

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO DE LAMA VERMELHA VISANDO A RECUPERAÇÃO DE METAIS*

Jefferson Salvador de Moraes ¹

Guilherme Wolf Lebrão ²

Susana Marracini Giampietri Lebrão ³

Jorge Alberto Soares Tenório ⁴

Viviane Tavares de Moraes ⁵

Resumo

Os resíduos de mineração ou lamas são derivados dos processos de extração e beneficiamento mineral e por sua vez são geralmente armazenados em barragens de rejeitos, que são passivos ambientais. Algumas formas de recuperação de materiais desses resíduos já foram desenvolvidas, contudo a sua aplicação principal ocorre pela incorporação destes rejeitos em agregados da construção civil, visando a diminuição da geração de resíduos. Desta forma o objetivo deste trabalho é a caracterização do resíduo de lama vermelha visando a identificação de elementos que viabilizem os processos de reciclagem para a diminuição dos rejeitos. Para isso se fez uso de técnicas ambientais de classificação de resíduos, tais como: determinação da umidade; classificação granulométrica; determinação da alcalinidade; MEV/EDS e fluorescência de raios-X. As análises de caracterização convergiram para os resultados quantitativos elementar de 8,3 % de Al; 3,8 % de Na; 6,3 % de Si; 0,4 % de Fe; 0,4 % Zr; 0,004 % de Y, 2 % Ti e 0,009 % de Sc. Esta caracterização pode definir parâmetros que influenciam nos métodos para a recuperação de metais.

Palavras-chave: Lama Vermelha; Rejeito mineral; Reciclagem; Caracterização.

RED SLUDGE CHARACTERIZATION AIMING METALS RECOVER

Abstract

Mining and ore waste or mud is waste from mineral extraction and beneficiation processes and in turn are usually stored in tailings dams, which is the environmental passive. Some mud reclamation forms have already been developed, although the main use is based in civil construction aggregates, aiming to minimize the mud generation. In this way the work is a characterization of the red mud residue. For this the means of classification of residues is used, such as: humidity test; size grain analyses; alkalinity test; MEV / EDX and X-ray fluorescence. The characterization analyzes converged to elemental quantitative results of 8.3% Al; 3.8% Na; 6.3% Si; 0.4% Fe; 0.4% Zr; 0.004% of Y, 2% Ti and 0.009% of Sc. This characterization can define parameters which influence the method to recover metals.

Keywords: Red Sludge; Mining and Ore Waste; Recycling; Characterization.

¹ Especialista em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental, Faculdade de Saúde Pública da USP, São Paulo, SP, Brasil.

² Doutor em Materiais, Professor, Engenharia Mecânica, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

³ Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professora Titular, Engenharia Mecânica, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

⁴ Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Titular, Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brasil.

⁵ Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professora, Engenharia Mecânica, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos de lama vermelha são geralmente gerados a partir do processo de beneficiamento no minério de bauxita para produção de alumina. A lama vermelha é oriunda do Processo Bayer que tem como principal característica a presença de hidróxido de sódio, utilizado no processo para a lixiviação do aluminossilicato [1].

A geração de lama vermelha pode ser da ordem de 1 a 2 toneladas por tonelada de alumina produzida [2]. Como é grande a geração de lama vermelha; o seu pH é alcalino (pH de 10 a 13) e existem indícios de metais potencialmente tóxicos e metais valiosos, tais como o arsênio e elementos de terras raras, respectivamente, os processos de reciclagem e recuperação de materiais se limitam a incorporação do rejeito em agregados da construção civil e fabricação de pigmentos [3, 4].

A caracterização típica de lama vermelha é de 2 % a 12% de Ti; 1 % a 9 % de Si; 14 % a 45 % de Fe; 1 % a 6 % de Na e 5 % a 14 % de Al, contudo estes valores podem variar de acordo com a região [5]. Aproximadamente 90 milhões de toneladas de rejeito de lama vermelha são gerados anualmente no mundo [6].

Alguns elementos de interesse também podem ser encontrados em resíduos de lama vermelha, como por exemplo o escândio, ítrio e zircônio [7].

O escândio é extraído de minérios de silicato contendo escândio e ítrio e como subproduto da extração de urânio [8].

Até 2017 não se tem registros de mineração de escândio nos Estados Unidos, a fonte principal desse elemento e seus compostos é oriunda da China que o extrai como subproduto da mineração de titânio e terras raras; Cazaquistão e Ucrânia como subproduto do urânio, na Rússia como subproduto da apatita [9].

