



Obtenção de vidros e vitrocerâmicas utilizando lama vermelha gerada na produção do alumínio

U. S. do Prado, J. R. Martinelli, F. F. Sene, J. C. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, 05508-000 ulissesprado@uol.com.br

Resumo

O processo de produção de alumínio gera um grande impacto ambiental, seja pelo elevado consumo de energia, pela emissão de gases poluentes ou geração de grandes quantidades de resíduos sólidos, dentre os quais destaca-se a “lama vermelha”. Para cada quilograma de alumínio produzido é gerado de 1,5 a 3 quilogramas deste resíduo, cuja disposição é o acondicionamento em grandes lagos para decantação de sólidos existentes, onde permanecerá aterrado. Neste trabalho é apresentada uma alternativa para disposição do resíduo, onde a “lama vermelha” é usada como matéria-prima para obtenção de vidros e vitrocerâmicas. Para tal, foram avaliadas diferentes composições formadoras de vidros a partir da adição de sílica ao resíduo em teores diferenciados, obtendo-se vidros que foram posteriormente analisados por análises térmicas diferenciais, testes de lixiviação e difratometria de raios X. Diferentes tratamentos térmicos estão sendo investigados para obtenção de uma cristalização controlada destes vidros.

Palavras Chave: lama vermelha, vitrocerâmicas, resíduos industriais



Introdução

O alumínio metálico é produzido a partir da redução da alumina a qual é obtida por meio do processamento químico do mineral bauxita, conhecido como processo Bayer, que gera como resíduo grandes quantidades de uma polpa alcalina, denominada “lama vermelha”. A geração da lama depende das características da planta de produção e principalmente do minério utilizado, mas em geral para cada tonelada de alumínio metálico produzido são geradas de 1,5 a 3 toneladas de lama vermelha. Esses valores representam a dimensão do problema ambiental relacionado a produção da lama vermelha, pois anualmente são gerados no mundo mais de 70 milhões de toneladas deste material.

A disposição da lama é feita em lagos para decantação dos sólidos e embora seja um resíduo quimicamente estável e não tóxico, apesar da sua alcalinidade, cuidados especiais são necessários para evitar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas e para assegurar a proteção do solo e mananciais. Os lagos de resíduos são construídos com tecnologia apropriada e monitorados permanentemente.

A Lama Vermelha é uma polpa alcalina (Figura 01) com pH entre 12 e 13 e concentração de sólidos entre 10 e 30% quando sai da refinaria, os quais são relativamente finos com mais de 90% abaixo de 75µm. Sua composição química varia muito dependendo do minério usado conforme mostrado a seguir:

Tabela 01: Composição Química de “lamas vermelha”

Óxido	% em peso
Fe ₂ O ₃	30 - 60
Al ₂ O ₃	10 - 20
SiO ₂	3 - 50
Na ₂ O	2 - 10
CaO	2 - 8
TiO ₂	0 - 10

Apesar dos 120 anos de existência do processo Bayer, ainda não se estabeleceu um destino para o resíduo que mantenha um bom equilíbrio entre os aspectos econômicos e ambiental.



Há várias linhas de pesquisa que estudam a imobilização de rejeitos industriais a partir do processo de vitrificação, adicionando-se componentes que permitam a fusão e obtenção de vidros, Esta alternativa proporciona um destino final ambientalmente correto ao resíduo, eliminando a possibilidade de contaminação dos recursos naturais e , inclusive, a obtenção de materiais que possam ser explorados comercialmente.

Como as composições dos vidros comportam grandes quantidades de elementos diferentes em solução, estes materiais são ideais para assimilarem resíduos, que normalmente possuem composições muito complexas. Porém, o grande desafio não é simplesmente “inertizar” o resíduo, mas obter um vidro que possua aplicações tecnológicas, o que além de resolver o problema ambiental possa agregar valor ao rejeito.

A maioria das pesquisas que abordam este tema concentra-se no estudo de materiais vitrocerâmicos, pois a obtenção de peças utilizando-se os processos de conformação de vidros e o posterior processo de cristalização controlada permite explorar benéficamente os elevados níveis de impurezas e heterogeneidade comumente encontrados nos resíduos gerados em larga escala. As vitrocerâmicas são materiais policristalinos produzidos a partir da cristalização controlada de artigos de vidro. Os materiais obtidos podem ser muito atrativos, pois com a cristalização controlada pode-se projetar uma microestrutura obtendo-se um produto com propriedades mais homogêneas e controladas⁽²⁾.

A possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas a partir de escórias metalúrgicas não é recente. ^(3,4). A obtenção de vidros e vitrocerâmicas a partir do resíduo gerado pela incineração de lixo urbano tem sido objeto de estudos na Europa^(5,6). Foram estudadas também a obtenção de vidros e vitrocerâmicas a partir de resíduos de mineração, como o xisto⁽⁷⁾, resíduo de refino e tratamento de vários minerais⁽⁸⁾, do tratamento hidrometalúrgico do zinco⁽⁹⁾ e resíduo gerado na fabricação de fertilizantes minerais também foram utilizados para produção de vitrocerâmica ⁽¹⁰⁾ entre outros. A cinza obtida da queima do carvão nas termoelétricas também foi estudada para compor formulações de vitrocerâmicas ⁽¹¹⁾.

Nesse trabalho são reportados resultados que indicam que materiais vitrocerâmicos podem ser obtidos a partir do uso da lama vermelha como componente, baseados em trabalhos anteriores que já haviam conseguido este objetivo a partir de materiais contendo alto teor de ferro^(8,12).



Figura 01: “Lama Vermelha” gerada no processo Bayer

Procedimento Experimental

Para este trabalho foi utilizada lama vermelha com a composição apresentada na tabela 02. Foram preparados vidros a partir da fusão de misturas do resíduo seco e quartzo, em 1500°C em um forno elétrico marca Lindberg Blue-M. O líquido foi vertido em um molde de alumínio para obtenção dos corpos de prova. Com base nos resultados de difratometria de raios X, definiu-se uma composição como sendo a mais apropriada para o prosseguimento do estudo, e promoveu-se um tratamento térmico para a recristalização do vidro. Análises Térmicas Diferenciais (Setaram Labsys) na faixa de temperatura de 20 -1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em fluxo dinâmico de ar sintético foram realizadas para a caracterização do material, além da avaliação da Durabilidade Química do vidro obtido segundo procedimentos estabelecidos pela norma MCP-1P⁽¹³⁾ onde é avaliada a taxa de dissolução (TD) do vidro em água a 90°C:

$$TD(t) = (m_f - m_0) / S_0 \cdot t \quad (1)$$

, onde S_0 é a área superficial geométrica inicial da amostra em cm^2 e t o tempo do ensaio em dias, m_f a massa final e m_0 a massa inicial da amostra.

Tabela 02: composição química de lama vermelha usada no trabalho

Oxido	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
% em peso	34,5	29,1	15,5	7,8	6,8	4,8	0,9	0,5

Resultados e Discussão

Na Tabela 03 são apresentadas as composições fundidas e as condições observadas durante o procedimento de fusão e lingotamento:

Tabela 03: Composições fundidas com Lama Vermelha

Composição.	Lama Vermelha (% em peso)	Quartzo (% em peso)	Observações
L1	62	38	Líquido muito viscoso e presença de "precipitados"
L2	58	42	Elevada viscosidade e dificuldade para lingotamento
L3	54	46	Elevada viscosidade e dificuldade para lingotamento
L4	87	13	Viscosidade adequada para o lingotamento

O líquido obtido com a composição L4 apresentou uma viscosidade adequada para o lingotamento, e, portanto, realizou-se uma análise por difratometria de raios X para verificar se o sólido resultante apresentava características de um material amorfo. A Figura 02 mostra o vidro obtido, lingote e fibra e a Figura 03 apresenta o difratograma de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$, passo $0,05^\circ$, tempo 5s) correspondente, onde não se observa picos de difração que poderiam representar indícios da presença de fases cristalinas. O resultado dos ensaios de lixiviação do vidro obtido está apresentado na tabela 04. Observa-se um decréscimo da taxa de dissolução em função do tempo, característica da inibição de transferência de massa do vidro para a solução, que pode estar

relacionado a precipitação de fases secundárias na superfície dos vidros ou aos efeitos do acúmulo dos produtos de corrosão na solução de lixiviação. Os resultados indicam que este vidro apresenta uma durabilidade química superior aos vidros comerciais utilizados em janelas ($TD = 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ d}$). Após tratamentos térmicos a $876 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 e 10 horas em ar, o material apresentou a formação de fases cristalinas, como mostram os difratogramas de raios X das Figuras 04 e 05, onde observa-se que o tempo de tratamento influenciou a cinética de cristalização. A temperatura de tratamento térmico foi definida com base na curva de Análise Térmica Diferencial (ATD) mostrada na Figura 06. A temperatura deste tratamento térmico foi escolhida com base na existência de um pico exotérmico a $876 \text{ }^\circ\text{C}$ observado na curva ATD.

