandita [Ca(OH)2], carbonato de sódio (Na_2CO_3), $NaAl(OH)_4$, sódio-alumínio-silicato $Na_6[AlSiO_4]_6$, hematita cristalina (Fe_2O_3), goetita (α-FeOOH), gibsita [Al(OH)3], boemita (γ-AlOOH), sodalita ($Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$), anatásio, rutilo, caulinita [$Ca_3Al_2SiO_4(OH)_{12}$], gesso ($CaSO_4 \bullet 2H_2O$) e perovsquita (CaTiO3).

Segundo JONES *et al.*, (2006), a alcalinidade elevada do resíduo é em grande parte devido a presença de NaOH, Na_2CO_3 e [$NaAl(OH)_4$], ao qual eleva este valor para uma faixa próximo de 12,6 unidades de pH. Perovsquita ($CaTiO_3$) e calcita ($CaCO_3$) são

comuns em resíduos de bauxita mesmo em um percentual muito pequeno, devido à adição de cal, durante o processo Bayer.

Os ânions alcalinos em solução de resíduo de bauxita são OH^-, CO_3^{2-}/HCO_3^-, $Al(OH)_4^-/Al(OH)_{3(aq)}$ e $H_2SiO_4^{2-}/H_3SiO_4^-$. Estes ânions são produtos da dissolução lenta da maior parte dos sólidos característicos do processo Bayer. A maioria das reações torna-se uma função parcial do pH e, variando-se esse pH, pode- se mudar o sentido das reações, ou seja, variar no sentido direto ou inverso da reação. Por exemplo, $Al(OH)_{3(s)}$ é bastante estável à pH 7,5, no entanto, à pH 4,0 e a pH 13, se dissolverá prontamente, segundo GRÄFE *et al.*, (2009).

THORNBER *et al*,.(1999) lavaram sequencialmente RB com água e mostraram que a liberação de Na^+, $Al(OH)^{4-}$, CO_3^{2-} e OH^- estava relacionada com a alcalinidade total da solução extraída após a lavagem. Estes íons eram liberados a partir dos sólidos característicos do processo Bayer (SCPB) e produtos derivados do processo de remoção de sílica (PDPRS) e com a continuidade das sucessivas lavagens o peso dos sólidos foi diminuindo, mas o pH e a concentração de íons ficaram inalterados na solução. Desta forma o pH da solução de RB foi estabilizado alcalino pelos sólidos, e só se alterou quando estes sólidos foram totalmente dissolvidos.

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

De acordo com LIU *et al.*,(2012), silicatos de cálcio hidratados e aluminato tricálcio se formam em decorrência da adição de cal hidratada durante a digestão e caustificação. A formação de carbonatos de sódio na superfície dos resíduos nas áreas secas devido à evaporação enfatiza que a solução contém substancial concentração de Na^+ e CO_3^-. Outros componentes minerais minoritários frequentemente encontrados em resíduos de bauxita são a ilmenita (FeTiO3), caulinita ($Al_4Si_4O_{10}[OH]_8$) e em um caso incomum imogolita ($Al_2SiO_3[OH]_4$).

Considerando-se que deva haver uma quase unanimidade entre os principais estudiosos do assunto, de que a alcalinidade está concentrada na parte sólida do RB, o monitoramento do comportamento do pH de estabilização ao longo do tempo é a forma mais precisa de medir a evolução da reatividade do RB. E, a adição de fontes de cálcio e

magnésio, para o RB com baixo destes óxidos, pode permitir a precipitação de compostos estáveis no RB carbonatado, favorecendo assim a estabilização desse pH.

2.2 UTILIZAÇÕES DO RESÍDUO DE BAUXITA EM DIVERSAS APLICAÇÕES

Segundo KLAUBER *et al.*,(2011), durante os últimos 50 anos, os estudos sobre a utilização do RB têm-se centrado principalmente em três aspectos: (1) aplicações em materiais tais como cimento (TSAKIRIDIS *et al,*. 2004) e cerâmicas (QIN *et al,*. 2011); (2) aplicações na área ambiental tais como o tratamento de efluentes (TOR *et al,*. 2009) e disposição em aterros (GRAY *et al,*. 2006); e (3) aplicações metalúrgicas tal como a recuperação de metais Fe, Al, Na e Ti (AGATZINI-LEONARDOU *et al,*. 2008), (LIU *et al,*. 2012), (ZHONG *et al,*. 2009).

Também 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). Na Figura 2.2, temos uma amostra da diversa aplicabilidade do RB em varias matrizes cerâmicas.

Figura 2.2 – Matrizes cerâmicas com utilização do RB em sua composição.

HILDEBRANDO *et a,l.* (2006), mostraram que misturas com até 80% de lama vermelha possuem propriedades plásticas características para serem utilizadas na indústria de cerâmica vermelha. MACÊDO e SOUZA (2004), baseados nestes estudos, produziram blocos estruturais utilizados na construção de casas para moradias populares com uma redução de custo de cerca de 20% do custo convencional, quando utilizado a lama vermelha com até 80% em peso em misturas com argila.

Na indústria química, as utilizações do RB 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 do RB são aproveitadas no tratamento de efluentes, sendo neste caso, necessário ativá-la (LÓPEZ *et al*,. 1998).

A aplicação do resíduo de bauxita nos referidos campos citados acima ainda é limitado pelo seu grande volume, desempenho devido sua composição complexa, custos e riscos associados à lama. No entanto, a alta alcalinidade do RB é a principal razão para sua falta de aplicações industriais, segundo PAN *et al*,.(2015).

Apesar de se ter identificado diversos usos como fonte de metais, aditivo em materiais de construção e agricultura, gerado um conjunto de patentes, vasta literatura acadêmica, do ponto de vista prático nenhuma reciclagem foi iniciada. Por outro lado o exame das patentes relacionadas ao RB nas últimas décadas nos fornece uma fotografia bastante interessante do andamento das pesquisas ao redor do mundo como podemos ver na Figura 2.3. E, no entanto, dos 120 milhões de toneladas de RB produzidos anualmente, apenas cerca de 2% a 3% são aproveitados em outros processos industriais (EVANS, 2015).

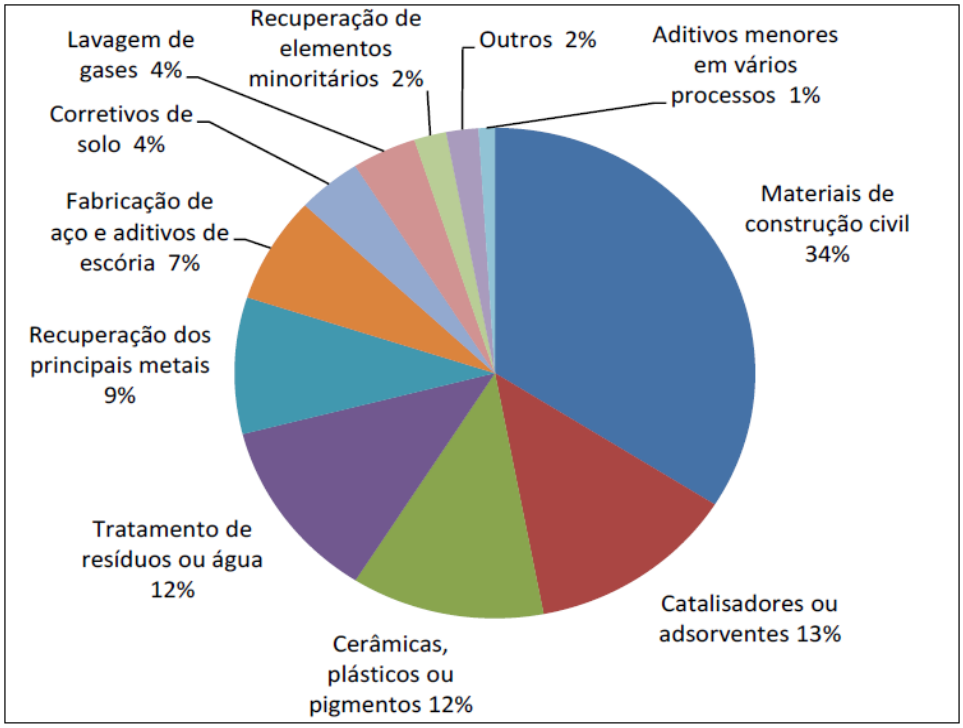


Figura 2.3 – Distribuição por categoria do total de 734 patentes de 1964 a 2008. **Fonte:** KLAUBER, (2009).

2.3 DEPOSIÇÃO E ARMAZENAMENTO DO RESÍDUO DE BAUXITA

Em 2011, o Instituto Internacional do Alumínio (International Aluminium Institute – IAI) emitiu um conjunto de metas para os membros participantes trabalharem. E referem-se as melhores práticas na tentativa de eliminar e armazenar os resíduos de bauxita de uma maneira mais segura, com menor teor cáustico e de sólidos mais elevados. Estas ações irão incentivar a utilização de resíduos como um material produzido de uma forma mais aceitável para o transporte, manuseio e reutilização.

Apesar de mais de um século de esforços na busca de usos para o RB, de todas as patentes registradas e centenas de estudos técnicos, menos de 04 milhões de toneladas dos cerca de 140 milhões de toneladas de resíduos de bauxita produzidos anualmente são usados de forma produtiva. A gestão da armazenagem de resíduos de bauxita evoluiu progressivamente ao longo das décadas, e antes de 1980, a maior parte do inventário de RB foi armazenado em represas tipo lagoas e a prática ainda é realizada em algumas instalações. Neste método, a pasta de RB do circuito de lavagem da lama é bombeada, com um teor de sólidos de 20 a 30%, para áreas de armazenamento criadas por barragens e outros aterros para confinamento, conforme pode ser visto nas Figuras 2.4 e 2.5, (EVANS, 2015).

Figura 2.4 - Eliminação de RB em um vale represado para criar uma lagoa, estágios iniciais.**Fonte:** EVANS, 2015. [Ewarton, (Jamaica)].

Segundo EVANS (2015), se o material residual não é neutralizado antes da descarga para a lagoa de estocagem, torna-se uma área de lama altamente alcalina, mal compacta, coberta por um lago altamente alcalino, veja, por exemplo, o lago na Figura 2.5 que tem um pH > 12 e um nível de soda em Excesso de 2.000 mg/L muitos anos após o bombeamento ter parado. Isso cria riscos para a segurança e para o meio ambiente, incluindo o potencial de contato de seres humanos e animais selvagens com licor alcalino, a lama e contaminação de águas superficiais e subterrâneas por lixiviação de licor cáustico e outros contaminantes.

Figura 2.5 - Eliminação de RB no lago "condenado", fases posteriores (estágios finais). **Fonte:** EVANS, 2015. [Ewarton, (Jamaica)].

Quando o RB é armazenado com um alto teor de umidade e em grandes quantidades, tem-se um aumento dos riscos de extravasamento, pois o resíduo se comporta como fluido. Um exemplo ocorreu em outubro de 2010 na cidade Ajka (Hungria), onde as paredes (barragem de contenção) de um reservatório de resíduo de bauxita da fábrica de alumínio se romperam despejando mais 1,1 milhões de metros cúbicos de resíduo de bauxita tóxico, inundando três vilarejos, promovendo um desastre de grandes proporções conforme pode ser visto na Figura 2.6. E que através da coleta de lama recolhida na cidade Ajka para estudos por pesquisadores do *Department of Environmental Sciences, Jozef Stefan Institute, Jamova, Ljubljana, Slovenia*, revelou grandes quantidades de Al solúvel dispersas no ambiente, com o agravante de ser a forma mais toxica e altamente "móveis" de Al, sendo este o [Al $(OH)_4^-$], (MILAČIČ *et al*, 2012).

Figura 2.6 - Desastre ambiental na Hungria com transbordo de RB devido rompimento da barragem. **Fonte:** www.Duniverso.com.br/o-maior-desastre-ambiental-da-hungria.

No caso de locais de estocagem construídos nas últimas três décadas, as áreas de armazenamento foram normalmente seladas para minimizar as fugas para o solo subjacente e as águas subterrâneas, no entanto, esta tendência não era a prática nos anos anteriores. As abordagens de vedação abrangem uma vasta gama de materiais incluindo a argila compactada e/ou o uso de materiais de plástico e outros materiais de membranas.

Hoje em dia, como as áreas para o armazenamento de lagoas tornaram-se escassas para muitas plantas industriais, os métodos de "empilhamento a seco" estão sendo muito usados. Desde a década de 1980 a tendência foi cada vez mais aumentar o uso do empilhamento a seco, para se reduzir assim, o potencial vazamento de licor

cáustico para o ambiente circundante e maximizar as recuperações de soda e alumina. Por tanto, a tendência atual na prática de estocagem de resíduos é o uso de empilhamento a seco como a tecnologia preferida, e mais pesquisas para aperfeiçoar esta tecnologia são necessárias (EVANS, 2015).

Segundo NUNN (1998), a deposição de resíduos sólidos é um problema comum em toda planta de processamento Bayer. Em anos anteriores o RB era descartado diretamente no mar, porém, hoje em dia com as exigências ambientais esse resíduo é armazenado 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.

Os lagos de RB 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 (MAGALHÃES, 2012).

A armazenagem do RB exige altos custos de gestão e impõe problemas ambientais para locais de armazenamento devido a sua natureza cáustica e sua disposição, e a sua utilização têm atraído atenção significativa (ZHU, *et al*,.2016).

Segundo KIRKPATRICK (1996); NGUYEN (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, consistindo na sedimentação natural da fase sólida e na recirculação do sobrenadante para a fábrica. Porém, o forte impacto sobre o meio ambiente é bastante alto. A área de disposição final necessária é grande, 100 a 200 acres em média (404 686 m^2 a 809 371 m^2). 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.

De acordo com SOFRÁ e BOGER (2002), dentre os métodos de disposição a seco, o mais comumente aplicado ao RB é o “dry-stacking”. Este método consiste na disposição progressiva do RB. A área de disposição é dividida em leitos de secagem, onde o RB é descarregado 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 RB no leito de secagem inicial. Esse método permite a diminuição da umidade através da evaporação e da drenagem. 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). Por tanto, este método permite que o RB seja lançado 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). Na Figura 2.6 abaixo, observamos o resíduo de bauxita sendo despejado e a formação da área de empilhamento a seco (dry-stacking) da Hidro Alunorte.

Figura 2.7 - RB sendo despejado e formação da área de empilhamento a seco, “dry-stacking.” **Fonte:** Hidro Alunorte, (2012).

Também, outro método utilizado é a disposição de *tailing* espessado. Neste método o RB é disposto 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).

Já os riscos atribuídos ao armazenamento envolvem o extravasamento da contenção do material, através do rompimento dos diques ou a contaminação do lençol freático pela lixiviação. Além destes fatores há a poeira carreada pelo vento na superfície que afeta plantas e animais vizinhos. Embora haja uma enorme quantidade de RB sendo armazenada globalmente, isso não significa que seja um problema similar a outros poluentes (gases do efeito estufa, CFCs, ou sacos de plástico, por exemplo). A distinção fundamental é que o RB não é espalhado de forma descontrolada, mas armazenado em depósitos que são geralmente controlados e sujeitos a regulação (VENANCIO, 2013).

Por tanto, a redução da alcalinidade do RB é benéfica para o armazenamento pela minimização do risco de contaminação das águas subterrâneas e ou derramamento de RB. Da mesma forma que é benéfica para a reciclagem, pela eliminação do principal risco do RB que é a sua alta reatividade (alta alcalinidade).

2.4 O ESTADO DA ARTE: PROCESSO DE CARBONATAÇÃO, REDUÇÃO E AUMENTO DA ALCALINIDADE E ESTABILIZAÇÃO DO pH

2.4.1 Processo de carbonatação do RB

A produção de alumina através do processo Bayer, produz o resíduo de bauxita, contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} e tendo um pH superior a 12,5. Segundo GRÄFE *et al.*, (2009), sódio (Na) e cálcio (Ca) são dois componentes de grande importância dentro do resíduo de bauxita, pois ambos são adicionados durante o processo Bayer e são parcialmente removidos pelo processo de lavagem do resíduo em contracorrente. E com a adição de Ca na forma de cal hidratado durante a digestão e / ou caustificação, provoca a formação de minerais contendo Ca que se incorporam ao resíduo, incluindo: $CaCO_3$, aluminato de tricálcico, cancrinita, hidrocalumita e perovsquita.

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

Em seu estudo desenvolvido, KHAITAN *et al.*,(2009), mediu o grau de neutralização do resíduo de bauxita por dióxido de carbono como uma função da pressão parcial de CO_2, e também, para determinar as reações geoquímicas responsáveis pela fixação de carbono, bem como analisar a variação do pH. O resíduo de bauxita foi exposto a diferentes pressões parciais de dióxido de carbono (CO_2). Onde ficou constatado que o tempo necessário para se atingir um pH estável (de equilíbrio) dependia da pressão parcial de CO_2 durante o tratamento, ou seja, a taxa de neutralização do resíduo de bauxita também aumentou com o aumento da pressão parcial de CO_2. Também foi observado que o pH diminuiu e estabilizou-se em escalas de tempo relativamente curtos. O tempo curto necessário para a neutralização sugere que essa neutralização trata-se de um processo de equilíbrio gás-líquido, em vez de ser devido à dissolução de minerais, que normalmente ocorre em escalas de tempo mais longas e envolve a precipitação de minerais de carbonato. Portanto, o contato em um tempo curto, do resíduo de bauxita em CO_2, diminuiu o pH devido à absorção do gás para a fase aquosa, que é prontamente reversível com alterações na pressão de CO_2.

As diferentes pressões parciais de CO_2 utilizadas nos experimentos mostraram que, só houve contribuição significativa dessas pressões (ou relação direta com elas) quando o processo de carbonatação ocorreu em tempos curtos de experimentação, ou seja, a carbonatação e neutralização, bem como a variação do pH em tempos curtos de reação, limitou-se à um processo de equilíbrio gás-liquido (reações ácido-base) da fase aquosa, e não contribuiu significamente para o processo de neutralização do pH da fase sólida. A taxa e a extensão da fase aquosa para a neutralização é diretamente proporcional à pressão parcial de dióxido de carbono, conforme é mostrado na Figura 2.7.

O referido estudo indicou que a alteração do pH durante um curto prazo carbonatação (T < 10 dias) era devido a reações do ácido carbónico e OH^- na fase aquosa. E, em um tempo de reação maior (30 dias) e à P_{CO2} = 1 atm, indicou a carbonatação de aluminato tricálcico sólido e conversão deste em calcita. A taxa de sequestro de CO_2 pela fase sólida (como formação de calcita) é limitada pela dissolução lenta de aluminato de tricálcio ($Ca_3Al_2O_{6(s)}$). A capacidade de captura de CO_2 via carbonatação foi estimada em 21 mg/g de RB sólido que equivale a 21kg /ton., considerando o uso de CO_2 com pressão parcial de 1 atm.

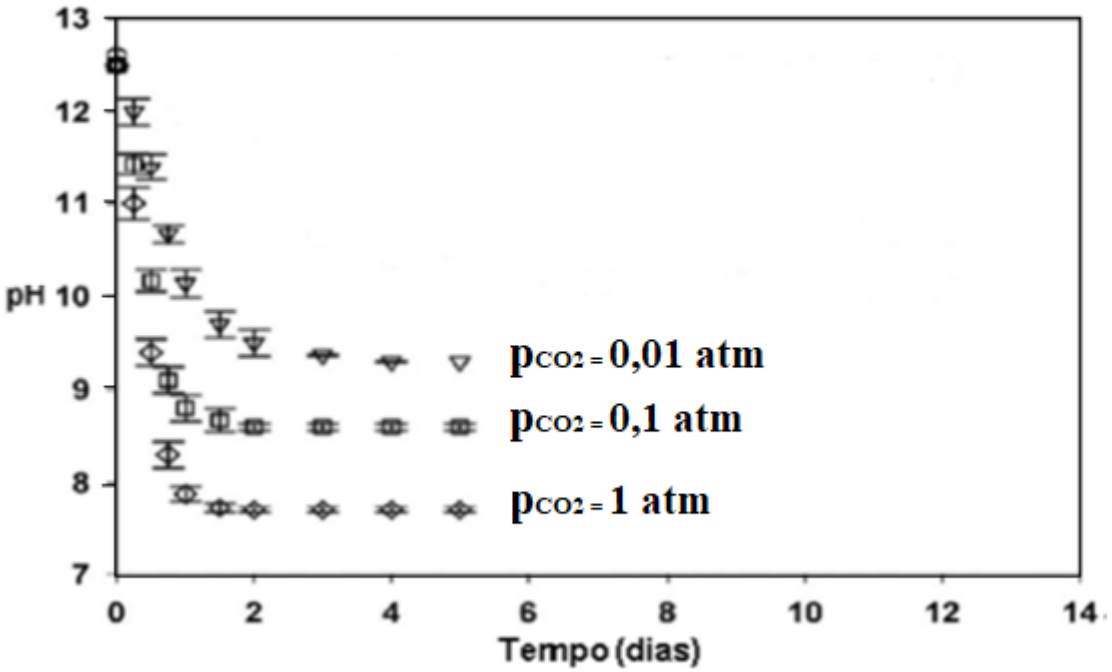


Figura 2. 8 - Neutralização do resíduo de bauxita por CO_2. **Fonte:** KHAITAN *et al.*,(2009).

Outro dado importante que foi observado, é a "recuperação" do pH, onde, independentemente das pressões parciais utilizadas, o pH de todos os experimentos aumentou (retornou) à uma faixa um pouco acima de pH= 10, como pode ser observado na Figura 2.8 a seguir.

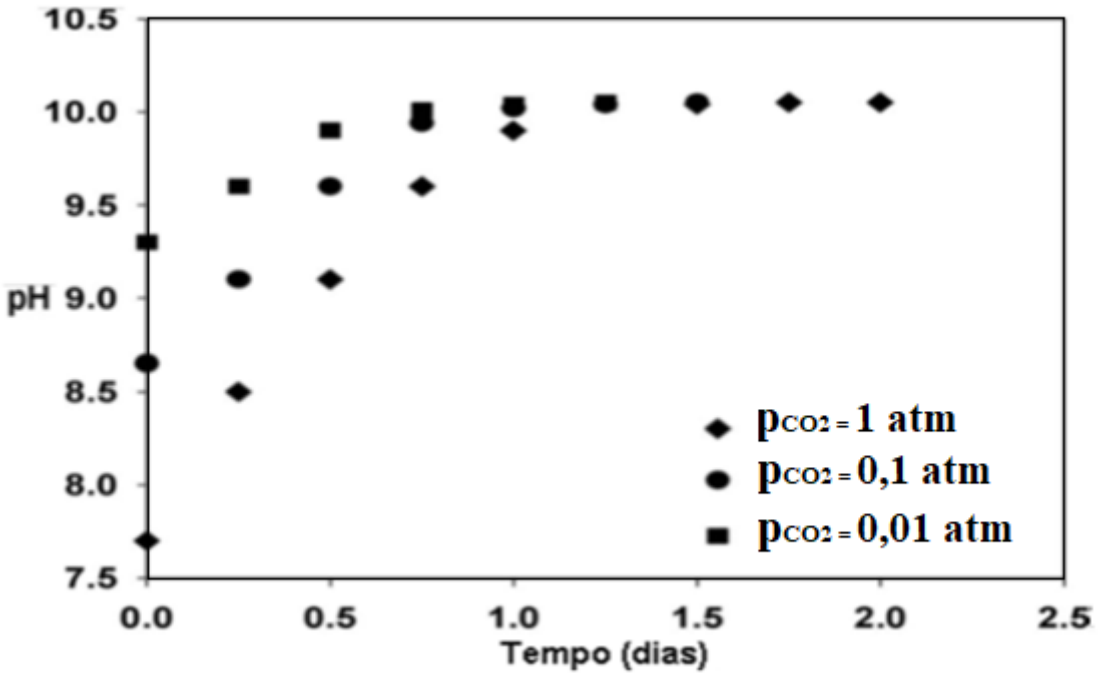


Figura 2.9 - Gráfico mostrando a "Recuperação" do pH após certo tempo.

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

Um dos fatores importantes da carbonatação do RB é que o pH cai durante a reação e depois volta a subir lentamente até se estabilizar em determinados patamares. Isto é explicado pela presença de hidróxidos sólidos na suspensão de RB que não reagem imediatamente com o dióxido de carbono, mas começam a dissolver-se quando o pH da solução na qual eles estão em contato é reduzido. E estas observações são consistentes com um trabalho recente de KHAITAN *et al.*, (2009), ao qual foi mencionado anteriormente e pode-se constatar, pelos resultados expostos, que o pH diminui rapidamente durante o processo de carbonatação mas volta a subir em pouco tempo (Figuras 2.7 e 2.8).

Uma modelagem do equilíbrio da capacidade de neutralização ácida (CNA) de longo prazo, foi apresentada em seu estudo por KHAITAN *et al.*, (2009a) demonstrando que a maior parte da CNA provém da parte sólida do RB e somente uma pequena parte da fase aquosa (líquida), principalmente devido a OH^- e $Al(OH)_4^-$.

Também foi observado que a quantidade de aluminato tricálcico (Hidróxido de alumínio-cálcio com a fórmula estequiométrica $Ca_3Al_{l2}(OH)_{12}$ - ATC) presente é um fator importante na determinação da capacidade de sequestro de carbono de um resíduo de bauxita (KHAITAN *et al.*, 2009). Ao longo do tempo, este mineral se dissolve para liberar hidróxido de sódio e íons de aluminato para a solução. ATC está presente no RB

como resultado da utilização de cal no processo Bayer. A dissolução do ATC resulta na liberação de íons OH^- para à solução, aumentando assim o pH. Isto é acompanhado pela formação de novas fases sólidas, incluindo carbonato de cálcio (calcita), hidroxi-carbonato de alumínio sódio (dawsonita) e hidróxido de alumínio (gibsita). Deve-se ressalvar que o percentual de Ca nos diferentes RB varia bastante e outros compostos podem estar influenciando esta reação.

ENICK *et al*., (2001), promoveram contato de dióxido de carbono líquido à 295 K e 6,7 MPa com resíduo de bauxita com um tempo de operação na faixa de 10 -15 min, e chegando à um valor do pH de equilíbrio de 9,5-10 após várias semanas exposto à atmosfera. Também, CARDILE *et al*.,(1994), borbulharam CO_2 gasoso através da lama vermelha em um vaso de reação para 14h produzindo um pH de equilíbrio em torno de 8.