A aplicação do escândio podem ser em: célula de combustíveis, cerâmicas, eletrônica, lasers, iluminação, artigos esportivos, aeroespacial, agente de rastreamento em refinação de petróleo [10].

Em 2018 a cotação de escândio foi de 8.000,00 dólares o quilo onde estimou-se um consumo de 10 a 15 toneladas por ano [10].

O ítrio é um elemento de terras raras muito utilizado em cerâmicas como abrasivos e materiais refratários; na metalurgia como aditivo para refino de grãos, supercondutores, superligas, corte e soldagem industrial, fotoquímica e fotoluminescência. Em 2018 sua cotação foi de 36 dólares o quilo. A China domina a extração deste elemento em 76 % da produção mundial [11].

O zircônio usado como abrasivos, areia de fundição, refratários, ligas metálicas, revestimento de soldas, superligas e na indústria de energia nuclear tem sua principal extração na Austrália, que domina cerca de 23 % do mercado internacional. Em 2017 o valor de zircônio foi de 975 dólares a tonelada [12].

O Brasil não aparece entre os 10 primeiros países que extraem esses elementos. Desta forma uma avaliação dos rejeitos de minérios brasileiros pode ser interessante para identificar fontes de obtenção desses elementos, assim como minimizar os resíduos que são armazenados em barragem de rejeitos minerais.

2 DESENVOLVIMENTO

Para o desenvolvimento de metodologia de caracterização dos rejeitos de lama vermelha de baixo teor sódico visando a identificação de possíveis elementos de alto valor agregado que viabilizem o desenvolvimento de rotas de recuperação de metais, adotou-se as análises de terminação de umidade; microscopia eletrônica de

varredura com EDS acoplado, classificação granulométrica, fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente ICP-OES.

2.1 Materiais e Métodos

Foram realizados ensaios com o resíduo em sua forma bruta e com o resíduo digerido.

Para as análises de ICP-OES as amostras foram previamente digeridas em microondas com matriz de água régia. Os demais ensaios foram analisados com o resíduo bruto.

A Figura 1 mostra um fluxograma resumido das etapas de caracterização da lama vermelha.