Tabela 04: Taxa de dissolução em função do intervalo de tempo para amostras L4.

t (dia)	TD ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
1	$(9,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
3	$(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
7	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
14	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$

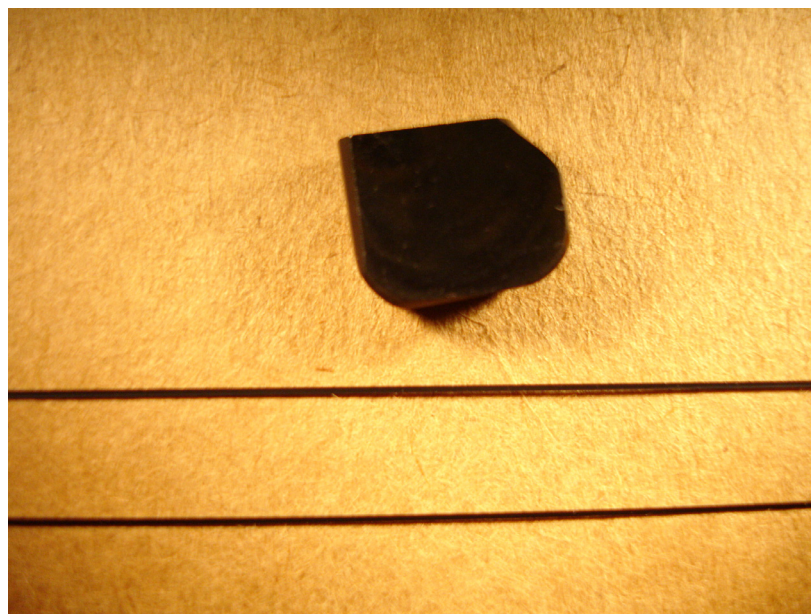


