



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FERNANDA BORBA SIMÕES

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATIVADA QUIMICAMENTE
E TERMICAMENTE VISANDO A DESACIDIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**

MARABÁ

2014

FERNANDA BORBA SIMÕES

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATIVADA QUIMICAMENTE
E TERMICAMENTE VISANDO A DESACIDIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
em cumprimento às exigências para obtenção
do grau de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Orientadores:

Profº. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota.

Profº Eng. Raulim de Oliveira Galvão

MARABÁ

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca II da UNIFESSPA. IGE, Marabá, PA

Simões, Fernanda Borba

Estudo da Utilização da Lama Vermelha Ativada Quimicamente e Termicamente Visando a Desacidificação de Biocombustível / Fernanda Borba Simões; orientador, Silvio Alex Pereira da Mota. – 2014.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, 2014.

1. Lama vermelha. 2. - Adsorção. 3. Ativação Química. 4. Ativação Térmica. 5. Desacidificação. 6. Biocombustíveis I. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará II Título.

CDD: 22. ed.: 363.735

FERNANDA BORBA SIMÕES

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATIVADA QUIMICAMENTE
E TERMICAMENTE VISANDO A DESACIDIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

Prof^ª Dr. Eng. Dyenny Ellen Lima Lhamas
(FEMAA – IGE – UNIFESSPA – Membro)

Doutoranda Andreia de Andrade Mancio da Mota
(PRODERNA – ITEC – UFPA – Membro)

Dedico este trabalho ao meu amado pai Fernando e à minha amada irmã Poliana, pela motivação, por toda a confiança, por todo amor dado a mim, por existirem na minha vida e pelo apoio irrestrito na realização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela linda família que tenho, e pelos amigos colocados no meu caminho.

Aos meus tão amados: pai Fernando, irmã Poliana. Sempre me incentivando em todas as jornadas que tive que encarar e nunca me deixando sozinha quando precisava de ajuda. Eles são minha felicidade e eu os amo!

Aos melhores tios padrinhos do mundo – Delma e Maurício – que sempre se interessaram e participaram da minha formação e da minha vida. Que Deus continue abençoando vocês.

A minha mãe Tânia e as minhas irmãs Karla Tainá e Victória Maria por encherem minha vida de amor e por serem uma das minhas principais motivações.

A Karllen Camila Cristo pelo auxílio na parte prática do presente trabalho, pela parceria formada nos cinco anos de curso e por não deixar-me desanimar quando alguns sequer percebiam que eu estava desanimada. Nós duas formamos uma ótima equipe!

Ao meu orientador Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota pelos ensinamentos, pela atenção e dedicação, pelos esforços para me ajudar e principalmente pela confiança em mim depositada na conclusão deste trabalho.

A Andreia de Andrade Mancio da Mota pelos conhecimentos transmitidos e pela disposição em me ajudar em um tema que eu desconhecia.

As minhas amigas Ana Paula e Nayara pelo companheirismo e por sempre me motivarem a seguir em frente.

A Ingrid e Karen, da UFPA de Belém, que abdicaram de seus tempos livres sem medir esforços para que eu conseguisse cumprir as metas estabelecidas pra viagem, também as agradeço pelo aprendizado que tive.

Ao amigo José que teve grande importância da análise dos resultados, e que sempre se dispôs a realizar as análises que eu necessitasse pra concluir o presente trabalho.

Ao meu querido ajudante de última hora, Lucas, cuja presença foi de grande ajuda quando achei que estaria sozinha no laboratório.

Aos meus colegas de sala que se tornaram meus amigos. Espero que essa amizade dure bem mais que esses cinco anos de “casamento” que tivemos meus amigos.

As minhas amigas Maíra, Raphaela e Carol pela torcida e palavras de incentivo. A todos os queridos e verdadeiros amigos que sempre estiveram ao meu lado quando precisei. Agradeço pelas histórias e aprendizados vividos.

A um grande amigo, que hoje está distante, mas já que me deu muita força e me auxiliou demais desde o ano de 2010. E quando as coisas não estavam caminhando tão bem, eu sempre sabia que ele teria uma palavra pra não deixar que eu me desesperasse Sem ele teria sido bem mais difícil.

À todos vocês: MUITO OBRIGADA!

A maioria das grandes descobertas foi resultado de 99% de trabalho duro e só 1% de genialidade.

(Thomas Edison)

RESUMO

A busca por combustíveis provenientes de fontes alternativas é crescente, haja vista a elevada utilização de combustíveis derivados do petróleo que, por não ser uma fonte renovável, está destinado à escassez. Uma dessas rotas alternativas é a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais produzidos via craqueamento térmico-catalítico. Devido aos processos de obtenção dos mesmos, a desacidificação é imprescindível para a viabilidade dos biocombustíveis. Dentre os meios de desacidificação que podem ser utilizados estão a extração líquido-líquido e a adsorção, ambos possuem o mesmo objetivo: reduzir o índice de acidez do biocombustível através do arraste ou da remoção de ácidos graxos livres. Tendo sempre em vista a minimização dos custos nos processos, há uma crescente busca por adsorventes de baixo custo. Esses adsorventes são os mais diversos e vão desde zeólitas e o carvão ativado até o uso de materiais residuais industriais como, por exemplo, a lama vermelha (material residual gerado no processo Bayer). O presente trabalho buscou testar o resíduo lama vermelha previamente ativado quimicamente e termicamente como adsorvente de ácidos graxos livres presentes no gasóleo leve produzido a partir do craqueamento do óleo de palma com índice de acidez inicial de 55,1257 mg de KOH/g. As amostras utilizadas foram a lama vermelha em cinco condições: seca sem tratamento, ativada quimicamente por solução de HCl a 37%, ativada quimicamente por solução de H₂O₂ a 4%, ativada quimicamente por solução de HCl a 1,5 M e ativada quimicamente por solução de KOH a 1,5 M. Todas as amostras ativadas quimicamente foram submetidas anteriormente a um tratamento térmico (calcinação) a 400° C por um período de duas horas. Na cinética de adsorção com o gasóleo leve, a lama vermelha ativada quimicamente por solução de HCl a 1,5 M mostrou-se mais eficiente que os demais adsorventes, pois reduziu o índice de acidez do biocombustível de 10,7574 mg de KOH/g para 9,1752 mg de KOH/g no tempo de 50 minutos. Quanto à eficiência dos adsorventes restantes, no que tange a desacidificação, apenas a lama vermelha seca e a lama vermelha ativada quimicamente por solução de KOH a 1,5 M apresentaram remoção dos ácidos graxos livres perceptíveis, de 9,3278 mg de KOH/g no tempo de 30 minutos e 9,4855 mg de KOH/g no tempo de 40 minutos para as lamas seca e ativada quimicamente por solução de KOH a 1,5 M, respectivamente.

Palavras-chave: Lama vermelha, Adsorção, Ativação Química, Ativação Térmica, Desacidificação, Biocombustível.

ABSTRACT

The search for fuels from alternative sources is growing, due to the high use of petroleum fuels, it is not a renewable source, is for the shortage. One such alternative routes is the production of biofuels from vegetable oils produced via thermal-catalytic cracking. Due to the procedure for obtaining the same, the acidification is crucial to the viability of biofuels. Among the means of acidification that can be used are liquid-liquid extraction and adsorption, both having the same goal: to reduce the acid value of biofuel by drag or removal of free fatty acids. Keeping in view to minimizing costs in processes, there is a growing search for low cost adsorbents. These adsorbents are diverse and range from zeolite and activated carbon by the use of industrial waste materials, for example, the red sludge (waste material generated in the Bayer process). This study aimed to test the red mud residue previously activated chemically and thermally as adsorbent of free fatty acids present in the light gas oil produced from the cracking of palm oil with initial acid value of 55,1257 mg KOH / g. Samples used were red mud in five conditions: dry, untreated chemically activated by HCl solution at 37% chemically activated by H₂O₂ 4% solution, chemically activated solution of HCl 1,5 M and chemically activated KOH solution to 1,5 M. All samples were chemically activated previously subjected to a heat treatment (calcination) at 400 ° C for a period of two hours. In the adsorption kinetics with light gas oil, the red mud chemically activated by HCl solution 1,5 M was more efficient than the other adsorbents, for reduced biofuel acid value of 10,7574 mg KOH/g to 9,1752 mg KOH/g at the time of 50 minutes. As for the efficiency of other adsorbents, with respect to acidification, only the dry red mud and red mud chemically activated by KOH solution 1,5 M showed noticeable removal of free fatty acids, 9,3278 mg KOH/g time 30 minutes to 9,4855 mg KOH / g in 40 minutes time to dry and chemically activated sludge solution of KOH 1.5 M, respectively.

Keywords: Red Mud, Adsorption, Chemical Activation, Thermal Activation, Desacidification, Biofuel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Transformação de óleo vegetal por craqueamento (i) e por transesterificação (ii).	22
Figura 2 – Fluxograma e Esquema do Processo Bayer	29
Figura 3 – Difratoograma da lama vermelha da região norte do Brasil.	31
Figura 4 – Gráfico da variação da composição da lama vermelha	32
Figura 5 – Lagoa de disposição de lama vermelha da Alumar (Ilha de São Luís).....	33
Figura 6 – Fluxograma da desacidificação do diesel leve e dos tratamentos feitos na lama vermelha a fim de melhorar seu desempenho como adsorvente desacidificante.	38
Figura 7 – Estufa de Secagem de Bancada com Câmara (Biopar).....	39
Figura 8 – Bolas de Alumina utilizadas na desaglomeração da Lama Vermelha.	40
Figura 9 – Moagem da Lama Vermelha.....	40
Figura 10 – Classificação granulométrica da Lama vermelha através do peneiramento.	41
Figura 11 – Reagentes utilizados nas ativações químicas: (a) Peróxido de Hidrogênio, (b) Ácido Clorídrico e (c) Hidróxido de Potássio.	42
Figura 12 – Agitação da solução de Lama Vermelha e ácido clorídrico.....	43
Figura 13 – Decantação da Lama Vermelha (a) início do processo, (b) término do processo.	43
Figura 14 – Fluxograma do processo de ativação química da lama vermelha com Ácido Clorídrico.....	44
Figura 15 – Ativação química da lama vermelha feita na capela de exaustão de gases da marca NALGON.....	45
Figura 16 – Controle do pH na lavagem da LVAAC2: (a) primeira lavagem, (b) segunda lavagem, (c) terceira lavagem, (d) quarta lavagem.	46
Figura 17 – Agitação da Lama Vermelha com peróxido de hidrogênio: (a) vista frontal (b) vista superior.	47
Figura 18 – Filtração da Lama Vermelha em funil de Büchner.	48
Figura 19 – Fluxograma do processo de ativação química da lama vermelha com peróxido de hidrogênio.....	49
Figura 20 – Extração líquido-líquido do diesel leve: a) recentemente agitado, b) 24 horas após a agitação.....	52
Figura 21 – Realização da cinética de adsorção.	53
Figura 22 – Titulação de KOH para determinação do índice de acidez do Diesel Leve.....	54
Figura 23 – Lama vermelha (a) antes da secagem e (b) depois da secagem.	55
Figura 24 – Classificação granulométrica: (a) Material retido nas peneiras de 100 e 150 mesh (b)Lama Vermelha peneirada acondicionada em frasco de vidro.	56
Figura 25 – Aspecto das amostras LVAAC (1) e LVAPH (2): a) antes da secagem; b) depois da secagem.....	56
Figura 26 – Aspecto da amostra LVAAC2: a) antes da secagem; b) depois da secagem.....	57
Figura 27 – Análise térmica da lama vermelha seca sem tratamento.....	58
Figura 28 - Análise térmica da LVAPH.	59
Figura 29 - Análise térmica da LVAAC.....	60

Figura 30 - Análise térmica da LVAHP.....	60
Figura 31 - Análise térmica da LVAAC2.....	61
Figura 32 – Espectro de infravermelho do adsorvente lama vermelha seca.	62
Figura 33 – Difractograma de Raios X do adsorvente Lama Vermelha seca sem tratamento..	63
Figura 34 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da lama vermelha seca (LV).....	64
Figura 35 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAAC.....	65
Figura 36 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAPH.	65
Figura 37 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAHP	66
Figura 38 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAAC2.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.....	21
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do diesel.	25
Tabela 3 – Comparação entre as características da adsorção física e química.....	27
Tabela 4 – Composição química da Lama Vermelha (%) gerada em diferentes países.....	31
Tabela 5 – Componentes contidos nas cinco amostras de lama vermelha obtidos através do Espectrômetro de Raios-X.....	67
Tabela 6 – Dados obtidos na titulação para o cálculo do IA de cada amostra na a primeira metodologia de cinética de adsorção.	69
Tabela 7 – Índice de Acidez das amostras de Diesel Leve adsorvidos por LV, LVAAC e LVAPH.....	70
Tabela 8 – Dados obtidos na titulação para o cálculo do IA de cada amostra para a segunda metodologia de cinética de adsorção.	71
Tabela 9 – Índice de Acidez das amostras de Diesel Leve (após ELL) adsorvidos por LV2, LVAAC2 e LVAHP.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AGL – Ácidos Graxos Livres

ASTM – American Standard Test Method

DRX – Difração de Raios-X

DTA/ATD – Análise Térmica Diferencial

ELL – Extração Líquido-Líquido

IA – Índice de Acidez

LCO – Light Cycle Oil

LV – Lama Vermelha seca sem tratamento

LV2 – Lama Vermelha seca sem tratamento

LVAAC – Lama Vermelha Ativada quimicamente por solução de Ácido Clorídrico a 37%

LVAAC2 – Lama Vermelha Ativada quimicamente por solução de Ácido Clorídrico a 1,5 M

LVAHP – Lama Vermelha Ativada quimicamente por solução de Hidróxido de Potássio 1,5 M

LVAPH – Lama Vermelha Ativada quimicamente por solução de Peróxido de Hidrogênio

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

nm – nanômetros

pH – Potencial Hidrogeniônico

PLO – Produto Líquido Orgânico

RPM – Rotações Por Minuto

TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	20
3.1.1. Principais Processos de Produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais. ..	22
3.1.2. Craqueamento de óleos vegetais.	23
3.1.3. Combustível Diesel.	24
3.2. ADSORÇÃO.....	26
3.2.1. Tipos de Adsorção	26
3.2.2. Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção	27
3.2.3. Materiais utilizados como adsorventes	28
3.3. LAMA VERMELHA.....	29
3.3.1. Composição e morfologia da lama vermelha	30
3.3.2. Aplicabilidade da lama vermelha	32
3.3.3. Impactos ambientais	33
3.4. . MÉTODOS DE ANÁLISES.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. MATERIAIS.....	36
4.2. REAGENTES	36
4.3. EQUIPAMENTOS	36
4.4. METODOLOGIA.....	37
4.4.1. Secagem	39
4.4.2. Desaglomeração e peneiramento	39
4.4.3. Ativação química e térmica	41
4.4.3.1. Ativação química com Ácido Clorídrico (HCl) a 37%	42
4.4.3.2. Ativação química por soluções aquosas a 1,5 M	45
4.4.3.3. Ativação química com Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	46
4.4.3.4. Ativação Térmica da Lama Vermelha Ativada Quimicamente.....	49
4.4.4. Métodos de análise	50
4.4.5. Preparação do Biocombustível	50

4.4.6. Cinéticas de adsorção	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. RESULTADO DA PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	55
5.1.1. Resultados da desaglomeração, do peneiramento e das ativações químicas e térmicas.	55
5.1.2. Análise Termogravimétrica – TG/DTA	57
5.1.3. Espectro na Região do Infravermelho.	61
5.1.4. Difração de Raios-X	63
5.1.5. Espectrometria de Raios-X	64
5.2. RESULTADO DA PREPARAÇÃO DO DIESEL LEVE	68
5.3. RESULTADOS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	68
6. CONCLUSÃO	73
7. REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia nunca foi tão alto em todo o mundo como é hoje, devido ao nosso modo de vida e o fato de que a população mundial está aumentando. Uma das principais áreas de consumo de energia é o setor de transportes, constituindo cerca de um quinto do total. Como a população mundial cresce e os meios de transporte tornam-se mais facilmente disponíveis, é certo que a necessidade de combustíveis será maior no futuro (MORTENSEN et al., 2011).

Desta forma, à medida que as principais fontes de energia como o petróleo, carvão e gás natural estão gradualmente se esgotando, associado à conscientização mundial das pessoas no que condiz a questão socioambiental, fica evidenciada a necessidade de mudanças nos hábitos de consumo das populações altamente dependentes do petróleo (DEMIRBAS, 2007). Nesse contexto é corroborada a busca e incentivo a pesquisas e desenvolvimento de novos combustíveis obtidos de fontes renováveis (SANTOS et al., 2009), os chamados biocombustíveis.