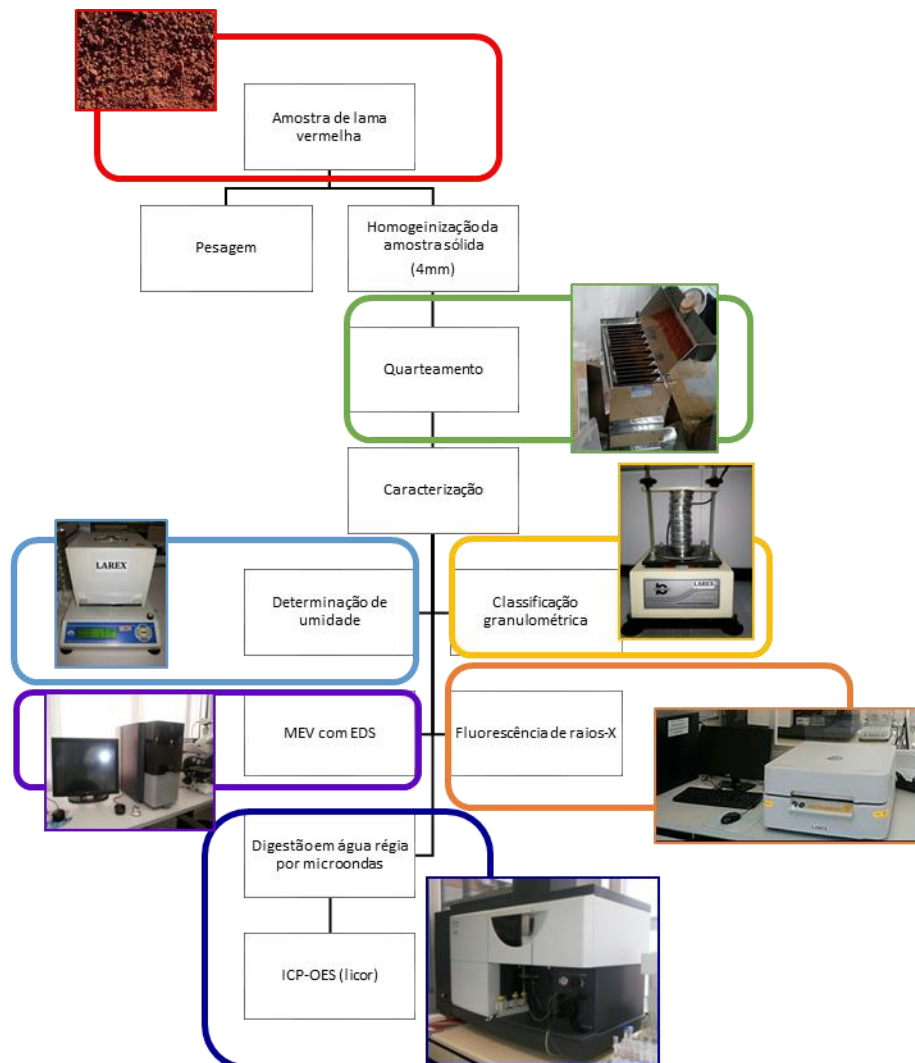


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de caracterização de lama vermelha.

Uma fração de aproximadamente 5 kg de lama vermelha foi quarteada em Quarteador tipo Jones em frações de 45 g +/- 5 g para se iniciar o processo de caracterização da lama vermelha.

Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A determinação de umidade da lama vermelha foi determinada em equipamento de medição de umidade por infravermelho, ajustado para aquecer a 150°C, por 30 minutos.

Para os demais ensaios de caracterização da lama vermelha, as amostras foram secas previamente em estufa a 60°C, por 24h.

A classificação granulométrica foi realizada com aproximadamente 30 g de lama vermelha quarteada e foi conduzida com jogos de 8 peneiras vibratória por 15 minutos.

As peneiras utilizadas possuem abertura de: 4,00 mm; 2,00 mm; 1,00 mm; 0,50 mm; 0,25 mm; 0,125 mm; 0,075 mm; 0,038 mm, e fundo. Os resultados foram apresentados em porcentagem acumulada acima.

A análise de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizou tensão de trabalho de 15 kv. Os resultados apresentam a análise do EDS de lama vermelha, e suas porcentagens estimadas de cada elemento.

A análise de fluorescência de raios-X foi semi-quantitativa, com a utilização de padrão Omnian, para análise elementar dos metais presentes na lama vermelha, desta forma pode se basear a curva de calibração do ICP-OES nos valores elementares encontrados na análise de FRX.

Para a análise de ICP-OES foi realizada a prévia digestão da lama vermelha em micro-ondas, seguindo rampa de aquecimento de 5 minutos até 175°C, durante 4 minutos e 30 segundos, potência de 1600 W, seguindo EPA 3051 [13].

A digestão foi realizada com aproximadamente 100 mg de lama vermelha para 10 mL de água régia.

Os licores resultantes da digestão em micro-ondas foram caracterizados por espectrofotometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Foram analisados metais sem gerador de hidretos: alumínio (Al); ferro (Fe); titânio (Ti); zircônio (Zr), escândio (Sc), ítrio (Y).

Somente para a leitura do arsênio (As) foi necessária a instalação do acessório gerador de hidretos do ICP-OES.

A preparação da amostra para quantificação de arsênio seguiu o procedimento de pré-redução.

Como etapa de pré-redução, foi adicionado 1,25 mL de iodeto de potássio a 20 % m/v, 2,5 mL de ácido clorídrico 37 % e completou-se o volume do balão volumétrico com água ultrapura até 25mL. Manteve-se a solução em repouso por 30 minutos.

O agente redutor utilizado no gerador de hidretos foi de tetraborohidreto de sódio 0,5 % estabilizada com NaOH 0,05 %.

A curva de calibração dos padrões de arsênio foi realizada seguindo a mesma etapa de pré-redução utilizada na preparação das amostras.

2.2 Resultados e Discussão

A umidade da lama vermelha em média foi de 24,6 % +/- 0,21%.

Este teor de umidade dificulta a classificação granulométrica e MEV/EDS, pois facilita a aglomeração da lama vermelha. Desta forma as amostras de lama vermelha a partir desta análise seguiram para etapa de secagem previa em estufa a 60°C, por 24h.

O resultado da classificação granulométrica está apresentado na Figura 2.