Outro trabalho, nessa mesma linha de pesquisa, foi desenvolvido por GUILFOYLE *et al.,* (2005), onde, foram desenvolvidos ensaios em escala piloto, com o objetivo de examinar a utilização de dióxido de carbono para neutralizar o resíduo de bauxita e investigar a possibilidade de lavagem do gás de combustão enquanto fonte de CO_2. Utilizou-se um lavador de gases com leito fixo e com recheios na forma de anéis e dispostos aleatoriamente. Os resultados mostram que se chegou a um valor de pH em torno de 8,5 em apenas 32 minutos de operação. Também, obteve-se uma taxa máxima de eficácia de absorção um pouco acima de 80% de transferência de massa.

Experimentos desenvolvidos por JONES *et al.,* (2006), em escala laboratorial, onde foi borbulhado dióxido de carbono em suspensão de resíduo de bauxita. Trabalhou-se com pressão constante de 68,9 KPa e aferições feitas ao longo de 60 minutos durante os experimentos. Os resultados mostraram que 7,48 gramas de CO_2 foram absorvidos por 10 g de lama vermelha. Saindo de um pH inicial de 12,6, chegou-se a alcançar valores na faixa de pH ~ 8-9 durante os experimentos.

BONENFANT *et al.,* (2008), também promoveram estudos com o objetivo de avaliar a capacidade de carbonatação em condições ambientais, temperatura de 20°C e pressão atmosférica, em suspensão aquosa de diversas amostras de lama vermelha, como mostra a Figura 2.9. Utilizou-se CO_2 concentrado (15,0% Vol. e 85,0% vol. de gás N_2 a uma taxa de 5 ml/min). Os resultados apontam para uma eficácia de sequestro de carbono em torno de 4 gramas de CO_2 por 100 gramas de lama vermelha. Estes

resultados podem ser atribuídos em grande parte, pela carbonatação da portlandita [$Ca(OH)_{2(S)}$], Na (sódio) e outros minerais que estão presentes em solução, e que são responsáveis pela fixação do CO_2 no resíduo.

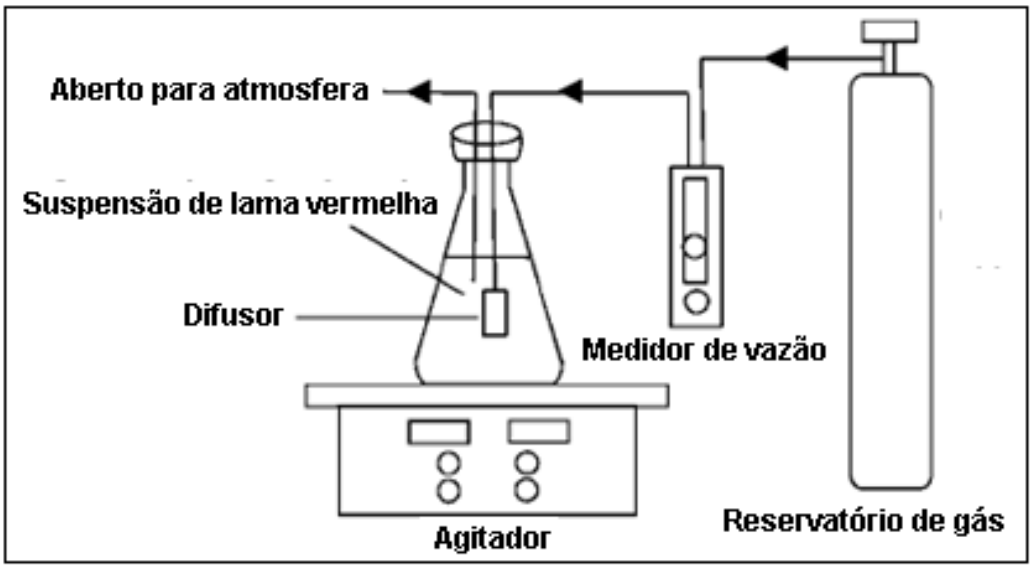


Figura 2.10 - Desenho esquemático do processo de carbonatação do RB. **Fonte:** BONENFANT et al., (2008).

Em seu trabalho DILMORE *et al.*,(2008) e colaboradores pesquisaram a capacidade de sequestro de CO_2 proveniente de fontes industriais utilizando uma mistura de RB com água salobra proveniente de poços de petróleo. Neste estudo, foi realizado um modelamento geoquímico que previu a formação de calcita e dawsonita como produtos dominantes da carbonatação da mistura residual. E foi demonstrado que a captura de CO_2 foi ampliada com a adição de RB como agente cáustico à água salobra ácida e a captura é obtida através de solubilização e mineralização.

Também, em seu estudo NIKRAZ *et al*., (2007), compararam as propriedades físicas do RB carbonatado com o não carbonatação e/ou adição de água do mar concentrada. O RB carbonatado sem adição de concentrado aumentou a resistência mecânica mais rapidamente e atingiram valores finais maiores, obtendo uma eficácia de armazenamento maior. Entretanto, concluiu que há espaço para o uso da carbonatação e uso da água do mar no processo de sequestro de CO_2 a um longo prazo, com a continuidade das pesquisas e otimização dos métodos de homogeneização.

SAHU *et al.* (2010) conduziram uma pesquisa em laboratório para investigar a neutralização do RB utilizando três ciclos de cinco horas de reação com CO_2

concentrado em pressão e temperatura ambiente. O pH foi reduzido de 11,8 para 8,45 ao final do terceiro ciclo. O CO_2 saturado foi transformado em Na_2CO_3, $NaHCO_3$ e H_2CO_3 como componentes sólidos ou estáveis.

Observa-se que o processo de carbonatação da fase aquosa provocada pela absorção rápida de CO_2, induz a uma rápida queda na alcalinidade e isso pode ser constatado pelos resultados dos trabalhos dos autores mencionados anteriormente, contudo o retorno do pH é um dos fatores mais importantes desse processo de carbonatação do RB, pois, o mesmo após pouco tempo volta a subir lentamente, até se estabilizar em determinados patamares, com valores próximos ao pH inicial antes da carbonatação. Por tanto, este trabalho propôs-se a estudar a influência provocada no pH de longo prazo do resíduo de bauxita, pela da adição de diferentes teores de óxido de cálcio e óxido de magnésio, juntamente com o processo de carbonatação por CO_2.

São listados alguns dos benefícios da carbonatação do resíduo de bauxita segundo COOLING *et al*., (2002):

- Reduz o impacto do resíduo no custo total do ciclo de vida da produção de alumínio.
- Melhora a qualidade do escoamento de água e drenagem;
- Reduz o potencial de geração de poeira;
- Captura gases de efeito estufa;
- As oportunidades para reutilização de resíduo são potencializadas.
- Reduz o risco de futura classificação do resíduo como resíduo perigoso;
- Facilita o desenvolvimento de usos produtivos para o resíduo no futuro.

Segundo COOLING *et al.*,(2002), as seguintes reações durante a carbonatação foram identificadas:

$$NaAlOH_4 + CO_2 \leftrightarrow NaAlCO_3(OH)_2 + H_2O \quad (2.1)$$

$$NaOH + CO_2 \leftrightarrow NaHCO_3 \quad (2.2)$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2NaHCO_3 \quad (2.3)$$

$$3Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + 3CO_2 \leftrightarrow 3CaCO_3 + Al_2O_3 + 3H_2O + 3H_2O \quad (2.4)$$

$$Na_6(AlSiO_4)_6. + 2NaOH + 2CO_2 \leftrightarrow Na_6(AlSiO_4)_6 + 2NaHCO_3 \quad (2.5)$$

A carbonatação da fase aquosa é rápida, devido ocorrer através de uma absorção rápida de dióxido de carbono e provoca uma queda no valor do pH em torno de quatro unidades de pH. As equações reacionais na Tabela 2.4, mostram as reações de carbonatação da fase aquosa, evidenciando o processo de neutralização do pH dessa fase aquosa do resíduo, onde o dióxido de carbono reage com os componentes alcalinos dentro do licor para formar espécies de carbonato. Corroborando com COOLING *et al.*,(2002), temos os mecanismos reacionais expostos na Tabela 2.4, (EQs: 2.1, 2.2 e 2.3) proposta por JONES *et al.*, (2006), onde sinalizam para uma similaridade do processo de carbonatação, em que consiste em várias reações de CO_2 com compostos alcalinos presentes em fase líquida, para formar espécies de carbonato.

Tabela 2.4 - Equações reacionais relacionadas ao processo de Carbonatação. **Fonte:** JONES *et al.*, (2006). (Adaptado).

Reações	**N° Eq.**
$NaAl(OH)_{4(aq)} + CO_{2(aq)} \leftrightarrow NaAlCO_{3(S)} + H_2O$	(2.6)
$NaOH_{(aq)} + CO_{2(aq)} \leftrightarrow NaHCO_{3(S)}$	(2.7)
$Na_2CO_{3(S)} + CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2NaHCO_{3(S)}$	(2.8)
$CaAl_2(OH)_{12(S)} + 3CO2(aq) \leftrightarrow 3CaCO_{3(S)} + 2Al(OH)_{3(S)} + 3H_2O_{(l)}$	(2.9)

Também, adições iniciais de CO_2 ao resíduo de bauxita convertem a fase aquosa alcalina, hidróxidos ($Al(OH)_4^-$ e NaOH) para carbonatos (CO_3^{2-}), aos quais predominam em valores de pH maiores do que 10,3 (Equação 2.10) segundo KHAITAN *et al.*,(2009).

$$2OH^- + CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (2.10)$$

Com a adição constante de CO_2 à fase aquosa do resíduo, provoca-se uma conversão do carbonato à bicarbonato (HCO^{-3}), que predomina agora em pH com valores inferiores a 10,3 (Equação 2.11). Na Tabela 2.4, temos um resumo das reações dominantes da fase aquosa sugeridas por JONES *et al.*, (2006).

$$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- \qquad (2.11)$$

2.4.2 Redução da alcalinidade do RB

Com o objetivo de diminuir a alcalinidade inerente do resíduo de bauxita, várias refinarias de alumina aplicam algum processo de redução dessa reatividade. Por exemplo, na Refinaria de Alumina de Queensland (QAL, Gladstone, Austrália) resíduos de bauxita são misturados com água do mar para bombear a lama para o depósito, o que tem o benefício colateral da redução do pH. Posteriormente a água é tratada antes de ser devolvida ao mar. A neutralização pela água do mar também é praticada na Eurallumina (Sardenha, Itália) e para o licor sobrenadante de Gove (North Territory, Austrália). Na refinaria de Kwinana (Austrália Ocidental), resíduos de bauxita são tratados com CO_2 concentrado antes da deposição para reduzir o pH, mas também para melhorar as características de sedimentação e de aquisição de resistência ao cisalhamento. Em outros casos resíduos de bauxita são dispostos como bolos de filtração de baixa umidade como, por exemplo, em Renukoot na Índia com 70% em peso sólidos (DAS *et al*., 2003).

De acordo com DILMORE *et al*., (2008), a dissolução de CO_2 em água, resulta na formação de ácido carbônico (H_2CO_3) que se dissocia formando os íons HCO_3^- e CO_3^{2-} (equações 2.10 e 2.11), liberando assim H^+ para o fluido (equações 2.12 e 2.13). Dessa forma, também ocorre a redução do pH da solução. A redução do pH é ainda mais intensificada devido à precipitação dos íons presentes na solução na forma novas fases cristalinas de carbonatos.

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \tag{2.12}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \tag{2.13}$$

De acordo com JONES *et al.*, (2006), o bicarbonato dissolvido no licor, pode ser considerado como um “armazenamento” de dióxido de carbono na solução ao qual participa nas reações subsequentes à medida que o pH diminui e os hidróxidos alcalinos são consumidos. E se essas soluções carbonatadas contiverem certa quantidade de bicarbonato “armazenado”, este pode interagir e fornecer o dióxido de carbono aquoso para completar as reações, formando novas fases minerais.

O processo de carbonatação da parte sólida do résiduo ocorre em longo prazo e envolve reações de dissociação (dissolução) de diversos minerais e a formação de novas

fases minerais que se iniciam a pH ≈ 9,9. Essa dissolução desses minerais ocorre lentamente quando o resíduo entra em contato com carbono armazenado em solução. A carbonatação a longo prazo ocorre da seguinte forma: Primeiramente, há o processo de carbonatação da fase aquosa do resíduo, baixando o pH do resíduo para um valor próximo de 9,9 e gerando um armazenamento de carbono na forma de bicarbonato, em seguida inicia-se o processo de dissociação (dissolução) de minerais e formação de novas fases minerais, através de reações entre o carbono armazenado e íons de aluminato, provenientes das reações de dissociação e também espécies de carbonatos.

Na Tabela 2.5, apresentamos algumas das diversas reações que ocorrem a fase sólida do resíduo de bauxita (dissolução e carbonatação). Segundo POWER *et al.*,(2009), essa liberação de íons, bem como a formação de novas fases sólidas, tais como carbonato de cálcio (calcita), dawsonita e hidróxido de alumínio (gibsita) e outros.

Tabela 2.5 - Reações para formação de novas fases sólidas (cristais). **Fonte:** Adaptado de CARDILE *et al*., (1994).

Formação Sólida	Formação de novas fases sólidas	N°Eq.
Boemita	$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow AlOOH_{(S)} + 3H^+$	(2.14)
Aluminato tricálcio	$Ca_3Al_2O_{5(S)} + 2H^+ \leftrightarrow 3Ca^{2-} + 2Al^{3-} + 6H_2O$	(2.15)
Sódio-alumínio-silicato	$Na^+ + Al^{3+} + Si(OH)_4 \leftrightarrow NaAlSiO_{4(S)} + 4H^+$	(2.16)
Calcita	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_{3(S)}$	(2.17)
Dawsonita	$2Ca_3Al_2(OH)_2 + 10HCO_3^- + 4Na^- \leftrightarrow$ $4NaAl(OH)_2CO_3 + 6CaCO_3 + 10H_2O + 6OH^-$	(2.18)
Gibsita	$Ca_3Al(OH)_{12} + 3HCO_3^- + 4Na^+ \leftrightarrow 2Al(OH)_3 +$ $3CaCO_3 + 3H_2O + 3OH^-$	(2.19)

JONES *et al.,* (2006) identificaram ainda que o aluminato tricálcico (ATC) é o componente alcalino dominante do RB e que durante a carbonatação este se dissolve combinando com o dióxido de carbono e precipitando como calcita e hidróxido de alumínio.

Estes fatos corroboram com algumas equações reacionais, sugeridas por CARDILE *et al.*, (1994), (equações 2.15 e 2.17 sequencialmente) e estão em conformidade com JONES *et al.*,(2006), (equação 2.9), ao qual, este ultimo, identificou em seu estudo também que o processo de carbonatação do RB sequestrou uma quantidade de CO_2 calculada em 7,84 g de CO_2 para cada 10 g de RB ou 784kg /ton.

Apontando para esta mesma linha de raciocínio, tem-se o trabalho elaborado por SMITH *et al.*, (2003), que de acordo com o proposto por este autor, o pH do RB está geralmente na faixa de 13, equivalente a uma concentração de OH^- de 0,1 molar. E a carbonatação de soluções cáusticas de aluminato ocorre de acordo com as seguintes equações:

$$CO_{2(g)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow HCO_3^{-1}{}_{(aq)} \quad (2.20)$$

$$HCO_3^{-1}{}_{(aq)} \leftrightarrow H^{+1}{}_{(aq)} + CO_3^{-2}{}_{(aq)} \quad (2.21)$$

$$Al(OH)_4^{-1}{}_{(aq)} \leftrightarrow Al(OH)_{3(s)} + OH^-_{(aq)} \quad (2.22)$$

$$NaAl(OH)_{4(aq)} + CO_{2(aq)} \leftrightarrow NaAl(OH)_2CO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \quad (2.23)$$

De acordo com SMITH *et al.*, (2003) a equação 2.20 indica que o equilíbrio bicarbonato/carbonato existe, e está condizente com KHAITAN *et al.*,(2009),(Equações 2.10 e 2.11), porém no pH em que a reação ocorre, é favorecida a formação do íon bicarbonato para valores inferiores a 10,3 (Equação 2.11). E este bicarbonato pode ser considerado como um estoque de CO_2 que participa das reações seguintes, como mencionado anteriormente por outros autores.

2.4.3 Aumento do pH após a carbonatação

Este aumento do pH após o processo de carbonatação, é devido a presença de sólidos de hidróxidos na suspensão do resíduo, que não reagem imediatamente com o dióxido de carbono, mas começam a dissolver-se quando o pH da solução que eles estão em contato é reduzido. Segundo GRÄFE *et al.*, (2009), um dos principais fatores para o aumento do pH da lama carbonatada está na capacidade dos sólidos em manterem a concentração de ânios alcalinos na solução.

A dissolução dessas fases minerais (cristais) em suspensão parcialmente neutralizada faz com que ocorra uma reversão do pH, voltando a aumentar o seu valor. Para GUSTAFSSON (2006) e STUMM (1981) apud GRÄFE *et al*., (2009), o aumento do pH é regido pelas seguintes reações:

$$OH^- + H_3O^+ \leftrightarrow 2H_2O \quad (2.24)$$

$$Al(OH)_4^- + H_3O^+ \leftrightarrow Al(OH)_3^{-3} + 2H_2O \quad (2.25)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \quad (2.26)$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^- \quad (2.27)$$

$$H_2SiO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_3SiO_4^- + OH^- \quad (2.28)$$

$$H_3SiO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4 + OH^- \quad (2.29)$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + OH^- \quad (2.30)$$

$$H_2PO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4 + OH^- \quad (2.31)$$

$$H_2PO_4^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_3PO_4 + OH^- \quad (2.32)$$

Segundo estes autores, as equações acima (2.24-2.32) representam a principal contribuição para o retorno do pH do RB após a sua redução (processo de carbonatação). E esta redução se baseia na capacidade dos sólidos manterem a concentração de ânions alcalinos na solução. Acima de pH 10,2, na ausência de excesso de Ca^{2+}, Na_2CO_3 controla a reação HCO_3^+/CO_3^{2-} na solução porque a calcita ($CaCO_3$) é insolúvel.

2.4.4 Estabilização do pH

De acordo com EVANS (2012), diversos métodos vêm sendo utilizados para reduzir a alcalinidade do RB juntamente com o seu sobrenadante e tentar estabiliza-la em padrões aceitáveis para o sua utilização em diversas aplicações. Os mais preponderantes envolvem a mistura do RB com água do mar para precipitar íons de hidróxido, carbonato e aluminato com magnésio e cálcio, também, a reação com dióxido de carbono para produzir carbonatos de cálcio /magnésio e carbonatos de

alumínio /cálcio e por fim a neutralização com ácidos minerais que tem tido menos sucesso pela influência dos hidróxidos sólidos e da piora das propriedades dos RB.

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

No trabalho desenvolvido por JOHNSTON *et al,*. (2010) e colaboradores ao qual avaliaram a geoquímica de três diferentes processos de redução da reatividade do RB. A carbonatação, o processo Basecon (este é um processo patenteado similar ao tratamento com água do mar, porém utiliza brines artificiais ricos em Ca e Mg para aumentar a eficácia e favorecer a precipitação mineral) e a carbonatação seguida do Basecon. Ainda segundo Johnston *et al,*. (2010), os dados indicam que as técnicas de neutralização formam dois grupos geoquímicos distintos: tratamentos com ou sem precipitação da alcalinidade.

O procedimento Basecon TM é semelhante a uma neutralização com uso da água do mar, mas usa Ca e Mg artificiais. Trata-se de uma salmoura rica e 20 vezes mais concentração do que a água do mar, e isso é para melhorar a eficácia e permitir a variação das relações Ca:Mg com intuito de favorecer a precipitação de minerais específicos (MCCONCHIE *et al*., 2005), (CLARK *et al.*, 2005). Os mecanismos químicos chaves de ambos os processos, Basecon TM e neutralização com uso da água do mar, são sugeridos pelas Eqs. 2.33 e 2.34 ao qual representam a precipitação de hidrotalcite e para-aluminohydrocalcite, respectivamente, embora outras reações também sejam possíveis (Formação de novas fases minerais), (Eqs.3.35 e 2.36).

$$6MgCl_{2(aq)} + 2[Al(OH)_4]^-_{(aq)} + 8OH^-_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 12Na^+_{(aq)} \rightarrow$$

$$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O_{(s)} + 12NaCl_{(aq)} \qquad (2.33)$$

$$CaCl_{2(aq)} + 2[Al(OH)_4]^-_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} \rightarrow CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O_{(s)} +$$

$$4OH^-_{(aq)} + 2NaCl_{(aq)} \qquad (2.34)$$

$$2CaCl_{2(aq)}+[Al(OH)_4]^-_{(aq)}+3OH^-_{(aq)}+4Na^+_{(aq)}\rightarrow(Ca_2Al(OH)_7\cdot 3H_2O)_{(s)}+4NaCl_{(aq)} \qquad (2.35)$$

$$2CaCl_{2(aq)} + MgCl_{2(aq)} + [Al(OH)_4]^-_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 6Na^+_{(aq)} \rightarrow 6NaCl_{(aq)} + Mg(OH)_{2(Brucite)(aq)} + CaCO_{3(Aragonite)(s)} + Al(OH)_{3(Gibbsite)(s)} \quad (2.36)$$

Segundo JOHNSTON *et al*,. (2010), no caso da neutralização, somente com o uso da carbonatação, ocorrerá reação do CO_2 com hidróxidos de modo a formar bicarbonato, e a reversibilidade dessas reações é chave da alcalinidade entre os hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos. O hidróxido (OH^-) componente do resíduo de bauxita pode então se convertido de carbonato à bicarbonato, diminuindo assim o pH do licor de < 8,5. E segundo o autor as Eqs. 2.37 a 2.41 representam o processo inicial de carbonatação.

$$OH^-_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O \quad (2.37)$$

$$OH^-_{(aq)} + CO_{2(aq)} \rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} \quad (2.38)$$

$$H_2O + CO_{2(aq)} \rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad (2.39)$$

As soluções de RB neutralizadas por via da carbonatação somente, não são soluções simples de hidróxidos, e a maior parte do hidróxido está envolvido na solubilização do alumínio residual como íon aluminato ($Al(OH)_4^-$). O consumo de hidróxido livre a partir do ânion de aluminato também irá provocar a precipitação de alumina ($Al(OH)_3$) (Eqs. 2.45 - 2.46), (JOHNSTON *et al*,. 2010).

$$[AlOH_4]^-_{(aq)} + CO_{2(aq)} + Na^+_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + Na^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \quad (2.40)$$

$$2[AlOH_4]^-_{(aq)} + CO_{2(aq)} + 2Na^+_{(aq)} \rightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 2Na^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O \quad (2.41)$$

Consequentemente, íons solúveis de carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) devem ser os produtos dominantes do inicio do processo de neutralização do RB, mas sem reduzir a alcalinidade total da lama de forma substancial, (JOHNSTON *et al*,. 2008).

O carácter inovador desta neutralização é o sequestro de CO_2 de maneira estável pela formação de novas fases minerais, para reduzir as emissões atmosféricas e industriais de dióxido de carbono, ao qual podem proporcionar benefícios adicionais, tais como extração de metal e contaminantes metaloides (ametais).

É valido ressaltar que Johnston *et al*. (2010) discordam de Jones *et al*. (2006) quanto a precipitação de 80% da alcalinidade sob a forma de Dawsonita (NaAlCO3(OH)2) e concluem que as diferentes técnicas de redução da reatividade do RB formam dois grupos geoquímicos distintos: os que precipitam alcalinidade que são o Basecon e a carbonatação seguida do Basecon e os que não precipitam que é a carbonatação simples, (VENANCIO, 2013).

Segundo (JOHNSTON *et al*,. 2010), as equações 2.40 e 2.41 sugerem que a carbonatação afeta principalmente a especiação da alcalinidade ao invés da sua solubilidade. Desta forma, a combinação da carbonatação com o processo Basecon tem possibilidade adicional de precipitar a alcalinidade residual de acordo com a equação abaixo:

$$2CO_3^{2-}{}_{(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)}, Mg^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow MgCO_{3(s)} + CaCO_{3(s)} \quad (2.42)$$

DILMORE *et al*.,(2008), relataram em seu trabalho que a dissolução de CO_2 na água resulta na formação de ácido carbónico (H_2CO_3) que dissocia-se a íons HCO_3^- e CO_3^{2-}, liberando H^+ para o fluido, conforme proposto em seu trabalho e mensiondo anteriormente aqui nesta tese (Eqs. 2.12, 2.13 e 2.21), resultando numa diminuição do pH da solução. E a diminuição do pH do RB é ainda potencilalizada quando íons em solução precipitam em novas fases minerais de carbonatos, por meio dos mecanismos reacionais tais como:

$$Ca_2^+ + CO_2 + H_2O \leftrightarrow CaCO_{3(s)} + 2H^+ \quad (2.43)$$

$$Mg_2^+ + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MgCO_{3(s)} + 2H^+ \quad (2.44)$$

$$Ca_2^+ + Mg^{++} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaMg(CO_3)_{2(s)} + 2H^+ \quad (2.45)$$

$$Fe^{2+} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow FeCO_{3(s)} + 2H^+ \quad (2.46)$$

Nos experimentos realizados por DILMORE *et al*.,(2008), resíduo de bauxita e uma solução de salmora foram misturados e em seguida carbonatados, (Proporção RB/Salmora de 90/10 % em volume), com intuito de melhorar o sequestro definitivo do CO_2 e estabilizar o pH do RB em niveis aceitaveis para sua reutilização. Os resultados mostraram que a solução de mistura RB/salmora foi neutralizada após a carbonação. No entanto, foi observado que o pH da solução tendeu a aumentar gradualmente até um pH igual a 9.7, após um processo de envelhecimento durante 33 dias, sugerindo que a

capacidade de sequestro de CO_2 de forma estavél se dá com formação de novas fases minerais e consequentemente reflete na precipitação mineral, ao qual aumentam com o envelhecimento das amostras. Os mecanismos de neutralização/precipitação são sugeridos pelas equações 2.12, 2.13, 2.21, 2.42, 2.43, 2.44, 2.45 e 2.46). Na tabela 2.6 abaixo, temos a composição química da salmora utilizada e do RB, onde podemos observar que os principais incrementos da salmora são os ìons de Ca e Mg adicionados.

Tabela 2.6 - composição química da salmoura e Resíduo de bauxita filtrado. **Fonte:** DILMORE *et al.*,(2008). (*b* - Abaixo dos limites de detecção).

	Unidades	Composição média da salmora	Composição média do RB
	pH	2,72	13
Al	mg/L	*b*	200
Ba	mg/L	847	b
Ca	mg/L	25133	2
Fe	mg/L	165	4
K	mg/L	1930	77
Mg	mg/L	1540	b
Mn	mg/L	5	b
Na	mg/L	48733	4865
P	mg/L	b	b
Si	mg/L	7	165
Sr	mg/L	9503	b
Cl^-	mg/L	122929	2576
Br^-	mg/L	797	b
Total	mg/L	23	799

O modelo proposto por DILMORE *et al.*,(2008), prevê a formação de uma quantidade significativa de calcita a partir do Ca introduzido e dissolvido com o solução de salmoura. E são os minerais portadores de C, formados como resultado da mistura salmoura / resíduo de bauxita carbonatados (Figura 2.10).

