

## REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE BENEFIAMENTO DA MINERAÇÃO E METALURGIA COMO FONTE DE ZEOLITAS

Souza, J. A. S. Rodrigues, E. C. <sup>(1)</sup>; Souza, J. A. S. <sup>(1)</sup>; Macêdo, E. N.; Moraes, C. G. <sup>(2)</sup>. <sup>(2)</sup>;  
Neves, R. F. <sup>(1)</sup>;

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia  
(Proderna-UFPA)

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação do Instituto de Engenharia Química (PPEQ-UFPA)  
Endereço: Trav. Major Frederico da Gama Costa, nº: 124; Bairro: Centro; Abaetetuba –  
Pará. (CEP: 68440-000)

E-mail: mersone7@yahoo.com.br

### RESUMO

A indústria de mineração e metalurgia, instalada no Estado do Pará, trouxe a preocupação com a imensa geração de resíduos sólidos (por exemplo: A Lama Vermelha (LV) da indústria de Alumina; resíduos sílico-aluminosos da indústria de caulim, rejeitos de cuba eletrolítica da indústria de alumínio metálico e outros) e com a emissão gasosa proveniente da queima de combustíveis fósseis nestas indústrias. No caso dos resíduos sólidos, na sua maioria, necessitam de cuidados especiais como: barragens de contenção e até áreas de estocagem protegidas. Já os efluentes gasosos nem sempre são tratados adequadamente e constituem um problema ambiental dos mais discutidos hoje, em função da emissão de compostos como: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>. O tratamento que deve ser dado nestes efluentes, obrigatoriamente envolve técnicas de adsorção seguida de reação de neutralização. Estas técnicas podem ser utilizadas de duas formas: Por via úmida e por via seca. No caso específico da emissão gasosa a partir de combustíveis fósseis é empregada a lavagem utilizando

suspensões aquosas de Óxido de Cálcio. Neste contexto, estudos desenvolvidos no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFPA<sup>[1, 2]</sup>, mostraram que o resíduo do Processo Bayer (Lama vermelha) apresenta características que indicam a possibilidade de sua utilização em substituição ao Óxido de Cálcio no tratamento de efluentes gasosos. Por outro lado, os resíduos da indústria de caulim podem ser usados como adsorventes desde que passem por um processo de síntese, produzindo diferentes tipos de zeolitas sintéticas que podem ser extremamente útil no tratamento de resíduos e diversas atividades relacionadas a questão ambiental.

Palavras-chave: Resíduos, Zeólita.

### **ABSTRACT**

The mining industry and metallurgy, located in Para State, brought the concern about the huge generation of solid waste (eg The Red Mud (LV) industry Alumina; waste alumina sand-kaolin industry, waste of cuba electrolytic aluminum industry and other metal) and with the gas emissions from the burning of fossil fuels these industries. In the case of solid waste, most of which require special care such as check dams and even storage areas protected. Since the waste gases are not always properly treated and are one of the most discussed environmental problem today, according to the emission of compounds such as SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>'s treatment of these effluents should be given, necessarily involves techniques of adsorption followed by reaction neutralization. These techniques can be used in two ways: by wet and dry. In the specific case of gas emissions from fossil fuels is used to wash using aqueous suspensions of calcium oxide. In this context, studies conducted in the Laboratory of Ceramic Materials, UFPA [1, 2], showed that the Bayer process residue (red mud) has characteristics that indicate the possibility of its use in place of calcium oxide in the treatment of waste gases. Moreover, waste from kaolin industry can be used as adsorbents since they go through a process of synthesis, producing different types of synthetic zeolites can be extremely useful in the treatment of waste and various activities related to environmental issues.

Key-Words: Residue, Zeolite.

## **1 - RESÍDUOS UTILIZADOS COMO MEIO ABSORVENTES.**

### **1.1 - A LAMA VERMELHA.**

No processo de refino do minério de bauxita para produzir alumina (Processo Bayer), duas frações de resíduos distintos são removidas da solução de alumina e, algumas vezes, separadas antes do descarte. Estes resíduos são diferenciados em uma fração fina **Lama Vermelha (LV)** e uma fração grossa de **Areia de Processo**. Há em todo mundo 84 produtores de alumina com uma produção de 70 Mton de resíduos do processo. A disposição e contenção destes resíduos, se não controlados, podem danificar esteticamente a paisagem, poluir o ar pela poeira gerada por qualquer superfície seca na área de contenção do material e alterar o pH e a cor dos rios e córregos da bacia adjacente ao depósito. No estado do Pará, precisamente no município de Barcarena, a Refinaria de bauxita ALUNORTE S.A. produz anualmente cerca de 5 milhões de toneladas de LV que são dispostas em Depósitos de Rejeito a céu aberto.