Os biocombustíveis são definidos como um combustível sólido, líquido ou gasoso que pode ser produzido a partir da utilização de substratos de biomassa e pode servir como um substituto parcial ou total dos combustíveis fósseis (TAMUNAIDU e BHATIA, 2007). Os biocombustíveis, tais como: etanol, lenha, carvão vegetal, biodiesel, bio-óleo, biogasolina, biogás, bioquerosene etc., estão sendo cada vez mais aperfeiçoados para que possam substituir parcial ou totalmente o petróleo e seus derivados (SANTOS et al., 2009). As principais rotas para obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais são a transesterificação e a fermentação etílica dando margem a uma rota alternativa que é o craqueamento térmico-catalítico. O craqueamento de óleos vegetais consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores (SUAREZ et al., 2007).

Embora o produto final do craqueamento possua propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, o processo de craqueamento ainda possui custo elevado. Além disso, geram-se moléculas oxigenadas de elevada acidez exigindo novas reações para especificar o produto (YAN et al., 2012). Por este motivo há necessidade da desacidificação dos óleos brutos obtidos até níveis adequados para a produção de biocombustíveis. A desacidificação é uma das etapas mais importantes do refino de óleos, pois interfere na aceitação do consumidor e no aumento da estabilidade oxidativa (RESENDE, 2009).

Vários métodos de desacidificação estão sendo estudados. Dentre eles podemos citar a utilização de adsorventes como alumina, zeólitas, carvão ativado e, mais recentemente,

materiais residuais com potencial de adsorção como a lama vermelha, a qual apresenta ainda uma elevada alcalinidade, característica essa que pode facilitar processos de adsorção de compostos de caráter ácido, por exemplo. Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado é o carvão ativado, o que dificulta sua utilização são as perdas durante o processo de recuperação do adsorvente e por esse motivo o mesmo torna-se, muitas vezes, um adsorvente oneroso. (GONÇALVES, 2007).

Segundo Silva Filho, Alves e Da Motta, (2007), além do carvão ativado, pode-se citar outros materiais que possuem grande potencial como adsorvente, como o material residual industrial lama vermelha, por exemplo, gerado em grandes proporções pela indústria de alumínio durante o processo do refino da bauxita. Devido à variedade de composição da bauxita, verifica-se elevada variabilidade química deste resíduo. Entretanto, estes valores não comprometem a distinção dos óxidos majoritários comumente encontrados nas lamas, sendo eles: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e NaO_2 (RIVAS MERCURY et al., 2010).

A disposição inadequada da lama vermelha pode originar problemas como: contaminação da água de superfície e subterrânea por hidróxido de sódio, ferro, alumínio ou outro agente químico contido na mesma (SILVA FILHO, ALVES, DA MOTTA, 2007). Diante disto, a elevada geração de lama vermelha (duas toneladas de bauxita para uma tonelada de resíduo) leva as indústrias de produção de alumínio a investirem fortemente em pesquisas de reaproveitamento do resíduo (MANFROI, 2009). Nestes termos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas visando desenvolver alternativas viáveis industrialmente para uso da lama vermelha (SILVA FILHO, ALVES, DA MOTTA, 2007).

Baseado neste cenário, e objetivando o reaproveitamento deste material residual (Lama Vermelha) nocivo ao meio ambiente, bem como uma nova alternativa de aplicação do mesmo. O presente trabalho estudou a viabilidade da utilização da lama vermelha tratada quimicamente e termicamente, sendo a ativação química realizada com ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de potássio, seguido da etapa de calcinação que corresponde ao tratamento térmico objetivando-se a obtenção de um material adsorvente economicamente viável com aplicabilidade na desacidificação de biocombustíveis (Diesel leve) obtido via rota tecnológica de craqueamento.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar o processo de desacidificação de biocombustíveis obtidos via rota tecnológica de craqueamento, aplicando a metodologia de adsorção utilizando o material residual lama vermelha tratado quimicamente e termicamente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a viabilidade da utilização do material residual Lama Vermelha como adsorvente de ácidos graxos livres contidos no biocombustível diesel leve ou diesel verde;
- Realizar a caracterização físico-química e de composição da lama vermelha seca (TGA, DTA, Espectrômetro de Raios-X, DRX, Espectro na região do infravermelho);
- Estabelecer parâmetros processuais do tratamento químico (ativação) do material residual lama vermelha (tipo de ácido, concentração da solução ácida, quantidade de massa do soluto, razão soluto solvente, tempo de ativação, temperatura de ativação);
- Realizar a caracterização físico-química e de composição da lama vermelha após o tratamento químico (TGA, DTA, Espectrômetro de Raios-X, DRX, Espectro na região do infravermelho);
- Estabelecer parâmetros processuais do tratamento térmico do material residual lama vermelha (temperatura, quantidade de massa e tempo) para obtenção de um adsorvente;
- Realizar a caracterização físico-química e de composição da lama vermelha após o tratamento térmico (TGA, DTA, Espectrômetro de Raios-X, DRX, Espectro na região do infravermelho);
- Investigar a influência do tipo de ativação da lama vermelha sobre suas características e propriedades adsorventes e desacidificantes.
- Investigar os parâmetros de processo da etapa de adsorção (razão adsorvente e adsorbato, tempo de adsorção, temperatura de adsorção).
- Investigar a cinética de adsorção dos ácidos graxos presentes nos biocombustíveis.
- Realizar a comparação entre as metodologias adotadas para as cinéticas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS.

Para que a matriz energética mundial dependa menos de um recurso finito, é necessária a utilização de combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis. Com relação a esse aspecto, vale salientar que diversos analistas preveem que, por ser um recurso natural finito e pelo rápido aumento de seu consumo ao longo das últimas décadas, seu nível de produção estaria em vias de se estabilizar ou até mesmo decair (ROSA, 2007).

Nesse cenário de escassez, as fontes renováveis constituem um diferencial positivo, principalmente para o Brasil que atualmente consome 46% de energia de origem renovável enquanto a média mundial é de 14% e nos países desenvolvidos, de apenas 6%. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2006)

As pesquisas sobre combustíveis alternativos e renováveis são realizadas desde a década de 20, porém a partir da década de 90 a implantação de plantas industriais de produção em escala comercial começa a ser impulsionada, visando principalmente o meio ambiente e a procura de um novo combustível competitivo com o petróleo (HOLANDA, 2004).

Torna-se cada vez mais viável o uso de combustíveis processados a partir de óleos vegetais, pois as funcionalidades dos mesmos já são amplamente estudadas. Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos essencialmente por ésteres de ácidos graxos e glicerina, e são conhecidos como triacilgliceróis, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (SUARES, 2007).

Dentre as principais características físico-químicas dos óleos vegetais estão a viscosidade, a densidade e a acidez. A viscosidade está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes no óleo e varia de acordo com a elevação do número de insaturações e com o incremento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos, diminuindo e aumentando, respectivamente. Já a densidade de ácidos graxos presentes nos óleos cresce com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia e reduz com o número de insaturações. Por fim, a acidez está relacionada a quantidade de AGL presentes no óleo. A acidez decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, podendo variar conforme o grau de maturação e condição de armazenamento das sementes ou frutos usados para extrair o óleo com a temperatura e com tempo de processo de extração bem como com as condições armazenagem do óleo. Tal

característica, que não é considerada uma constante do óleo vegetal, é necessária para a rotulação da qualidade de um óleo (REZENDE, 2009).

Óleos vegetais de espécies diferentes possuem composição dos ácidos graxos diferentes. Portanto, o primeiro procedimento de quantificação de ácidos graxos de óleos brutos é a análise da sua composição. A Tabela 1 apresenta a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de diversas fontes. Distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (RODRIGUES, 2007).

Tabela 1 – Distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.

Tipo de Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico $C_{12}H_{24}O_2$	Mirístico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Estearico $C_{18}H_{34}O_2$	Oléico $C_{18}H_{32}O_2$	Linoléico $C_{18}H_{30}O_2$	Linolênico $C_{18}H_{28}O_2$
Algodão	–	1,5	22	5	19	50	–
Amendoim	–	0,5	6,0 - 11,4	3,0 - 6,0	42,3 - 61	13 - 33,5	–
Babaçu	44 – 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	–
Coco	44 – 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 – 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	–
Dendê	–	0,6 - 2,4	32 - 45	4,0 - 6,3	38 - 53	6 – 12	–
Girassol	–	–	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	–
Linhaça	–	–	6	4	13 - 37	5 – 23	26 – 58
Milho	–	–	7	3	43	39	–
Oliva	–	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 – 15	–
Soja	–	–	2,3-11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 – 51,5	2 - 10,5
Sebo	–	3 – 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	–

Fonte: Rinaldi et al. (2007).

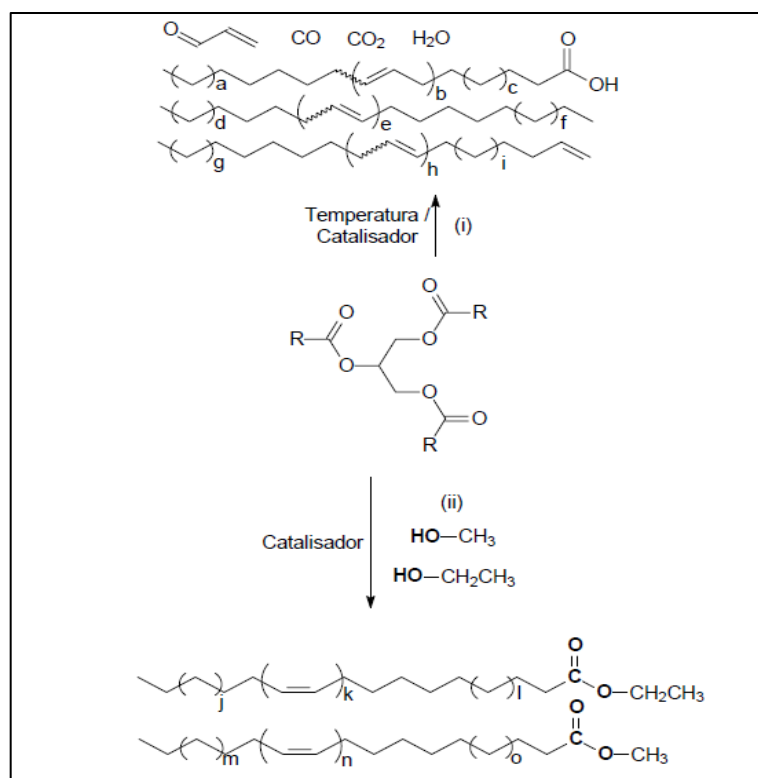
Segundo Hamm (1983) apud Resende (2009) a remoção dos AGL (desacidificação) é a principal etapa do processo de refino dos óleos, que pode ser feita pela utilização de hidróxido de sódio para neutralização durante a etapa de desacidificação do óleo, ocasionando a conversão de AGL em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação (químico) ou pela destilação a vácuo com injeção direta de vapor d'água com os óleos previamente degomados e branqueados. A extração líquido-líquido (ELL) é uma alternativa para a desacidificação quando o conteúdo de AGL no óleo bruto é relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino é inaceitável. A maior vantagem da

extração reside na diminuição das perdas de óleo neutro em relação ao refino químico, além da utilização da pressão atmosférica e da temperatura ambiente reduzem o consumo de energia do processo, se comparado ao refino físico.

3.1.1 Principais Processos de Produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais.

A produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais se fez necessária ao se perceber que a aplicação direta de óleos vegetais em motores de combustão limitava-se a algumas propriedades físico-químicas, principalmente por sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poli-insaturado, que causaria uma combustão incompleta nesses motores. Assim, visando o aprimoramento dessas propriedades dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (NASCIMENTO et al, 2001). Dentre estas, citam-se rotas para obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais como a transesterificação e o craqueamento térmico-catalítico. As diferenças entre os dois principais tipos de reação são perceptíveis na Figura 1.

Figura 1 – Transformação de óleo vegetal por craqueamento (i) e por transesterificação (ii).



Fonte: Rodrigues (2007).

A transesterificação consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. A reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol deve ser realizada com um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para sentido do produto desejado. Apesar de o metanol ser o mais frequentemente utilizado, por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), o etanol se torna mais interessante por ser produzido em larga escala no Brasil, além de ser renovável e muito menos tóxico. Para acelerar a reação um catalisador é normalmente usado, podendo este ser básico, ácido ou enzimático (HOLANDA, 2004). Já o craqueamento de óleos vegetais é outra reação que modifica as propriedades do óleo vegetal e é, também, amplamente estudada como rota alternativa.

3.1.2 Craqueamento de óleos vegetais.

O craqueamento ou pirólise é um processo de quebra das cadeias de moléculas de carbono em alta temperatura e na ausência de oxigênio, onde as reações são induzidas por energia térmica. Este processo é realizado sob vácuo ou atmosfera de gás inerte, como hélio ou nitrogênio, e formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo (FIELD'S et al., 2008).

Os produtos de craqueamento catalítico contêm normalmente ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados. Esta é uma desvantagem possível que pode complicar a sua utilização, tanto no que diz respeito ao seu armazenamento e distribuição quanto as suas propriedades de combustão em motores (YAN et al., 2012). Geralmente, o produto final apresenta quantidades significativas de ácidos graxos livres, que elevam a acidez do biocombustível, podendo assim causar danos ao motor (PRADO, 2009). Para isso, existe um processo que visa remover ácidos carboxílicos livres e outros componentes como as proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos, através da adição de solução aquosa de álcalis, como hidróxido de sódio ou carbonato de sódio (soda). A quantidade de solução alcalina necessária para o processo dependerá do teor de ácidos graxos livres no óleo. Os ácidos carboxílicos reduzem o ponto de fumaça dos óleos, tornando o óleo suscetível a criar emulsões. Essa neutralização requer uma agitação eficiente para promover o contato entre as fases (MOTA, 2009).

3.1.3 Combustível Diesel.

O biodiesel representa uma alternativa essencial para atender à crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável. Entre as principais fontes de triacilgliceróis para produção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais. Naturalmente, os triacilgliceróis estão entre os principais componentes destes, juntamente a outros componentes minoritários como ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas como produtos de reações hidrolíticas e oxidativas. Além das propriedades físico-químicas mostradas na Tabela 2, outra questão importante está relacionada às propriedades de fluxo do biodiesel a baixas temperaturas. O biodiesel produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados tende a apresentar problemas de solidificação quando utilizados nestas condições e, eventualmente, podem causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção. Este mesmo problema é observado no diesel de petróleo pela presença de materiais parafínicos, que pode ser minimizado em ambas as matrizes pelo uso de aditivos (RAMOS et al., 2011).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do diesel.

Propriedades	Métodos (ASTM)	Unidade	Especificação n° 2 S10
Destilação T95 %	D 86	°C	282 – 338
Viscosidade a 40°C	D 445	mm ² /s	2 - 4,5
Resíduo de Carbono, dos 10% finais, Max.	D 524	% massa	0,35
N° de Cetano, mín.	D 976-80	% massa	40
Ponto de Fulgor, mín.	D 92	°C	38
Cinzas, max.	D 482	% massa	0,01
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max.	D 130	-	1
Água e Sedimentos	D 2709	% volume	0,05
Enxofre total, Max.	D 129	mg/Kg (ppm)	10
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	D 6371	°C	0 a 12
Estabilidade à oxidação, max.	D 2274	Mg/100mL	2,5
Condutividade elétrica, mim.	D 2624	pS/m	25

Fonte: Resolução ° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12/12/2011.

Os Gasóleos são oriundos das moléculas não convertidas da carga original da unidade. Possuem razoável teor de cadeias aromáticas de alto peso molecular, devido à dificuldade do catalisador em romper os anéis benzênicos. São separados em três frações, conforme suas faixas de destilação. A fração mais leve é conhecida como Óleo Leve de Reciclo ou "Light Cycle Oil" (LCO). Sua faixa de destilação é compatível com a do óleo diesel e a ele é adicionado, desde que seu teor de enxofre o permita. Quando isso não ocorre, o LCO é utilizado para acerto das viscosidades de óleos combustíveis (THOMAS, 2001).

O gasóleo leve ou diesel leve é um biodiesel produzido a partir de uma metodologia de tratamento e produção de biocombustíveis a partir do fracionamento do produto líquido orgânico (PLO) – obtido através dos procedimentos metodológicos de craqueamento de óleos vegetais – e baseado em informações da literatura, referentes ao fracionamento de misturas multicomponentes originadas do petróleo, foram estabelecidas faixas de temperaturas

baseadas em ponto de ebulição, ou faixa de destilação e suas faixas pré-estabelecidas geralmente giram em torno de 235 a 305° C (MOTA, 2009).

3.2 ADSORÇÃO

Segundo Oliveira (2010) a adsorção é um fenômeno de superfície no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido é o adsorvato/adsorbato, e o material onde que exerce a remoção é chamado de adsorvente.