Os resultados da análise mineralógica estão ilustrados na Figura 2.11. A estimativa é baseada na composição mineral de sólido precipitados após analise de DRX

. Solução de Salmora e RB não carbonatados (lado esquerdo), e mistura do produto (salmora e RB) com o processo de carbonatação, que ilustra o aumento na formação de minerais de carbonatos precipitados nesta solução carbonatada (lado direito).

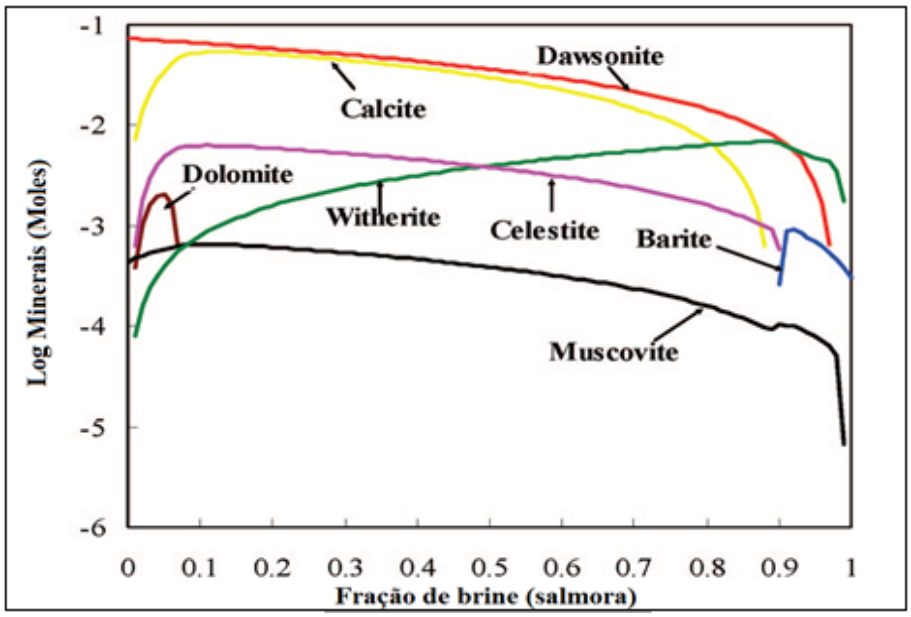


Figura 2.11 - Precipitação mineral como um resultado da mistura de salmoura / resíduo de bauxita e de $CO_{2(g)}$.**Fonte:** DILMORE *et al.*,(2008).

Os dados obtidos demonstram que cerca de 35% em massa dos sólidos gerados, foi calcita / magnesita e cerca de 30% em massa foi dawsonita, enquanto que outros constituintes minerais leves contituiam aproximadamente 15% da massa total (incluindo $CaSO_4$, SiO_2, e $SrCl_2$), e cerca de 20% dos sólidos gerados estava como materil amorfo.

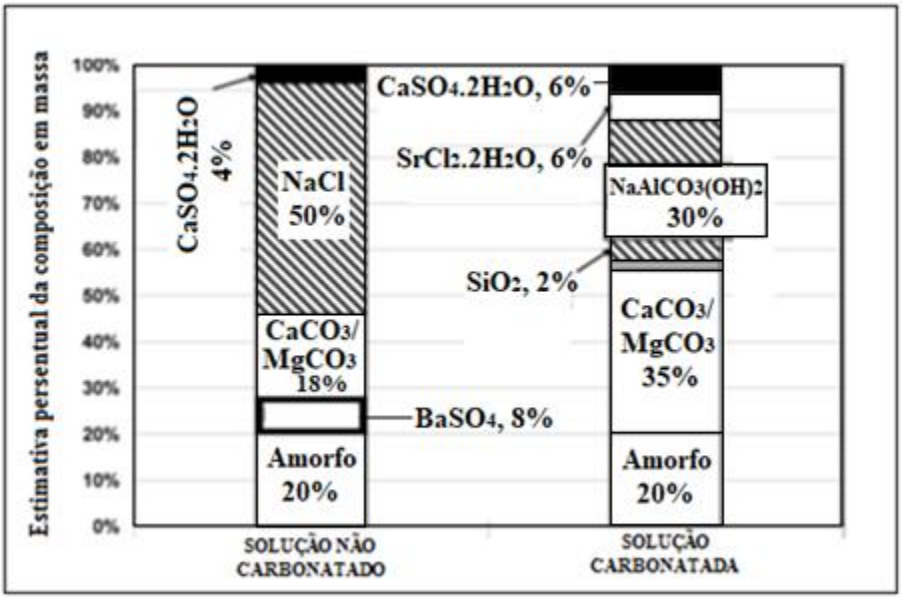


Figura 2.12 – Representação percentual dos resultados da análise mineralógica. Fonte: DILMORE *et al.*,(2008).

Atualmente, mais de 90% da alumina é produzida pelo processo Bayer, segundo LU *et al.*, (2014). O RB é um resíduo sólido, onde suas características químicas e físicas globais também inibem o estabelecimento da vegetação. E no estudo desenvolvido por ZHU *et al.*,(2016), um método novo de calcificação/carbonatação foi desenvolvido para recuperar metais alcalinos e alumina a partir do resíduo de bauxita sob condições de reações leves, e como ganho adicional, baixar o pH do RB, e assim, potencializar o seu aproveitamento.

A composição química do RB é mostrada na Tabela 2.7. A lama vermelha é composta principalmente de Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 e Na2O. A alumina (Al_2O_3) e Óxido de sódio (Na_2O) representam o conteúdo em massa de 24.37% e 11.39%, respectivamente. O padrão de difração de raios-X (DRX) do RB é mostrado na Figura 2.12 (antes do processo de calcificação/carbonatação). As fases minerais foram identificadas: hematite (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2), sodalita [$Na_8A_{l6}(SiO_4)_3(OH)_{14}\cdot_nH_2O$], e Gibbsita [$Al(OH)_3$] (nordstrandita).

Tabela 2.7 - Composição química do RB utilizado nas experiências, % em peso. **Fonte:** ZHU *et al.*,(2016).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	K_2O
24,37	33,66	27,34	11,39	0,80	0,20	0,52

Nota-se a ausência da forma cristalina ($CaCO_3$) no difratograma da Figura 2.12, talvez não tenha sido detectado devido não haver tido a formação do cristal ou a sua baixa cristalinidade.

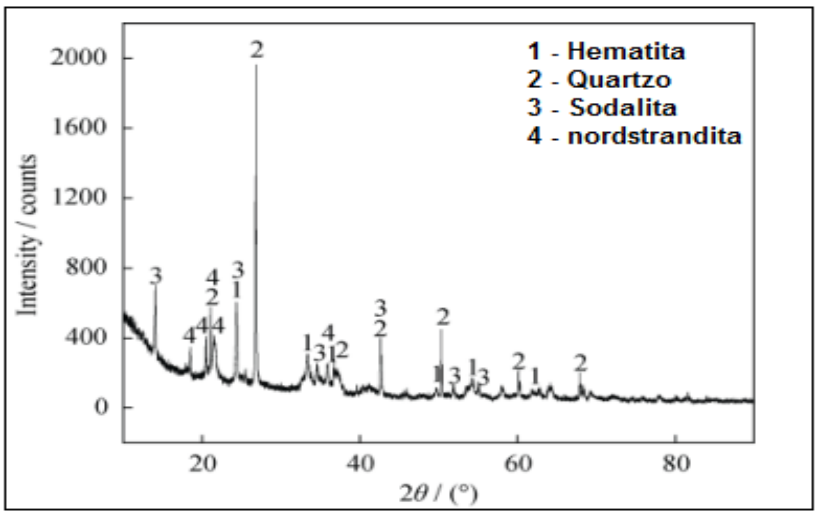


Figura 2.13 - DRX padrão do RB utilizado nas experiências. **Fonte:** ZHU *et al.*,(2016).

O procedimento experimental realizado por ZHU *et al.*,(2016), incluiu três etapas principais: (1) a calcificação para recuperar o metal alcalino; (2) carbonatação para decompor o resíduo calcificado; e (3) digestão do resíduo carbonatado para recuperar a alumina, como ilustrado na representação esquemática simplificada da Figura 2.13.

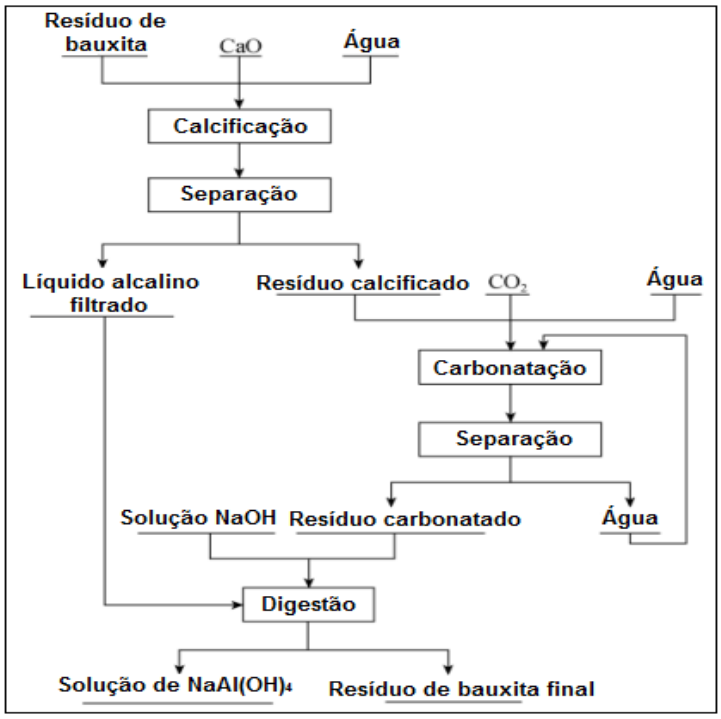


Figura 2.14 - Procedimento experimental do método de calcificação/carbonatação para o processamento do RB. **Fonte:** ZHU et al.,(2016).

De acordo com os resultados obtidos por ZHU *et al.*,(2016), através deste processo, 95,2% de metais alcalinos e 75,0% de alumina do RB puderam ser recuperados. Também, a elevada alcalinidade do resíduo de bauxita foi reduzida significativamente via calcificação/carbonatação. Como pode ser observado, o processo de calcificação/carbonatação promoveu a formação de novas fases minerais, onde o principal produto desse processo é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) precipitado, e juntamente com uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio (aragonita). E este fato está exposto nas comparações dos padrões de difração de raios-X (DRX) antes (Figura 2.12) e depois (Figura 2.14) da calcificação/carbonatação. Quando a calcificação/carbonatação ocorreu a temperatura de 30°C, as fases cristalinas identificadas foram Fe_2O_3, SiO_2, $CaCO_3$(calcita) e $CaCO_3$(aragonita). Geralmente, hematita (Fe_2O_3) e quartzo (SiO_2) são fases estáveis e permanecem não reagidas durante todo o processo.

Observa-se que no difratograma (a) da Figura 2.14, trabalhou-se a uma temperatura de 30°C e pressão atmosférica (1Atm.) e tais condições operacionais se assemelham aos utilizados neste estudo, pois, após o processo de carbonatação do RB (já adicionado com CaO ou MgO) o mesmo permaneceu em estoque (com intuito de promover reações ao longo do tempo) para gerar ou aumentar a concentração novas fases cristalinas, tais como novas espécies de carbonatos. O difratograma da Figura 2.14 representa o RB após o processo de calcificação/carbonatação, e este resíduo é identificado como "Resíduo de bauxita final" da Figura 2.13.

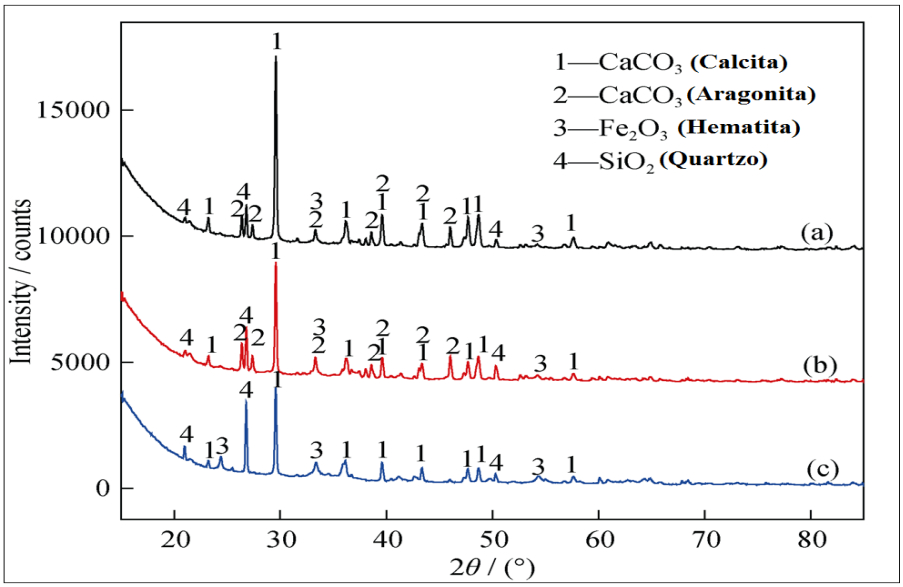


Figura 2.15 – DRX padrão do RB após processo de calcificação/carbonatação. **Fonte:** ZHU *et al.*,(2016). (a) T = 30°C e P = atmosférica; (B) T =30°C e p = 1,2 MPa; (C) T = 80°C e P = atmosférica.

Também, MENZIES *et al.*,(2004), em seu estudo promoveu a reação de neutralização da alcalinidade do resíduo de bauxita com a água do mar, através da precipitação de Mg, Ca na forma de e minerais de carbonato e Al-hidróxidos. O processo ocorreu em diferentes proporções de RB/Água do mar. Os principais incrementos referentes à água do mar, seriam a adição de íons de Mg, Ca e K. E estudos foram conduzidos para determinar a extensão da neutralização do pH do RB que podem ser alcançados utilizando a água do mar, e a taxa à qual ocorre esta neutralização. E, de acordo com os resultados obtidos, foi alcançado um pH médio de 8,5 durantes os experimentos. Este valor permaneceu durante semanas no período de monitoramento.

A difração de raios-X revelou espécies de minerais de carbonatos precipitados tais como, hidrotalcita [$Mg_6A_{l2}CO_3(OH)_{16}$ ·$4H_2O$] (22-0700), aragonita ($CaCO_3$) (41-1475), e pyroaurite, $Mg_6Fe_2CO_3(OH)16{\cdot}4H_2O$ (24-1110). Esta composição mineralógica de MENZIES, *et al.*,(2004), é consistente com o conjunto mineralógico sugerido por MCCONCHIE, *et al*,.(1999), com a exceção do mineral brucite [$Mg_3(OH)_6$]. No entanto, há de se destacar que o pH do RB permaneceu, durante algumas semanas, em um valor estável (pH ≈ 8,0 a 8,5) mas em seguida voltou a aumentar a valores próximos ao do inicio (pH ≈ 13), e isso provavelmente é devido pelo fato de que no trabalho desenvolvido por MENZIES *et al.*,(2004), não houve o processo de carbonatação, pois o bicarbonato dissolvido no licor, pode ser considerado como um "armazenamento" de dióxido de carbono na solução ao qual participa nas reações subsequentes à medida que o pH diminui e os hidróxidos alcalinos são consumidos. E, se essas soluções carbonatadas contiverem certa quantidade de bicarbonato "armazenado", este pode interagir e fornecer o dióxido de carbono aquoso para completar as reações, aumentando ainda mais o percentual de novas espécies de minerais de carbonatos formados e precipitados.

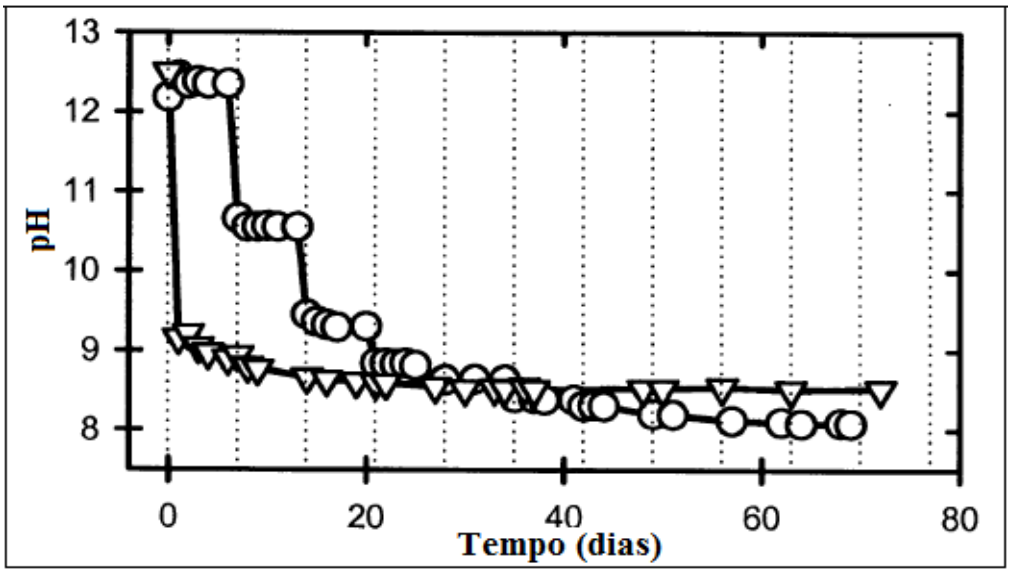


Figura 2.16 – Redução do pH da suspenção RB/água do mar. **Fonte:** MENZIES *et al.*,(2004). Proporções em peso da suspenção RB/Água do mar utilizadas: 1:50 (▼) e 1:2 (**O**).

SOO *et al.*,(2016), realizou diversos experimentos utilizando resíduo de bauxita no intuito de promover a neutralização da alcalinidade. E em um deles, realizou processo de carbonatação do RB juntamente com a adição de Ca (Cálcio) em diferentes percentuais, pois no processo de neutralização, o teor de cálcio (Ca) e o fornecimento de

dióxido de carbono (CO_2) são fatores essenciais que induzem a reação. E segundo HAN *et al.*,(2014), a quantidade de Ca é considerada como o fator limitante na reação de carbonatação. A adição de Ca é necessária para estimular a reação.

No estudo de SOO *et al.*,(2016), testou-se a viabilidade da neutralização de resíduo de bauxita através do contato do RB com CO_2, na presença e ausência de fontes extra de Ca. De acordo com os resultados apresentados, a ocorrência de uma reação de carbonatação mineral foi verificada com a presença Ca ao longo do tempo, para amostras tratadas com $CaCl_2$, onde este seria a fonte de cálcio. Segundo o autor, no gráfico da Figura 2.16, podemos observa que houve o consumo de íons Ca^{2+} ao longo do tempo para a precipitação de $CaCO_3$ ou outras fases portadoras de Ca.

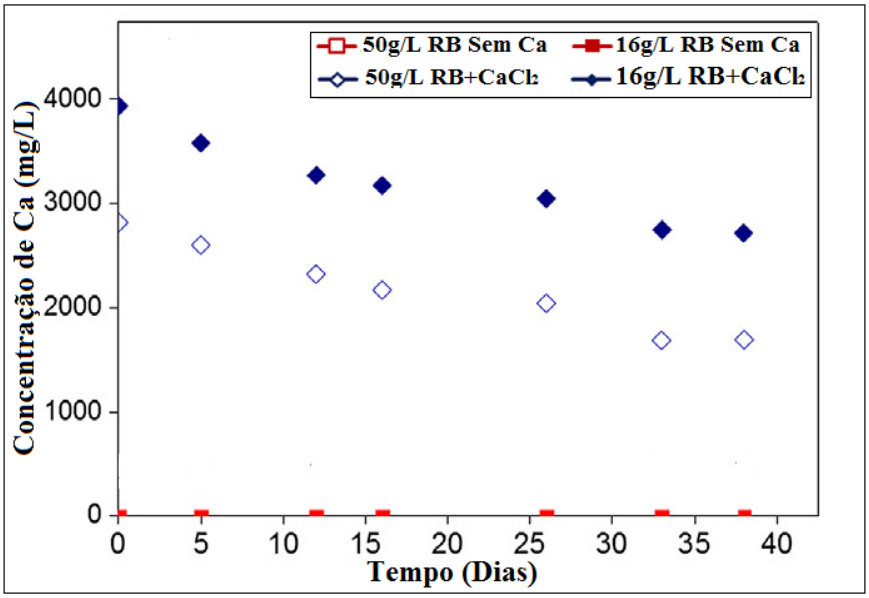


Figura 2.17 - Os resultados dos ensaios de neutralização a longo prazo de suspensões de resíduo de bauxita (RB) a 50g/L e 16g/L ao qual reagiram com CO_2 , com e sem adição de Ca adicional. Fonte: SOO *et al.*,(2016).

Uma vez esgotada a alcalinidade da parte aquosa do RB, espera-se que a reação de carbonatação mineral ocorra na fase sólida do RB, desde que o íon Ca^{2+} seja fornecido por dissolução de minerais portadores de Cálcio, (SOO *et al.*,2016).

Na Figura 2.17, são apresentados os difratogramas do RB no início, ou seja, logo após o termino do processo de carbonatação, e 120 dias após esse termino. Segundo SOO *et al.*,(2016), a análise de DRX verificou uma tendência crescente de precipitação do mineral $CaCO_3$ no RB após 4 meses. Os gráficos comparativamente mostram que houve um aumento no percentual de concentração do $CaCO_3$, ao qual é atribuído pela

intensidade dos picos característicos desse mineral. No gráfico 2.17-(a), temos o RB carbonatado, mas sem adição de Ca, o que promove um pico de baixa intensidade, devido ao pouquíssimo percentual de $CaCO_3$ existente nesse RB. Já no gráfico 2.17-(b), encontramos um pico com uma intensidade maior, caracterizando um percentual maior desse mineral. E esta comparação pode ser feita tanto de (a) para (b) como do "início" para os "120 dias após o início".

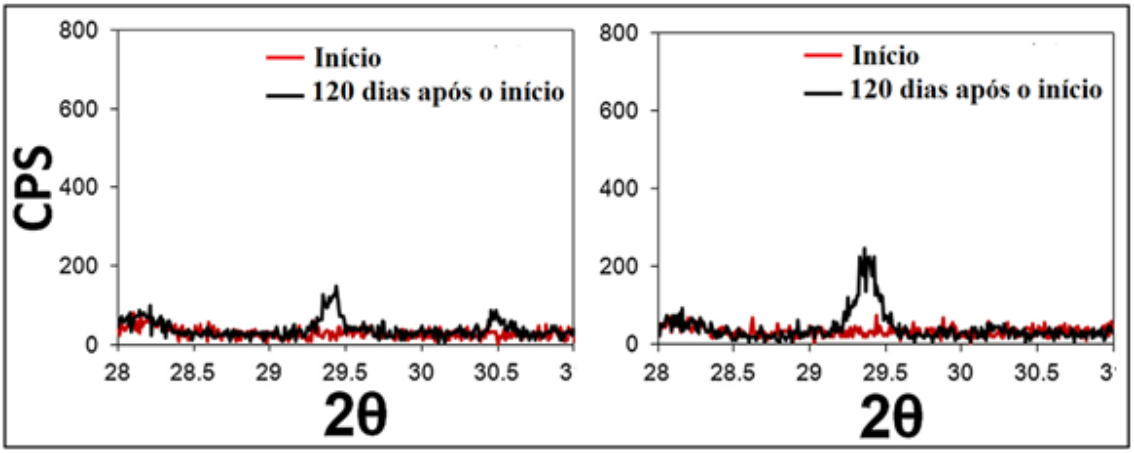


Figura 2.18 – Mostram os picos característicos padrões do DRX próximos de 2θ ≈ 29,4° representando o $CaCO_3$ antes (inicial) e após 120 dias de exposição ao CO_2; (A) sem adição de cálcio e (b) RB adicionado de Cálcio ($CaCl_2$). Fonte: SOO *et al.*,(2016).

De acordo com SOO *et al.*,(2016), a carbonatação e a neutralização do pH podem ser descritas por dois processos ou mecanismos. Primeiramente há uma remoção rápida da alcalinidade aquosa do RB, produzindo íons prótons e íons carbonatos. Nesta fase ocorre a neutralização de íons OH^- livres no resíduo através da reação de carbonatação com o CO_2, onde esses íons extras no resíduo de bauxita reagem com $CO_{2(aq)}$ produzindo íons carbonatos, como descrito pela equação 2.47.

$$2OH^-_{(aq)} + CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O \qquad (2.47)$$

Em seguida, ocorre uma remoção lenta da alcalinidade residual referente à fase sólida do RB, resultando em precipitação de $CaCO_3$. Essa segunda etapa de neutralização inicia-se com a dissolução de minerais presentes no RB, favorecida pelo aumento percentual da concentração de íons Ca^{2+} adicionados, e em seguida há o consumo destes íons de forma reacional com íons carbonatos (CO_3^{2-}), como descritos pelas equações 2.48 e 2.49, (SOO *et al.*,2016).

$$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8 + 12H^+ \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + H_4SiO_4 + 8H_2O \qquad (2.48)$$

$$Ca^{2+} + CO_{2(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \leftrightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O \quad (2.49)$$

Por tanto, estas reações consomem alcalinidade e favorecem a precipitação de minerais, resultando em diminuições do pH. Alguns pesquisadores como DILMORE *et al.*,(2008) e JONES *et al.*,(2006), encontraram outras formas de minerais de carbonato, tais como dawsonita, como precipitado. Contudo, a precipitação de calcita foi assumida como o sólido dominante neste sistema, com os picos característicos de $CaCO_3$ apresentando um aumento significativo de sua intensidade, como pode ser observado nos espectros de DRXs da figura 2.18, segundo SOO *et al.*,(2016).