A Lama Vermelha é formado principalmente por sílica livre, óxido de ferro, óxido de titânio, zeólitas e soda residual medida em termos de NaOH<sup>[1, 2]</sup>, possui um grande potencial para ser utilizada como matéria-prima em diversos processos industriais, em função de suas características físico-químicas que, por ora, são desejáveis em diversas aplicações. Dentre as inúmeras aplicações, destacamos: Indústria de Cimento, Indústria de Cerâmica Vermelha; Indústria de Asfalto e Indústria de Adsorventes. Na Indústria de Adsorventes, podem ser usados em função da presença de zeólitas, logo a LV possui uma capacidade, em potencial, de troca iônica. Estas características podem torná-la como um grupo especial de materiais chamados de “Peneiras Moleculares”. Desta forma, a LV poderá ser usada na retirada de metais pesados do meio ambiente, lavagem de efluentes gasosos e armazenamento de gases.

### **1.2 - RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE CAULIM.**

No Pará estão localizadas três empresas de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, a Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC), sendo suas reservas distribuídas nesse mesmo estado e no estado do Amapá, representando aproximadamente 70% das reservas brasileiras. Embora o beneficiamento de caulim tenha uma grande importância sócio-econômica para o Estado, como em qualquer outra área, gera uma grande quantidade de resíduo sólida, provocando, dessa

maneira, perdas na qualidade ambiental. Esse rejeito é constituído essencialmente de caulinita, configurando-se em um material com grande potencial para ser usado em áreas, como construção civil <sup>[6]</sup> e cerâmica <sup>[7, 8]</sup>. Uma das propostas desse trabalho visa utilizar esse resíduo na síntese da zeólita A, pois é fonte de silício e alumínio e ainda é um material de baixo valor comercial, caracterizando-se essa síntese em um processo econômico. Além disso, deve-se destacar que a utilização desse rejeito tende a minimizar os problemas ambientais e financeiros, pois como o mesmo é armazenado próximo à usina em lagoas de sedimentação, seria necessário desmatar grandes áreas, para que estas sejam formadas.

## 2 – ZEÓLITAS.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sua estrutura é composta por um conjunto de cavidades ocupado por cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e hidratação reversível, respectivamente. As zeólitas são formadas por alteração hidrotérmica, sob ação da água em altas temperaturas, sendo essa reação muito lenta, ocorrendo ao longo de milhares de ano. Dessa maneira, as primeiras sínteses em laboratório tentavam imitar essas condições, sendo realizadas em altas temperaturas e pressões e por longo período de tempo (meses). Em pouco tempo, essas condições drásticas foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziam os materiais de interesse em pouco tempo e em condições mais brandas <sup>[9]</sup>. As zeólitas<sup>[7-9]</sup> são utilizadas em várias áreas científicas por apresentarem propriedades de grande interesse, como distribuição uniforme dos poros, alta área específica e capacidade de adsorção, uma estrutura que permite a criação de sítios ativos (sítios ácidos), entre outras.

Como motivações para a realização deste projeto, destacamos:

- 1) Os resultados publicados por DHUPE *et al.* [3] que mostram que a LV é um sorvente para o SO<sub>2</sub>;
- 2) Os resultados obtidos por MARTELLI [7] e MAIA [8] demonstraram que é possível usar a zeólita A, sintetizada a partir de resíduo de caulim, como adsorvente;
- 3) Aplicação da LV ativada como adsorvente de fosfato e cromo em soluções aquosas;
- 4) Aplicação de Zeólita A na adsorção de gases;

- 5) As características físico-químicas da LV que indicam a possibilidade de seu uso no tratamento de efluentes gasosos;
- 6) A grande quantidade de LV gerada no processo Bayer, em outras palavras a grande disponibilidade deste resíduo;
- 7) A grande quantidade de resíduos da indústria de caulim disponibilizada na região;
- 8) Substituição do Óxido de Cálcio pela LV ou resíduo de caulim na lavagem de gases;
- 9) Redução de impactos ambientais devido a estocagem da LV e resíduo de caulim, pela sua utilização na adsorção de gases;

### 3 - MATERIAIS E METODOS.

As materiais-primas utilizadas foram oriundas das Indústrias situadas no Município de Barcarena e são resíduos da indústria de Alumina (processo Bayer) e da Indústria de Beneficiamento de Caulim, como mostra a figura 01 e 02.