Há um grande número de modelos de adsorção que são usados para estimar a capacidade máxima de retenção que um adsorvente pode apresentar, sendo os mais comumente citados na literatura os propostos por Langmuir e por Freundlich. Sendo que a teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido. Já a isoterma de Freundlich, mesmo sem uma base teórica, é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção. Já as derivações de Freundlich estabeleceram uma relação qualitativa em relação à distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos adsorbatos. Grande parte dos trabalhos descritos na literatura utiliza as equações das isotermas em sua forma linearizada para obtenção dos parâmetros de adsorção considerando a importância de se conhecer a capacidade de adsorção de um elemento (LINHARES et al., 2008)

Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas: a adsorção física e a adsorção química.

3.2.1 Tipos de Adsorção

De acordo com Oliveira (2010), a adsorção física ou fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Enquanto que na adsorção química ou quimissorção, geralmente precedidas da adsorção física, ocorrem ligações químicas entre moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo transferência de elétrons entre eles.

A troca iônica se assemelha a uma adsorção química, por ser um processo separativo que retém os solutos nos sólidos por meio de diversas ações. Um destes processos é, na qual o adsorbato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons (zeólitas, resinas, etc.) (BARROS; ARROYO, [s.d.]).

A Tabela 3 evidencia as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção baseada nas informações obtidas na literatura.

Tabela 3 – Comparação entre as características da adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças eletrostáticas, como de van der Waals.	Causada por compartilhamento de elétrons.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só pode ser removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima a de adsorção.
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.
Baixo calor de adsorção.	Calor na ordem da entalpia de reação.
Moléculas não sofrem dissociação.	As moléculas podem ser dissociadas.

Fonte: Adaptada de Oliveira (2010)

3.2.2 Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção

Para Geankopolis (1993) apud Oliveira (2010), a adsorção é um dos processos físicos mais efetivos que depende apenas de fatores físico-químicos, como propriedades físicas, no caso área específica do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, pH, temperatura e tempo de contato. Dentre esses, os parâmetros de influência mais importantes são a temperatura, concentração do adsorbato e o pH.

A temperatura afeta a extensão da adsorção que é um processo exotérmico. Onde, na maioria dos sistemas, altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido e baixas

temperaturas favorecem a adsorção. Vale ressaltar que a velocidade da reação e a extensão do processo dependerão de outros fatores (GOMES, 2010).

Um aumento da concentração do adsorvato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do adsorvente, mas uma solubilidade elevada em soluções aquosas pode impedir essa atração, pois grupos polares têm alta afinidade com a água. Em relação ao pH, em geral, a adsorção de ácidos orgânicos é favorecida em baixos valores de pH, pois o pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente. Os íons de hidrogênio e hidroxilas são adsorvidos fortemente e a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. Entretanto, para se determinar o valor ideal do pH, é necessário o conhecimento dos grupos funcionais do adsorvato (OLIVEIRA, 2010).

3.2.3 Materiais utilizados como adsorventes

Grande parte dos materiais utilizados como adsorventes são porosos, pois a adsorção ocorre primeiro na parede dos poros devido a diferenças no peso molecular, forma ou polaridade. Os adsorventes mais utilizados são: carvão, sílica-gel, alumina ativada, zeólitas, argilas esmectitas, entre outros. A desvantagem da utilização desses adsorventes é que, na maioria das vezes, os gastos com o material são elevados e isso dificulta sua aplicação na indústria. Por isso, cada vez mais pesquisadores buscam adsorventes alternativos e de baixo custo. E é nesse contexto que entra a utilização de materiais residuais como a lama vermelha, por exemplo, como adsorvedor de metais pesados em tratamento de áreas contaminadas e efluentes líquidos, entre outros (GOMES, 2010).

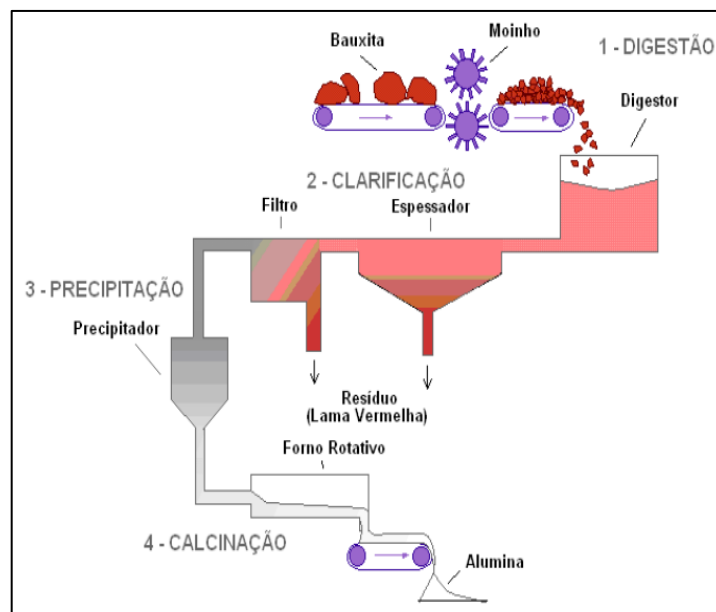
Bruno (2008) enfatizou a importância da utilização de materiais adsorventes de baixo custo e com boa rentabilidade como a lama vermelha. Esse resíduo, quando in natura, não apresenta bom rendimento como adsorvente. Entretanto, processos de ativação como tratamentos ácidos, ou tratamento térmico ou ainda pela combinação destes métodos conferem à lama vermelha características que a tornam um adsorvente bastante interessante (SILVA FILHO et al., 2008).

3.3 LAMA VERMELHA

A lama vermelha é proveniente do minério que é utilizado para obter o alumínio, terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. O método de extração da alumina do minério bauxita é denominado Processo Bayer, onde cerca de 5 toneladas de bauxita produz duas toneladas de alumina que submetida ao processo de redução (processo Hall- Herould) e consome em média 13.000 kW/t e produz 1 tonelada de alumínio (MARTINES, 2009).

Os estágios que compõem o Processo Bayer se divergem na literatura. Todavia, descartando as peculiaridades, pode-se esquematizar a planta de produção de alumina através desse processo conforme a Figura 2 apresenta, ressaltando que em alguns trabalhos da literatura a digestão e a clarificação da bauxita são colocadas em um único estágio (SILVA FILHO, ALVES, DA MOTTA, 2007).

Figura 2 – Fluxograma e Esquema do Processo Bayer



Fonte: Silva Filho, Alves, Da Motta (2007) (adaptado de Wao, 2003)

Para produção da alumina, são estabelecidas quatro etapas em um mesmo processo: a digestão, a clarificação, a precipitação e a calcinação. A digestão consiste na formação de um licor verde através digestão cáustica (solução de hidróxido de sódio) sob temperatura e pressão. Na etapa de clarificação ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor) empregando as técnicas de espessamento e filtragem. Já a etapa seguinte se dá pela cristalização da alumina causada pela adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura). E por último, a alumina cristalizada é lavada, seca e calcinada para

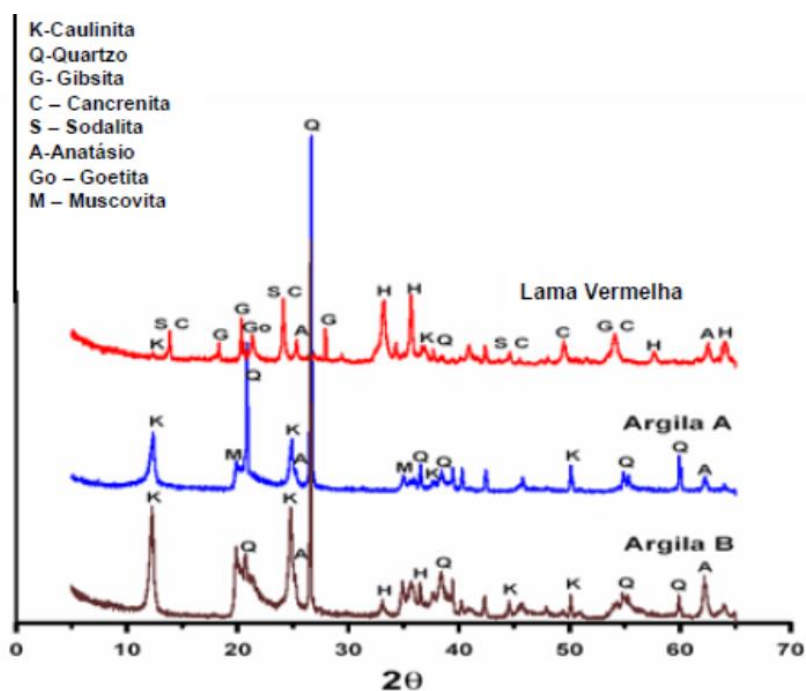
obtenção de cristais de alumina duros e arenosos (SILVA FILHO, ALVES, DA MOTTA, 2007).

Como já foi visto, o Processo Bayer se baseia na dissolução dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita em soluções de hidróxido de sódio onde as espécies que contêm alumínio se dissolvem formando o licor verde que é utilizado na produção da alumina. A partir desse licor que, na etapa da filtração, os resíduos de óxidos de ferro e outros compostos considerados impurezas presentes na bauxita são separados, gerando um resíduo insolúvel, altamente alcalino, denominado Lama Vermelha (ANTUNES, CONCEIÇÃO, NAVARRO, 2011).

3.3.1 Composição e morfologia da lama vermelha

Devido a sua natureza de obtenção, a lama vermelha é constituída por óxidos metálicos insolúveis dispersos em um meio altamente alcalino em função da utilização de NaOH no processo Bayer, com pH superior a 10. Como se percebe pela Tabela 4, sua constituição química varia muito, pois depende do tipo de bauxita que é processada e de depende também de seu país de origem, mas normalmente os óxidos encontrados na lama vermelha são Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , CaO , MgO e outros elementos em menor quantidade, tais como K, V, Ga, P, Mn, Zn, Th, Cr, Nb, Ni, etc. (RESENDE, 2012).

Hildebrando et al. (2006) classificou os minerais presentes na lama vermelha da região norte do Brasil em duas categorias. Primeiro os provenientes da bauxita: a gibbsita, devido a bauxita ser de origem gibbsítica; observando-se ainda a presença de hematita, goetita, anatásio, quartzo, e uma leve presença do argilomineral caulinita (Figura 3). E segundo, a presença de fases minerais formadas durante o processo Bayer, sendo estas zeólitas de sódio, tais como a sodalita e a cancrenita.

Figura 3 – Difratoograma da lama vermelha da região norte do Brasil.

Fonte: Hildebrando et al (2006)

Tabela 4 – Composição química da Lama Vermelha (%) gerada em diferentes países.

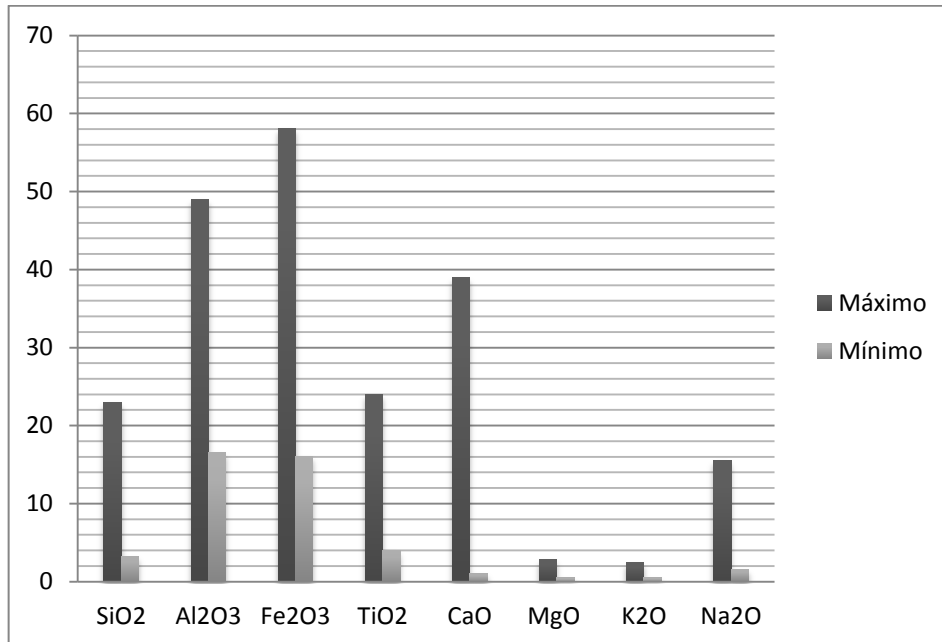
Referência	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	País
Wang et al..(2005)	60	15	5	16	5	-	-	-	Austrália
Penget et al.. (2005)	14,17	28,72	5,81	2,70	4,09	-	-	-	China
Komnitsaset et al.. (2004)	45,58	15,65	6,96	3,26	7,07	0,19	14,84	0,07	Grécia
Freitas (2003)	46,60	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	Brasil
Li (2011)	52,60	19,10	1,00	0,40	9,00	-	4,10	-	Jamaica
Koumanova et al.. (1997)	48,40	26,60	5,50	-	2,80	0,90	-	1,20	Guiné
Alves (1992)	49,50	17,50	9,50	2,70	5,00	-	3,00	-	Brasil

Fonte: Silva Filho et al. (2007)

Sushil e Batra (2008) apud Resende (2012) relacionam diversos trabalhos envolvendo a caracterização deste material, em que pesquisadores confirmam a presença dos óxidos de ferro, silício e alumínio como principais constituintes da lama vermelha. Sendo a hematita o

principal Na Figura 4 é apresentado um gráfico com os valores encontrados de porcentagem máxima e mínima, em massa, dos principais constituintes.

Figura 4 – Gráfico da variação da composição da lama vermelha.



Fonte: Resende (2012) (adaptado de Sushil e Batra, 2008)

3.3.2 Aplicabilidade da lama vermelha

A alternativa mais viável para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nos últimos anos, existem diversos estudos utilizando a lama vermelha: na construção civil como insumo de cimento, na produção de material pozolânico, como agente catalisador, como reagente fotofenton, na captura de CO₂, no tratamento de efluentes, na remoção de derivados de petróleo, e também como adsorvedor de metais, de compostos orgânicos e de corantes, utilizada na agricultura como corretivo para solos ácidos ou enriquecimento de solos pobres em ferro, no aumento da retenção de fósforo pelo solo, entre outros (ANTUNES, CONCEIÇÃO, NAVARRO, 2011).

De acordo com Costa (2010), o aproveitamento da lama vermelha como material adsorvente tem sido pesquisado por vários autores, nessas pesquisas observou-se uma alta capacidade de adsorção principalmente na remoção de metais pesados como cobre, chumbo,

cadmio e níquel. O autor ressaltou que em todos esses estudos a lama vermelha foi ativada através de um tratamento ácido seguido por calcinação.

Para as diversas aplicações desse resíduo é importante conhecer suas características para evidenciar suas potencialidades. Para obter melhores parâmetros, é necessária a caracterização da lama vermelha in natura (sem tratamento) e dessa lama quando ativada por tratamento químico seguido pelo tratamento térmico, a fim de averiguar a viabilidade de sua aplicação.

3.3.3 Impactos ambientais

A lama vermelha não é classificada como rejeito perigoso e não apresenta toxicidade significativa. Porém, em função de sua elevada alcalinidade e capacidade de troca catiônica pode causar sérios danos ambientais. Por esse motivo, sua disposição precisa ser feita em locais adequados, geralmente lagoas de disposição, construídas com técnicas de elevado custo, que impossibilitam a ocorrência de lixiviação de seus componentes e a consequente contaminação dos corpos de água da superfície e das águas subterrâneas (WANG et al., 2008) O resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer é, normalmente, disposto em lagoas projetadas especialmente para este fim, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Lagoa de disposição de lama vermelha da Alumar (Ilha de São Luís)



Fonte: Silva Filho, Alves, Da Motta (2007)

Segundo Silva Filho, Alves, Da Motta (2007) a qualidade da bauxita utilizada influenciará diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que esta será lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada. Além dos métodos citados, pode-se encontrar na literatura outros métodos de disposição, tais como descarte no fundo do oceano, disposição em lagoas, empilhamento do resíduo seco. Os métodos conhecidos pela disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida, mas são bastante onerosos. Esta condição faz com que a disposição via úmida se popularize nas plantas de produção de alumina e, conseqüentemente aumenta os riscos ao meio ambiente.

Os espaços destinados a este fim ocupam grandes áreas e apresentam vida útil curta, de 4 a 7 anos, e a sua reabilitação é um processo lento, além de possuir diversas desvantagens associadas a ela. O alto custo, devido à grande área ocupada pelas lagoas, acompanhado da necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente por meio de membranas plásticas ou aplicação de camadas de materiais impermeáveis para impedir a lixiviação do resíduo, que pode levar à contaminação do solo e dos corpos d'água subterrâneos ou vazamentos, estas são grandes desvantagens associadas ao método (RESENDE, 2012).