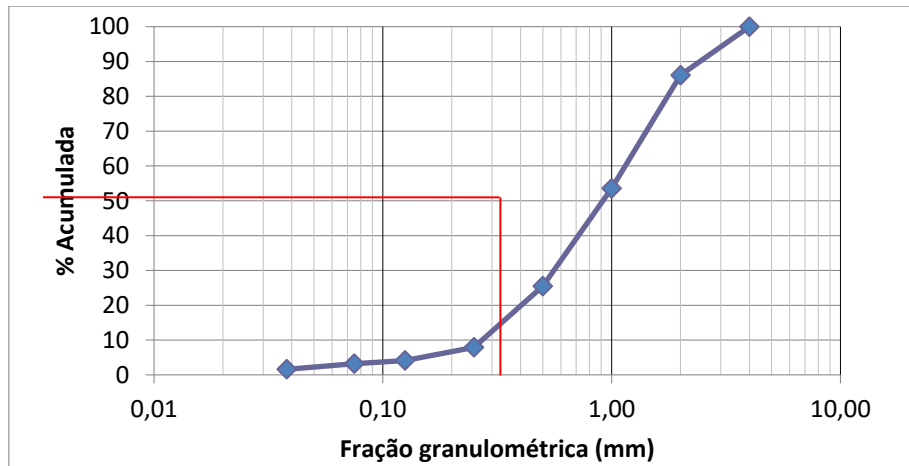


Figura 2. Classificação granulométrica da lama vermelha.

A classificação granulométrica indicou que a faixa de tamanho de grãos predominante é de 0,25mm a 4mm, cujo tamanho médio de partícula é de aproximadamente 0,9mm.

As imagens de elétrons retro-espalhados, juntamente com o EDS da lama vermelha estão apresentadas na Figura 3.