FIG 1- Resíduo do processo bayer (lama Vermelha) da ALUNORTE - Barcarena/PA

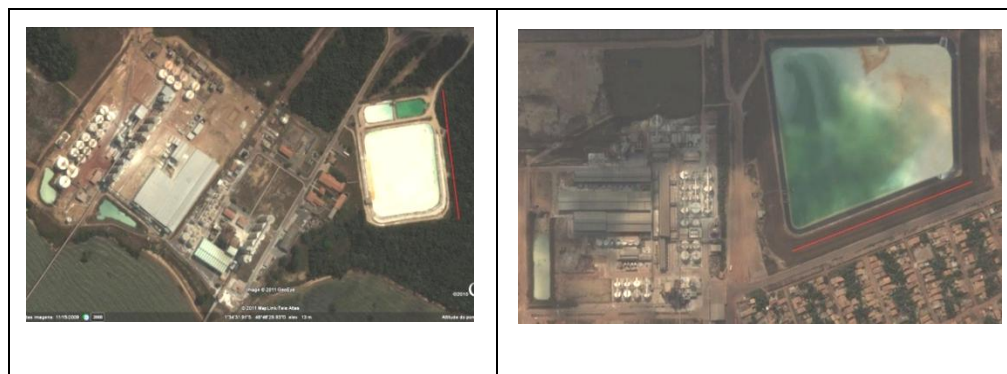


FIG 2 - Resíduo de Beneficiamento de Caulim das empresas situadas em Barcarena/PA

O resíduo de Caulim calcinado na faixa de temperaturas entre 700 °C e 1000 °C , torna-se exceten percursor para síntese de zeolitas, pela relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  da metacaulinita formada. A influencia do acréscimo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), para modificar a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , estudada por Neves R. F et all em diversos trabalhos (2000, 2003, 2010), mostra o potencial do resíduo de beneficiamento de caulim para obtenção de diferentes tipos de zeolitas. sintetizadas em condições distintas de pressão e temperatura.

A figura 02 mostra a autoclave onde é realizada as sintetizes hidrotermais da maioria das zeolitas com variação de tempo e temperatura, conseqüentemente de pressão, produzindo diferentes zeolitas para diversos tipos de aplicação.



Fig. 02 - Mostra a autoclave usinada em aço inoxidável austenítico

A lama vermelha, resíduo proveniente do processo Bayer, possui em sua composição a combinação ideal para a formação de zeolita sintética. A composição rica em silicoaluminatos e a forte presença de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) residual, determinam o aparecimento de zeólitas durante o processo Bayer. A tabela 01 mostra a composição media de uma lama vermelha do Município de Barcarena / PA. A lama vermelha utilizada no trabalho mostra nas análises de difratometria de raios x, a predominância de diferentes tipos de zeolitas, oriundas de reações  $\text{Na} / \text{Silico aluminatos}$ , presentes na Bauxita (matéria prima da ALUNORTE), devido as

condições de processo para obtenção de alumina nos digestores (pressão de 9 Kg/cm<sup>2</sup>) possibilita além da dissolução do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a formação de uma serie de zeolitas derivadas principalmente das reações entre grupos NaOH e silicoaluminatos. Estas zeolitas são identificadas com auxilio de difratometria de raios - x, como o resultado mostrado na figura 01

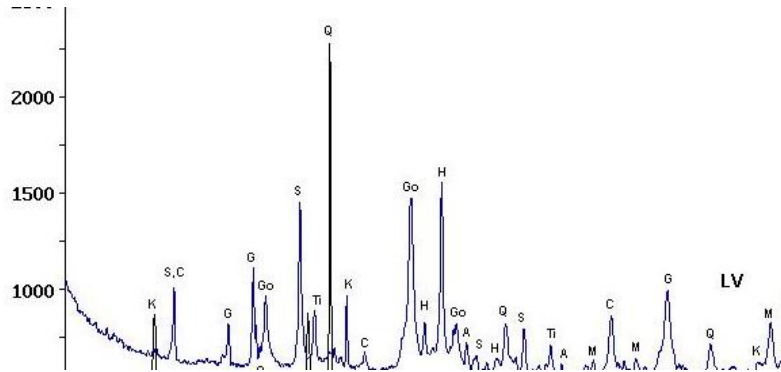


Fig. 03 - Difratometria da Lama vermelha mostrando a presença de zeolitas, formadas durante o processo Bayer.