3.4. MÉTODOS DE ANÁLISES

Para a determinação da umidade dos materiais adsorventes, realizam a secagem em forno mufla ou estufa em temperaturas inferiores a 100° C, sendo o material pesado antes e depois deste procedimento.

O método de análise térmica diferencial, que consiste no aquecimento, em velocidade constante, de um produto juntamente com uma substância termicamente inerte, registra as diferenças de temperaturas entre o padrão e o material em estudo em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, elas aparecem como deflexões em sentidos opostos no termograma. Pela posição, forma e intensidade dos termogramas é possível realizar a identificação de substâncias puras (MANFROI, 2009).

A caracterização química e mineralógica do material é imprescindível. A caracterização química é feita a partir de análises químicas. Já a caracterização mineralógica

se faz por difração de raios X. Para determinar a concentração dos elementos importantes para a síntese seguem-se os métodos químicos usuais.

O espectro da fluorescência é detectado por um detector que faz a conversão dos fótons emitidos pelos elementos por energia (energy dispersive) ou por comprimento de onda (wavelength dispersive). Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda e a concentrações pela intensidade desta radiação. Os elementos comumente detectados estão no intervalo entre o Sódio até o Urânio (SOUZA, 2012).

Para estudos morfológicos, de estruturas e de superfícies geralmente se utiliza a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nessa técnica, um feixe de elétrons de alta energia é emitido sobre a superfície da amostra, parte desse feixe é absorvida e a outra parte é refletida e coletada por um detector que converte o sinal em imagem de BSE (imagem de elétrons retroespalhados) ou de ES (elétrons secundários) (GARCIA, 2012)

A cinética das reações de adsorção para um sistema líquido-sólido é de extrema importância, pois será o que determinará a viabilidade de utilização do material como adsorvente. Depois da cinética, o ponto determinante de eficiência de adsorção é a medição da acidez do biocombustível usando um método baseado na ASTM D-664 usado para determinação de constituintes ácidos nos produtos de petróleo e lubrificantes que são solúveis em misturas de tolueno e isopropanol. A acidez é uma medida de ácidos graxos livres que levam a corrosão e são um indício de água, impurezas ácidas ou oxidação do combustível.

O índice de acidez (AC) para óleos e gorduras é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. A alta acidez dificulta a produção do biodiesel, já que este fator influencia na reação e a catalise básica é a mais utilizada nas usinas. Elevados índices de acidez nos óleos podem ocasionar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, simultaneamente afetar a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e havendo a possibilidade de uma ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (ALBUQUERQUE, 2006)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS.

No presente trabalho tendo como um dos objetivos investigar a viabilidade da utilização do material residual Lama Vermelha como adsorvente de ácidos graxos livres contidos no biocombustível diesel leve ou diesel verde, utilizou-se a lama vermelha proveniente do processo Bayer da empresa produtora de alumínio Alumina do Norte do Brasil (HYDRO ALUNORTE).

O biocombustível utilizado como insumo de ácidos graxos livres foi obtido no Laboratório de Processos de Separações Térmicas e Produção de Biocombustíveis (THERMTEK/FEQ/ITEC/UFGA), segundo o procedimento de produção descrito em Mota (2014).

4.2 REAGENTES

- Para realização dos experimentos deste trabalho, usou-se como reagentes, o Ácido clorídrico (HCl) a 37% e o Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 4%.

4.3 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento da etapa experimental do presente trabalho foram:

- Agitador magnético da marca QUIMIS ISO 9001 modelo Q-261-22;
- Agitador Mecânico Eletrônico da marca QUIMIS ISO 9001 modelo Q235
- Balança Semi Analítica;
- Béquer de 600 ml e de 2 L;
- Estufa de Secagem de Bancada com Câmara Biopar;
- Funil de Büchner;

- Funil de separação;
- Moinho de Jarros SI-35 com bolas dispersivas da marca Solab.
- Mufla para calcinação;
- Papel filtro qualitativo;
- Peneiras 100 e 150 mesh da marca BERTEL.

4.4 METODOLOGIA

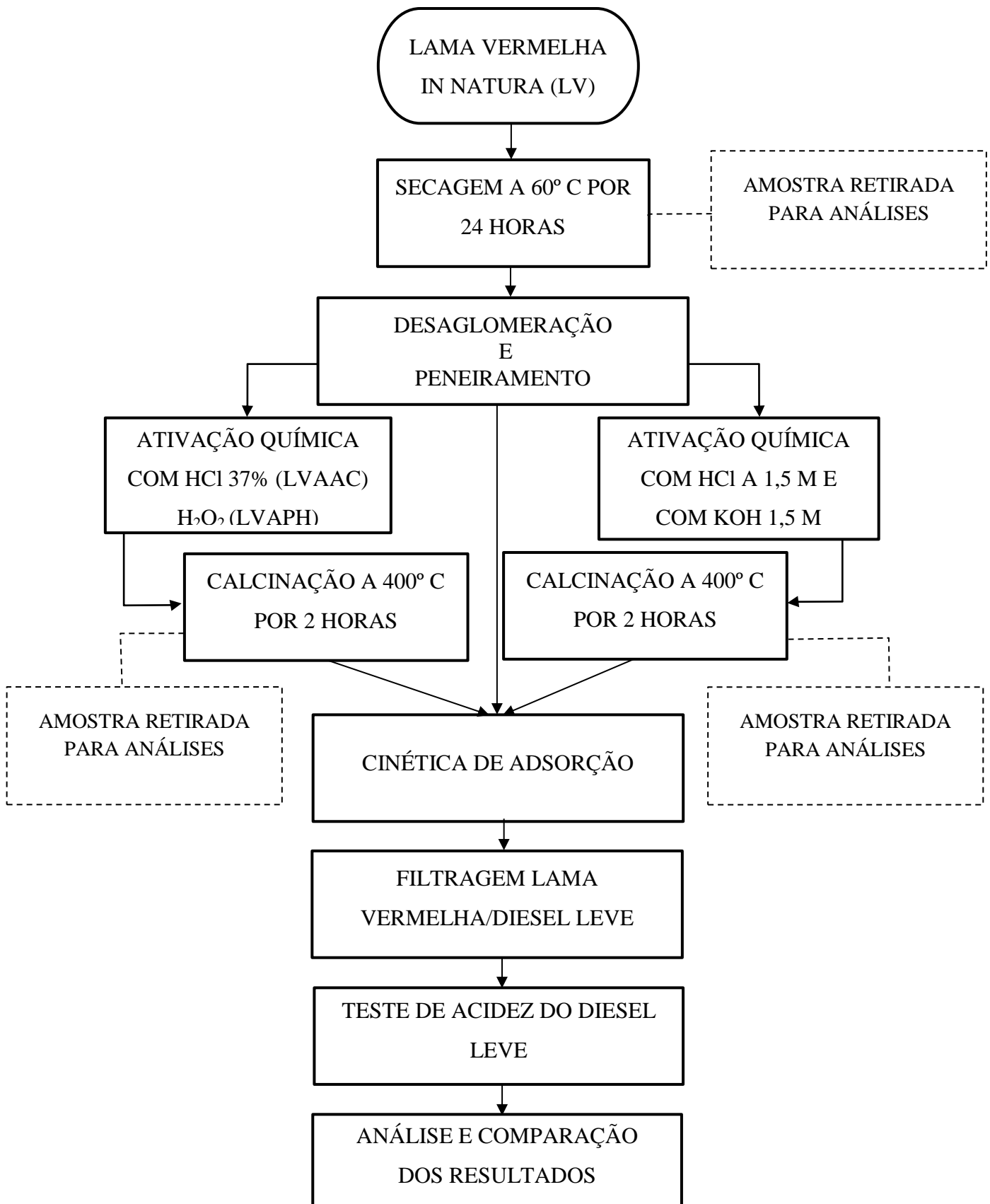
Este trabalho visa o estudo da capacidade de adsorção da lama vermelha no diesel leve (fração destilada do Produto Líquido Orgânico) para que ocorra no mesmo a redução de ácidos carboxílicos na forma de ácidos graxos livres.

Para realizar o presente estudo as seguintes etapas foram realizadas: secagem, moagem, peneiramento, ativação química (com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio) e térmica, além das análises necessárias para caracterizar o material residual seco e o ativado (TGA, DTA, Espectrômetro de Raios-X, Infravermelho e DRX).

Já o biocombustível utilizado é proveniente do craqueamento do óleo de palma (palmácea de maior produtividade em óleo dentre as oleaginosas) obtido por destilação fracionada em escala de bancada. Nesta destilação as frações foram removidas de acordo com a temperatura, os produtos obtidos foram: biogasolina, bioquerosene, diesel leve e diesel pesado. Sendo o diesel leve o biocombustível a ser desacidificado no presente trabalho.

Toda a metodologia adotada no presente trabalho pode ser visualizada através de fluxogramas, pois há uma compreensão mais rápida das operações executadas. Sendo assim, a Figura 6 resume a metodologia.

Figura 6 – Fluxograma da desacidificação do diesel leve e dos tratamentos feitos na lama vermelha a fim de melhorar seu desempenho como adsorvente desacidificante.



Fonte: Autor (2014).

4.4.1 Secagem

Este é um processo térmico que realiza a eliminação de grande parte da água de constituição e de adsorção, e depende de alguns fatores: estado do ar (temperatura e umidade), a quantidade de ar em contato com o material a secar, a superfície específica (relação superfície/volume) e a natureza do material. (VAN VLACK, 1970).

Nesta etapa foi pesada na balança Semi Analítica uma quantidade de 450 g de lama vermelha em um recipiente metálico, esse recipiente foi colocado na Estufa de Secagem de Bancada com Câmara da Marca Biopar (Figura 7) por um período de 24 horas a uma temperatura de 60° C.

Figura 7 – Estufa de Secagem de Bancada com Câmara (Biopar)



Fonte: Autor (2014).

Após o período de secagem, pesou-se a lama vermelha para saber o quanto de massa foi perdido nesta etapa.

4.4.2 Desaglomeração e peneiramento

Esta etapa de desaglomeração foi realizada com o intuito de garantir a homogeneização dentro de uma distribuição granulométrica definida e um melhor aproveitamento do material previamente seco em estufa. A lama vermelha seca foi submetida

à moagem via seca em um moinho de bolas – da marca Solab - Moinho de Jarros SI-35 com bolas dispersivas – por 60 minutos (Figura 9). Para garantir a eficiência desta etapa, foi estipulada uma quantidade de bolas de alumina em três tamanhos diferentes como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Bolas de Alumina utilizadas na desaglomeração da Lama Vermelha.



Fonte: Autor (2014).

Figura 9 – Moagem da Lama Vermelha.



Fonte: Autor (2014).

Após a moagem, a lama vermelha foi classificada por sua granulometria através do peneiramento como pode ser visualizado na Figura 10. As peneiras utilizadas foram da marca BERTEL de 100 e 150 mesh. Ao fim do peneiramento, o material retido e o passante foram pesados em uma balança semi analítica.

Figura 10 – Classificação granulométrica da Lama vermelha através do peneiramento.



Fonte: Autor (2014).

4.4.3 Ativação química e térmica

A lama vermelha, sem tratamento, não apresenta bom rendimento como adsorvedor, porém quando ativada por tratamento térmico ou químico sofre aumento na área específica apresentando propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo (SOUZA et al, 2013) e isso viabiliza sua aplicação na desacidificação através da remoção dos ácidos graxos de biocombustíveis.

Para a realização da ativação química houve a separação de duas amostras de lama vermelha, para as quais serão utilizados dois tipos de reagentes (ambos mostrados na Figura 11) para ativação: uma com ácido clorídrico (HCl) e outra com peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

Figura 11 – Reagentes utilizados nas ativações químicas: (a) Peróxido de Hidrogênio, (b) Ácido Clorídrico e (c) Hidróxido de Potássio.



Fonte: Autor (2014).

4.4.3.1 Ativação química com Ácido Clorídrico (HCl) a 37%

Para esse processo, foi feita uma adaptação da metodologia de Pratt e Christoverson mencionada por Alvarez et al. (1999) visando o aumento da área superficial específica da lama vermelha. Onde 50 g de lama resultante dos processos anteriores de secagem, cominuição e peneiramento foram diluídas em 950 ml de água destilada em um béquer de 2000 ml. Depois de agitar a lama vermelha e a água destilada durante 5 minutos num Agitador Mecânico Eletrônico da marca QUIMIS modelo Q235, em uma Capela para Exaustão de Gases QUIMIS modelo Q216-23, adicionou-se à suspensão 100 ml de ácido Clorídrico (HCl) em uma concentração de 37% a temperatura ambiente. A amostra foi agitada a uma temperatura de 80°C por um período de 2 horas, o aquecimento foi mantido com o Agitador magnético da marca QUIMIS ISO 9001 modelo Q-261-22 como mostra a Figura 12, e obteve-se o controle do parâmetro temperatura através do uso de um termômetro.

Figura 12 – Agitação da solução de Lama Vermelha e ácido clorídrico.



Fonte: Autor (2014).

Ao término do processo de ativação, foi feita a decantação por 12 horas (Figura 13). Passado o tempo de decantação, o material resultante foi filtrado em um funil e lavado com água destilada aquecida para remover o cloro residual. O precipitado é então submetido à secagem na Estufa de Secagem de Bancada com Câmara da Marca Biopar a 110° C por 12 horas e encaminhado para o tratamento térmico.

Figura 13 – Decantação da Lama Vermelha (a) início do processo, (b) término do processo.



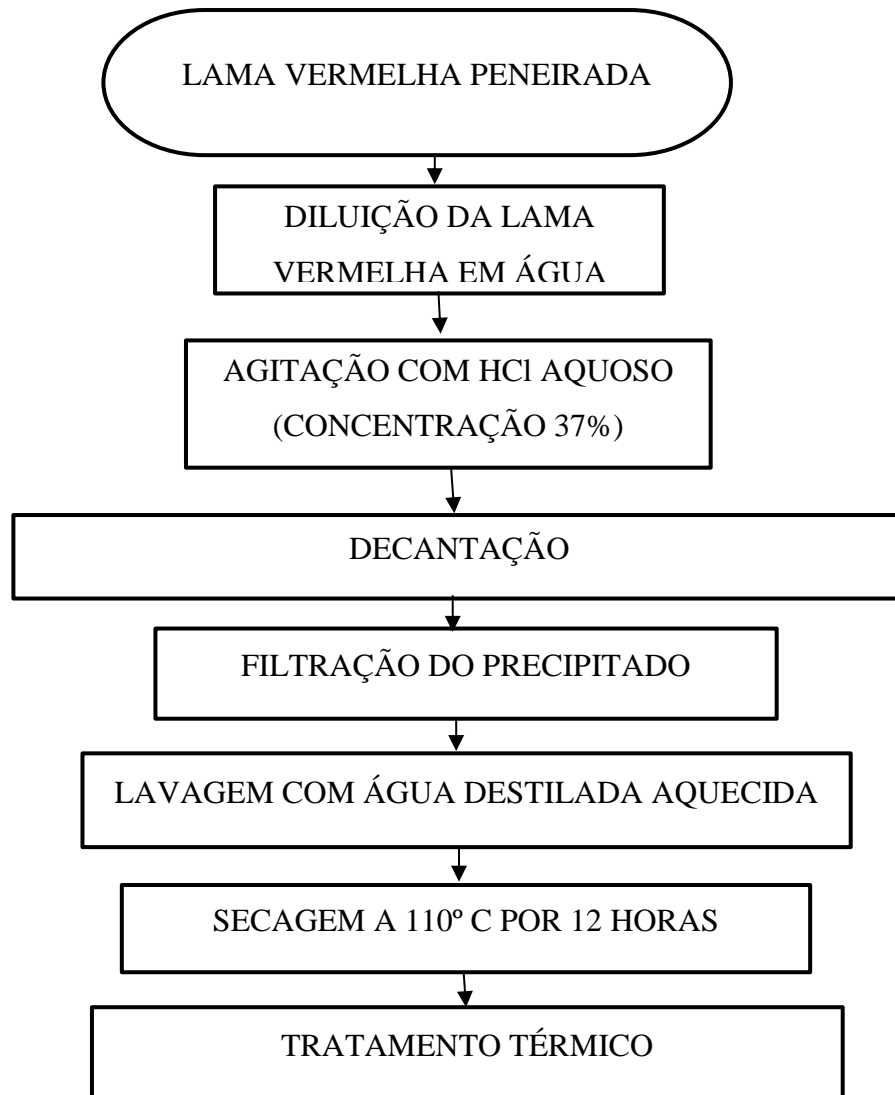
Fonte: Autor (2014)

a)

b)

A ativação da lama vermelha a partir da utilização de ácido clorídrico aquoso a 37% pode ser explicada pela Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma do processo de ativação química da lama vermelha com Ácido Clorídrico.