O processo de adsorção de CO_2 em resíduo de bauxita não é foco deste estudo, embora, saibamos que tal fenômeno ocorra. E, para termos resultados satisfatórios com a adsorção utilizando o resíduo de bauxita como meio adsorvente, faz-se necessário um processo de ativação térmica ou ácida. O processo de calcinação do material adsorvente proporciona um aumento da área superficial, bem como a ativação dos sítios, ($T \geq 700^{o}C$). O pH tem efeito significativo, ou seja, a adsorção diminui com o aumento gradativo do pH da solução, tendo melhores resultados de adsorção em pH baixo, ($PH \leq 7$). O resíduo de bauxita utilizado neste estudo está na forma natural (RB sem sofrer nenhum processo termico, físico ou químico), e único pré-tratamento foi secagem e passagem pelo moinho de bolas, onde foi realizada a etapa de desagregação do material durante 30 minutos, ocorrido na usina de materiais (USIMAT/LEQ/UFPA). O RB foi posto em contato com dióxido de carbono em um reator de borbulhamento com adições de incrementos (CaO ou MgO). E como mencionado antes, este trabalho busca estudar a influência da adição de óxido de cálcio e óxido de magnésio na redução e estabilização da alcalinidade do resíduo de bauxita, juntamente com o processo de carbonatação, através do monitoramento ao longo do tempo da alcalinidade do resíduo carbonatado (Coleta de dados do pH) e constatação da formação de compostos minerais estáveis na forma de carbonatos de cálcio e/ou magnésio neste resíduo.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 - Caracterização da matéria prima utilizada

A principal matéria prima utilizada no trabalho foi o resíduo de bauxita (RB), oriundo do processo de produção de alumina, que foi cedida pela Hydro Alunorte. As características físicas do resíduo de bauxita utilizado neste trabalho estão expostas na Tabela 3.1. O pH das amostras utilizadas nos experimentos estão na faixa de 12,5 a 13,1. O teor de sólidos em suspensão utilizado nos experimentos foi de 27% em peso.

A fonte de gás é proveniente de um cilindro com pureza de 99,9%, ao qual foi adquirido da empresa White Martins e Linde gás. A água utilizada no preparo da suspensão do resíduo de bauxita Bayer e óxido de cálcio foi a do sistema de abastecimento da Universidade Federal do Pará.

A substância adicionada aos experimentos, óxido de cálcio (cal virgem), foi adquirido em comércios da construção civil em Belém e o óxido de magnésio, foi adquirido da Silex comercio e serviços para laboratórios. Podemos observar na Tabela 3.1, as propriedades físicas do RB da Hydro Alunorte, como umidade, densidade real e área superficial.

Tabela 3.1 – Propriedades físicas do RB. **Fonte:** SOUZA (2010).

UMIDADE (% - p)	DENSIDADE REAL (g/cm^3)	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g)
48	2,13	13

A partir destas premissas definimos o fluxograma de blocos do processo e as instalações mostradas nos itens seguintes.

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Reator

Para os experimentos, foi construído um reator do tipo torre de borbulhamento, em escala de laboratório, feito em acrílico e inox, medindo 70 cm de altura e 15 cm de diâmetro. A base do reator é constituída de uma entrada para o dióxido de carbono, e de um conjunto de nove pedras porosas para permitir a aspersão desse gás. A justificativa para o uso das pedras porosas é devido às mesmas promoverem uma aspersão em minúsculas bolhas de gás, aumentando assim a área de contato gás/líquido ou gás/sólidos.

No topo do reator tem-se uma saída para coleta de amostras da suspensão. Também, neste topo foi adaptado ao reator um sistema de agitação mecânica, constituído de 01 motor e 01 agitador helicoidal. A Figura 3.1 representa o reator utilizado nos experimentos.

Figura 3.1 - Reator do tipo torre de borbulhamento.

Na Figura 3.2, temos exposto o modo em que as pedras porosas estavam distribuídas na base do reator, com a finalidade de permitir a circulação ascendente do dióxido de carbono para um melhor contato entre o gás e a suspenção de RB.

Figura 3.2 – Detalhe da distribuição das pedras e agitador helicoidal.

3.2.2 - Descrição dos equipamentos de monitoramento

3.2.2.1 Analisador de gases

O equipamento utilizado durante os experimentos nas aferições da corrente gasosa para a leitura do dióxido de carbono foi o do método de infravermelho não dispersivo. MRU modelo Delta 1600s (infravermelho não dispersivo visto na Figura 3.3).

A medição do teor de dióxido de carbono, juntamente com outros gases (O_2 e N_2) foi realizada na corrente gasosa de entrada e saída do reator, durante todo o período de realização de cada experimento, através do equipamento analisador de gases MRU, com intervalos de 10 minutos entre as medições do teor de gás, e assim pode-se manter constante o percentual de CO_2 nesta corrente.

Figura 3.3 – Analisador de gases por infravermelho não dispersivo MRU Delta.

3.2.2.2 – Rotâmetro

Um rotâmetro foi utilizado para o controle da vazão da corrente de entrada do dióxido de carbono. Este medidor de vazão utilizado é da marca FISCHER&PORTER modelo 10A 3137, ilustrado na Figura 3.4.

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

3.2.2.3 Medidor de pH

Utilizou-se nos experimentos um medidor de pH de bancada Hanna, HI 221, com faixa operacional de 0 à 14 pH ± 0,1 pH, mostrado na Figura 3.5. A calibração do equipamento ocorria regularmente antes do início das medições diárias e em ocasiões que havia algum resultado fora do padrão com tampões de pH 7 e 10.

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

3.2.3 Difratômetro de Raios X

Estando as amostras devidamente preparadas para as análises por DRX, foi utilizado um difratômetro D8 Advance da Bruker, com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye, e as seguintes condições de analise: Tubo de Cu, fonte de radiação de Cu (Kα1=1,540598 Å), Voltagem do tubo de 40 kV, Corrente do tubo de 40 mA, fenda divergente de 0,6mm, fenda Soller de 2,5°, filtro Kβ de Ni e faixa angular (2θ) variando de 5 a 75° e tempo total de coleta 1786s. Localizado no Laboratório da Faculdade de Física da Universidade Federal do Pará. O equipamento utilizado pode ser visto na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Difratômetro D8 Advance da Bruker.

3.2.4 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X

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

3.2.5 Fluxograma simplificado de blocos do processo de carbonatação

O diagrama de blocos (Figura 3.7), mostra de uma forma geral como o processo de carbonatação ocorreu. O RB é misturado com incrementos tais como CaO ou MgO alternadamente em um reator (torre de borbulhamento).

Como pode ser visto na Figura 3.7, o procedimento experimental, como um todo, consiste basicamente de seis etapas, sendo três etapas iniciais realizadas antes do RB entrar no reator de carbonatação (Secagem e moagem/preparação das suspenções de RB e CaO), uma etapa durante os experimentos (processo de carbonatação) e por fim, as duas últimas etapas após o RB sair do reator. A primeira etapa do procedimento

experimental consiste na secagem do RB em uma estufa em temperatura de 100°C durante 24 horas, essa etapa tem por finalidade a retirada de umidade do material e conduzida para o moinho de bolas, onde foi realizada a etapa de desagregação do material. A segunda e terceira etapa consistem na preparação e misturas das suspenção de CaO ou MgO com água.

A quarta etapa consiste na carbonatação do resíduo, sendo este submetido a um processo de borbulhamento por CO_2, e por fim a quinta e sesta etapa, representam a fase de armazenamento/monitoramento do pH das amostras e coletas de alíquotas para posterior analise de DRX, RFX, MEV e EDS.

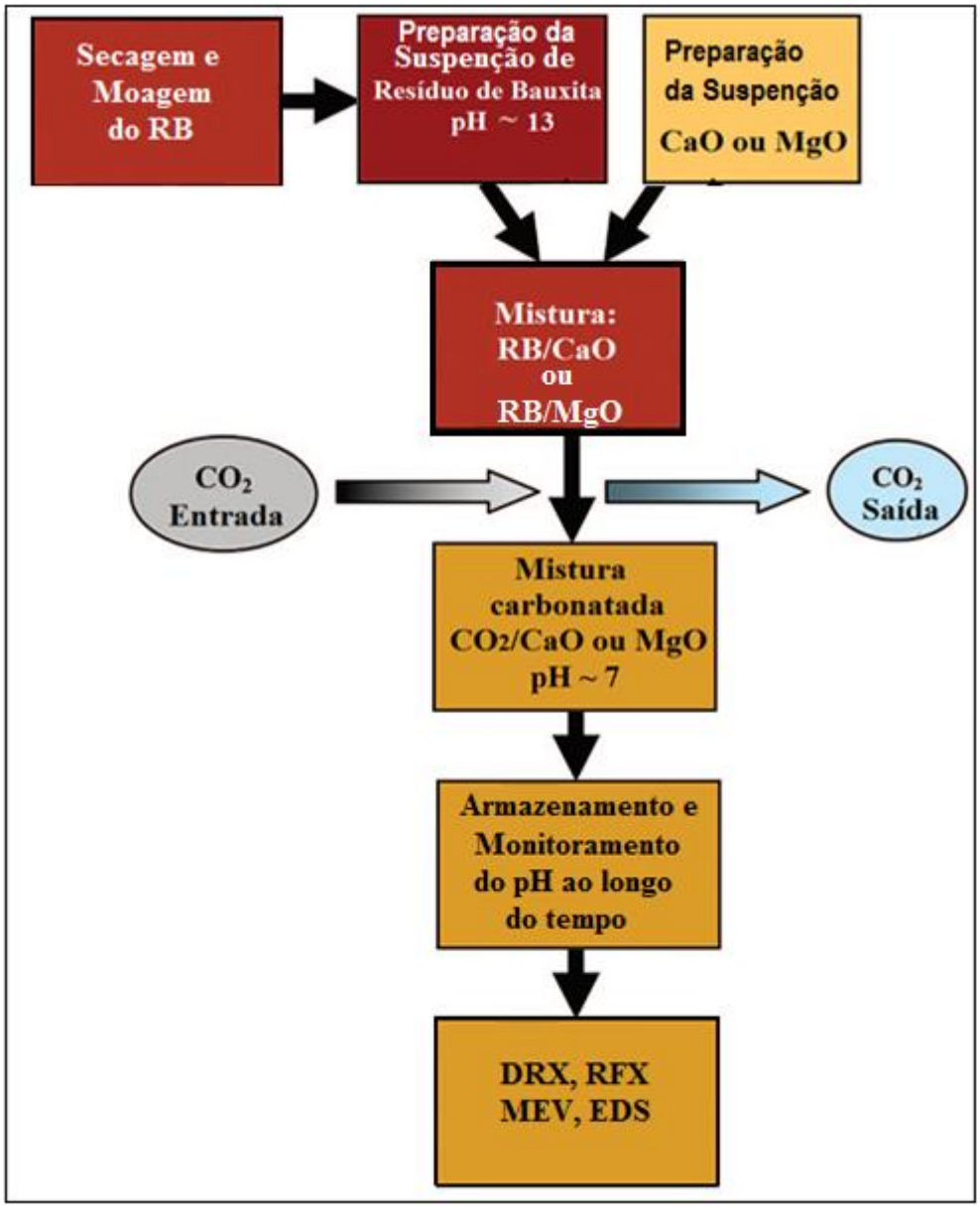


Figura 3.7 – Esquema simplificado de todos os procedimentos experimentais realizados.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.3.1 - Preparação da suspensão

Inicialmente o RB foi submetido ao processo de secagem em estufa à temperatura de 105ºC durante 24h. Posteriormente, o material seco obtido foi submetido à moagem em moinho de bolas durante 30 minutos, com a finalidade de desagregar e ajustar (uniformizar) a granulometria do resíduo, a qual ficou a baixo da malha 100 mesh, facilitando sua diluição com água. Trabalhou-se com uma suspensão diluída, e este valor foi assumido para se evitar uma decantação exagerada dos sólidos, entupimento das válvulas das pedras porosas da base do reator. O volume de suspensão dentro do reator para a o processo de borbulhamento foi de 06 litros de resíduo a 27% em pesos de sólidos. E a vazão média dos gases ficou em torno de 40L/mim.

Neste estudo adotou-se o uso de uma suspensão de 27% em peso, devido ter sido constatado preliminarmente em trabalhos anteriores que o maior teor de sólidos que o sistema permitia era de 27% e em peso, e também para servir como parâmetro de comparação com estes trabalhos. O teor de sólidos da suspensão de 27% em peso compreende a soma das massas do resíduo de bauxita mais o óxido de cálcio ou óxido de magnésio. Assim sendo, o teor de sólidos das suspensões é constituído de resíduo de bauxita e óxido de cálcio ou óxido de magnésio, preparadas com o mesmo volume de 06 litros.

E para padronizar o processo de preparação da suspensão, foram seguidos dois passos. O primeiro consistia em preparar a solução de RB e água, e o segundo na preparação da solução dos incrementos (CaO ou MgO) em água. Em seguida procediam-se com a mistura de ambas as soluções no reator. Para a obtenção dos dados (resultados) desse trabalho foram realizados diversos experimentos, onde se variou os percentuais tanto de CaO como de MgO alternadamente.

Neste estudo, foram realizados 28 experimentos com duração de 120 minutos cada um. Os gases foram analisados com o uso de sensor infravermelho não dispersivo na entrada e saída do reator. O pH do RB foi mensurado durante e após a reação de carbonatação de modo a avaliar os resultados curto e longo prazo bem como a estabilidade das reações, e o pH de estabilização.

Após cada experimento, amostras foram coletadas e armazenadas em recipientes fechados a fim de que o monitoramento do pH da suspensão, a cada período médio de 30 dias, fosse realizado. Desta forma, foi possível acompanhar regularmente o efeito da adição de óxido de cálcio ou óxido de magnésio no comportamento da alcalinidade do resíduo de bauxita carbonatado.

Visando estudar a influência da adição do óxido de cálcio e óxido de magnésio na estabilização da alcalinidade do RB através da precipitação de compostos estáveis no resíduo carbonatado, foram adicionados diferentes percentuais em massa desses incrementos. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 é possível verificar os percentuais adicionados de CaO e MgO ao RB respectivamente. Cada experimento contendo óxido de cálcio foi realizado em triplicata, e para os experimentos contendo óxido de magnésio em duplicata.

Tabela 3.2 - Composição percentual de sólidos na suspensão (RB/CaO).

Mistura RB/CaO: 27% em peso de Sólidos	
Resíduo de Bauxita (%)	**CaO (%)**
50	50
60	40
70	30
90	10
95	5,0
97,5	2,5
99	1,0

Tabela 3.3 - Composição percentual de sólidos na suspensão (RB/MgO).

Mistura RB/MgO: 27% em peso de sólidos	
Resíduo de Bauxita (%)	**MgO (%)**
90	10
95	5,0
97,5	2,5
99	1,0

3.3.2 Metodologia de amostragem

No desenho esquemático simplificado do processo de carbonatação abaixo, podemos ver alguns pontos de descrição dos equipamentos utilizados, tais como: Ponto 1 - cilindro de CO_2 puro; Ponto 2 - Medidor de pressão e válvula de vazão, aqui é feito o controle de vazão do CO_2 puro antes de entrar na corrente de ar; Ponto 3 - Válvula com bico injetor, aqui o CO_2 era introduzido na corrente gasosa; Ponto 4 - Corresponde a dois compressores trabalhando em série; Ponto 5 - Filtro misturador de ar, que tem a função de homogeneizar os gases antes de entrar no reator (CO_2/AR); Ponto 6 – Rotâmetro, controle da vazão da mistura gasosa (CO_2/AR); Também foram definidos três pontos de medição, mostrados na Figura 3.8. Temos nos pontos 7 e 8 - Os locais de medição do teor de CO_2 na corrente gasosa de entrada e saída do reator respectivamente; No ponto 9 - Ocorre a tomada da temperatura da suspensão de RB durante os experimentos, ao qual ficava em torno de 30°C; E no ponto 10 - temos a válvula coletora de amostras de RB, onde as coletas eram realizadas sistematicamente em um intervalo de 10 minutos, durante todo o experimento.

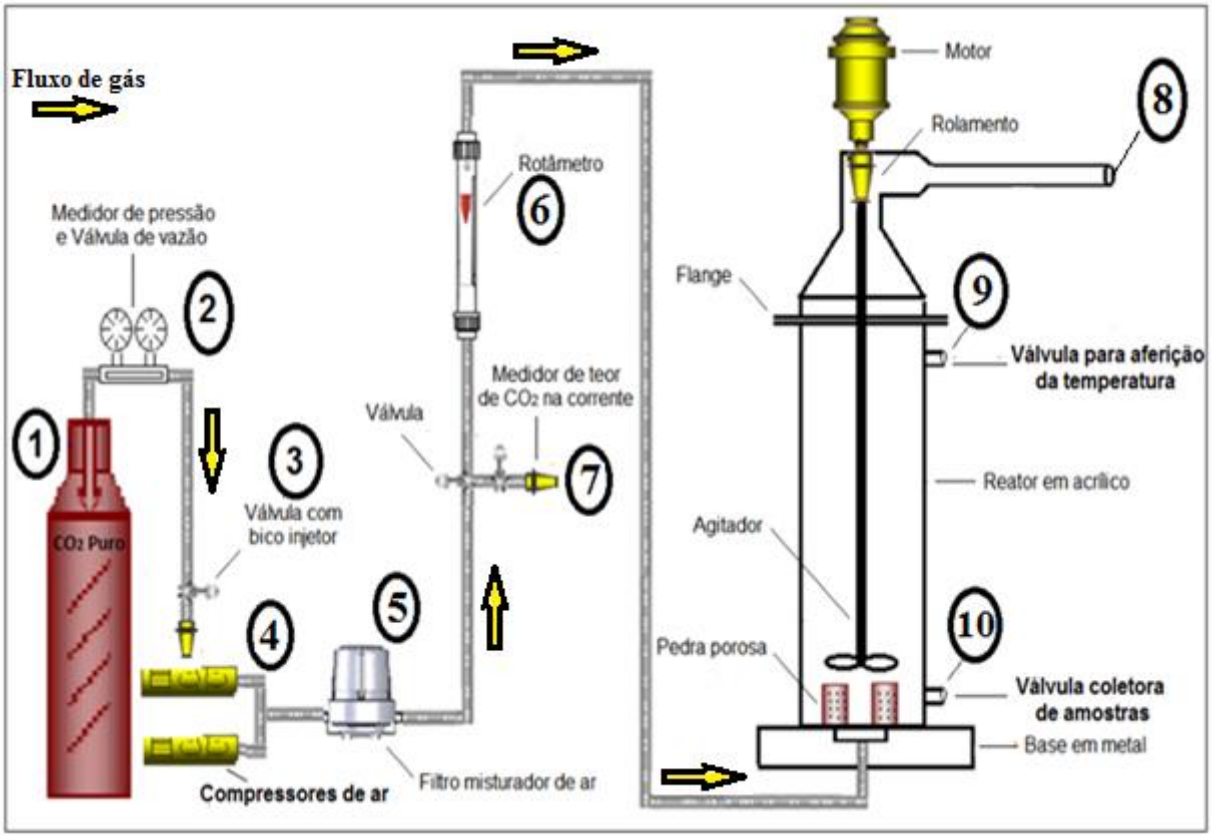


Figura 3.8 – Desenho esquemático da metodologia experimental para o processo de carbonatação.

3.3.3 Procedimento dos experimentos

Para o processo de carbonatação realizado no reator do tipo torre de borbulhamento, a vazão gasosa de entrada ficou em média de 40 L/min e o percentual médio de dióxido de carbono injetado nessa corrente de entrada foi de aproximadamente 50%. Todos os experimentos tiveram duração de 120 minutos e a cada intervalo de 10 minutos foram coletadas amostras para medidas do pH.

Padronizaram-se os procedimentos para a realização dos experimentos, a fim de se aumentar a confiabilidade dos dados coletados e dos resultados traduzidos. E, antes de se iniciar o processo de carbonatação do RB (mistura de RB com CaO ou MgO), foi realizado o procedimento de medição do dióxido de carbono: o gás é liberado do cilindro até o compressor de ar; em seguida, passa pelo filtro de ar para elevar a qualidade da mistura gasosa; saindo deste filtro de ar, a corrente gasosa é então aferida na válvula com teor padrão de 50% de CO_2 em massa (ponto 1 – ver Figura 3.8); após esse ponto de amostragem a corrente gasosa segue até o rotâmetro e posteriormente é injetada na base do reator, iniciando-se a partir de então o processo de carbonatação da mistura, através de um processo de borbulhamento gás/suspensão. O funcionamento do reator e dos demais equipamentos são mostrados nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11.

Figura 3.9 – Detalhes do reator em pleno funcionamento.

Verificou-se que durante os experimentos, após alguns minutos em operação (cerca de 10 minutos após o início) havia um aumento do nível de suspensão dentro do reator, devido o excesso de bolhas de gás CO_2 e ar. Tal ocorrido provocou em alguns experimentos o extravasamento da suspensão durante os experimentos. E por este motivo, limitou-se a vazão da corrente gasosa em 40 L/min. Tal efeito pode ser notado nas Figuras 3.10 e 3.11, pela diferença de níveis da suspensão no reator. Também podemos ver os demais equipamentos em funcionamento.

Figura 3.10 – Reator no início do experimento.

Figura 3.11 – Reator após alguns minutos em operação.

Adotou-se o tempo de 120 minutos para cada experimento, devido ter-se constatado preliminarmente que durante o processo de carbonatação, o pH do RB baixa rapidamente (com um valor correspondente à faixa de 6,5 a 7,5 unidades de pH) e assim permanece durante todo o restante do experimento. Por tanto, o pH se estabiliza em menos de 60 minutos após o inicio do experimento.

3.4 - Monitoramento do pH de estabilização das amostras de RB Carbonatado

Para o processo de controle e obtenção de dados, ao final de cada experimento, amostras de RB carbonatadas foram coletadas e armazenadas em recipientes fechados para que fosse realizado o monitoramento do pH dessas suspensões a cada período médio de 30 dias. Desta forma, o comportamento da alcalinidade do resíduo de bauxita carbonatado foi acompanhado periodicamente.

O monitoramento do comportamento do pH de estabilização ao longo do tempo é a maneira mais precisa de medir-se a evolução da reatividade do RB. Deste modo, as amostras serão submetidas ao monitoramento periódico do pH de modo a se obter o pH de estabilização de cada uma (VENANCIO, 2013).

Uma das justificativas para utilização destes elementos (CaO e MgO) como redutores da alcalinidade do resíduo é devido ao processo de neutralização do RB com água do mar. A água do mar ao ser adicionada ao RB alcalino, o pH da mistura é reduzido pelo efeito de neutralização dos íons de cálcio e magnésio (KIRWAN *et al.*, 2013). Também, uma ampla gama de trabalhos encontrados na literatura onde os autores fazem uso destes metais para se tentar baixar e estabilizar a reatividade do resíduo.

Portanto, neste trabalho buscou-se verificar a influência da adição do CaO e MgO na alcalinidade do resíduo de bauxita, juntamente com o processo de carbonatação em um reator e em condições normais de temperatura e pressão. Avaliação da alcalinidade, deu-se através do monitoramento mensal do pH do resíduo armazenado em frascos tampados (pH de longo prazo). Este monitoramento apresentou um período mínimo de coleta de dados de 12 meses. Por fim, através da adição destes insumos ao resíduo carbonatado, o pH do resíduo (reatividade) apresentou uma estabilização ao longo do tempo em um nível abaixo do que quando este resíduo está na forma *in natura*, depositado em reservatórios ou lançado no meio ambiente (pH≈12,3 ± 1,0), e estes resultados são devido à formação de compostos estáveis (formação de carbonatos de

cálcio ou magnésio). Também, os resultados encontrados poderão servir para permitir a continuação das experiências em escala piloto com gás de combustão e RB.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a realização dos experimentos possibilitaram investigar e analisar o efeito da adição do óxido de cálcio e/ou do óxido de magnésio no comportamento da reatividade do resíduo de bauxita carbonatado proveniente do processo Bayer.

Uma vez que estamos lidando com uma baixa concentração de Ca e Mg no RB na sua forma natural (*in natura*), foi decidido executar experimentos em escala de laboratório para medir o impacto da adição de diferentes quantidades de CaO e MgO ao RB com intuito de baixar e estabilizar o pH em níveis aceitáveis para sua utilização. E, os resultados obtidos em cada experimento serviram para analisar o comportamento da alcalinidade durante o processo de carbonatação do RB e o seu monitoramento ao longo do tempo.

Os resultados de cada um dos 28 experimentos realizados com adição de CaO ou MgO, com duração de 120 minutos, são apresentados no apêndice A e B respectivamente. Também, deve-se relatar que no início dos experimentos, há uma maior frequência de coletas de dados, devido a uma inconstância dos processos de medição, até o processo entrar em regime permanente. Dessa forma, depois de aferidos todos os itens dar-se-ia início ao processo de carbonatação.

Vale ressaltar que cada experimento foi realizado em triplicata no caso de adição de CaO e em duplicata para adição de MgO, com a finalidade termos uma maior confiabilidade nos resultados experimentais, sendo um total de 28 experimentos realizados.

4.1. – INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO NA REDUÇÃO DA ALCALINIDADE

4.1.1 - Alcalinidade durante a carbonatação

Os resultados encontrados neste trabalho, assemelham-se com os apresentados por GUILFOYLE *et al.*,(2005), onde esses autores promoveram experimentos de carbonatação do RB, em uma escala piloto, ao qual, seus os resultados demonstram que

se chegou a um valor de pH em torno de 8,5 em apenas 32 minutos de operação, ou seja, o pH apresenta uma queda rápida e acentuada no seu valor. Semelhantemente, aqui neste trabalho, observou-se que o pH da solução também apresentou uma decréscimo continuo, até aproximadamente a metade do tempo programado para cada experimento, confirmando que no início do processo de carbonatação do RB, a absorção ocorre inicialmente na fase aquosa do resíduo, com diminuição do pH ficando estável em torno de 7,5 em apenas 20 minutos durante a realização dos experimentos, a partir daí, observa-se nítida estabilização do pH, conforme podemos observar no gráfico da Figura 4.1.

Essa redução está associada à absorção rápida do dióxido de carbono pela suspensão do resíduo, ou seja, a principio a carbonatação ocorre através da absorção rápida do CO_2 que forma ácido carbônico e neutraliza o excesso de base sob a forma de NaOH, $NaCO_3^-$, e $Al(OH)_4^-$ da fase aquosa do RB (NaOH, CO_2 e íons dissolvidos). A carbonatação da solução cáustica ocorre primeiramente de acordo com as equações (4.1), (4.2), (4.3), (4.4), (4.5) e (4.6) e estão em conformidade com os mecanismos reacionais propostos por JOHNSTON *et al*. (2010), KHAITAN *et al.,* (2010) e DILMORE *et al*. (2008).

$$NaOH + CO_2 \leftrightarrow NaHCO_3 \tag{4.1}$$

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{4.2}$$

$$H_2CO_3^0 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \tag{4.3}$$

$$OH^-_{(aq)} + CO_{2(aq)} \leftrightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} \tag{4.4}$$

$$OH^-_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrow CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O \tag{4.5}$$

$$H_2O + CO_{2(aq)} \leftrightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \tag{4.6}$$

A Figura 4.1 representa a média do comportamento do pH da suspensão do resíduo de bauxita, tanto para os experimentos adicionados de CaO quanto para os adicionados de MgO, durante o processo de carbonatação. O que se observa no gráfico (Figura 4.1), é que ambas as médias apresentaram comportamento bastante semelhantes durante o processo de carbonatação, mostrando que independentemente do tipo de

aditivo e percentual adicionado não houve influência no comportamento do pH durante os experimentos.