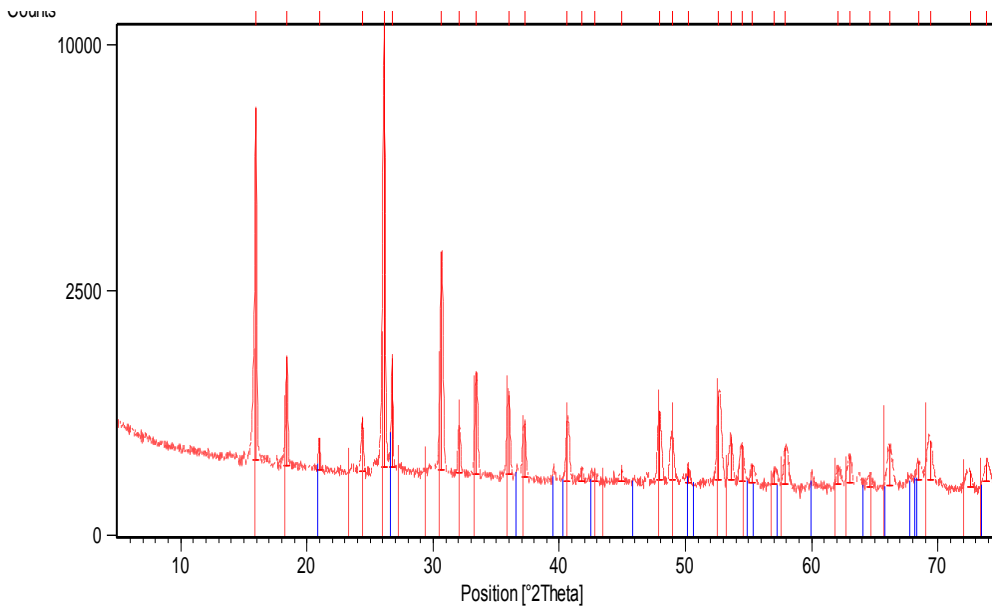


Fig. 04 - Difratometria de zeólitas tipo Analcima sintetizadas a partir de rejeito de caulim com adição de sílica [10].

#### 4 – RESULTADOS.

É evidente a possibilidade de obtenção de materiais absorventes, com elevado teor em zeolitas, a partir de resíduos da indústria de mineração. Estes materiais reciclados possuem propriedades interessantes para aplicação na área de meio ambiente, em processos de separação envolvendo gases etc. A morfologia encontrada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura, mostrada nas figuras 04 e 05, evidenciam a microestrutura de zeolitas com elevada pureza, possibilitando a diversidade de aplicação para as mesmas.

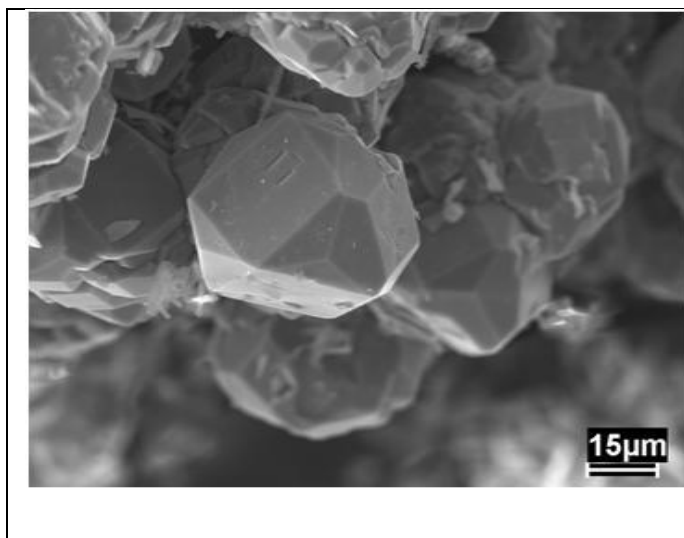


Fig. 04 – Micrografia da zeólita Analcima.