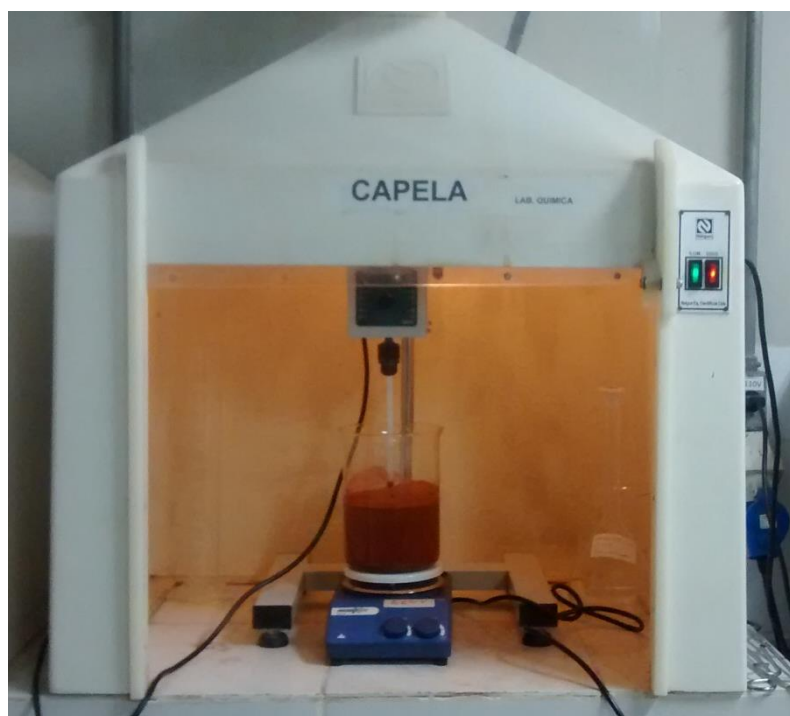


Fonte: Autor (2014)

4.4.3.2 Ativação química por soluções aquosas a 1,5 M

As ativações químicas feitas com a solução aquosa de Ácido Clorídrico a 1,5 M e com a solução aquosa de Hidróxido de Potássio ocorreram de forma similar e podem ser resumidas em uma só metodologia, com apenas algumas singularidades. Para o início desse processo utilizou-se 50 g de lama vermelha previamente seca em estufa, desaglomerada e peneirada numa proporção de 1:20 (g de lama vermelha/ml de solução). Após despejar 1000 ml da solução a 1,5 M em um béquer de 2000 ml adicionou-se a lama vermelha. O material foi mantido em Agitação pelo Agitador Mecânico da marca MARCONI modelo MA039 em temperatura ambiente por 2 horas, a ativação química por solução aquosa de ácido dentro da capela de exaustão de gases da marca NALGON mostra a Figura 15.

Figura 15 – Ativação química da lama vermelha feita na capela de exaustão de gases da marca NALGON.

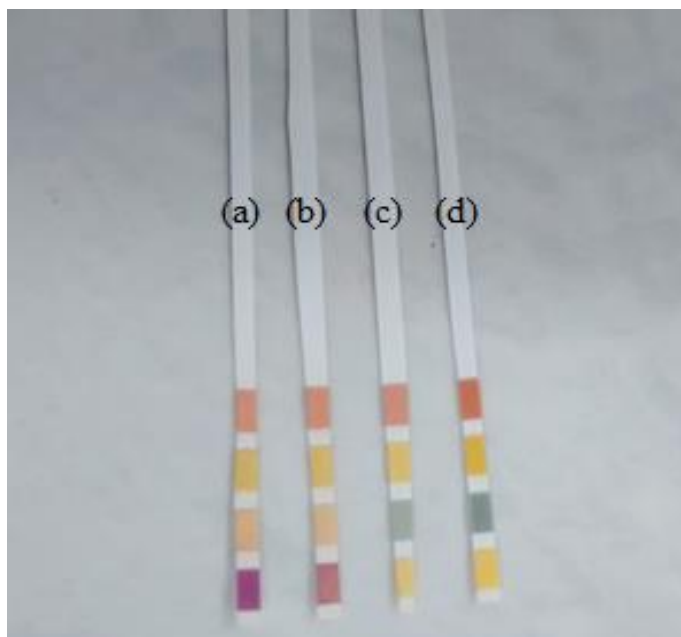


Fonte: Autor (2014)

Em seguida, a suspensão de lama vermelha e ácido passou por um período de decantação de 16 horas. Passado o tempo de decantação o sobrenadante foi retirado e a lama foi submetida a filtração em bomba a vácuo seguida da lavagem da lama até que o pH da água de lavagem se tornasse neutro, o controle teórico do pH foi feito por meio de papel Tornassol

(Figura 16). Em seguida, as lamas vermelhas já ativadas quimicamente foram para estufa por 12 horas a 100° C para que estivessem devidamente secas para o tratamento térmico a qual a mesma seria submetida.

Figura 16 – Controle do pH na lavagem da LVAAC2: (a) primeira lavagem, (b) segunda lavagem, (c) terceira lavagem, (d) quarta lavagem.

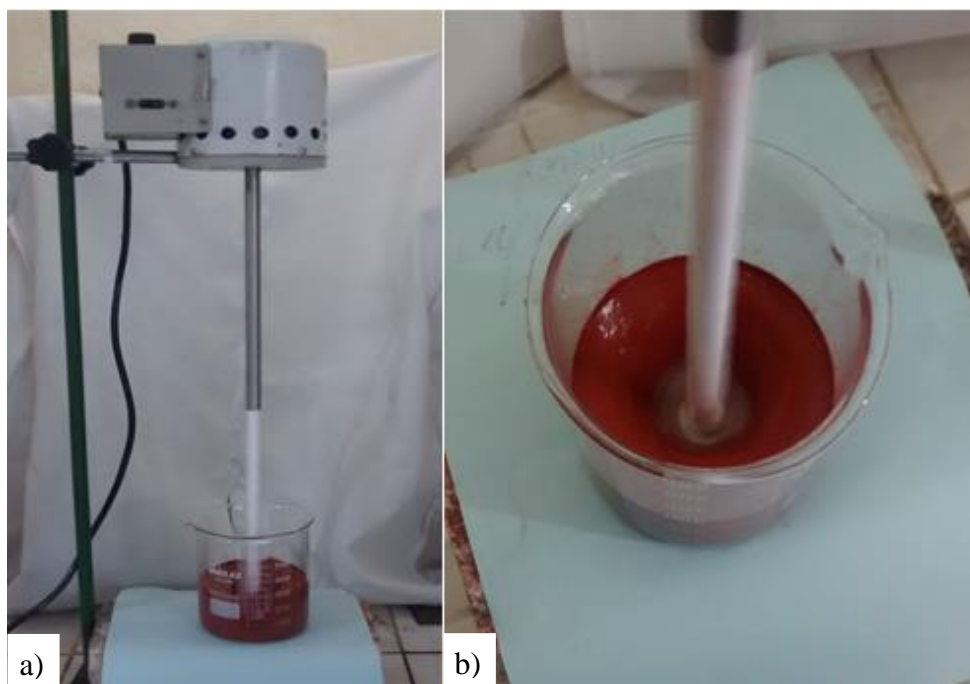


Fonte: Autor (2014)

4.4.3.3 Ativação química com Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Após a secagem, moagem e peneiramento, aproximadamente 70 g da lama vermelha foi pesada em um béquer de 600 ml , em seguida adicionou-se 210 ml de solução de peróxido de hidrogênio a uma concentração de 4% e essa solução foi mantida em Agitador Mecânico Eletrônico, da marca QUIMIS modelo Q235, por 40 minutos como se vê na Figura 17.

Figura 17 – Agitação da Lama Vermelha com peróxido de hidrogênio: (a) vista frontal (b) vista superior.



Fonte: Autor (2014)

Após esse tempo, foi feita a lavagem da lama vermelha com água destilada para retirada do peróxido de hidrogênio, passando por filtração em um funil de Büchner com papel de filtro qualitativo (Figura 18). Em seguida, foi encaminhada para a etapa de tratamento térmico.

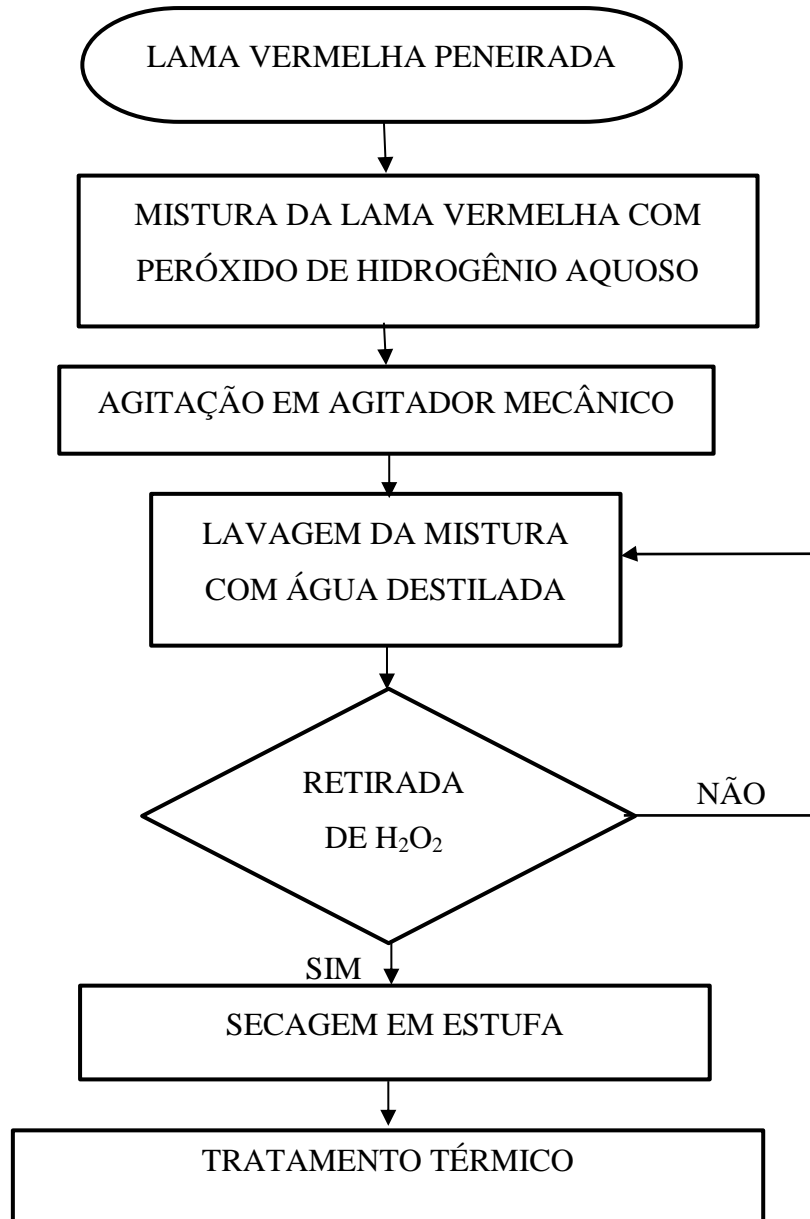
Figura 18 – Filtração da Lama Vermelha em funil de Büchner.



Fonte: Autor (2014)

Todos os processos ocorridos nessa etapa podem ser visualizados de uma forma mais sucinta através do fluxograma mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma do processo de ativação química da lama vermelha com peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autor (2014)

4.4.3.4 Ativação Térmica da Lama Vermelha Ativada Quimicamente

Na etapa de calcinação usou-se a mufla (caixa interna ao redor da qual circulará o calor), pois não havia interesse que a chama entrasse em contato direto com as amostras. A temperatura de calcinação após a ativação química foi de 400° C, determinada a partir de

dados disponíveis na literatura consultada segundo ALVAREZ et al. (1999) e SOUZA et al. (2013).

A lama vermelha ativada quimicamente por solução de ácido clorídrico a 37% e calcinada foi identificada pela sigla LVAAC. E a lama vermelha ativada quimicamente por solução de peróxido de hidrogênio e calcinada foi identificada como LVAPH.

4.4.4 Métodos de análise

As análises térmicas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 800°C, em um equipamento Shimadzu, modelo DTG – 60H acoplado a uma termobalança, localizado no Laboratório de Análise Térmica da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará.

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) dos adsorventes foram obtidos com um espectrômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras foram adicionadas entre as placas de KBr, visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução do espectro foi de 16 cm⁻¹ e a faixa de varredura foi de 400 a 4000cm⁻¹.

A análise de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de 2θ na faixa de 10° até 90°, com passo de 0,05° e um tempo por passo de 4s. Foi utilizado um equipamento da marca PANalytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), Kα₁= 1,54056, tensão de 40kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1°, com a fenda programável de 3mm.

A identificação e avaliação dos componentes presentes nas amostras foi realizada por Espectrômetro de Raios-X (DRX), foram analisadas amostras da LV, LVAAC, LVAAC2, LVAHP e LVAPH. O aparelho utilizado para essa análise foi o Epsilon3-XL da marca PANalytical.

4.4.5 Preparação do Biocombustível

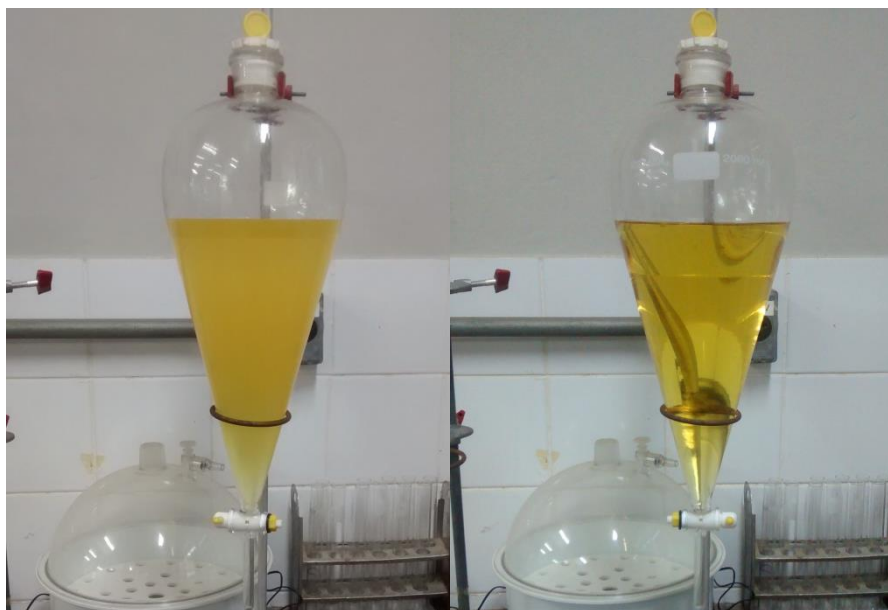
Antes da realização das cinéticas de adsorção, fez-se o teste de Índice de Acidez do biocombustível a ser desacidificado para que fosse possível acompanhar a eficiência do

processo. Para isso, foram utilizadas duas metodologias distintas: a primeira metodologia utilizou um gasóleo leve com IA acima de 50 e a segunda metodologia usou o mesmo gasóleo leve submetido, porém, a uma extração líquido-líquido (ELL) previa que visou a redução do Índice de Acidez para que o processo obtivesse melhores resultados de desacidificação.

Usualmente, o processo de desacidificação pode ser feito através da ELL quando se faz necessária uma brusca redução no Índice de Acidez. No caso de leves reduções do índice de acidez, a remoção dos ácidos graxos livres contidos no óleo pode ser executada por um processo alternativo, a adsorção.

Para a ELL, são necessários dois materiais: o óleo a ser desacidificado e o solvente combinado. O solvente combinado consiste numa mistura de álcool etílico e água destilada, sendo sempre respeitada a condição de que 90% da massa do solvente combinado precisam ser de álcool etílico puro e os 10% restantes da massa são de água. A proporção em massa do diesel leve utilizado e do solvente combinado foi de 1:1, respectivamente. A massa de diesel leve usada nessa etapa foi de 564,4906 g, seguindo a proporção, fez-se um cálculo de massa de 570 g de solvente combinado para posterior pesagem de 564,4912 g de solvente combinado. Ambos foram despejados num funil de separação e, assim que o solvente combinado e o diesel leve entram em contato, agitou-se seis vezes para que ocorresse o arraste dos AGL. O funil de separação de 2000 ml foi colocado em um suporte para que houvesse, por um tempo de repouso de 24 horas, a separação por diferença de densidades do diesel leve e do solvente combinado (Figura 20).

Figura 20 – Extração líquido-líquido do diesel leve: a) recentemente agitado, b) 24 horas após a agitação.



Fonte: Autor, (2014).

4.4.6 Cinéticas de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado por meio do acompanhamento da desacidificação do biocombustível ao longo do tempo. Mas Na primeira metodologia, baseada no estudo de Souza (2013), 0,5 g de adsorvente foram colocados em contato com 50 ml de diesel leve em um Erlenmeyer de 250 ml. O Erlenmeyer foi mantido em um Agitador Magnético da marca Biomixer modelo 78HW-1 por 60 minutos em uma temperatura de aproximadamente 28° C (temperatura ambiente) como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Realização da cinética de adsorção.