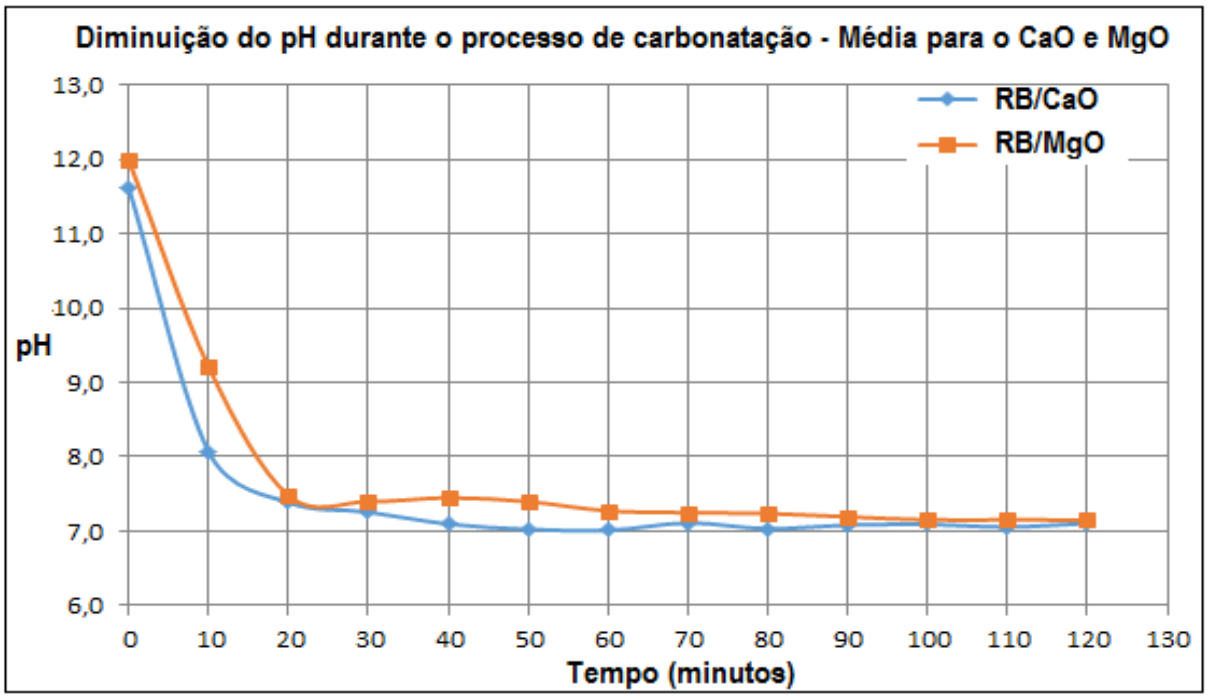


Figura 4.1 – Gráfico representativo do comportamento do pH durante o processo de carbonatação do RB/CaO e RB/MgO.

4.2 – EVOLUÇÃO DO pH DE ESTABILIZAÇÃO COM ADIÇÃO DE CaO

Os resultados de cada um dos 7 experimentos realizados adicionando diferentes percentuais de óxido de cálcio ao RB foram obtidos através da média de suas triplicatas e são apresentados na Tabela 4.1, graficamente nas Figuras 4.2, 4.3 e individualmente no Apêndice A. Na Tabela 4.1 observamos os valores do pH inicial médio e o pH de longo prazo médio, bem como os seus respectivos desvios padrões. Conforme pode ser observado na tabela comparativa dos experimentos, o pH final de longo prazo variou em uma faixa pequena, tendo um mínimo de 9,38 e um máximo de 9,9. Apresentando assim, uma pequena variação ao longo do tempo, de acordo com que é apresentado no gráfico da evolução do pH médio de todos os experimentos adicionados com óxido de cálcio (Figura 4.3).

Tabela 4.1 - Comparativo dos experimentos com adição de CaO através de suas médias.

Experimentos % CaO	pH Inicial (Média)	pH final de Longo prazo (Média)	Desvio padrão
EXPERIMENTO 01- 1%CaO	11,84	9,60	0,13
EXPERIMENTO 02- 2,5%CaO	12,13	9,46	0,24
EXPERIMENTO 03- 5%CaO	11,80	9,80	0,10
EXPERIMENTO 04- 10%CaO	11,97	9,60	0,16
EXPERIMENTO 05- 30%CaO	12,16	9,70	0,12
EXPERIMENTO 06- 40%CaO	11,90	9,90	0,09
EXPERIMENTO 07- 50%CaO	12,6	9,38	0,21
MÉDIA GLOBAL	12,05	9,63	0,15

Na Figura 4.2, observamos o gráfico da evolução (aumento) do pH em função do tempo de monitoramento, de todos os experimentos adicionados com diferentes percentuais de óxido de cálcio. Foram realizados 7 experimentos, e em cada um destes produziu-se triplicatas, perfazendo-se assim um total de 21 corridas para o uso do RB/CaO, e o gráfico da Figura 4.3 demostra isso. Quando se analisa o gráfico da evolução do pH dos experimentos contendo óxido de cálcio, os resultados indicam que em média, nos primeiros 90 à 100 dias de monitoramento, ocorre um aumento acentuado no valor do pH, chegando a subir em média 2 unidades. Também, os resultados dos experimentos apresentam comportamento bastante similar entre si, mostrando pouca relevância em relação ao teor de CaO adicionado.

E de acordo com GRÄFE *et al*. (2009), um dos principais fatores para o aumento e posterior diminuição do pH da suspensão do resíduo de bauxita carbonatado, é atribuído à presença de compostos minerais de hidróxidos, que não reagem imediatamente com o dióxido de carbono, mas são dissolvidos quando o pH da solução que eles estão em contato é reduzido. Tais sólidos têm a capacidade de conservar a concentração de ânions alcalinos na solução. A dissolução desses compostos minerais

(cristais) em suspensão parcialmente neutralizada é responsável pela reversão do pH, voltando a aumentar o seu valor.

As variações (oscilações) do pH ao longo do tempo, sinalizadas pelos gráficos dos resíduos adicionados tanto de CaO quanto de MgO (Figura 4.4 e 4.5), são possivelmente devido a presença dos ânions alcalinos em solução (OH^-, CO_3^{2-}/HCO_3^-, $Al(OH)_4^-/Al(OH)_{3(aq)}$ e $H_2SiO_4^{2-}/H_3SiO_4^-$). Estes ânions são produtos da dissolução lenta da maior parte dos sólidos característicos do processo Bayer no resíduo armazenado.

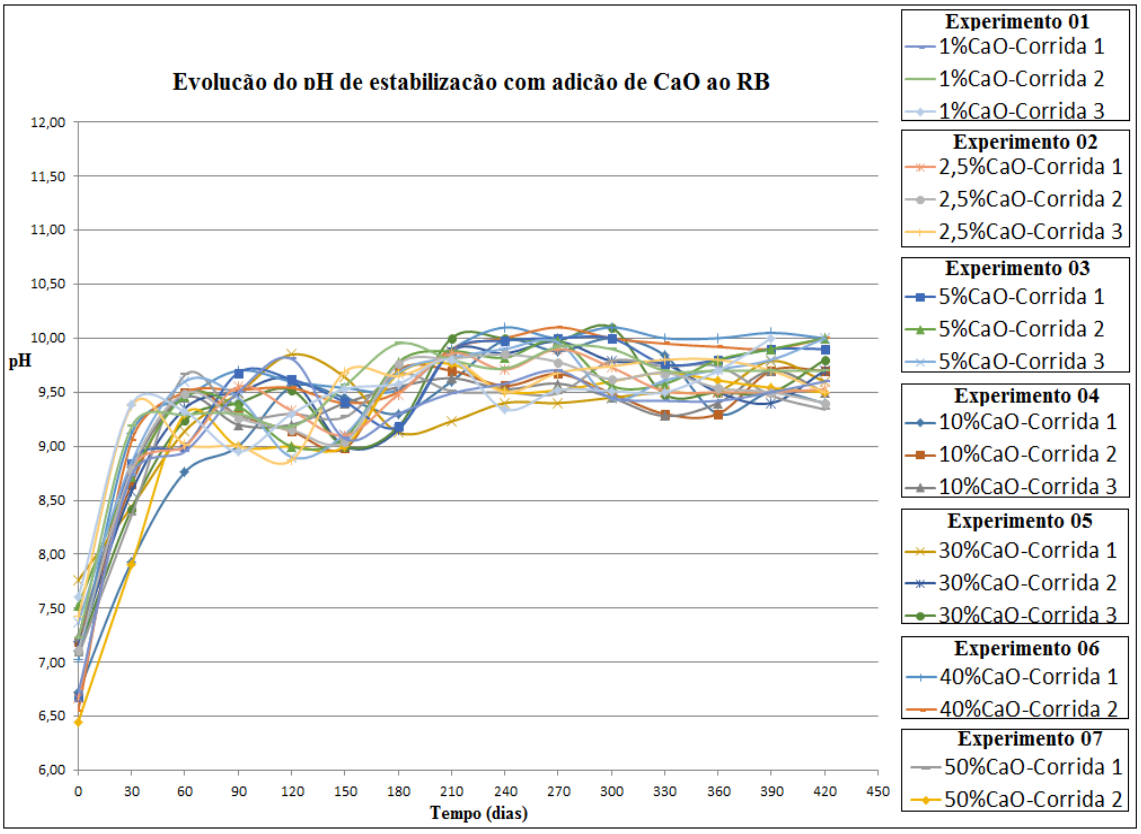


Figura 4.2 – Evolução do pH dos experimentos contendo diferentes percentuais de CaO.

Na Figura 4.3, temos o gráfico da evolução do pH do RB carbonatado referente a média dos 7 experimentos realizados com adição de CaO e desvio padrão de 0,37 (desvio padrão médio referente à média apresentada pelo gráfico da Figura 4.3). Aqui (Figura 4.3), podemos analisar mais claramente o comportamento da alcalinidade em função do tempo e observar que o pH apresenta um aumento inicial acentuado e tende a estabilizar após cerca de 200 dias, variando em torno de 0,5 e ficando com um pH próximo de 9,5 de acordo com o gráfico abaixo.

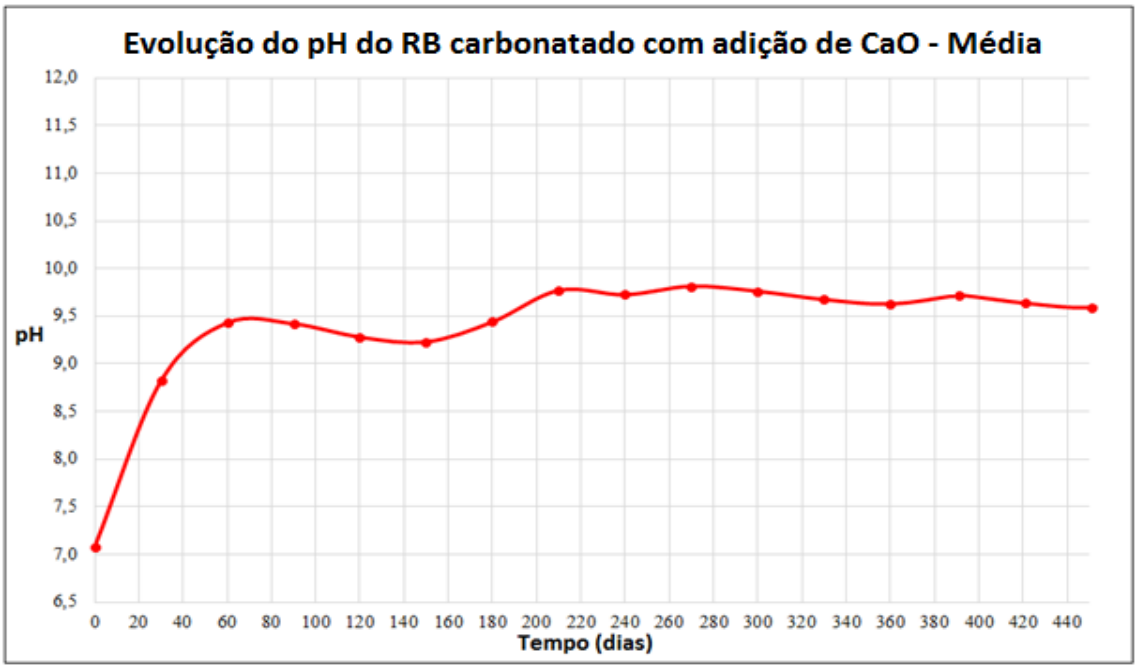


Figura 4.3 – Média do pH dos experimentos adicionados de CaO.

4.3 – EVOLUÇÃO DO pH DE ESTABILIZAÇÃO COM ADIÇÃO DE MgO

Os resultados dos 04 experimentos contendo diferentes percentuais de óxido de magnésio estão no Apêndice B, e os resultados para cada um dos experimentos foram obtidos através da média de suas duplicatas e estão expostos na Tabela 4.2. Também, na Figura 4.4 temos o gráfico da evolução do pH de longo prazo de todos os 4 experimentos realizados com adição de MgO, e na Figura 4.5 temos o gráfico representativo da média destes.

Tabela 4.2 - Comparativo dos experimentos com adição de MgO através de suas médias.

Experimentos % MgO	pH Inicial (Média)	pH Final de longo prazo (Média)	Desvio padrão
EXPERIMENTO 01-1%MgO	11,85	9,55	0,15
EXPERIMENTO 02-2,5%MgO	11,90	9,0	0,23
EXPERIMENTO 03-5%MgO	11,47	9,45	0,14
EXPERIMENTO 04-10%MgO	11,20	9,50	0,18
MÉDIA GLOBAL	11,60	9,37	0,17

De acordo com a Tabela 4.2, observamos que o pH final de longo prazo para o óxido de magnésio comportou-se semelhantemente ao pH do resíduo adicionado de CaO, variando em uma faixa pequena em torno de 0,55 unidades de pH.

De acordo com o gráfico da Figura 4.4, observou-se que estes experimentos adicionados de MgO, comportaram-se semelhantemente aos experimentos adicionados de CaO. Nota-se que em todos os experimentos com MgO, o pH apresentou aumento e redução em seu comportamento ao longo do período de monitoramento, atingindo valor máximo a partir de aproximadamente 80 dias, também as curvas no gráfico indicam comportamentos semelhantes. E, o aumento médio no valor do pH foi de 2,5 unidades e pode também ser melhor analisado no gráfico da Figura 4.6.

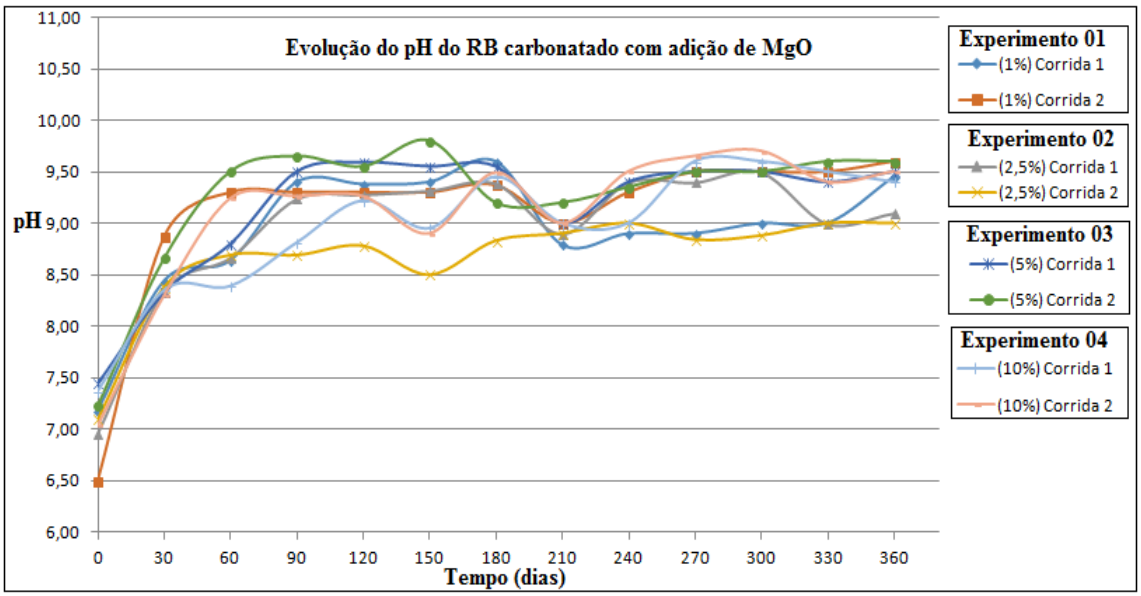


Figura 4.4 - Evolução do pH dos experimentos contendo diferentes percentuais de MgO.

Os dados coletados indicam que o valor médio do pH da suspensão do resíduo de bauxita ao final do período de monitoramento a longo prazo e com diferentes percentuais tanto de óxido de cálcio como para os adicionados de óxido de magnésio, permaneceu na média de 9,5. E no gráfico da Figura 4.5, esse comportamento também pode ser observado, onde o pH a partir de 260 dias de monitoramento, aproximadamente, apresenta uma tendência à estabilização e desvio padrão de 0,28.

Nos experimentos com adição com magnésio, os primeiros 200 dias, o pH teve um aumento inicial da mesma forma que ocorreu com os experimentos utilizando CaO devido também ter passado pelo processo de carbonatação.

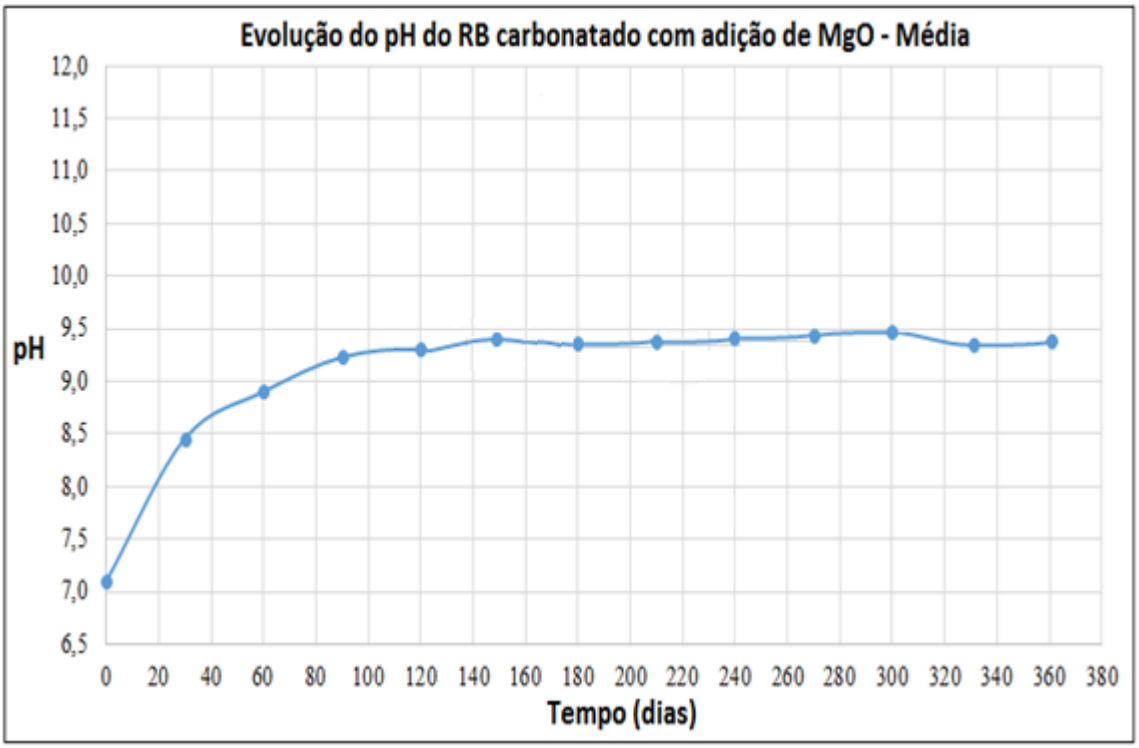


Figura 4.5 – Média do pH dos experimentos adicionados de MgO.

Nos estudos promovido por EVANS (2012), JOHNSTON *et al*,. (2010), DILMORE *et al.*,(2008) e ZHU *et al.*,(2016) constatou-se que o uso de cálcio e magnésio produzem resultados inovadores com relação a neutralização e sequestro de CO_2 de maneira estável pela formação de novas fases minerais. E, os mecanismos reacionais de neutralização/precipitação são sugeridos pelas equações 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 sequencialmente.

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \tag{4.7}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow HCO_3^{-} + H^{+} \tag{4.8}$$

$$HCO_3^{-1}{}_{(aq)} \leftrightarrow H^{+1}{}_{(aq)} + CO_3^{-2}{}_{(aq)} \tag{4.9}$$

$$2CO_3^{2-}{}_{(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)}, Mg^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow MgCO_{3(s)} + CaCO_{3(s)} \tag{4.10}$$

$$Ca_2^{+} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow CaCO_{3(s)} + 2H^{+} \tag{4.11}$$

$$Mg_2^{+} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MgCO_{3(s)} + 2H^{+} \quad (4.12)$$

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^{-} \leftrightarrow CaMg(CO_3)_{2(s)} + 2H^{+} \quad (4.13)$$

$$Fe^{2+} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow FeCO_{3(s)} + 2H^{+} \quad (4.14)$$

Estas equações estão em concordância com os mecanismos reacionais propostos pelos autores anteriormente citados, e quando íons cálcio e/ou magnésio estão presentes em solução, potencilalizam a precipitação de novas fases minerais de carbonatos. E segundo JOHNSTON *et al,*. (2010), dentre os seus resultados obtidos, os que apresentaram melhor eficácia no processo de precipitação mineral na forma de carbonatos, foi o processo Basecon TM seguido da carbonatação por CO_2, em comparação com o processo de carbonatação pura do resíduo e o processo Basecon TM somente.

Como observado também pelos autores anteriormente citados, no processo de neutralização e precipitação, o bicarbonato dissolvido no licor, pode ser considerado como um "armazenamento" de dióxido de carbono na solução ao qual participa nas reações subsequentes à medida que o pH diminui e os hidróxidos alcalinos são consumidos. No entanto, é relevante mencionar que íons solúveis de carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^{-}) devem ser os produtos dominantes do inicio do processo de carbonatação e neutralização do RB, mas sem reduzir a alcalinidade total da lama de forma substancial, (JOHNSTON *et al,*. 2008). E em seguida, se essas soluções carbonatadas contiverem certa quantidade de bicarbonato "armazenado", este pode interagir e fornecer o dióxido de carbono aquoso para completar as reações, formando novas fases minerais segundo JONES *et al.*, (2006). Por tanto, mais especificamente, as equações 4.7 à 4.9 mostram o processo de carbonatação do resíduo e as equações 4.10 à 4.14 indicam o processo de neutralização/precipitação de carbonatos no RB, adicionados de Ca^{2+} e Mg^{2+} para aumentar a eficácia e favorecer a precipitação mineral.

4.4 – COMPARATIVO DA EVOLUÇÃO DO pH DE LONGO PRAZO NO RB CARBONATADO

De acordo com a revisão bibliográfica realizada, constatou-se o caráter diferencial da pesquisa aqui apresentada, uma vez que estudos semelhantes que tratam

do efeito da carbonatação no RB juntamente com a adição de aditivos, tais como cálcio e magnésio, apresentam dados a curto prazo.

Como pode ser observado na Figura 4.6, temos os gráficos comparativos da evolução da alcalinidade em função do tempo de monitorização, ou seja, o gráfico comparativo abaixo apresenta as médias dos experimentos de Ca, bem como a dos de Mg. Nele (Figura 4.6) percebe-se que ambos os gráficos apresentam um comportamento bastante semelhante. E depois de transcorrido sessenta dias inicias de monitoramento, constatou-se um aumento acentuado no valor do pH, na média de 2,0 e 2,5 unidades, para os experimentos adicionados de MgO e nos que contém CaO, respectivamente. Na sequencia, com o decorrer do tempo, há uma aproximação dos valores obtidos em torno de um pH de 9,5 para ambas as médias e uma tendência a estabilização durante o período de monitoramento. Este fato demostra que o percentual de aditivos, tanto de cálcio quanto de magnésio, empregados nos experimentos não tem mostrado grande interferência na eficácia ou seja, a tendência de estabilização do pH não mostra relação com as diversas quantidades de CaO ou MgO adicionadas ao RB no processo de carbonatação.

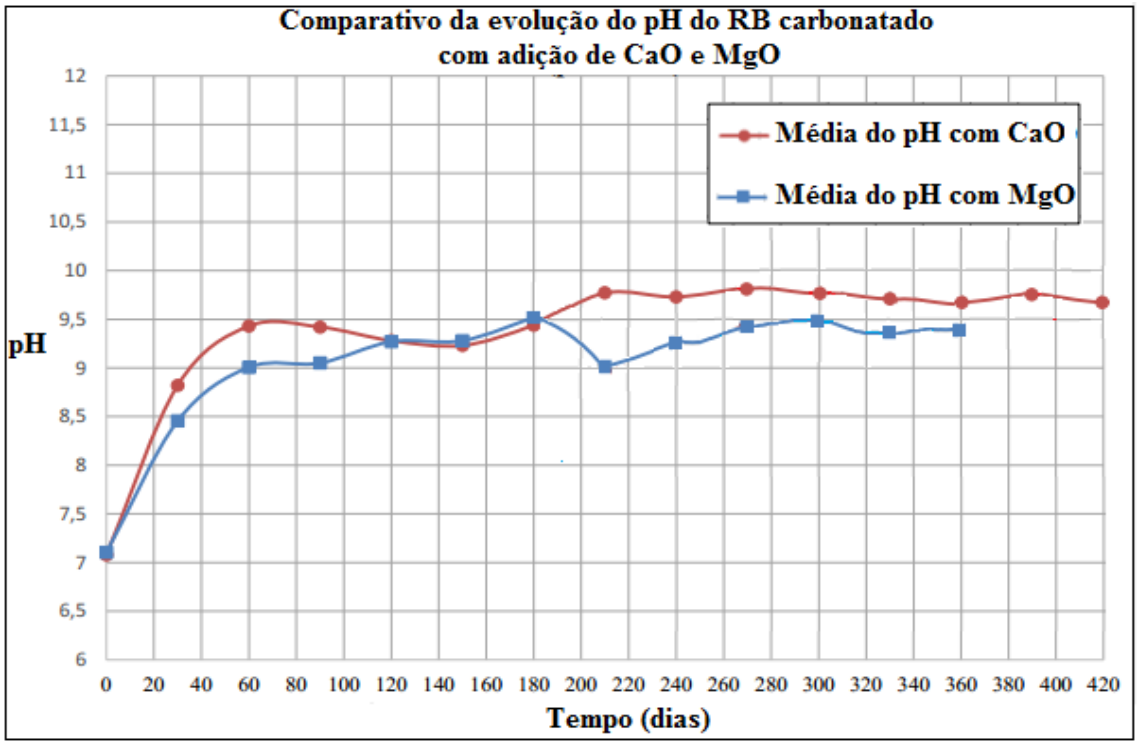


Figura 4.6 – Gráfico comparativo da evolução do pH através das Médias.