Figura 02: foto mostrando corte do lingote e fibras de vidro da composição L4

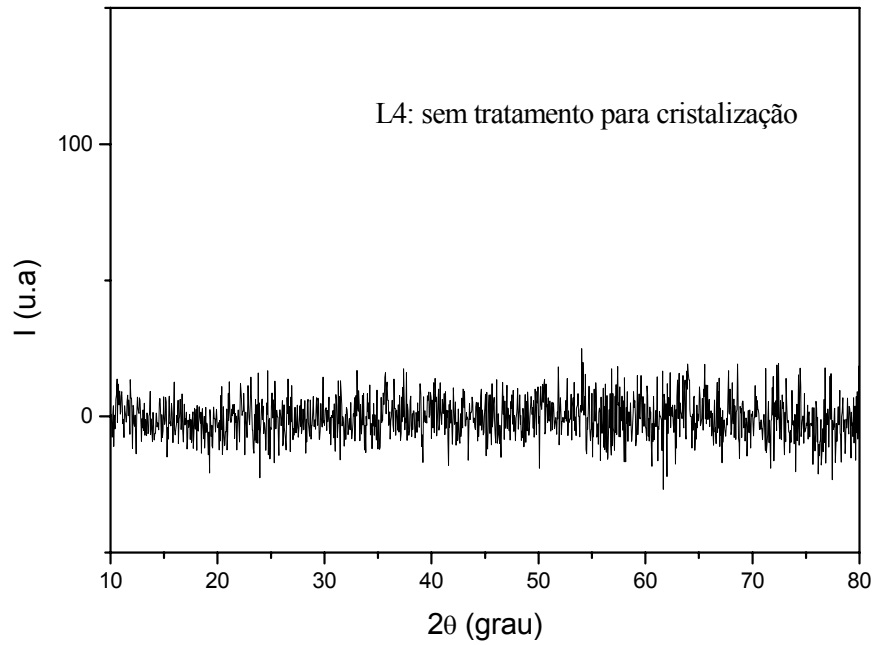


Figura 03: Difratrograma de raios X, do vidro obtido da composição L4

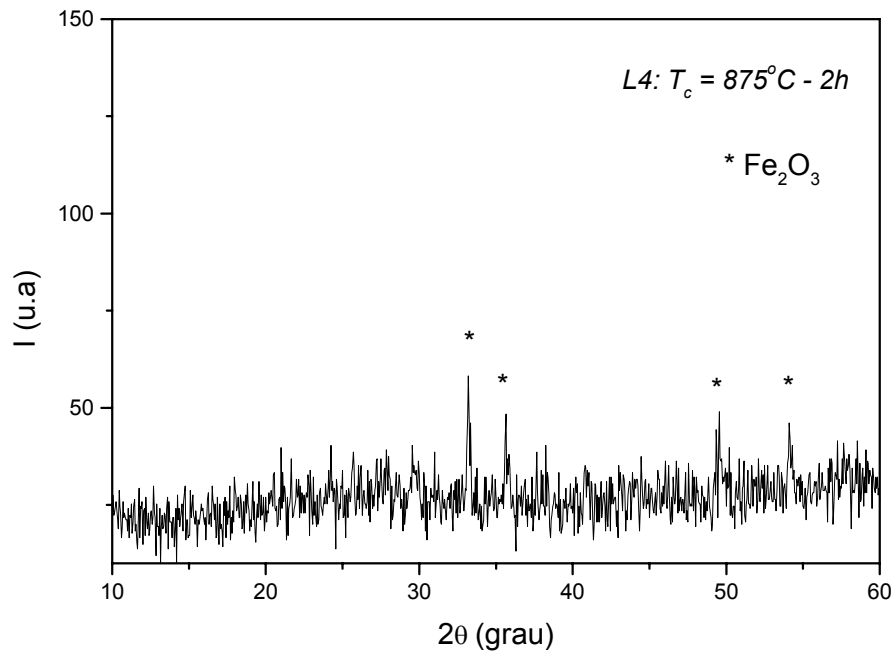


Figura 04: Difratrograma de raios X da composição L4 após recristalização a 876°C por 2h

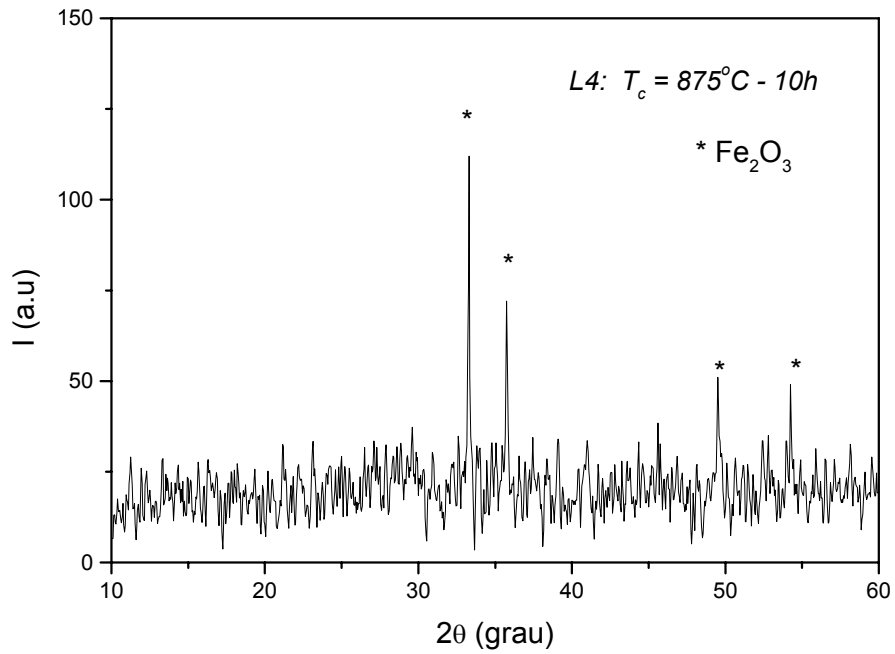


Figura 05: Difratoograma de raios X da composição L4 após recristalização a 876°C por 10h