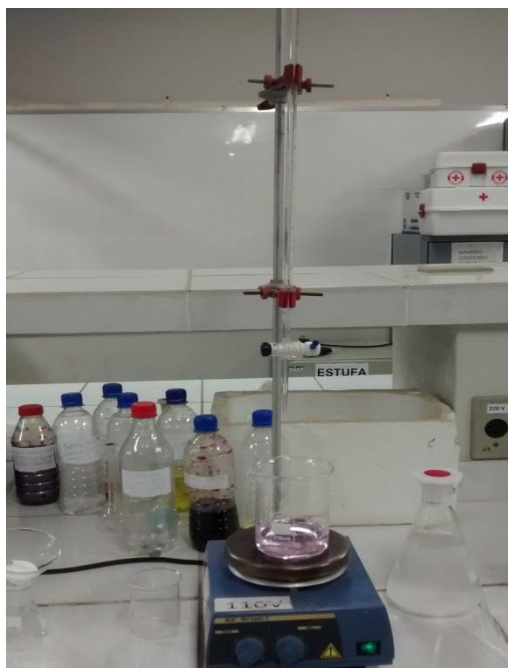
Fonte: Autor (2014)

Após intervalos de tempo de 2 min, 5 min, 7 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min, uma alíquota de aproximadamente 1 ml das amostras era retirada com o auxílio de pipetas descartáveis e filtrada em papel filtro qualitativo para realizar o teste de Acidez no Diesel Leve e analisar a quantidade adsorvida para cada tipo de adsorvente (LV, LVAAC e LVAPH). O adsorvente retido no filtro qualitativo foi novamente pesado em balança analítica eletrônica da marca BIOPRECISA modelo FA-2104N.

Para realização do teste que determina o índice de acidez 0,2 g das amostras de Diesel Leve já filtradas foram pesadas em erlenmeyers de 250 ml e misturadas com 50 ml de uma solução para titulação – constituída por tolueno, álcool isopropílico e água na proporção de 100:99:1, respectivamente.

Em seguida, as amostras misturadas com a solução para titulação e solução alcoólica de fenolftaleína a 1% foram agitadas em Agitador magnético e em temperatura ambiente e, por fim, titulou-se com solução alcoólica de Hidróxido de Potássio 0,1 M com fator de correção de 93% em uma bureta de 10 ml até viragem do indicador de incolor para uma tonalidade rósea (Figura 22).

Figura 22 – Titulação de KOH para determinação do índice de acidez do Diesel Leve.



Fonte: Autor (2014)

O cálculo do IA (Índice de Acidez) é feito pela fórmula descrita na Equação 1, que utiliza os dados obtidos na titulação.

$$IA = \frac{(A-B).M.56,1}{W} \quad [1]$$

onde: A é a quantidade de KOH usada na amostra, B é a quantidade de KOH usada para determinação do Branco, M é a molaridade da solução e W é o peso da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADO DA PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.

5.1.1 Resultados da desaglomeração, do peneiramento e das ativações químicas e térmicas.

A lama vermelha com massa inicial de 500 g submetida à secagem por 24 horas foi novamente pesada ao término dessa etapa. A Figura 23 mostra a lama vermelha em duas condições: úmida e seca.

Figura 23 – Lama vermelha (a) antes da secagem e (b) depois da secagem.



Fonte: Autor (2014).

É perceptível a perda de massa de 4,9 g atribuída à água, uma vez que a secagem retira a água de umidade da lama vermelha. O material já seco em estufa foi submetido a uma classificação granulométrica por peneiramento onde se obteve 432,2 g de passante na peneira de 150 mesh e 9,7 g de material retido nas peneiras de 100 e 150 mesh (Figura 24). Atribui-se as 3,1 g restantes do total de 445,1 g a perdas de massa no decorrer do processo.

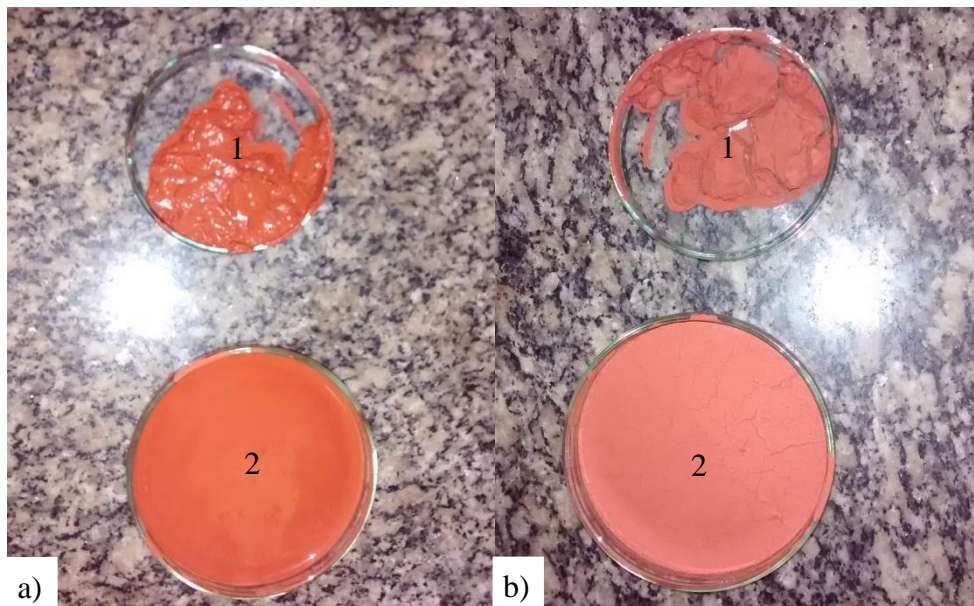
Figura 24 – Classificação granulométrica: (a) Material retido nas peneiras de 100 e 150 mesh (b) Lama Vermelha peneirada acondicionada em frasco de vidro.



Fonte: Autor (2014).

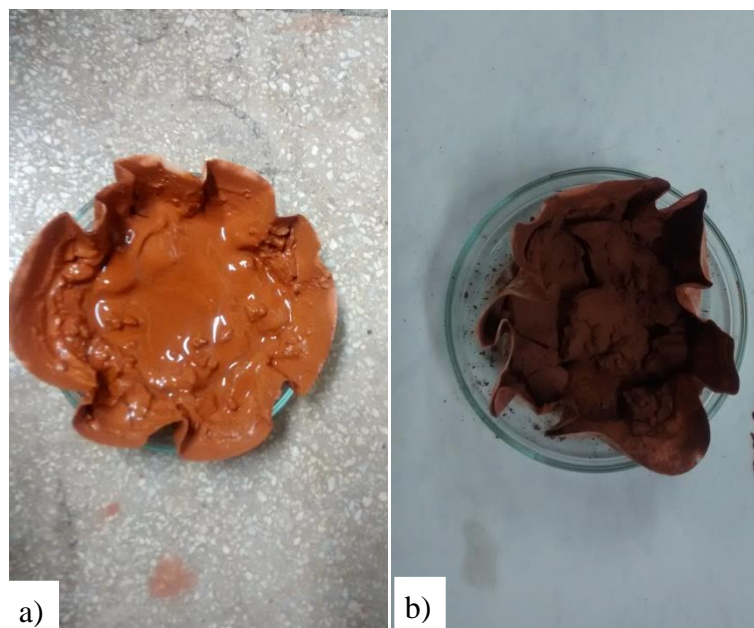
As ativações da lama vermelha com peróxido de hidrogênio e com ácido clorídrico a 37% a 1,5 M, bem como a ativação com hidróxido de potássio, ocorreram conforme a metodologia citada no presente trabalho e os aspectos são mostrados na Figura 25 e 26.

Figura 25 – Aspecto das amostras LVAAC (1) e LVAPH (2): a) antes da secagem; b) depois da secagem.



Fonte: Autor (2014).

Figura 26 – Aspecto da amostra LVAAC2: a) antes da secagem; b) depois da secagem.



Fonte: Autor (2014).

Para o aumento da eficiência dos materiais como adsorvente, ambos foram calcinados a 400° C, pois Antunes, Conceição e Navarro (2011) concluíram em seu estudo, a partir da análise da área superficial específica obtidas pelo método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), que o tratamento térmico na lama vermelha contribui com um aumento na área superficial específica, mas a partir de 600° C há uma redução da área específica justificada pela formação de mesoporos (3 nm a 4 nm).

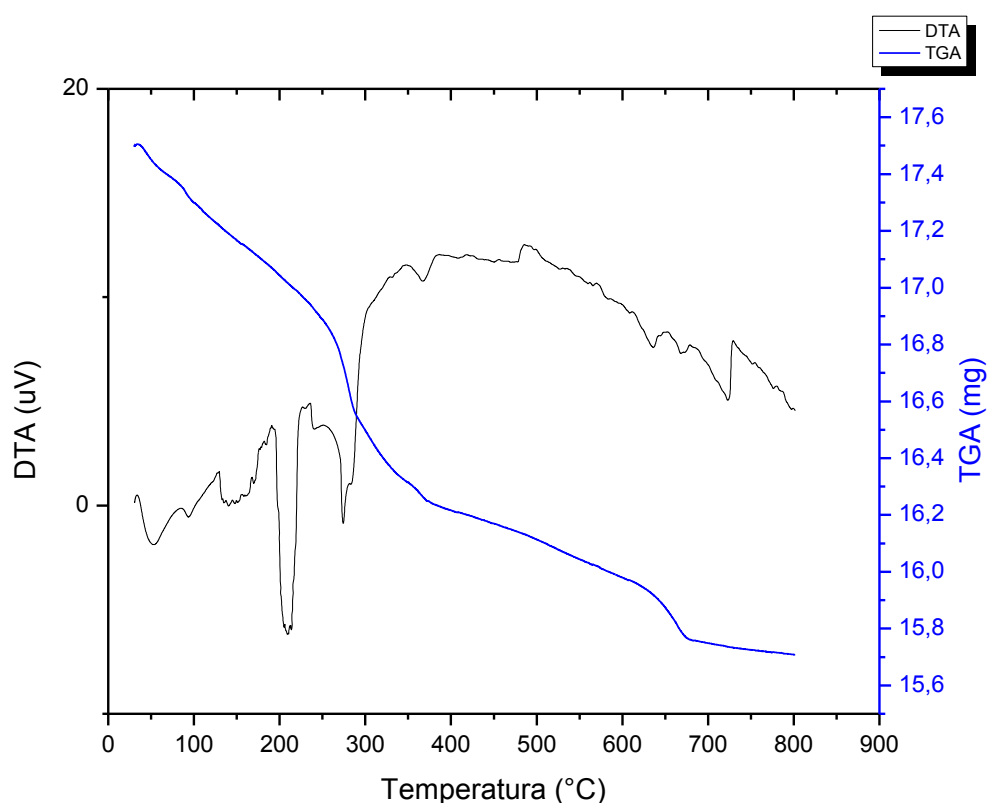
5.1.2 Análise Termogravimétrica – TG/DTA

A análise térmica foi realizada na lama vermelha ao final de cada ativação química, e as Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 trazem os resultados obtidos nas amostras de lama nas respectivas condições: seca sem tratamento, ativada quimicamente por solução de H₂O₂ a 4%, ativada quimicamente por solução de HCl a 37%, ativada quimicamente por solução de KOH a 1,5 M e ativada quimicamente por solução de HCl a 1,5M. Ambas calcinadas antes da análise térmica.

De acordo com o perfil termogravimétrico mostrado na Figura 27, a amostra de lama vermelha seca segundo a análise de TG, apresenta uma perda de massa correspondente à aproximadamente 1,79 mg na faixa que compreende a temperatura de 40 a 800 °C,

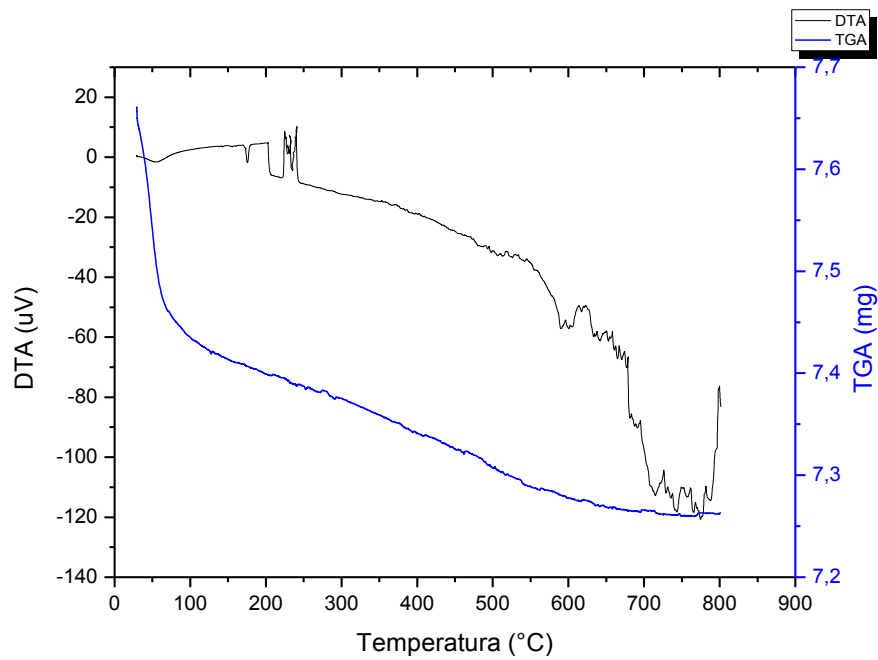
possivelmente associada à presença de umidade. A amostra apresentou um decréscimo ao longo de todo o ensaio, porém a partir de 680°C mostrou-se que a mesma estaria tornando-se estável. Analisando o gráfico é possível notar uma perda de 0,6 mg aproximadamente entre 40°C a 250°C, Nas temperaturas entre 250°C a 300°C ocorreu uma perda de massa de 0,4 mg. Entre 300 a 680°C a amostra obteve uma perda de 0,6 mg, tornando-se estável a 680 °C em diante. No que diz respeito à DTA, o gráfico mostra, que houve o aparecimento de picos endotérmicos nas temperaturas de 50 °C, 287°C e 370 °C, sendo o que primeiro corresponde a provável perda de água da amostra, sendo o segundo o mais intenso. A partir de 600°C nota-se que ocorreu uma interferência durante o ensaio, pois o mesmo apresenta pequenas ranhuras no gráfico.

Figura 27 – Análise térmica da lama vermelha seca sem tratamento.



Fonte: Autor, (2014).

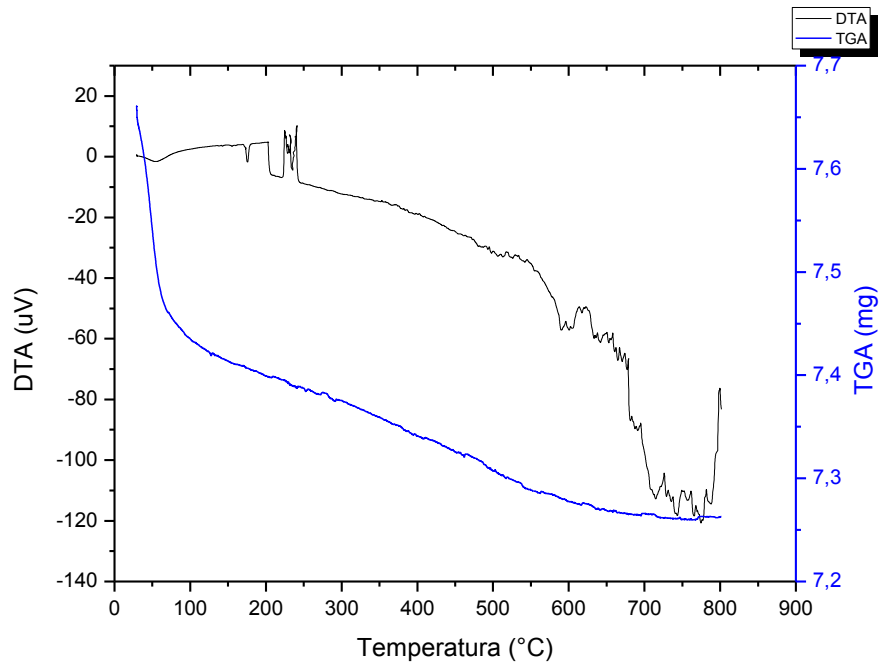
Na Figura 28, ocorre o aparecimento de picos endotérmicos nas temperaturas de 65° C, 325° C, 556° C, 691° C e 790° C. Quanto a TG, a perda final de massa da amostra foi de 1,215 mg correspondente 7,390%. Nota-se que em torno de 700° não há mais perda de massa, o que indica que o pequeno pico endotérmico é na verdade um sinal de interferência na análise.