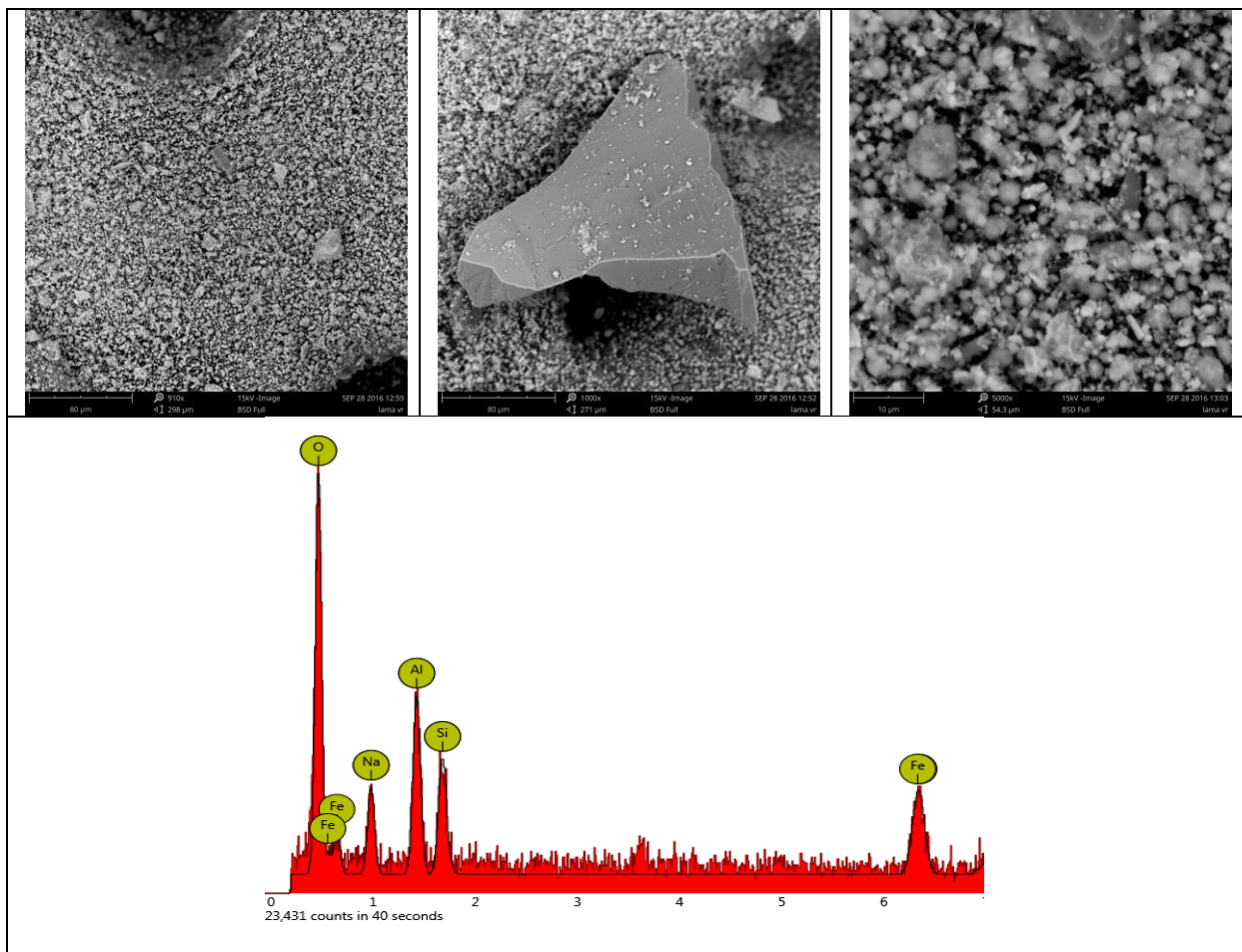


Figura 3. Imagem de elétrons retro-espalhados da lama vermelha e espectro de EDS.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**3 apresenta a predominância de partículas arredondadas Seu espectro de EDS de uma área típica das amostras mostra qualitativamente uma composição do material estudado, onde se verifica a predominância de alumínio, ferro, sódio e silício.

As porcentagens estimadas de cada elemento exportadas do EDS e FRX com padrão Omnian foram descritas na Tabela 1 e serão utilizadas como referência para se desenvolver a curva de calibração do ICP-OES.

Tabela 1 – Média das porcentagens dos elementos e óxidos presentes na lama vermelha, analisadas por MEV/EDS e FRX padrão Omnian– análise qualitativa

	EDS		FRX	
	% óxido	% elementar	% óxido	% elementar
Al₂O₃	38,3	10,1	31,4	8,3
As₂O₃	8,8	3,3	LD	LD
Fe₂O₃	30,3	10,6	1,1	0,4
Na₂O	32,5	12,1	10,2	3,8
Sc₂O₃	3,0	1,0	LD	LD
SiO₂	11,5	5,4	13,5	6,3
TiO₂	2,1	1,3	3,3	2
Y₂O₃	7,0	2,8	0,01	0,004
ZrO₂	3,3	2,5	0,5	0,4

LD abaixo do limite de detecção

Estes resultados são usados somente como referência para desenvolver a curva de calibração do ICP-OES.

Comparando os valores das % elementares da Tabela 1 - MEV/EDS e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** pode-se observar correspondência dos elementos Al, Si e Ti, contudo Fe, Na, As, Y e Zr, não apresentaram a mesma correlação, uma vez que estas análises são qualitativas e geram resultados semi-quantitativos exploratórios. Desta forma, a curva de calibração desenvolvida para o ICP foi preparada com base nas concentrações mínimas detectadas de cada elemento.

A caracterização quantitativa foi realizada através de amostras digeridas, isenta de sólidos em suspensão. Desta forma a lama vermelha foi digerida em micro-ondas, conforme procedimento já descrito, para análise quantitativa no ICP-OES.

Os resultados foram apresentados em g/L (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**2). Esta caracterização da amostra bruta de lama vermelha pode identificar vantagens econômicas para estudo da extração desses metais.

Tabela 2. Concentração convertida em g/kg de elementos presentes em 1 kg de lama vermelha, analisados por ICP-OES – análise quantitativa, após a digestão em micro-ondas em matriz de água-régia

Elemento	g/kg	Desvio padrão
Al	84,96	3,0
As	0,41	0,1
Fe	136,72	9,4
Na	42,19	1,5
Sc	0,05	0,0
Si	0,02	0,002
Ti	3,05	0,1
Y	0,01	0,0
Zr	LD	-

LD abaixo do limite de detecção, Zr < 0,04 g/kg

Segundo Zou, *et al* (2018) a caracterização da lama vermelha encontrada foi de 7,9 % de Al; 4,5 % de Na; 17,9 % de Fe; 3,96 % de Ti; 0,01 % Sc, não foi analisado teores de Si, Zr e Y [1].

Os elementos predominantes na lama vermelha são ferro, alumínio e sódio, este último devido o processo Bayer utilizar hidróxido de sódio para a extração de alumina [2]. Elementos como escândio (Sc), titânio (Ti) e ítrio (Y) estão presentes em menor concentração, contudo possuem alto valor agregado.