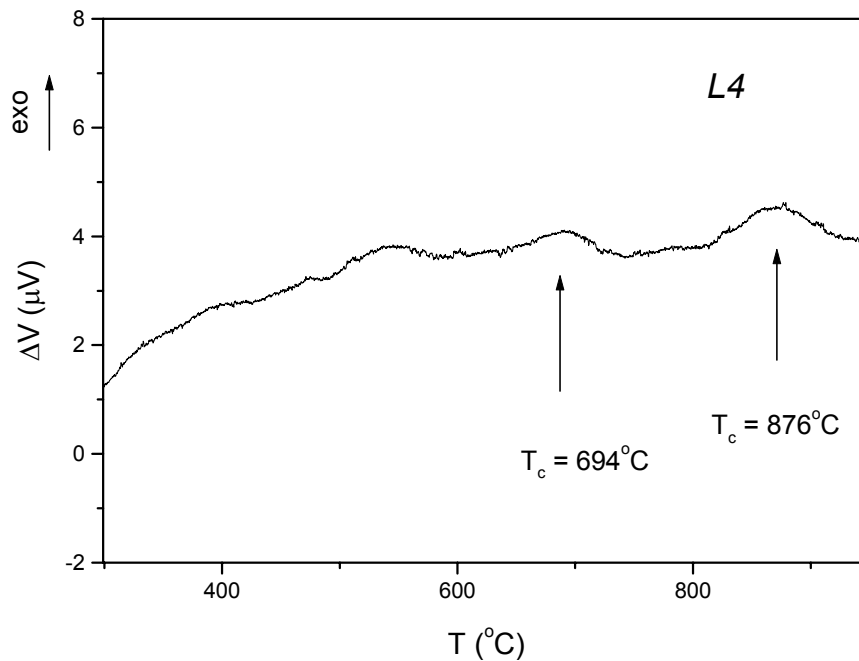


Figura 06: Análise Térmica Diferencial do vidro obtido com a composição L4

Conclusões

A lama vermelha originada do processo de obtenção de alumínio metálico pode ser utilizada como matéria-prima para a obtenção de vidros. O vidro obtido apresentou boa durabilidade química, estabilidade térmica e pode ser recristalizado com tratamentos térmicos apropriados. Vitrocêramicas obtidas por este processo devem ainda ser avaliadas quanto suas características mecânicas para uma análise econômica mais apurada do produto obtido. A recristalização do vidro obtido foi mais intensa com tempos maiores de tratamento térmico.

Referência Bibliográficas

1. "Alumínio para as Futuras Gerações", Ed. ABAL, São Paulo, 2000, 41pg.
2. Pannhorst, W., "Glass Ceramic: state-of-the-art", J. Non-Cryst. Solids, 219(1997)198-204.
3. Davies, M. W., et al., Slagceram: a Glass Ceramic from Blast Furnace Slag, J. Iron and Steel Inst., 1970(4)348-369.



4. Ferreira, E. B., et al., “Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria”, Química Nova, 5(2002)731-735.
5. Romero, M. et al., “Development of a Glass Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration”, J. Europ. Ceram. Soc., 19(1999)2049-2058.
6. Barbieri, L. et al., “Alkaline and Alkaline-Earth Silicate Glasses and Glass-Ceramics from Municipal and Industrial Wastes”, 20(2000)2477-2483.
7. Fonseca, M. V. A., “Reciclagem de Rejeitos Sólidos: Desenvolvimento em Laboratório de Materiais Vítreos a partir de Xisto Retornado”, Tese de Doutorado, EP-USP, 1990.
8. Gorokhovskiy, V., et al., “Inorganic Wastes in the Manufacture of Glass and Glass-Ceramic: Quartz-Feldspar Waste of Ore Refining, Metallurgical Slag, Limestone Dust and Phosphorus Slurry”, J. Am. Ceram. Soc., 85(2002)285-287.
9. Romero, M., Rincon, J. M., “Preparation and Properties of High Iron Oxide Content Glasses Obtained from Industrial Wastes”, J. Europ. Ceram. Soc., 18(1998)153-160.
10. Gorokhovskii, A. V. et al., “Production of Glass Ceramics as a Method for Comprehensive Utilization of Chemical Industry Waste”, Glass and Ceramics, 59(2002)353-355.
11. Shakok, V. N., “Self Propagating Crystallization in the Synthesis of Glass Ceramics based on Ash Slag Waste”, Glass and Ceramics, 60(2003)200-201.
12. Ray, C. S., Reis, S. T., Pontuschka, W. M., Yang, J. B., Sene, F. F., Giehe, J. M. Kim, C. W., Sen, S., “Mössbauer and EPR Spectra for Glasses and Glass-Ceramics Prepared from Simulated Compositions of Lunar and Martian Soils”, J. of Non-Crystalline Solids, jun 2006
13. MCC-IP Static Leach Method, Nuclear Waste Materials Handbook, Waste Form Test Methods (1981)

Abstract

The considerable environmental impact caused by the aluminum production industries is mainly related to the relatively high energy consumption, emission of pollutant gases, and generation of large volumes of solid wastes, known as “red mud”. For each kilogram of metallic aluminum produced by the industry, 1.5 to 3



kilograms of red mud is generated, which is generally stored in decantation ponds for long periods of time. In this work an alternative use of red mud is proposed considering this residue as a raw material for glass and glass ceramics production. Glasses were prepared by mixing different amounts of red mud and quartz. Glasses and partially crystallized materials were obtained and analyzed by X-rays diffraction, and differential thermal analyses. A mixture of 87 ^w/_o of read mud and 13 ^w/_o of quartz was easily melted at 1500 °C and cast in aluminum molds to produce glass and glass fibers that were further partially crystallized during heat treatments at 876°C.

Key-words: red mud, glass ceramic, industrial wastes

Agradecimentos

Os autores agradecem o Sr. Reinaldo Aparecido da Costa (CCN-IPEN) pelo auxílio prestado na realização das análises térmicas.