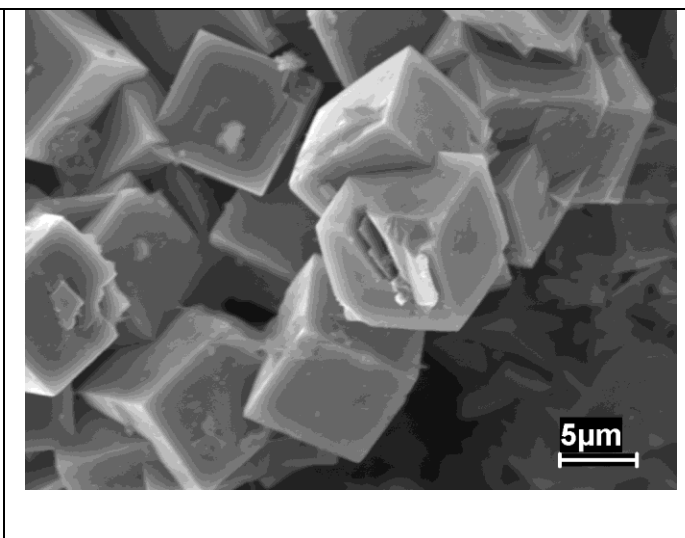


Fig. 05 – Micrografia da zeólita A.

## 5 – CONCLUSÃO.

1 – Os resíduos da indústria de mineração ricos em silicoaluminatos, são materiais primas importantes para a produção de material absorventes.

2 – As zeolitas produzidas com resíduo de beneficiamento de caulim, podem ser de diferentes morfologia, dependendo da relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  e as condições das reações envolvidas.

3 – As zeolitas encontradas na lama vermelha, são derivadas de silico aluminatos, com pequenas impurezas, pela forte presença de ferro e titânio, neste material

4 – As zeólitas produzidas em laboratório a partir de resíduos de mineração e metalurgia possuem uma grande potencial para utilização em recuperação de areis degradados e absorção de metais pesados nas regiões de produção mineral.



## 6 – REFERÊNCIAS.

1- HILDELBRANDO, E.A., *Aplicação do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha) como Matéria-Prima na indústria de Cerâmica Estrutural*, Dissertação de Mestrado, Curso de Mestrado em Engenharia Química - CMEQ/UFPA, defesa em 28/12/1998.

2- HILDELBRANDO, E.A., SOUZA, J.A.S. e NEVES, R.F., *Aplicação do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha) como Matéria-Prima na Indústria de Cerâmica Estrutural*, Trabalho apresentado No 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica – 4º Congresso de Crâmica do Mecosul, 02 – 05 de Junho de 1999, Florianópolis – SC.

3- DHUPE, A.P., GOKARN, A.N. and DORAISWAMY, *A Novel Regenerable Sorbent for SO<sub>2</sub>*, Chemical Engineering Science, Vol. 43, n° 8, pp. 2103-2108, 1988.

4- JYOTSNAMAYEE, P., JASOBANTA, D., SURENDRA, N.D. and RAVINDRA, S.T., *Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud*, Journal of Colloid and Interface Science, 204,169–172, 1998

5- JYOTSNAMAYEE, P., SURENDRA N.D. and RAVINDRA, S.T., *Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud*, Journal of Colloid and Interface Science, 217,137–141, 1999.

6 - BARATA M. S.; DAL MOLIN D. C. C. *Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa*. Porto Alegre Ambiente Construído, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.

7 - MARTELLI, M. C. *Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil*. Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia apresentado ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

8 - MAIA, A. A. B. *Síntese da Zeólita A Utilizando Como Precursor Um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia: Aplicação Como Adsorvente*. Dissertação de Mestrado

em Engenharia Química apresentado ao Colegiado do Prog. De Pós-Grad. Em Eng. Química da Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

9 - MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. *Peneiras Moleculares; Selecionando as moléculas por seu tamanho*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, p. 25-34, Edição Especial, 2001

10 - MORAES, C. G. Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima: estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2010

11 - RODRIGUES, C. C.; MORAES Jr., D.; NÓBREGA, BARBOZA, M.G.,. Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 886–891.

12 - RODRIGUES, E. C. Reciclagem de Resíduo da Indústria de Beneficiamento de Caulim para a Produção de Zeólitas Utilizadas Moleculares. Trabalho de Conclusão de Curso (Faculdade de Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, 2010.