A fim de avaliar os efeitos da adição de Cálcio e Magnésio, foi elaborado um gráfico comparativo (Figura 4.7) com os resultados obtidos por VENÂNCIO (2013) e resultados coletados nesta tese. Como pode ser visto na Figura 4.7, o comportamento do pH do RB reagido somente com CO_2 (Média carbonatação pura), após 400 dias de monitoramento apresenta-se de forma significativamente diferente ao das médias obtidas neste estudo, adicionadas tanto de CaO quanto de MgO.

VENÂNCIO (2013), apresenta resultados da carbonatação pura do RB a longo prazo, sem adição de incrementos e com um baixo teor de óxido de cálcio e magnésio, ou seja, o resíduo esta na sua forma natural, (Média carbonatação pura). E seus resultados indicam um pH de estabilização mais elevado em comparação com os resultados desta tese (Figura 4.7).

Através deste gráfico (Figura 4.7), podemos perceber que, ao longo do período de monitoramento, a diferença do pH dos experimentos utilizando óxido de cálcio esteve em torno de 1 ponto abaixo comparado com as medias dos experimentos realizados apenas a carbonatação pura. Também, os experimentos utilizando MgO apresentaram melhores resultados em comparação com aqueles realizados somente com a carbonatação, com uma diferença média estando próximo de um valor de 1,5 pontos abaixo da média da carbonatação pura. Logo, os resultados apontam para uma diminuição da alcalinidade do resíduo, devido à adição dos aditivos, ao qual pode ser notada na comparação com o resíduo após passar por um simples processo de carbonatação sem aditivos. Estes componentes (Ca e Mg) agiram como agentes promotores de uma maior precipitação de compostos estáveis na forma de carbonatos no RB ao longo do tempo.

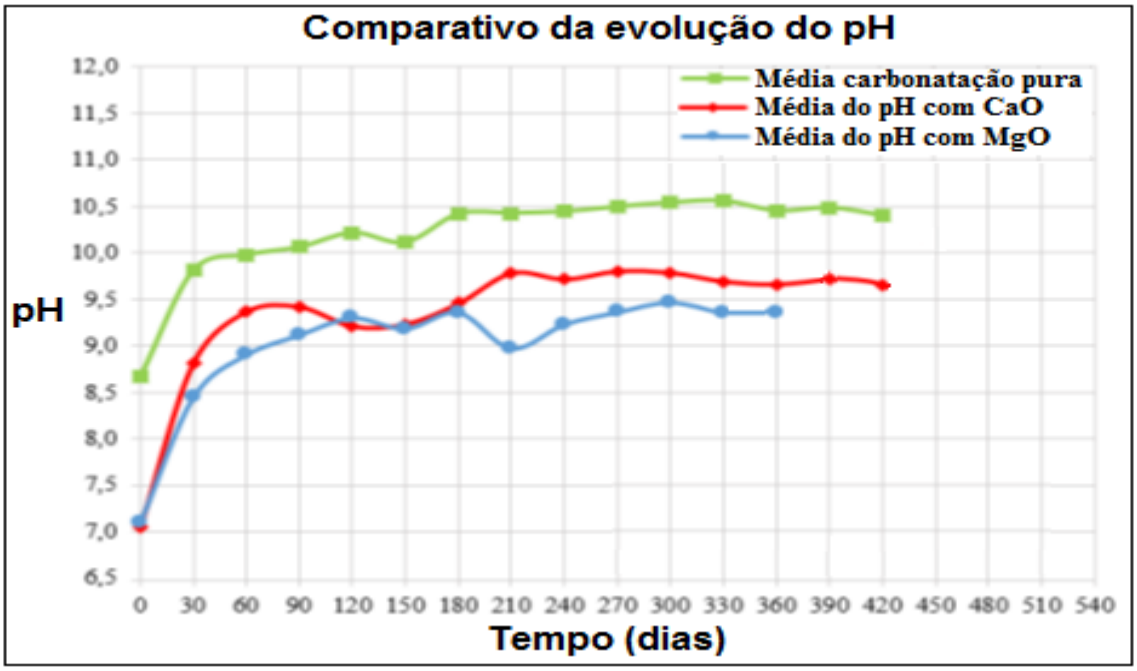


Figura 4.7 - Comportamento do pH após a carbonatação com e sem CaO ou MgO. Média carbonatação pura – Fornecida por VENÂNCIO (2013).

4.5 – ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Antes dos experimentos de carbonatação e após esse processo, juntamente com adição de CaO ou MgO, o RB foi submetido 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 do resíduo, respectivamente.

4.5.1 – Fluorescência de Raios X

O resíduo de bauxita, resíduo da produção de alumina pelo processo Bayer, apresenta características que dependem da sua composição química, da natureza do minério de bauxita e também da técnica empregada no processo Bayer. Os dados obtidos pelas análises químicas de fluorescência são apresentadas na Tabela 4.3. Nesta Tabela constata-se um percentual mínimo de CaO para o RB não reagido e consideráveis valores para os teores de ferro, alumínio e silício. Também, a análise química realizada no RB não reagido faz-se necessário para se comprovar o pequeno percentual de óxido de cálcio e ausência (ou na forma de traços), na maioria das vezes, de óxido de magnésio no referido resíduo.

A composição química inicial do RB (Tabela 4.3) pode ser visto como um ponto de partida para se justificar a realização deste trabalho, pois através desta composição, é observado que o percentual de cálcio está em torno de 1,08% em peso, desta forma adicionando-se cálcio e magnésio, junto com um processo de carbonatação, irá acarretar em uma precipitação da alcalinidade, assim conduzindo o RB para categoria de um material que pode ser considerado como material que pode ser utilizado em aplicações diversas.

E, uma vez que estamos lidando com um baixo percentual desses metais, justifica-se assim a adição destes durante o processo de carbonatação. Foram realizadas duas análises semiquantitativas no RB carbonatado e uma no RB não reagido conforme as Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 - Composição química do RB antes e após a carbonatação e adição de Ca e Mg.

Elementos	RB não reagido*(%)	RB Exp.(10% CaO) (%)	RB Exp.(10% MgO) (%)
P_2O_5	0,10	--	--
ZrO_2	0,69	0,88	0,83
CaO	1,08	5,94	1,66
TiO_2	4,16	5,05	4,66
Na_2O	14,37	9,88	9,77
SiO_2	18,30	14,52	14,54
Al_2O_3	25,43	18,63	18,73
Fe_2O_3	29,98	28,66	29,40
MgO	--	2,65	5,72
Outros	0,40	--	--
PF**	5,50	13,97	14,69

***** Resíduo de bauxita não carbonatado e sem adição de aditivos (CaO ou MgO).
****** Perda ao Fogo

De acordo com a Tabela 4.4, podemos observar a ausência Th (Tório) e a presença de U (Urânio) abaixo ou ligeiramente acima do limite de detecção, o que confirma a avaliação da inexistência do problema de radioatividade, descrito por SOMLAI *et al.*(2008), em nosso RB utilizado. Esta é uma análise importante, pois em

alguns resíduos de bauxita provenientes de outros países, foram encontrados níveis acima dos limites aceitáveis, o que impede determinadas utilizações deste resíduo.

Tabela 4.4 - Valores menores das análises semiquantitativas de fluorescência de raios.

Elementos	RB não reagido PPM
Zr	2183
Mn	593
Cr	315
Co	252
Ba	162
Nb	135
Cu	120
Sr	77
Pb	70
Ga	59
Zn	13
Y	12
Ni	11
U	11
Rb	<10

4.5.2 – Difração de Raios X

4.5.2.1 - Difração de Raios X do RB Não Reagido

Na Figura 4.8 pode ser visto o difratograma do RB da HydroAlunorte, utilizado nesse trabalho. As composições mineralógicas das amostras de RB foram investigadas por meio da análise de DRX. Nas amostras de RB evidenciam-se picos correspondentes a hematita (Fe_2O_3), goetita (FeO(OH), gibsita ($Al(OH)_3$), sodalita ($NaAlSi_4O_{12}Cl$) e chantalita ($CaAl_2SiO_4(OH)_4$). No difratograma, nota-se que o RB sem sofrer nenhum processo, apresenta picos característicos de difração intensa como por exemplo de gibsita em $2\theta = 20{,}29°$, assim como, o pico em $2\theta = 21{,}38°$, característico de goetita.

O referido DRX mostra que o RB é composto por minerais provenientes da própria bauxita, tais como a gibsita (G) [ICDD-07-0324], hematita (He), goetita (Go) [ICDD-81-0464], anatásio (A) [ICDD-86-1157], quartzo (QZ) [ICDD-79-1910] e minerais que seriam formados durante o processo Bayer, tais como a sodalita (So) [ICDD-85-2068]. Também, observa-se picos de $CaCO_3$ com baixa intensidade, devido ao baixo percentual de cálcio presente no resíduo como comprovado pela analise de Fluorescência para o RB não reagido (Tabela 4.4). 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.

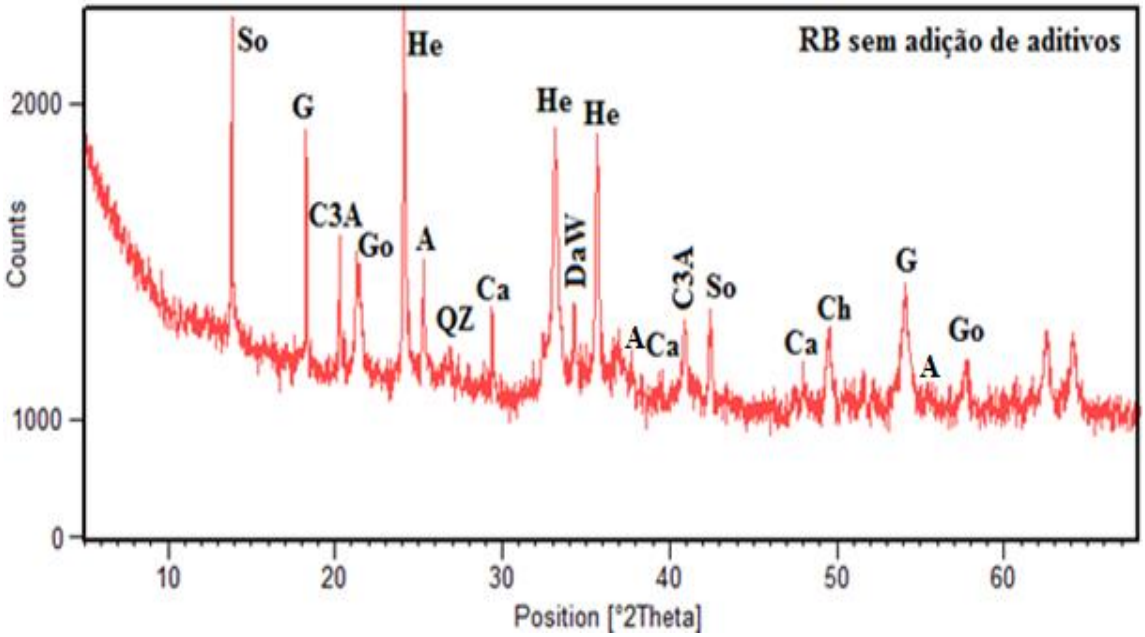


Figura 4.8 - Difração de raios X da amostra de RB não reagido da HydroAlunorte.

4.5.2.2 - Difração de Raios X do RB adicionado de CaO

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 no RB após o processo de carbonatação e adição dos aditivos teve por objetivo identificar os minerais que participam do processo de carbonatação à longo prazo e apresentaram um aumento percentual em suas concentrações, caracterizadas pelas analises comparativas dos gráficos de DRX. Logo, foram realizadas análises por difração de raios X em amostras de RB reagido com dióxido de carbono adicionados de CaO ou MgO. Após a análise

química do RB foi necessária a realização da análise mineralógica do RB carbonatado e adicionado de aditivo, para se certificar quais minerais de carbonatos tiveram um aumento na intensidade dos seus picos característicos, caracterizando assim uma maior concentração desse mineral no resíduo.

Os difratogramas a seguir são apresentados para uma mesma concentração de CaO adicionado e após o processo de carbonatação, porém com tempos de estocagem diferentes, de forma que possamos verificar quais as fases minerais presentes em ambos os casos sofreram alterações em suas concentrações.

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas referentes ao RB Carbonatado adicionado de 10% de CaO, em diferentes tempos de monitoramento após a carbonatação. Como pode ser observado os minerais identificados em ambos os gráficos (RB carbonatado – 10% 06 e 12 meses) e que não sofreram basicamente nenhuma alteração em sua concentração percentual, são: Anatásio (A) [ICDD-84-1285], Hematita (H) [ICDD-84-0307], Quartzo (Q) [ICDD-78-2315]. Para essa condição experimental a análise mineralógica confirma o que já tínhamos observado na análise química, ou seja, estes minerais identificados pelo DRX foram anteriormente identificados pela FRX, mas na forma de óxidos.

Na análise por DRX foram identificados picos característicos do composto mineral de $CaCO_3$ (calcita), e no difratograma comparativo (Figura 4.9), podemos perceber um aumento na intensidade dos picos característicos do carbonato de cálcio aos quais são identificados pelos picos em (Ca) 29,4º 2θ[3,04034 Å] [ICDD-81-2027] e [ICDD-03-0596], representando um aumento na concentração deste mineral no resíduo. Este fato se dá pelo processo de dissolução lenta de minerais (liberação de íons e formação de novas fases minerais) e consequentemente a formação e precipitação de novas fases sólidas que sequestram o carbono de forma estável, como exemplo o carbonato de cálcio, e a maioria das fases contendo cálcio, que estão presentes como um resultado do processo Bayer. Também, o fato de se ter o bicarbonato dissolvido no licor, pode ser considerado como um “acúmulo” de dióxido de carbono na solução ao qual participa nas reações subsequentes à medida que o pH diminui e os hidróxidos alcalinos são consumidos, favorecendo assim a precipitação de novas fases minerais de carbonatos, aos quais estão em conformidade com os estudos feitos por KHAITAN *et al.*,(2009a).

Os resultados apresentados nesta tese estão em conformidade com os trabalhos de ZHU *et al.*,(2016) e SOO *et al.*,(2016), ao qual promoveu ensaios de neutralização a longo prazo de suspensões de resíduo de bauxita (RB) com adição de CO_2 e Cálcio em diferentes percentuais. E de acordo com SOO *et al.*,(2016), foi verificada a ocorrência de uma reação de carbonatação mineral ao longo do tempo com a presença Ca, para amostras tratadas com $CaCl_2$, onde este seria a fonte de cálcio. O difratograma comparativo da Figura 2.17 (SOO *et al.*, 2016), mostra o aumento percentual do $CaCO_3$ no resíduo representado através do aumento na intensidade dos picos característicos desse mineral ($2\theta \approx 29{,}4°$) e este se apresenta similar ao da Figura 4.9 com relação ao resultado final obtido.

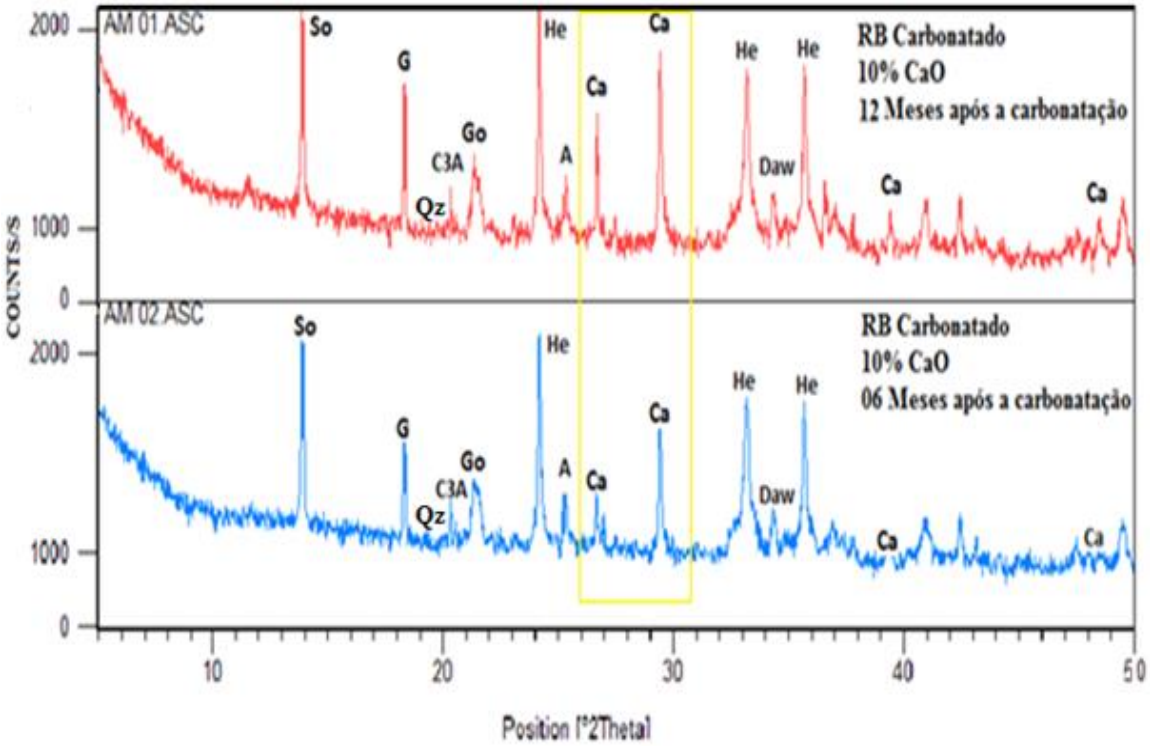


Figura 4.9 – Mostram os picos característicos padrões do DRX próximos de $2\theta \approx 26{,}6°$ e $2\theta \approx 29{,}4°$ representando o $CaCO_3$, para 12 meses após a carbonatação (Picos mais intensos) (gráfico de cima) e após 06 meses a carbonatação (Picos menos intensos) (gráfico de baixo).

4.5.2.3 - Difração de Raios X do RB adicionado de MgO

Para o difratograma comparativo da Figura 4.10, podemos observar um aumento na intensidade dos picos referentes à Hydromagnesita (MgC) [ICDD-03-0093], [ICDD-05-0211], ($5MgO.4CO_2.5H_2O$) e Dolomita (Do) [ICDD-02-0767] [$CaMg(CO_3)_2$]. E nos

referidos difratogramas comparativos, podemos constatar as diferenças de intensidade para um mesmo pico, principalmente o pico 2θ≈ 27,0° caracterizado como o pico característico para a Hydromagnesita. Observamos também essa diferença para intensidade do pico referente à Dolomita, indicando a formação destes cristais, provavelmente devido aos mesmos motivos, já mencionados anteriormente, para o aumento da intensidade dos picos referentes ao CaO.

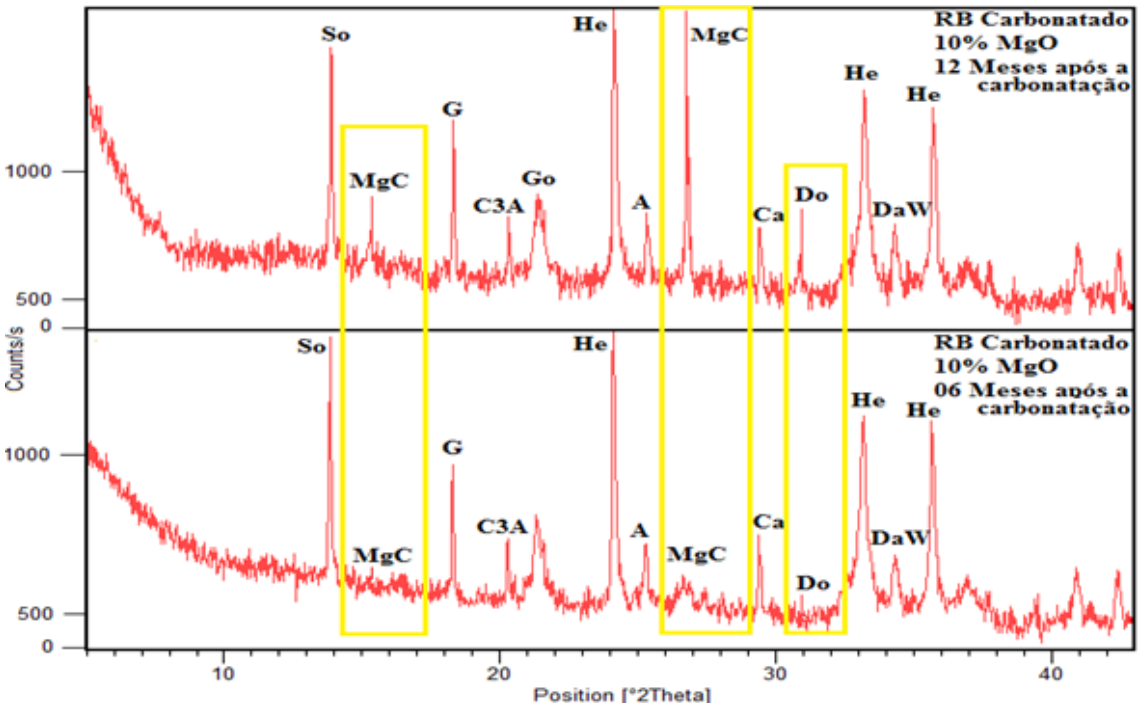


Figura 4.10 – Mostram os picos característicos padrões do DRX próximos de 2θ ≈ 15,2° e 2θ ≈ 27,0° referentes a Hydromagnesita e 2θ ≈ 30,9° representando a Dolomita, para 12 meses após a carbonatação (Picos mais intensos) (gráfico de cima) e após 06 meses a carbonatação (Picos menos intensos) (gráfico de baixo).

Segundo DILMORE *et al.*,(2008), após um processo de envelhecimento do RB carbonatado e com aditivos, tanto de cálcio quanto de magnésio, sugerem que a capacidade de sequestro de CO_2 de forma estavél se dá com formação de novas fases minerais e consequentemente reflete na precipitação mineral, ao qual aumentam com o envelhecimento das amostras. E estas afirmações corroboram com os resultados expostos desta tese, pois com o aumento do periodo de monitoramento, acarretou-se em um maior percentual de minerais de carbonatos, tanto de cálcio quanto de magnésio, assim entrando também em confomidade com o processo reacional descrito por JOHNSTON *et al*,.(2010) nas equações 2.42 até 2.46.

Os resultados apresentados nos DRXs da Figura 4.10, estão em conformidade com os padrões de DRXs apresentados por KYLE *et al.*, (2012), ao qual este constatou em seus resultados a formação de espécies de carbonatos, tais como Hydromagnesita. E segundo HANCHEN *et al.*, (2008), o aumento na produção de carbonatos no resíduo de bauxita esta intimamente relacionado com o tempo de envelhecimento das amostras (monitoramento dessas amostras ao longo do tempo), haja visto que estas amostras tenham passado por uma processo de carbonatação e adicionados com aditivos como por exemplo Cálcio ou Magnésio.

Por tanto, a seguinte analise pode ser feita: Tanto o RB adicionado de CaO quanto para o adicionado de MgO, houve aumento percentual na concentração de minerais de carbonatos, favorecido pela adição dos aditivos, processo de carbonatação e monitoramento ao longo do tempo das amostras de RB.

4.6 – ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica por varredura (MEV) e um espectro da composição química da análise por EDS nos RBs adicionados de tanto de CaO quanto de MgO. As análises do RB foram feitas em um microscópio Leo 1430. Posteriormente as amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro com fita adesiva de carbono, sendo feita a metalização com uma película de platina de espessura de ~15 nm, em equipamento Emitech K550, a uma pressão de 2.10^{-1} mbar, corrente de 25 mA durante 2,5 min. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV.

As Figuras 4.11 e 4.12 são referentes ao RB carbonatado e adicionado de óxido de cal, e as micrografias revelam partículas aglomeradas de tamanhos e formas bastante variadas, relacionados aos minerais já descritos por DRX. Na Figura 4.11, podemos observar varias áreas mais claras identificadas pelos pontos enumerados de 01 a 08, as quais indicam a presença de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) agregados, constatando nitidamente a formação desta fase cristalina à base de cálcio no RB. Na Figura 4.12, é apresentado uma micrografia mais ampliada para identificação do carbonato, ao qual os números de 01 à 06 correspondem aos locais onde a análise de EDS foram realizadas, e

mostraram que a região dos referidos pontos são predominantemente ricos em cálcio. E os resultados são listados na Tabela 4.5.

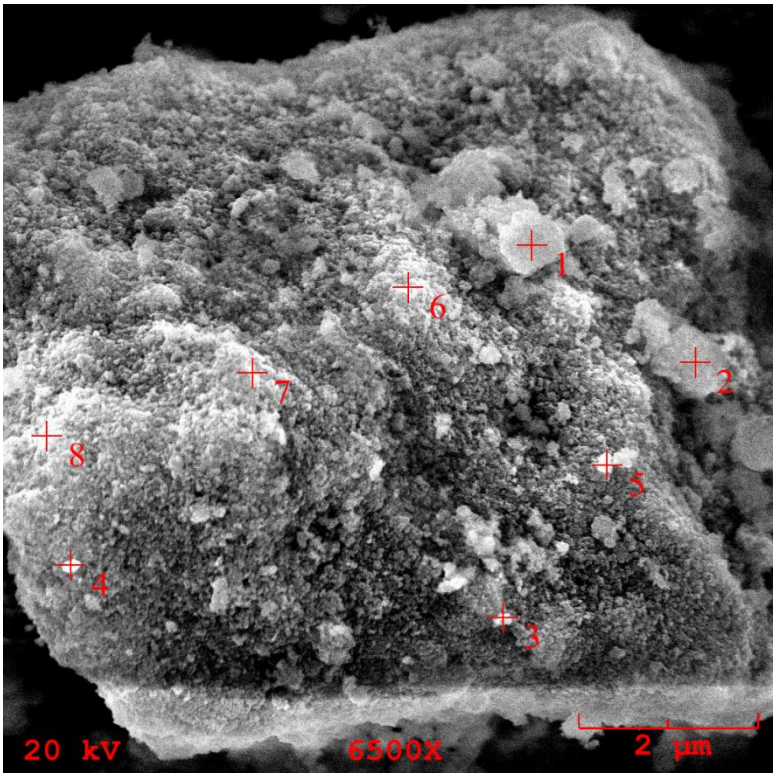


Figura 4.11 – Micrografia Eletrônica por Varredura MEV do RB carbonatado, mostrando os pontos de incidência do carbonato de cálcio, (6500 x).