Figura 28 - Análise térmica da LVAPH.

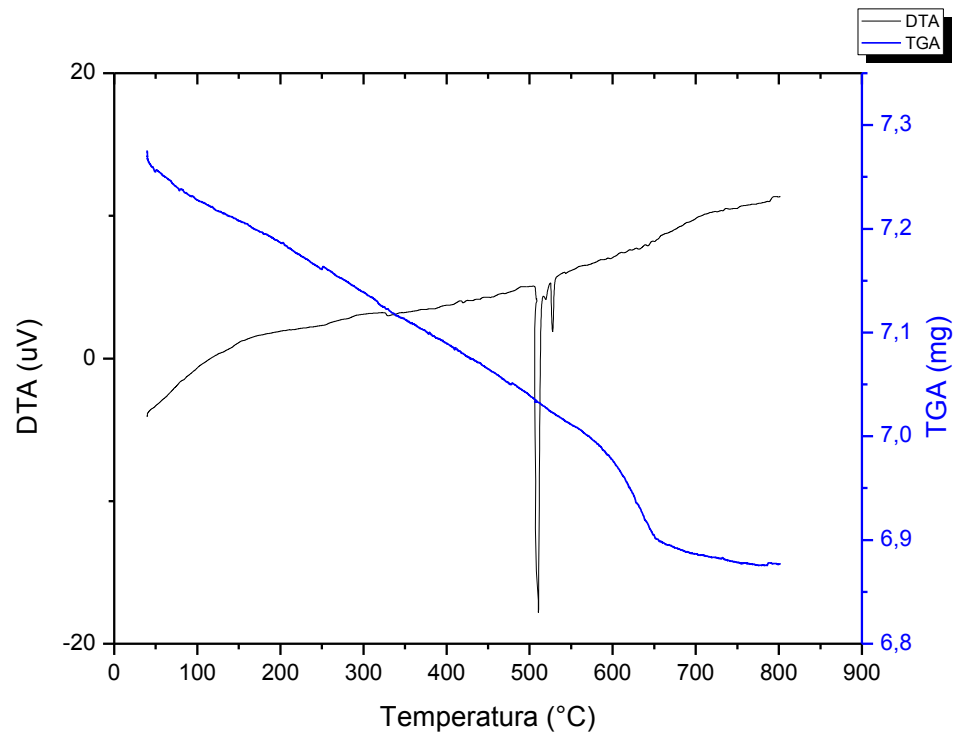
Fonte: Autor, (2014).

A Figura 29 mostra a perda de massa da amostra LVAAC, onde os principais picos endotérmicos da análise são 57° C, 176° C, 590° C e 744° C, apresentando perda de massa de 4,939% no total.

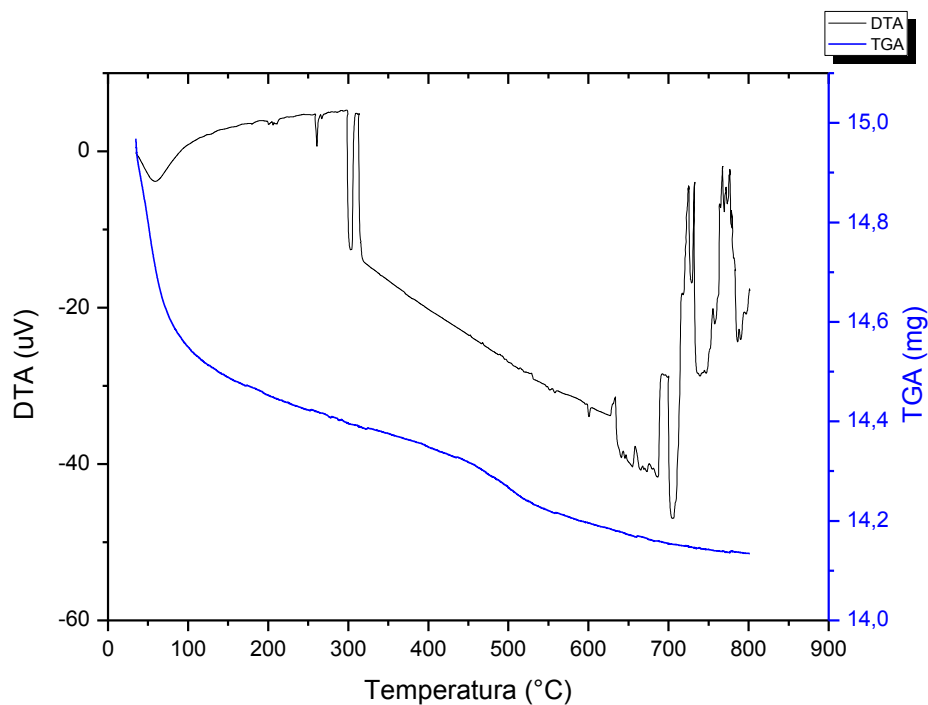
A Figura 30 mostra a análise térmica da amostra LVAHP, e se distingue das outras amostras quando observa-se os picos endotérmicos bem definidos e facilmente identificáveis nos pontos 511 e 528° C com perda de massa final de 5,488% da massa total utilizada na análise. Já na Figura 31, LVAAC2, há uma perda de massa de 0,812 g, o que corresponde a 5,419%, que é menos que a amostra da Figura 30.

Figura 29 - Análise térmica da LVAAC.

Fonte: Autor, (2014).

Figura 30 - Análise térmica da LVAHP.

Fonte: Autor, (2014).

Figura 31 - Análise térmica da LVAAC2.

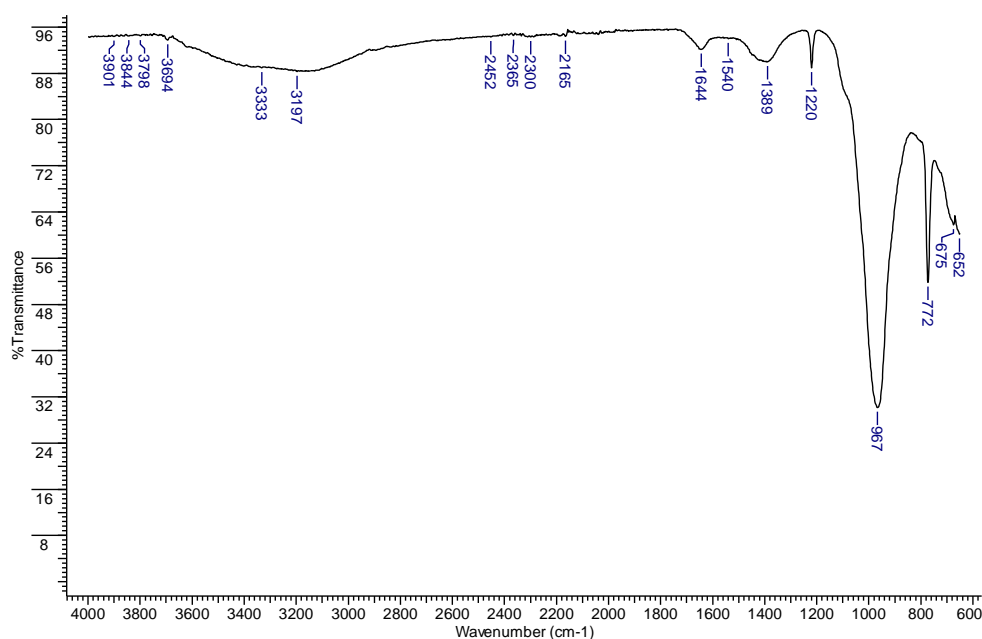
Fonte: Autor, (2014).

Os termogramas mostram quatro fases de perda de massa. A primeira ocorreu no intervalo de 40° C a 176° C, correspondente à evaporação de água adsorvida fisicamente. A segunda e a terceira ocorreram na faixa de 176-450 °C e na faixa de 450-600 °C, respectivamente, que foram atribuídos à perda de água quimicamente adsorvida principalmente devido à decomposição da gibbsita e diáspora. Na faixa de 600-800°C há uma última perda de massa que corresponde à liberação de CO₂ durante a calcinação da calcita que gera um último pico endotérmico a cerca de 805°C é resultado da decomposição da calcita (MANFROI, 2009).

5.1.3 Espectro na Região do Infravermelho.

Prosseguindo a caracterização do adsorvente, realizou-se a análise de espectro na região do infravermelho do adsorvente lama vermelha seca se sem tratamento (LV) mostrado na Figura 32.

Figura 32 – Espectro de infravermelho do adsorvente lama vermelha seca.



Fonte: Autor (2014).

Baseado no estudo de Jesus (2011), a análise da lama vermelha seca sem tratamento através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier gera o espectro de transmitância versus comprimento de onda. Algumas bandas podem ficar cobertas devido à superposição de ondas e, por isso, existe uma série de possibilidades. Entretanto é possível determinar a presença de óxidos de ferro, silício e alumínio, além de água e a possibilidade de ligações Si-O-Al, o que pode indicar a presença de sodalita, que é uma zeólita responsável pelo maior capacidade de adsorção em materiais porosos.

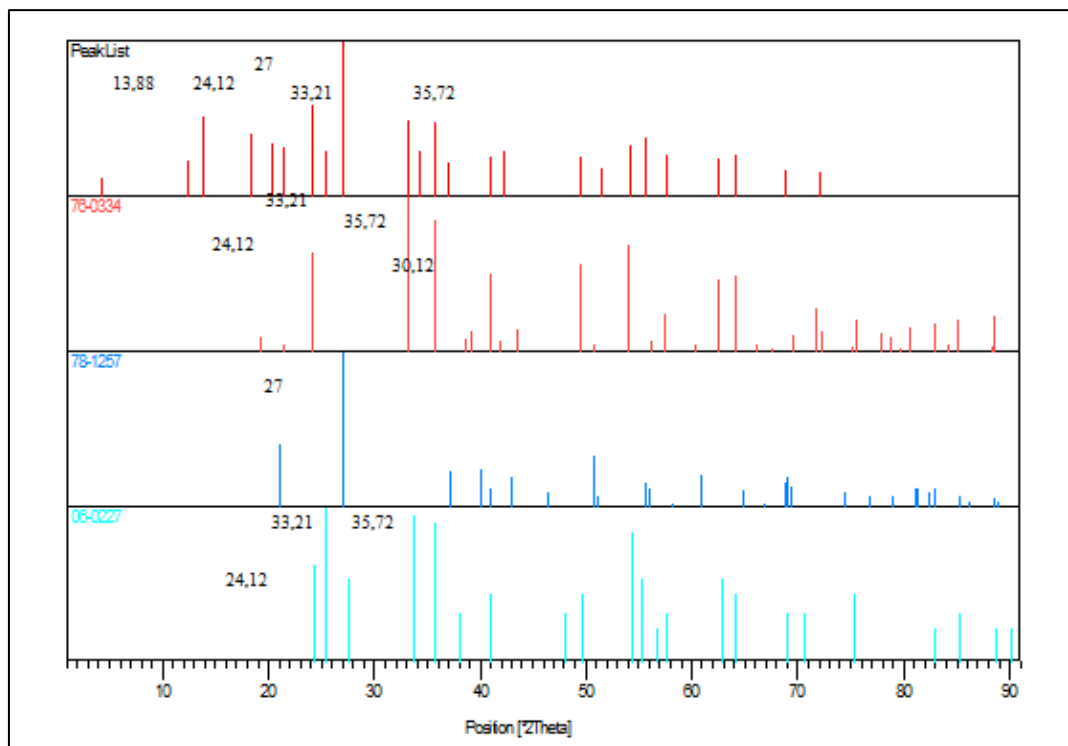
Através da análise das bandas de absorção presentes no espectro mostrado na Figura 32, pode-se verificar a presença de bandas no intervalo de 3333 a 3197 cm^{-1} referentes ao estiramento de grupos OH de moléculas de água adsorvidas. Há um pico de absorção de vibração Fe-O mostrado pela absorção em 1644 cm^{-1} , próxima a 1650 cm^{-1} . A estabilidade dos carbonatos é confirmada pela presença da banda característica em 1400 cm^{-1} , característica da ligação C-O. Enquanto a presença de sílica é confirmada através da absorção em 1040 cm^{-1} , referente à vibração de Si-O. Os picos localizados entre a região de 600 e 800 cm^{-1} são referenciados na literatura como vibração característica da ligação Si-O-Al e também de Al^{3+} - O^{2-} e Al-O em coordenada tetraédrica (CASTALDI et al, 2008).

5.1.4 Difração de Raios-X.

Tendo como objetivo a determinação da composição dos adsorventes utilizados no desenvolvimento do estudo de desacidificação, realizou-se a análise de difração de raios-x do adsorvente lama vermelha.

A partir do difratograma da lama vermelha seca sem tratamento (Figura 33) foram identificados os compostos segundo a posição 2θ em virtude de sua complexidade composicional, para os picos de maior intensidade: 100 % (27°) com espaçamento 3,30; 34,74 % ($24,12^\circ$) com espaçamento de 3,68, 26,48 % ($13,88^\circ$) com espaçamento de 6,37 e 24,20 % ($33,21^\circ$) com espaçamento de 2,69, segundo as fichas PDF 78 – 1257, correspondente ao composto quartzo (SiO_2); PDF 76 – 0334, correspondente ao composto óxido de níquel e titânio (NiTiO_3) e PDF 06 – 0227, correspondente ao composto arizonite (FeTiO). Pode-se ressaltar que, dados semelhantes foram observados por Jesus (2011).

Figura 33 – Difratograma de Raios X do adsorvente Lama Vermelha seca sem tratamento.

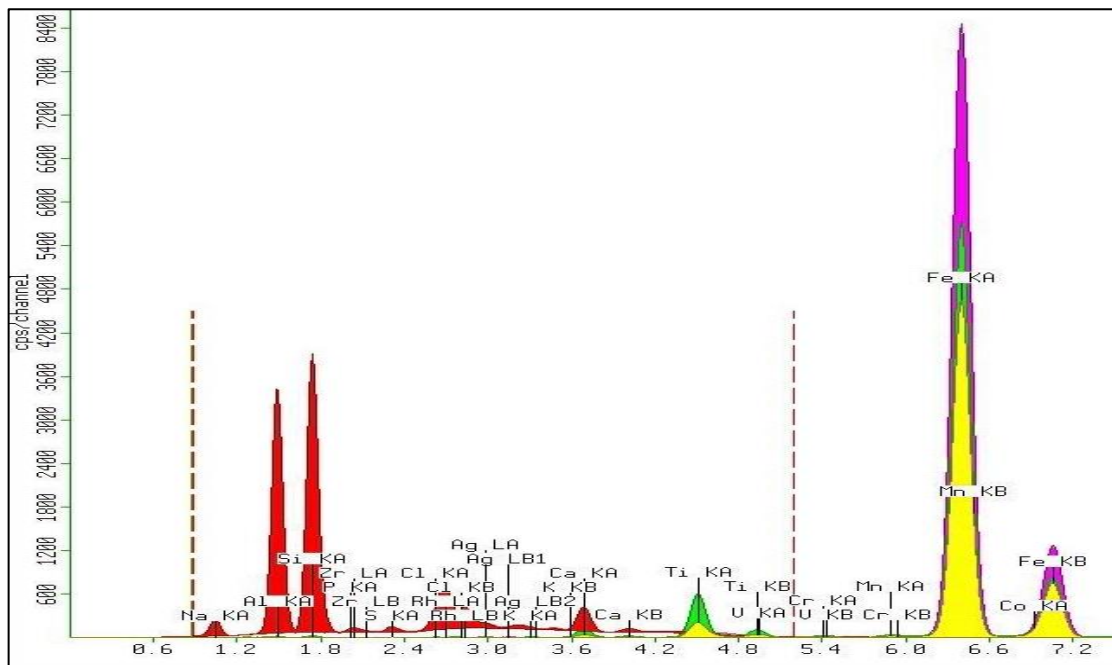


Fonte: Autor (2014).