Considerando o valor do Sc de 8.000,00 dólares americanos o quilo e que o consumo deste elemento é de 15 toneladas por ano. Estima-se rendimento bruto de 120 milhões de dólares americanos/ ton/ano, somente com a extração de escândio. Se considerar que no mundo se gera aproximadamente 90 milhões de toneladas de lama vermelha pode-se ter estimativa de rendimento bruto de 540 trilhões de dólares americanos apenas recuperando escândio do rejeito de lama, além da diminuição das barragens de rejeito [9].

Extrapolando esta estimativa para o ítrio (Y), considerando 90 milhões de tonelada de lama vermelha pode-se chegar ao rendimento bruto de 32,4 trilhões de dólares americanos.

Alguns estudos sobre os processos hidrometalúrgicos para extração, recuperação e purificação de escândio tem apresentado alternativas para a recuperação deste elemento a partir dos rejeitos de lama vermelha [].

3 CONCLUSÃO

Com os resultados pode-se concluir que:

A lama vermelha apresenta teor de umidade de aproximadamente 25 % em massa, cujo tamanho de partícula predominante é de 0,9mm.

As análises semi-quantitativas realizadas por FRX e EDS classificaram as faixas dos elementos presentes na lama vermelha em torno de 8,3 – 10,1 % de Al; 3,3 % de As; 0,4 – 10,6 % de Fe; 3,8 – 12,1 % de Na; 1 % de Sc; 5,4 – 6,3 % de Si; 1,3 – 2 % de Ti; 0,004 – 2,8 % Y; 0,4 – 2,5 % de Zr.

Na análise quantitativa por ICP-OES se caracterizou a lama vermelha com 85 g/kg de Al; 0,4 g/kg de As; 137 g/kg de Fe; 42 g/kg de Na; 0,05 g/kg de Sc; 0,02 g/kg de Si; 3,05 g/kg de Ti; 0,01 g/kg de Y e Zr abaixo de 0,004 g/kg.

Estimativa de rendimento bruto com a recuperação de Sc e Y a partir do rejeito de 90 milhões de toneladas de lama vermelha é de aproximadamente 572 trilhões.

Agradecimentos

Ao Larex – Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração.

REFERÊNCIAS

1. ZHANG, Ran; ZHENG, Shili; MA, Shuhua; ZHANG, Yi. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. *Journal Of Hazardous Materials*, 2011, 189, 827-835.
2. YANG, Jiehui; HAN, Qinglan; ZOU, Junanmei; YUAN, Chunlin. The Influence of environmental management practices and supply chain integration on Technological Innovation Performance - Evidence from China's manufacturing industry. *Sustainability*, 2015, 7, 15342-15361.
3. KONG, Xiangfeng; LI, Meng; XUE, Shengguo; HARTLEY, William; CHEN, Chengrong; WU, Chuan, LI, Xiaofei; LI, Yiwei. Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324, 382-390 Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. 2006; 48:301–14.
4. J.almer, B.J. Reddy, R.L. Frost, Characterisation of red mud by UV–vis NIR spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, 2009, 71, 1814–1818.
5. Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin, Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis, *Colloids Surf. A*, 2003, 223, 95–101.
6. Silva Filho, E. B.; Alves, M. C. M.; Da Motta, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, 2007, 12, 322 – 338.
7. Yanju Liu, Ravi Naidu. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*. 2014, 34, 2662–2673.
8. GAMBOGI, Joseph. Scandium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. 2018. Acesso em: 21/05/2019: 144-145: Disponível em: <<https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-scand.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2019.
9. GAMBOGI, Joseph. Yttrium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. 2019. Acesso em: 21/05/2019: 186-187: Disponível em: <<https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-yttri.pdf>>. Acesso em 23 maio 2019.
10. George M. Bedinger. Zirconium and hafnium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. 2019. Acesso em: 21/05/2019: 192-193: Disponível em: < <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/mcs-2019-zirco.pdf>>. Acesso em 23 maio 2019.
11. U.S. EPA. 2007. “Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils,” Revision 1. Washington, DC.
12. ZHOU, Kanggen et al. Enhanced selective leaching of scandium from red mud. *Hydrometallurgy*, [s.l.], v. 182, p.57-63, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.011>.

13. Mehmet Ali Recai Önal, Koen Binnemans. Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder by selective sulfation roasting and water leaching. *Hydrometallurgy*, 2019, 183, 60 – 70.
14. Emile Mukizab, LingLing Zhangb,Xiaoming Liua,Na Zhang. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review. 2019, 141, 187 – 199. .