Tabela 4.5 - Composições elementares dos diferentes pontos da Figura 4.12, em %.

Numero	C	O	Na	Mg	AL	Si	Ca	Ti	Fe
01	4,329	38,65	0,69	1,663	1,154	0,704	50,702	0,226	1,884
02	6,106	39,965	0,504	2,205	0,694	0,564	46,301	0,428	3,234
03	1,925	31,565	0,314	1,726	0,906	0,866	60,765	0,264	1,669
04	4,859	35,27	0,794	2,009	0,737	0,63	52,424	0,358	2,919
05	4,727	42,543	0,698	2,205	0,83	0,615	46,77	0,2	1,411
06	4,571	41,669	0,737	2,153	1,071	0,896	46,964	0,231	1,707

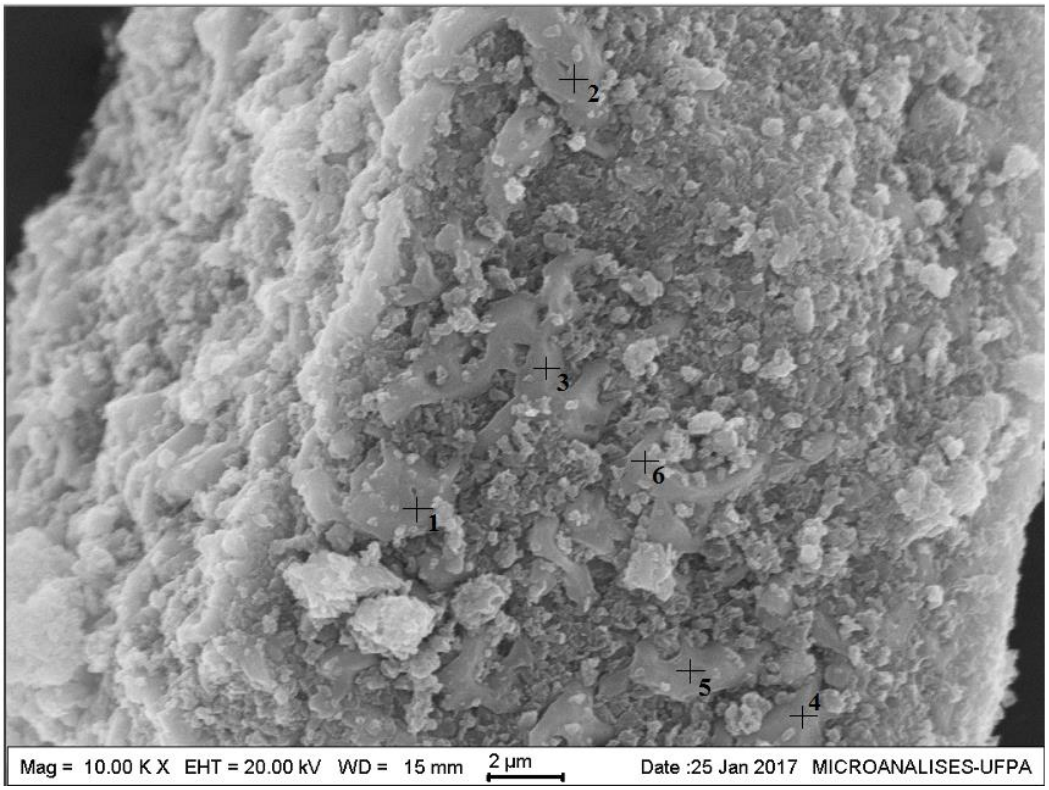


Figura 4.12 - Micrografia Eletrônica por Varredura e pontos onde as análises de EDS foram realizadas.

Na Figura 4.13, temos os resultados das análises de microscopia eletrônica por varredura (MEV), nela observa-se que a microestrutura apresenta uma topografia grosseira e rugosa, com uma característica aglomerante e formas irregulares. E nos locais sinalizados pelas setas, temos a indicação da ocorrência de formação de fases cristalinas. O resultado da análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) feita nos pontos indicados pelas setas mostraram que tais regiões são predominantemente ricas em magnésio, e que há formação de cristais que podem estar associados às fases cristalinas à base de cálcio e magnésio identificados no DRX.

Segundo FENG *et al.*, (2015), o RB tende a aglomerar-se em partículas aproximadamente redondas com superfície compacta e escamosa após a carbonatação e calcificação ou adição de Mg, levando a uma diminuição acentuada na área superficial específica, conforme suas analises de MEV e EDS feitas em seu estudo. Estas observações reforçam a hipótese de que no RB carbonatado, as partículas tendem a ser manter aglomeradas, como pode ser visto tanto nas Figuras 4.11 e 4.12 quanto na Figura 4.13, mas apresentando uma alta cristalinidade como é constatado através da comparação dos resultados do DRXs das amostras.

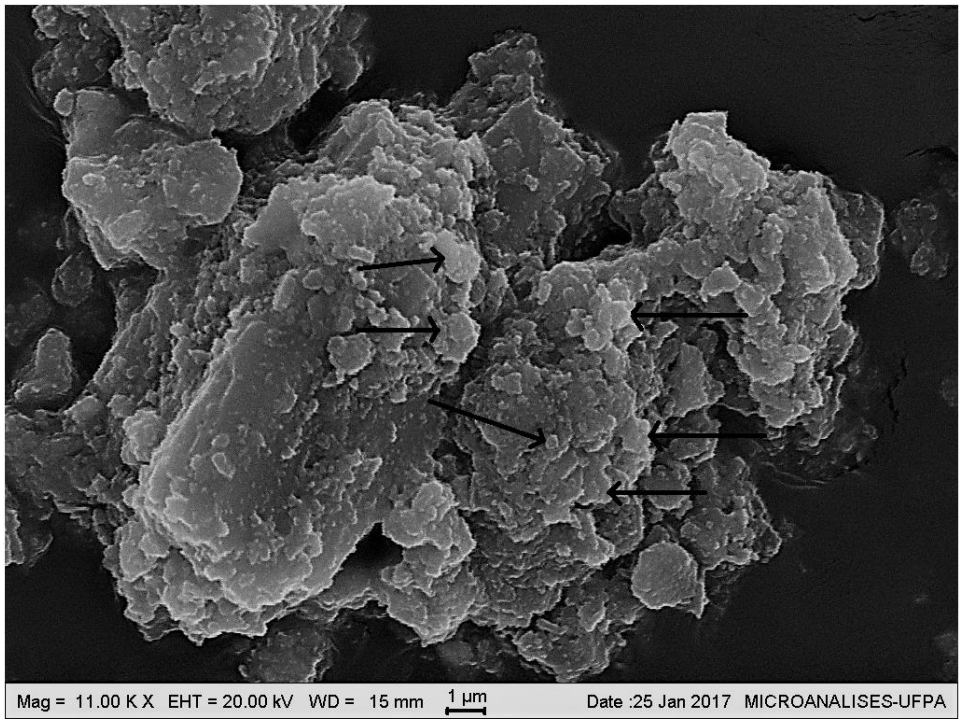


Figura 4.13 - Micrografia Eletrônica por Varredura MEV do RB carbonatado com adição de MgO.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 – CONCLUSÕES

Com base na revisão bibliográfica realizada e nos resultados obtidos ao longo dos experimentos realizados, aos quais possibilitaram a análise do efeito da adição do óxido de cálcio ou óxido de magnésio no comportamento da alcalinidade do resíduo da bauxita resultante do processo Bayer, foi possível concluir que:

- Constatou-se que a suspensão do RB, durante o processo de carbonatação, apresentou uma redução acentuada do pH para todos os experimentos, verificando-se que a absorção é mais acentuada no início do experimento, devido a reação do dióxido de carbono com a soda e íons alcalinos em solução.

- Verificou-se que a adição de óxido de cálcio combinada ao processo de carbonatação, contribuiu diretamente para a redução e a estabilidade da alcalinidade do resíduo de bauxita, através da constatação da precipitação de compostos estáveis no RB carbonatado, proporcionando assim um pH final médio e estável em torno de 9,5 durante grande parte do período de monitoramento. Do mesmo modo, a adição de óxido de magnésio à suspensão também apresentou efeito similar.

- Porém, a variação quantitativa de cada aditivo adicionado ao RB não comprometeu os resultados durante o período de monitoramento das amostras em relação ao pH de estabilização, onde os valores das médias do pH encontram-se próximos e com pequenas variações ao longo do tempo, logo, observou-se que o comportamento do pH em todos os experimentos apresentaram semelhanças ao final do monitoramento a longo prazo. Por tanto, constatou-se que, independentemente dos diferentes percentuais de aditivos empregados nos experimentos (1%, 2,5%, 5%, 10%, 30%, 40% e 50% para o CaO e 1%, 2,5%, 5% e 10% para o MgO), não há influência destes diferentes percentuais nos valores finais do pH de longo prazo.

- Desta forma, o menor percentual de aditivos é o mais adequado levando-se em conta o ponto de vista econômico, pois, considerando a aplicabilidade em larga escala, é uma informação relevante no quesito custo.

- Em comparação com a carbonatação pura, é notável que o óxido de cálcio e o óxido de magnésio agem como agentes redutores da alcalinidade do resíduo da bauxita carbonatado, apresentando um progresso significativo, pois a estabilização do pH do resíduo adicionado de Ca ou Mg (pH $\approx$ 9,5) em comparação ao RB com apenas a carbonatação pura (pH $\approx$ 11,0), são favoráveis, porém ainda não são satisfatórios, ou seja, ainda não confere ao RB possibilidades de descarte ou reuso mais abrangente.

- Os principais resultados encontrados neste trabalho conferem às analises de DRX, os quais demonstraram um aumento percentual de fases minerais á base de cálcio e magnésio, no resíduo carbonatado, através do aumento na intensidade dos picos característicos destes minerais. E estes resultados corroboram com os resultados encontrados na literatura onde se verificou através da análise mineralógica a formação de compostos minerais estáveis, como a calcita, hydromagnesita e a dolomita.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Promover a realização de experimentos utilizando menores percentuais de aditivo para se conhecer o limite mínimo necessário para se diminuir o pH a longo prazo, a fim de viabilizar sua aplicação em escala industrial.

- Realizar experimentos utilizando aditivos de cálcio e de magnésio em conjunto.

- Construção de um reservatório a céu aberto para armazenar o RB carbonatado e aditivado, com intuito de se e analisar e monitorar o comportamento do pH ao longo do tempo, submetido a sol e chuva.

- Realizar experimentos utilizando resíduo proveniente da produção do sal (Brine).

- Realizar experimentos aquecendo o resíduo ao acrescentar o aditivo, pois o aquecimento favorece a formação de carbonatos tanto de magnésio quanto de cálcio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004, "**NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**", Rio de Janeiro**.**

ALLEN, D. E.; Strazisar, B. R.; Soong, Y.; Hedges, S. W. Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: Significance of elevated pressures and salinities. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1569–1580.

AGATZINI-LEONARDOU, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E. and Markopoulos, Ch., Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure, *J. Hazard. Mater.*, 157(2008), No. 2-3, p. 579.

ALCOA. 2009 Annual Report. Pittsburgh, 2009. http://www.alcoa.com/global/en/news/news_detail.asp?pageID=20090915005882en&newsYear=2009

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

BONENFANT, D.; KHAROUNE, L.; SAUVÉ, S.; HAUSLER, R.; NIQUETTE, P.; MIMEAULT, M. & KHAROUNE, M. CO2 Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 7617 – 7622, 2008.

BOBICKI, E. R. *et al*., Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 38, pp. 302-320, 2012.

BUTT, D.P., Lackner, K.S., Wendt, C.H., Conzone, S.D., Kung, H., Lu, Y.-C., Bremser, J.K., 1996. Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide. J. Am. **Ceram. Soc. 79, 1892–1898.**

CARTER, C.; VAN DER SLOOT, H.; COOLING, D.; *et al*., "Characterization of untreated and neutralized bauxite residue for improved waste management". **Environmental. Engineering. Science**., 25, (4), pp. 475-488,2008.

CLARK, M.W, D. McConchie, L. Munro, D. Faux, S. Walsh, D. Blair, L. Fergusson, F.G. Davies-McConchie, The development of porous pellets of seawater neutralised bauxite refinery residues (red mud) and BauxsolTM for use in water treatment systems,

in: **Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop, Perth, Australia, AQW Ltd., 2005, pp. 56–58.**

COOLING, D. J. ; Hay, P. S.; Guilfoyle, L. Carbonation of bauxite residue. **In *Proceeding of the 6th International Alumina Quality Workshop* 2002,** *185*, 190.

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.

CUNHA, E. J. S; **INFLUÊNCIA DO USO DE RESÍDUO DO PROCESSO BAYER NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE BASE POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (UFPA/PRODERNA/ITEC), Belém, 2015, (Tese de Doutorado).

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

DILMORE, R., LU, P., ALLEN, D. *et al*., "Sequestration of CO2 in Mixtures of Bauxite Residue and Saline Wastewater", **Energy and Fuels 22,** 2008.

DNPM, **Ocorrências, Jazidas, Minas e Desenvolvimento**, apresentação no Seminário "Bauxita & Alumínio: desafios e perspectivas", 2007. Disponível em <www.ibram.org.br/sites/700/784/00000743.ppt>. Acesso em 12 jan. 2013.

ENICK, R. M., BECKMAN, E. J., Shi, C. M., Xu, J. H., and CHORDIA, L. _2001_. "Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation." **nergy Fuels**, 15_2_, 256–262.

ENICK, R.M., Beckman, E.J., Shi, C., Xu, J., Chordia, L., Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation, **Energy Fuels 15 (2) (2001) 256–262.**

EVANS, K., NORDHEIM, E., TSESMELIS, K., "Bauxite Residue Management", **Light Metals 2012**, pp63-66, TMS, Wiley, Orlando, Fev. 2012.

FERRAZ Nilson e HAMAOKA Marcos. Alumar comemora marca de 5 mil atracações de navios em terminal**,** Maranhão Maravilha**,** 2014,

http://maranhaomaravilha.blogspot.com.br/2014/10/alumar-comemora-marca-de-5-mil.html

GARCIA, Marta Cristina Suarez. Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.** (Dissertação de Mestrado).

GOOGLE Earth**, Imagem da Refinaria de alumina em Barcarena, Pará, 2016,** acesso em Março de 2017.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C., Literature **review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry**; DMR-3610; CSIRO-Minerals: Waterford; p 19. 2009.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C., **Literature review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry; DMR-3610**; CSIRO-Minerals: Waterford;. 2009. Disponível em <http://www.csiro.au>, Acesso em 5 maio 2012, 11:50:33.

GRAY, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J. and McGrath, S.P., Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud, *Enviton.*
Pollut., 142(2006), No. 3, p. 530.

GUILFOYLE, L., HAY, P., COOLING, D., "Use of Flue Gas for Carbonation of Bauxite Residue", **Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop,** 2005.

HAN, Y.S., Tokunaga, T.K., Calculating carbon mass balance from unsaturated soil columns treated with $CaSO_4$-minerals: test of soil carbon sequestration, **Chemosphere 117 (2014) 87-93.**

H¨ANCHEN, M.,Prigiobbe,V.,Baciocchi,R.,Mazzotti,M.,2008.Precipitationinthe Mg-carbonate system-effects oftemperatureandCO2 pressure. **Chem.Eng. Sci. 63,1012–1028.**

HIND, A. R.; Bhargava, S. K.; Grocotte, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects 1999,** *146* (1-3), 359–374.

HILDEBRANDO, Edemarinho A., SOUZA, José Antônio da Silva, NEVES, Roberto Freitas, 2006, "Influência do Tipo de Argila nas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Obtidos com Lama Vermelha do Processo Bayer", 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Ilasil, 15-19 de Novembro.

HYDRO ALUNORTE, Alumina do Norte do Brasil S.A.. "Relatório Anual, Barcarena, Pará", 2012.

HUGHES, J. Effect of soil amendment with bauxite Bayer process residue (red mud) on the availability of phosphorus in very sandy soils. *Aus. J. Soil Res.* **2003**.

IAI - World Aluminium and the European Aluminium Association "Bauxite Residue Management: Best Practice", available from the **International Aluminium Institute**, 10 King Charles II Street, London, SW1Y 4AA, UK and on line from http://bauxite.world-aluminium.org/refining/bauxite-residue-management.html. Data de acesso: 03/11/16.

JOHNSTON, M., CLARK, M.W., McMAHON, P. *et al*., "Alkalinity Conversion of Bauxite Refinery Residues by Neutralization", **Journal of Hazardous Materials 182,** Elsevier, 2010.

JOHNSTON, M., Clark, M.W., McConchie, D. M., Geochemistry of bauxite refinery residues neutralised by different methods, in: Proceedings of the International Alumina Quality Workshop, AQW Inc., Darwin, 2008, pp. 145–157

JONES, G., JOSHI, G., CLARK, M. *et al.*, "Carbon Capturing and the Aluminium Industry: Preliminary Studies", **Environmental Chemistry,** 3, (4), 297-303. Csiro Publishing, 2006.

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

D.B. Kirkpatrick, Red mud product development. Light Metals 1996, Anaheim, CA, USA, 1996, pp. 75–80.

KYLE, J. F., Park, Ah-H. A., **Effect of H2O on $Mg(OH)_2$ carbonation pathways for combined CO_2 capture and storage,** jornal Chemical Engineering Science 100 (2013) 332-341.

KIRWAN, Luke J. et al. Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation. In: **International Journal of Mineral Processing**, n. 119, p. 40-50, 2013.

KHAITAN, S, D.A. Dzombak, P. Swallow, K. Schmidt, J. Fu, G.V. Lowry, Field evaluation of bauxite residue neutralization by carbon dioxide, vegetation, and organic amendments, J. Environ. Eng. ASCE (2010) 1045–1053.

KLAUBER, C., M. Gräfe, and G. Power., Bauxite residue issues: II. options for residue utilization, *Hydrometallurgy*, 108(2011), No. 1-2, p. 11-32, 2011.

LEITE, A . B., BERTOLI, S. L., BARROS, A. A. C., **Processo de Absorção de Gases na minimízação da Poluição Atmosferica -** 2000, Disponível em: < http:// *www.bvsde.paho.org/bvsaidis/paraguay5/IVAA08.pdf*> Acesso em: 11/08/2017.

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

LIU, W.C., Sun, S.Y., Zhang, L., Jahanshahi, S. and Yang, J.K., Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe, ***Miner. Eng.*, 39(2012), p. 213.**

LIU, W.C., *Study on the Multiphase Transformation of Bayer Red Mud in the High Temperature Roasting Reaction and Recovery of Iron Aluminum and Sodium* [Dissertation], **Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 2010, p. 9.**

LIU, W.C., *Developments in Red Mud Utilization in China*, **Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, International Committee for the Study of Bauxite, Alumina & Aluminium (ICSOBA) announces its 33rd International Conference and Exhibition.** Leuven, Belgium, 5-7/10/2015.

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.**

LU, G. Z., Zhang, T. A., ZHU, X. F., LIU, Y. X., Wang, F. F., GUO, Q. Y., Zhao, and Zheng, C. Z., **Calcification-carbonation method for cleaner alumina production and CO2 utilization,** *JOM*, 66(2014) No. 9, p. 1616.

LOPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NUNEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M., 1998, Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Res**., 32, (4), 1314-1322.

LU, G.Z., Zhang, T.A., Zhu, X.F., Liu, Y., Wang, Y.X., Guo, F.F., Zhao, Q.Y. and Zheng, C.Z., Calcification-carbonation method for cleaner alumina production and CO2 utilization, ***JOM*, 66(2014) No. 9, p. 1616.**

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

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.

MENZIES, N. W.; Fulton, I. M.; Morrell, W. J. Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite Residue and Implications for Revegetation. ***J. EnVironm. Qual.* 2004, *33*, 1877–1884.**

MILAČIČ, Radmila, Tea, ŠČANČAR, Janez, "Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures". ***Science of the Total Environment***, v. 426, p 359–365, 2012.

MCCONCHIE, D. The use of seawater-neutralised bauxite refinery residues (red mud) in environmental remediation programs. ***Proceedings of the 1999 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, The Minerals, Metals and Materials Society*; Gaballah, J., et al., Eds.; 1999; Vol. 1, pp 391–400.**

MCCONCHIE, D., Clark, M., Davies-McConchie, F., Faux, D., Zilstra, H., Fergusson, L., Recent advances in the treatment and reuse of bauxite refinery residues (BauxsolTM), in: **Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop, Perth, Australia, AQW Ltd., 2005, pp. 66–68.**

NGUYEN, T., 2009a., Palmer, S.J., Frost, R.L., Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. Coord. Chem. Rev. 253, 250–267.

O'CONNOR, D. J. Alumina extraction from non bauxite materials. **Aluminum –verlag Gmbh.** Disseldorf, 1988.

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

PAN, X.L., Yu, H.Y. and Tu, G.F., Reduction of alkalinity in bauxite residue during Bayer digestion in high-ferrite diasporic bauxite, ***Hydrometallurgy*, 151(2015), p. 98.**

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.

PARAMGURU, R., RATH, P.; MISRA, V.," Trends in red mud utilization - A review". **Min. Process. Extract. Metall. Rev**., Taylor & Francis Inc.,26, pp 1-29, 2005.

POWER, G., GRÄFE, M., KLAUBER, C., "Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices", ***Hydrometallurgy***, v. 108: p. 33–45, 2011.

PLUMMER, L. N.; Busenberg, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O. ***Geochim. Cosmochim. Acta* 1982, *46*, 1011–1040**.

QIN. S. and Wu. B.L., Effect of self-glazing on reducing the radioactivity levels of red mud based ceramic materials, ***J. Hazard. Mater.*, 198(2011), p. 269.**

RAI, Suchita et al. Neutralization and Utilization of red mud for its better waste management. In: **ARCH. ENVIRON. SCI**. n. 6, p. 13-33, 2012.

RIVAS MERCURY, J.M., "Aproveitamento de Lama Vermelha como Matéria-Prima Cerâmica", Cefet-MA, apresentação, 2008.

ROACH, G. I. D., JAMIESON, E., PEARSON, N., *et al.* Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries", **Light Metals**, Ed. TMS: New Orleans; pp 51-58, 2001.

SAMAL, Sneha, RAY, Ajoy K., BANDOPADHYAY, Amitava, "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review", ***International Journal of Mineral Processing***, v. 118: p. 43-55, 2013.

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

SIRBESCU, M., Jenkins, D.M., Experiments on the stability of cancrinite in the system Na2O-CaO-Al2O3-SiO2-CO2-H2O, Am. Mineralogist 84 (1999) 11–12, 1850–1860.

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

SOO, Y. H., SANGWOO. J., PYEONG. K., CHAMTEUT. OH., **"Bauxite residue neutralization with simultaneous mineralcarbonation using atmospheric CO_2"** Journal of Hazardous Materials, pp 87-93, 2016.

SOUZA, J.A.S., "Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil" **Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará**, Mar. 2010.

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

SUCHITA, R., WASEWAR, K.L., MUKHOPADHYAY, J. *et al.*, "Neutralization and Utilization of Red Mud for its Best Waste Management", **Archives of Environmental Science**, Vol. 6, pp.13-33, 2012.

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

TOLEDO, S., et al., **Estudo por microscopia eletrônica de transmissão de lama vermelha tratada com água do mar.** Cep. 18017: p. 187. 2012.

TOR, A., Danaoglu, N., Arslan, G. and Cengeloglu, Y., Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies, ***J. Hazard. Mater.*, 164(2009), No. 1, p. 271.**

THORNBER, M. R.; BINET, D., “Caustic soda adsorption on Bayer residues”, **5th International Alumina Quality Workshop**, al., P. e., Ed. AQW Inc., Bunbury; pp. 498-507, 1999.

TSAKIRIDIS, P.E., Agatzini-Leonardou, S. and Oustadakis, P., Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker, ***J. Hazard. Mater.*, 116(2004), No. 1-2, p. 103.**

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

WARD, S. C.; Summers, R. N. Modifying sandy soils with the fine residue from bauxite refining to retain phosphorus and increase plant yield. ***Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 1993, *36* (2).**

WOUTER, J. J., Huijgen, J., Witkamp, J. – G., Comans, N. J.R., Mineral CO_2 equestration by steel slag carbonation, **Environ. Sci. Technol. 39 (24) (2005) 9676–9682.**

YANG, J., Xiao, B., Development of unsintered construction materials from red mudwastes produced in the sintering alumina process, **Construct, Build. Mater. 22 (12) (2008) 2299–2307.**

ZHONG, L., Zhang, Y.F. and Zhang, Y., Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process, ***J. Hazard. Mater.*, 172(2009), No. 2-3, p. 1629.**

ZHU, X. F.,ZANG, T. A., WANG, Y. X., LU, G. Z.,**Recovery of alkali and alumina from Bayer red mud by the calcification–carbonation method.** International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Volume 23, Number 3, March 2016, Page 257 DOI: 10.1007/s12613-016-1234-z.

APÊNDICE A

A.1 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 1 à 3, com adição de 1% CaO.

EXPERIMENTO 1 - (1%CaO)

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 51,0

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	12,3	0	6,72
10	7,48	30	8,73
20	6,75	60	8,95
30	6,76	90	9,5
40	6,73	120	9,81
50	6,75	150	9,07
60	6,75	180	8,83
70	6,75	210	9,49
80	6,81	240	9,58
90	6,67	270	9,7
100	6,65	300	9,45
110	6,6	330	9,42
120	6,72	360	9,42
		390	9,5
		420	9,6

EXPERIMENTO 2 - (1%CaO)

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 51,7

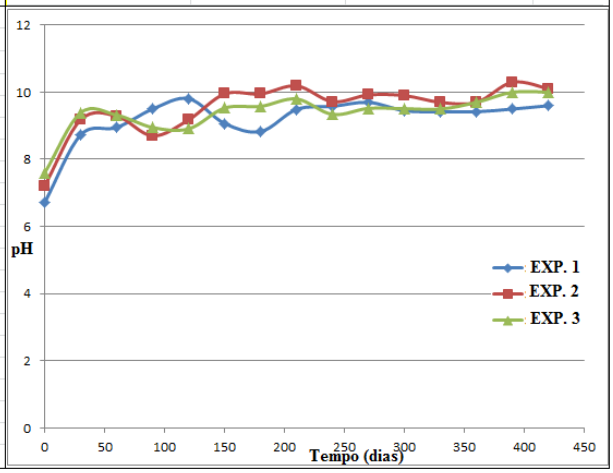
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,28	0	7,22
10	7,88	30	9,18
20	7,38	60	9,29
30	7,31	90	8,7
40	7,73	120	9,18
50	7,4	150	9,95
60	7,51	180	9,95
70	7,48	210	10,19
80	7,53	240	9,72
90	7,22	270	9,92
100	7,46	300	9,9
110	7,35	330	9,7
120	7,22	360	9,7
		390	10,3
		420	10,1

EXPERIMENTO 3 - (1%CaO)

CORRIDA - 03

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 51,0

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,94	0	7,6
10	7,87	30	9,39
20	7,38	60	9,32
30	7,41	90	8,95
40	7,33	120	8,91
50	7,36	150	9,53
60	7,54	180	9,58
70	7,57	210	9,8
80	7,6	240	9,34
90	7,54	270	9,52
100	7,58	300	9,51
110	7,56	330	9,5
120	7,6	360	9,7
		390	10
		420	10



A.2 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 4 à 6, com adição de 2,5% CaO.

EXPERIMENTO **4** - (2,5 %CaO)

pH Início 12,9
ph Final 6,67
Volume da Slução 06 Litros
Temp. 27C°

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 52,0

DIMINUIÇÃO DO PH *		AUMENTO DO PH PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	12,9	0	6,67
10	6,88	30	8,78
20	6,78	50	8,84
30	6,6	90	9,55
40	6,63	120	9,33
50	6,5	150	8,63
60	6,65	180	9,07
70	6,66	210	9,86
80	6,68	240	9,71
90	6,68	270	9,9
100	6,56	300	9,73
110	6,64	330	9,51
120	6,67	360	9,5
		390	9,5
		420	9,53
		450	9,5
		480	9,5

* período compreendido durante a realição do experimento

EXPERIMENTO 5 - (CaO 2,5%)

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 51,3

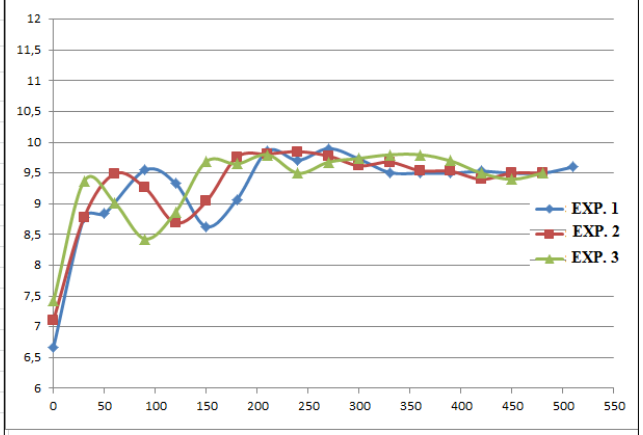
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,33	0	7,11
10	7,65	30	8,78
20	7,13	60	9,49
30	6,93	90	9,26
40	6,9	120	8,69
50	7	150	9,04
60	7,03	180	9,76
70	7,04	210	9,81
80	7,01	240	9,85
90	7,1	270	9,78
100	7,02	300	9,62
110	7,03	330	9,68
120	7,11	360	9,54
		390	9,53
		420	9,4
		450	9,5
		480	9,5

EXPERIMENTO 6 - (CaO 2,5%)

CORRIDA - 03

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 52,6

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,93	0	7,42
10	8,35	30	9,37
20	7,94	60	9,02
30	7,51	90	8,43
40	7,54	120	8,87
50	7,41	150	9,69
60	7,45	180	9,65
70	7,39	210	9,8
80	7,35	240	9,5
90	7,4	270	9,68
100	7,39	300	9,74
110	7,44	330	9,8
120	7,42	360	9,8
		390	9,7
		420	9,5
		450	9,4
		480	9,5



A.3 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 7 à 9, com adição de 5% CaO.

EXPERIMENTO 7 - (5%CaO)

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 50,9

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,31	0	6,68
10	7,34	40	8,84
20	7,33	70	9,03
30	6,94	90	9,68
40	6,68	120	9,62
50	6,58	150	8,9
60	6,66	180	9,18
70	6,68	210	9,88
80	6,73	240	9,98
90	6,77	270	10,1
100	6,75	300	10
110	6,71	330	9,76
120	6,68	360	9,8
		390	9,9
		420	9,9
		450	9,6

EXPERIMENTO 8 - (CaO 5%)

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 51,9

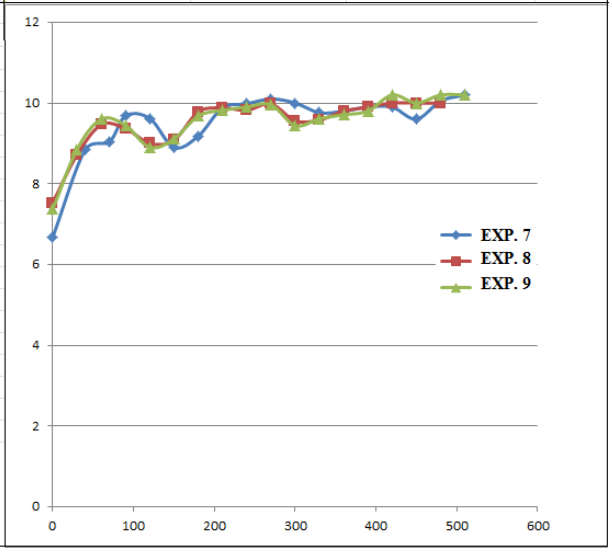
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	12,22	0	7,53
10	8,08	30	8,72
20	7,75	60	9,46
30	7,66	90	9,37
40	7,75	120	9
50	7,64	150	9,08
60	7,62	180	9,78
70	7,51	210	9,88
80	7,66	240	9,82
90	7,59	270	9,98
100	7,63	300	9,56
110	7,61	330	9,58
120	7,53	360	9,8
		390	9,9
		420	10
		450	10

EXPERIMENTO 9 - (CaO 5%)

CORRIDA - 03

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 51,0

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,67	0	7,37
10	8,15	30	8,85
20	7,75	60	9,6
30	7,51	90	9,45
40	7,36	120	8,9
50	7,36	150	9,11
60	7,39	180	9,68
70	7,34	210	9,82
80	7,36	240	9,9
90	7,38	270	9,96
100	7,39	300	9,44
110	7,36	330	9,61
120	7,37	360	9,71
		390	9,8
		420	10,2
		450	10



A.4 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 10 à 12, com adição de 10% CaO.

EXPERIMENTO 10 - (10 %CaO)

Data 03/09/2015

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 50,2

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	12,68	0	6,72
10	9,7	30	7,93
20	7,76	70	8,76
30	7,45	100	9,01
40	7,18	120	9,55
50	7,19	150	9,45
60	6,88	180	8,85
70	6,9	210	9,11
80	6,9	240	9,98
90	6,84	270	9,88
100	6,74	300	10
110	6,72	330	9,84
120	6,72	360	9,3
		390	9,5
		420	9,4

Experimento 11 - (10%CaO)

Data 25/09/15

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 50,3

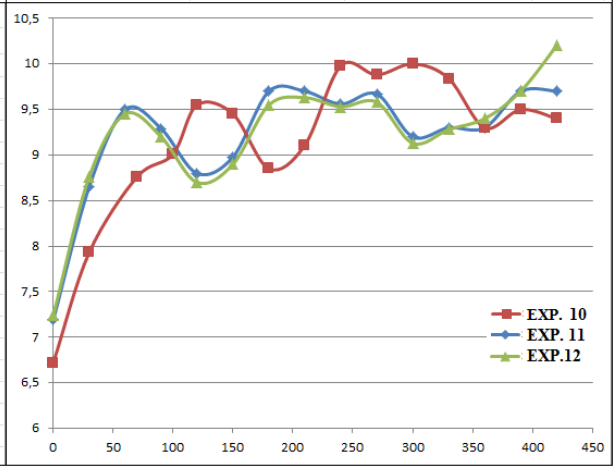
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,53	0	7,19
10	8,57	30	8,65
20	7,72	60	9,5
30	7,59	90	9,29
40	7,35	120	8,8
50	7,23	150	8,98
60	7,34	180	9,7
70	7,28	210	9,7
80	7,38	240	9,56
90	7,33	270	9,67
100	7,37	300	9,2
110	7,25	330	9,3
120	7,19	360	9,3
		390	9,7
		420	9,7

EXPERIMENTO 12 - (10% CaO)

CORRIDA - 03

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 50,1

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,62	0	7,24
10	9,48	30	8,76
20	8,1	60	9,45
30	7,8	90	9,2
40	7,8	120	8,7
50	7,6	150	8,9
60	7,6	180	9,55
70	7,6	210	9,63
80	7,59	240	9,53
90	7,54	270	9,58
100	7,42	300	9,13
110	7,56	330	9,28
120	7,24	360	9,4
		390	9,7
		420	10,2



A.5 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 13 à 15, com adição de 30% CaO.

EXPERIMENTO 13 - (30 %CaO)

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 30,7

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,78	0	7,76
10	11,78	30	8
20	11,32	45	8,44
30	8,72	75	9,27
40	7,74	120	9,85
50	7,6	150	9,64
60	7,47	180	9,13
70	7,54	210	9,23
80	7,25	240	10
90	7,44	270	10,1
100	7,24	300	10,2
110	7,48	330	10,23
120	7,76	360	9,93
		390	9,8
		420	9,6
		450	9,6

EXPERIMENTO 14 - (30%CaO)

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 30,3

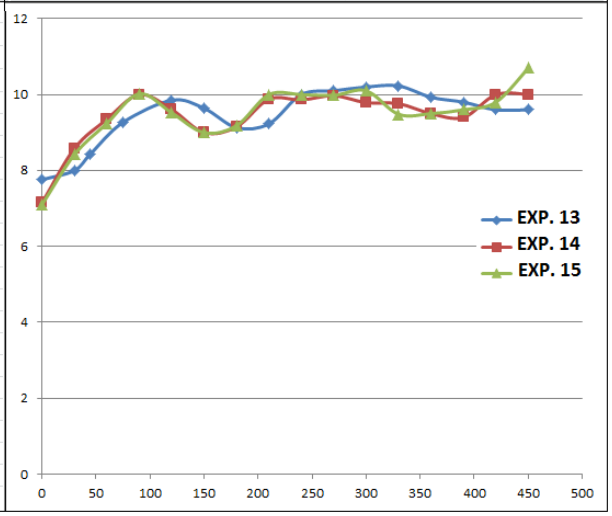
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	13,28	0	7,15
10	12,37	30	8,58
20	11,26	60	9,35
30	9,3	90	10
40	8,45	120	9,61
50	8,04	150	9
60	7,74	180	9,15
70	7,66	210	9,88
80	7,63	240	9,86
90	7,59	270	9,97
100	7,22	300	9,79
110	7,33	330	9,76
120	7,15	360	9,5
		390	9,4
		420	10
		450	10

EXPERIMENTO 15 - (30%CaO)

CORRIDA - 03

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 31,0

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,39	0	7,1
10	11,3	30	8,42
20	11,5	60	9,24
30	11,16	90	10,02
40	8,6	120	9,52
50	7,3	150	9
60	7,06	180	9,18
70	7,11	210	10
80	6,98	240	10
90	6,93	270	9,98
100	6,9	300	10,1
110	6,86	330	9,48
120	7,1	360	9,5
		390	9,6
		420	9,8
		450	10,7



A.6 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 16 à 17, com adição de 40% CaO.

EXPERIMENTO 16 - (40 %CaO)

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 31,2

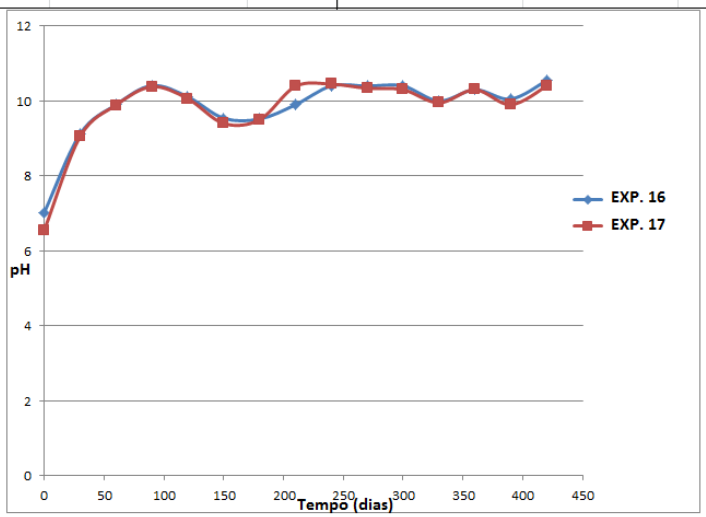
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,32	0	7,02
10	11,15	30	9,12
20	11,78	60	9,9
30	11,45	90	10,41
40	9,12	120	10,11
50	7,97	150	9,54
60	7,5	180	9,52
70	7,34	210	9,9
80	7,21	240	10,4
90	6,97	270	10,4
100	7,13	300	10,4
110	7,07	330	10
120	7,02	360	10,3
		390	10,05
		420	10,55

EXPERIMENTO 17 - (40% CaO)

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 31,3

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,86	0	6,55
10	10,66	30	9,05
20	10,76	60	9,89
30	10,79	90	10,38
40	10,75	120	10,06
50	10,85	150	9,4
60	9,75	180	9,5
70	7,14	210	10,39
80	7	240	10,45
90	6,66	270	10,34
100	6,67	300	10,3
110	6,6	330	9,95
120	6,55	360	10,3
		390	**9,9**
		420	10,4



A.7 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 18 à 20, com adição de 50% CaO.

EXPERIMENTO 18 - (50 %CaO)

CORRIDA - 01

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 30,9

DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	13,29	0	7,06
10	12,48	30	8,4
20	10,56	60	9,66
30	9,16	90	9,28
40	9	120	8,53
50	8,85	150	9,27
60	7,48	180	9,67
70	7,41	210	9,51
80	7,39	240	8,78
90	7,3	270	9,01
100	7,15	300	9,79
110	7,05	330	9,74
120	7,06	360	9,74
		390	9,47
		420	9,34
		450	9,39
		480	9,4

EXPERIMENTO 19 - (50% CaO)

CORRIDA - 02

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 30,0

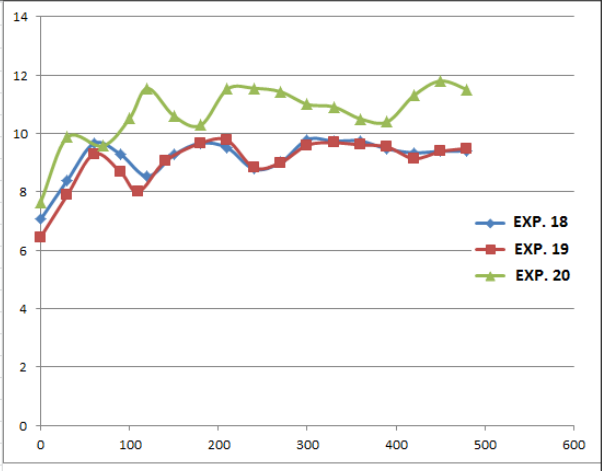
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,23	0	6,45
10	10,56	30	7,9
20	10,73	60	9,3
30	11,07	90	8,67
40	9,18	110	8
50	7,3	140	9,05
60	6,88	180	9,67
70	6,72	210	9,76
80	6,41	240	8,83
90	6,65	270	9
100	6,78	300	9,6
110	6,75	330	9,68
120	6,45	360	9,61
		390	9,54
		420	9,14
		450	9,38
		480	9,49

EXPERIMENTO 20 - (50% CaO)

CORRIDA - 03

$\%CO_{2\ Entrada}$ = 30,5

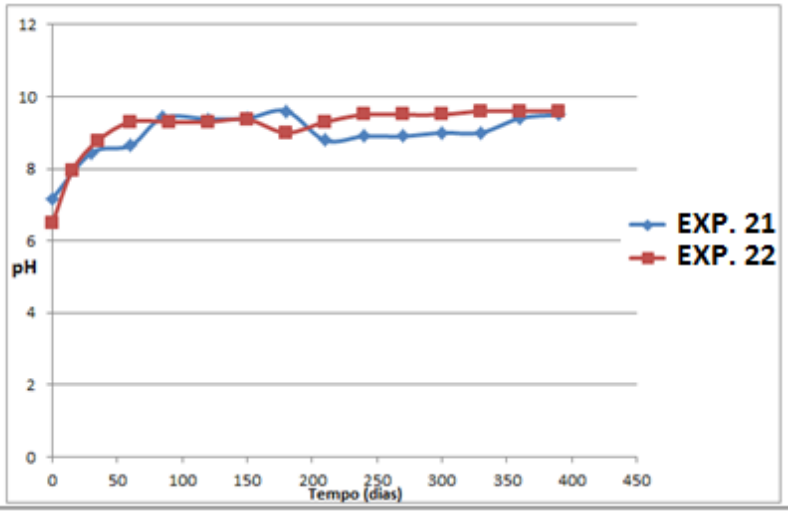
DIMINUIÇÃO DO Ph		AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	12,97	0	7,65
10	12	30	9,87
20	11,03	70	9,57
30	12,1	100	10,51
40	12,05	120	11,55
50	11,71	150	10,6
60	10,58	180	10,28
70	7,68	210	11,52
80	7,89	240	11,55
90	7,66	270	11,43
100	7,65	300	11
110	7,55	330	10,91
120	7,65	360	10,5
		390	10,4
		420	11,3
		450	11,8
		480	11,5



APÊNDICE B

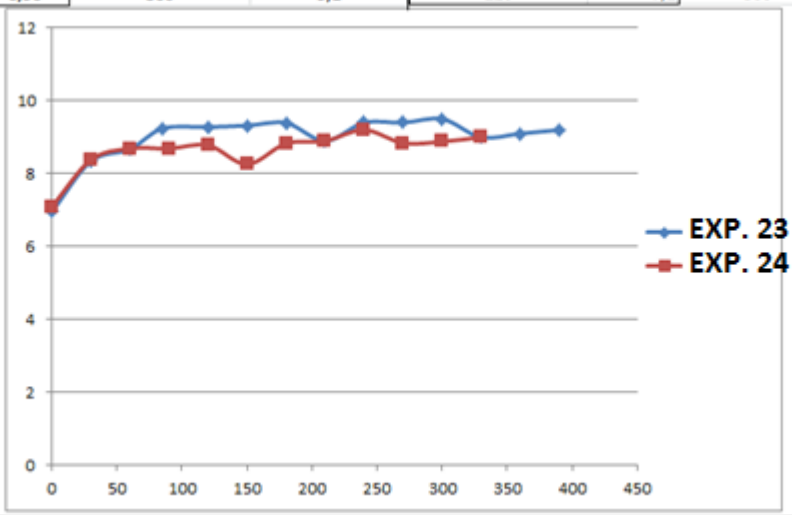
B.1 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 21 e 22, com adição de 1% MgO.

EXPERIMENTO 21 - (1 %Mg)				EXPERIMENTO 22 - (1% Mg)			
CORRIDA - 01				***CORRIDA - 02***			
$\%CO_{2\ Entrada} = 50,2$				$\%CO_{2\ Entrada} = 55,3$			
DIMINUIÇÃO DO Ph		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**		**DIMINUIÇÃO DO Ph**		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH	TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,9	0	7,18	0	11,8	0	6,5
10	7,19	30	8,44	10	7,54	15	7,94
20	6,86	60	8,64	20	6,9	35	8,78
30	7	85	9,42	30	6,86	60	9,3
40	6,95	120	9,38	40	6,61	90	9,3
50	6,85	150	9,4	50	6,59	120	9,3
60	6,86	180	9,6	60	6,56	150	9,37
70	6,85	210	8,79	70	6,59	180	9
80	6,9	240	8,9	80	6,59	210	9,3
90	6,92	270	8,9	90	6,55	240	9,5
100	7,24	300	9	100	6,48	270	9,5
110	7,04	330	9	110	6,5	300	9,5
120	7,18	360	9,4	120	6,5	330	9,6
		390	9,5			360	9,6
						390	9,6



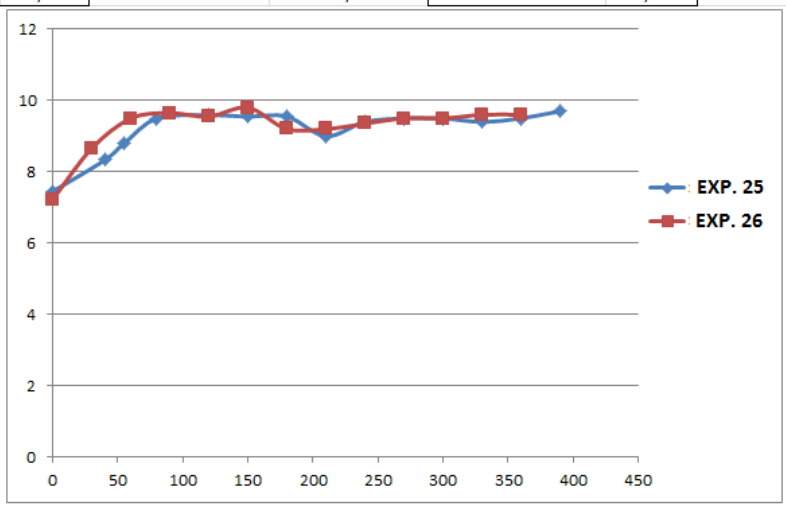
B.2 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 23 e 24, com adição de 2,5% MgO.

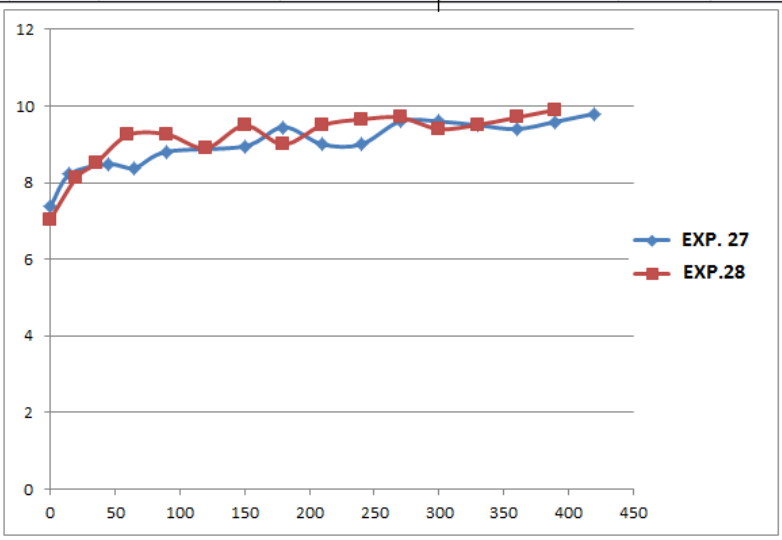
EXPERIMENTO 23 - (2,5 %Mg)				EXPERIMENTO 24 -(2,5 Mg)			
CORRIDA - 01				***CORRIDA - 02***			
$\%CO_{2\ Entrada} = 56,2$				$\%CO_{2\ Entrada} = 50,3$			
DIMINUIÇÃO DO Ph		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**		**DIMINUIÇÃO DO Ph**		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH	TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,7	0	6,96	0	12,1	0	7,1
10	7,18	30	8,34	10	8,44	30	8,38
20	6,88	60	8,67	20	7,3	60	8,69
30	6,8	85	9,24	30	7,23	90	8,69
40	6,76	120	9,28	40	7,12	120	8,78
50	6,69	150	9,32	50	7,02	150	8,26
60	6,81	180	9,39	60	7,03	180	8,83
70	6,92	210	8,9	70	7,16	210	8,9
80	6,83	240	9,4	80	7,13	240	9,2
90	6,86	270	9,4	90	7,1	270	8,84
100	6,86	300	9,5	100	7,1	300	8,88
110	6,86	330	9	110	7,1	330	9
120	6,96	360	9,1	120	7,1	360	



B.3 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 25 e 26, com adição de 5% MgO.

EXPERIMENTO 25 - (5 %Mg)				EXPERIMENTO 26 - (5% MgO)			
CORRIDA - 01				***CORRIDA - 02***			
%CO_2 Entrada = 52,0				%CO_2 Entrada = 50,3			
DIMINUIÇÃO DO Ph		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**		**DIMINUIÇÃO DO Ph**		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH	TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,31	0	7,45	0	11,64	0	7,23
10	8,16	40	8,33	10	8,44	30	8,66
20	7,4	55	8,8	20	7,8	60	9,5
30	7,3	80	9,5	30	7,56	90	9,65
40	7,22	120	9,59	40	7,4	120	9,55
50	7,17	150	9,55	50	7,3	150	9,8
60	7,16	180	9,55	60	7,2	180	9,2
70	7,16	210	9	70	7,4	210	9,2
80	7,1	240	9,4	80	7,4	240	9,35
90	7,13	270	9,5	90	7,3	270	9,5
100	7,14	300	9,5	100	7,28	300	9,5
110	7,18	330	9,4	110	7,28	330	9,6
120	7,45	360	9,5	120	7,23	360	9,6



B.4 - Planilha de compilação dos experimentos e evolução do pH dos experimentos de 27 e 28, com adição de 10% MgO.

EXPERIMENTO 27 - (10 %Mg)				EXPERIMENTO 28 - (10% MgO)			
CORRIDA - 01				***CORRIDA - 02***			
$\%CO_{2\ Entrada} = 51,6$				$\%CO_{2\ Entrada} = 53,1$			
DIMINUIÇÃO DO Ph		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**		**DIMINUIÇÃO DO Ph**		**AUMENTO DO Ph PÓS EXPERIMENTO**	
TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH	TEMPO (Minutos)	pH	TEMPO (EM DIAS)	pH
0	11,2	0	7,37	0	10,41	0	7,04
10	8,72	15	8,22	10	8,47	20	8,12
20	8,18	45	8,48	20	7,78	35	8,5
30	7,83	65	8,39	30	7,48	60	9,24
40	7,56	90	8,81	40	7,16	90	9,26
50	7,4	150	8,95	50	7,18	120	8,9
60	7,32	180	9,45	60	7,16	150	9,49
70	7,71	210	9	70	7,11	180	9
80	7,72	240	9	80	7,12	210	9,5
90	7,5	270	9,6	90	7,06	240	9,65
100	7,43	300	9,6	100	7,2	270	9,7
110	7,39	330	9,5	110	7,1	300	9,4
120	7,37	360	9,4	120	7,04	330	9,51
		390	9,59			360	9,7
		420	9,8			390	9,9