5.1.5 Espectrometria de Raios-X

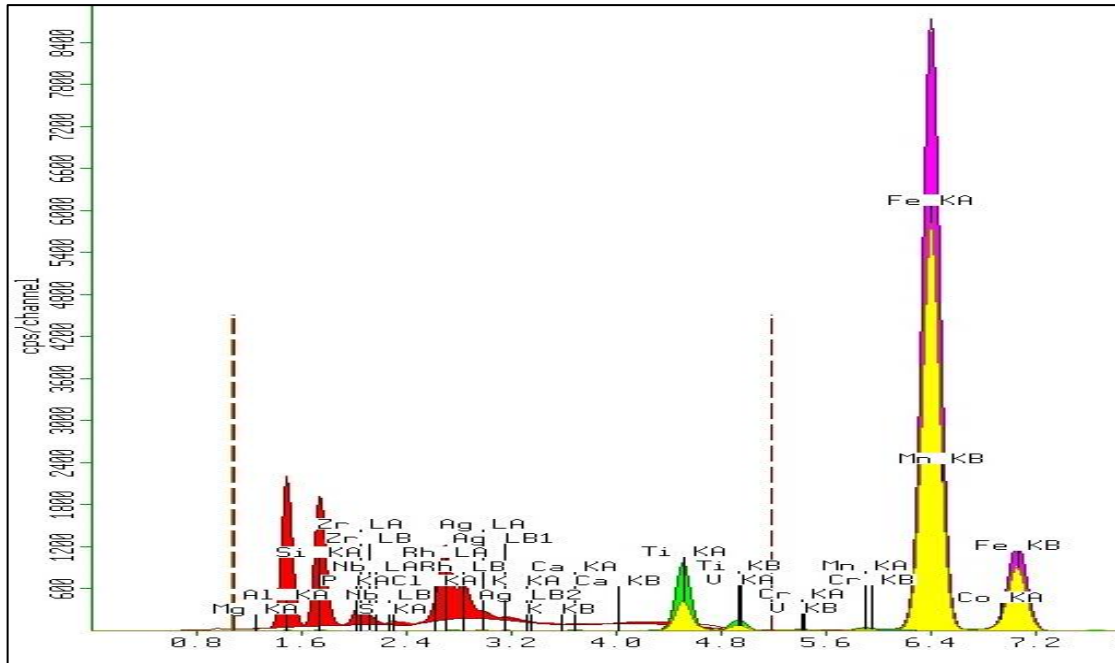
As Figuras 34, 35, 36, 37 e 38 mostram as análises de Espectrômetro de Raios-X das amostras estudadas e a Tabela 5 mostra o resultado obtido por Espectrômetro para todos os elementos, sendo que, segundo Souza (2013), os valores correspondentes ao oxigênio deveriam ser excluídos, pois sua alta concentração poderia mascarar os resultados reais dos outros elementos, porém como a lama vermelha é constituída de uma mistura de óxidos, é possível considerar que os elementos químicos observados na análise compõem grupos oxigenados como Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e Fe_2O_3 .

Figura 34 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da lama vermelha seca (LV).



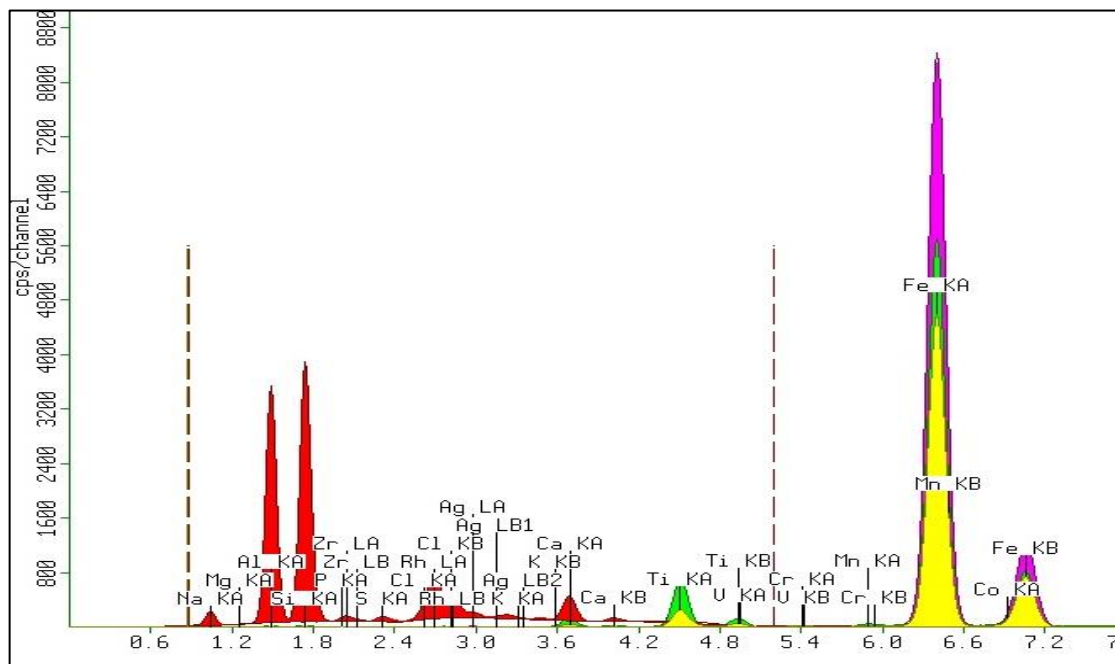
Fonte: Autor (2014).

Figura 35 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAAC.



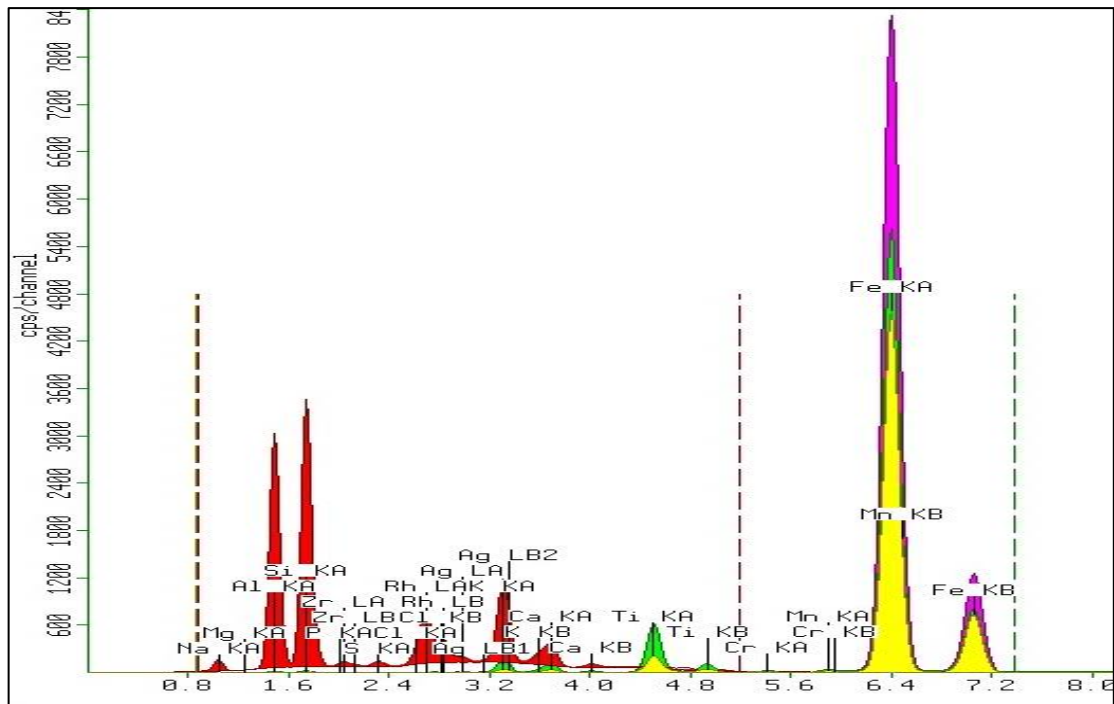
Fonte: Autor (2014).

Figura 36 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAPH.



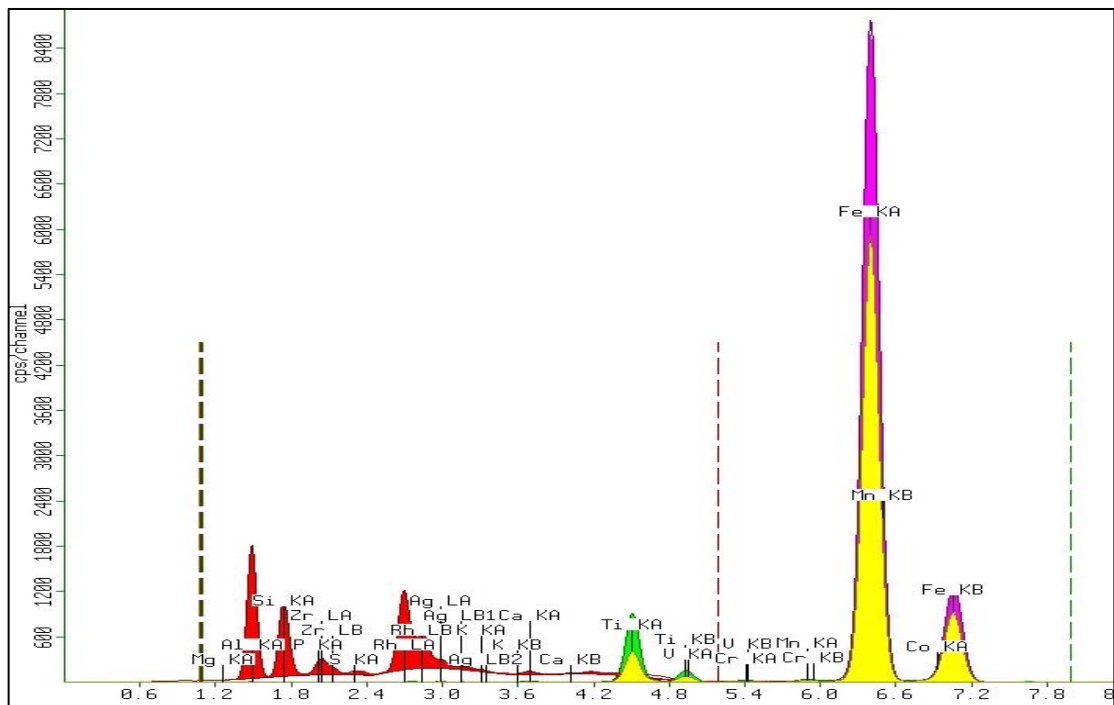
Fonte: Autor (2014).

Figura 37 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAHP



Fonte: Autor (2014).

Figura 38 – Análise de Espectrômetro de Raios-X da LVAAC2



Fonte: Autor (2014).

Na Tabela 5, observa-se um aumento nas quantidades de alguns dos constituintes majoritários, segundo Magalhães (2012) esse aumento é devido ao tratamento térmico, que

ocasionou a perda de água estrutural e em consequência de algumas reações de estado sólido que ocorrem na lama vermelha durante o tratamento térmico realizado. Manfroi (2009), afirma que a presença de Na_2O nas amostras deve-se a adição de hidróxido de sódio durante a etapa da digestão do processo Bayer. As amostras ativadas por solução de ácido clorídrico não possuem valores significativos devido à provável afinidade entre sódio e cloro. Tal afirmação ganha forças ao observarmos o percentual de cloro contido nas amostras tratadas com ácido clorídrico.

Tabela 5 – Componentes contidos nas cinco amostras de lama vermelha obtidos através do Espectrômetro de Raios-X.

Componentes	LV	LVAAC	LVAPH	LVAAC2	LVAHP
Fe_2O_3	45,556%	73,616%	46,651%	78,129%	48,294%
SiO_2	21,446%	7,795%	20,732%	4,066%	20,123%
Na_2O	18,186%	0%	16,214%	0%	12,652%
TiO_2	6,591%	12,861%	7,777%	12,311%	7,360%
Al_2O_3	3,124%	1,502%	3,110%	1,197%	2,921%
CaO	2,251%	0,105%	2,433%	0,231%	2,277%
ZrO_2	1,502%	2,508%	1,666%	2,653%	1,578%
Cl	0,252%	0,109%	0,230%	0%	0,225%
Ag_2O	0,227%	0,198%	0,220%	0,207%	0,231%
SO_3	0,192%	0,056%	0,179%	0,066%	0,180%
MnO	0,152%	0,341%	0,203%	0,310%	0,167%
Co_3O_4	0,146%	0,231%	0,152%	0,238%	0%
V_2O_5	0,145%	0,233%	0,150%	0,234%	0%
K_2O	0,093%	0,045%	0,085%	0,044%	3,824%
Cr_2O_3	0,075%	0,126%	0,078%	0,125%	0,092%
P_2O_5	0,061%	0,154%	0,054%	0,163%	0,056%
MgO	0%	0,066%	0,066%	0,026%	0,020%

Fonte: Autor (2014).

Segundo Souza (2012), a ativação da lama vermelha com peróxido de hidrogênio não altera a característica mineralógica desse resíduo. Porém, o tratamento térmico subsequente a uma temperatura de 400°C causa a transformação dos hidróxidos, presentes na amostra, em

óxidos e também provoca um aumento na área específica dessas amostras, mas o pH permanece igual ao inicial para este tipo de ativação da lama vermelha.

5.2 RESULTADO DA PREPARAÇÃO DO DIESEL LEVE

Antes da determinação do índice de acidez fez-se a determinação do Branco (B), e aproximadamente 0,10 ml foram utilizados para que a solução para titulação misturada com fenolftaleína apresentasse coloração rósea. Dando prosseguimento ao teste, determinou-se o IA do Diesel Leve, onde 2,25 ml de solução de KOH mudou a coloração de 0,2188 g de Diesel Leve, obtendo-se assim um IA de 55,1257 mg de KOH/g.

Após a extração líquido-líquido, a massa de diesel leve obtida foi de 270,7514 g. A perda de massa de biocombustível de 293,7396 g pode ser atribuída, em grande parte, a um possível arraste dos ácidos graxos livres que tornavam-no muito ácido, a confirmação da desacidificação foi feita pelo IA.

O índice de acidez do biocombustível parcialmente desacidificado por ELL foi calculado e 0,50 ml de solução alcoólica de KOH foi o ponto de viragem de coloração para uma massa de 0,2086g de diesel leve, resultando em um IA de 10,7574 mg de KOH/g. Com esse índice de acidez o biocombustível está num intervalo de acidez ideal para desacidificação via adsorção.

5.3 RESULTADOS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

As alíquotas retiradas nas cinéticas de adsorção das amostras LV, LVAAC e LVAPH já filtradas foram pesadas e tituladas com solução de KOH 0,1 M para determinação da quantidade necessária para apresentarem a viragem de coloração de cada uma das mesmas, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Dados obtidos na titulação para o cálculo do IA de cada amostra na a primeira metodologia de cinética de adsorção.

Tempo de Adsorção	Massa das amostras (W)			Quantidade de KOH (A)		
	LV	LVAAC	LVAPH	LV	LVAAC	LVAPH
2 min	0,2119 g	0,2168 g	0,2178 g	2,15 ml	2,25 ml	2,25 ml
5 min	0,2107 g	0,2045 g	0,2157 g	2,25 ml	2,35 ml	2,50 ml
7 min	0,2165 g	0,2141 g	0,2147 g	2,35 ml	2,20 ml	2,25 ml
10 min	0,2080 g	0,2076 g	0,2142 g	2,55 ml	2,20 ml	2,30 ml
20 min	0,1937 g	0,2037 g	0,2091 g	1,90 ml	2,15 ml	2,35 ml
30 min	0,2053 g	0,2142 g	0,2085 g	2,20 ml	2,25 ml	2,30 ml
40 min	0,2061 g	0,2161 g	0,2187 g	2,20 ml	2,25 ml	2,85 ml
50 min	0,2147 g	0,2195 g	0,2017 g	2,20 ml	2,35 ml	2,25 ml
60 min	0,2197 g	0,2057g	0,2022 g	2,30 ml	2,15 ml	1,95 ml

Fonte: Autor (2014).

Com base nos dados da Tabela 6, aplicando na Equação [1] obtém-se o IA de cada amostra de Diesel Leve resultante das cinéticas de adsorção, em seus respectivos intervalos de tempo. A Tabela 7 compara os Índices de Acidez obtidos nas três condições de adsorção: seca (LV), ativada por ácido clorídrico (LVAAC) e ativada por peróxido de hidrogênio (LVAPH).

Tabela 7 – Índice de Acidez das amostras de Diesel Leve adsorvidos por LV, LVAAC e LVAPH.

Tempo de Adsorção	Índice de Acidez (IA) em mg de KOH/g		
	LV	LVAAC	LVAPH
2 min	54,27	55,63	55,64
5 min	57,24	61,72	62,94
7 min	58,30	55,02	56,44
10 min	66,08	56,75	57,62
20 min	52,13	56,46	60,37
30 min	57,38	56,31	59,19
40 min	57,16	55,81	70,54
50 min	56,18	57,50	59,80
60 min	56,18	55,91	51,33

Fonte: Autor (2014).

O pH da lama após a modificação por ativação provavelmente se deslocou para valores menores que 4,0 e essa situação poderia promover alteração na composição química da lama afetando o processo de adsorção. (Souza, 2013)

Para Costa (2009), os óxidos contidos na lama vermelha apresentam um caráter anfótero devido as cargas que dependem do pH. No caso da LVAAC que foi ativada em meio ácido, a eliminação do Na_2O de sua composição diminui sua basicidade elevando, consequentemente, sua acidez e modificando suas propriedades adsorventes.

Entre as possíveis causas do aumento da acidez nas cinéticas de adsorção estão o elevado teor de ácido clorídrico na solução de ativação química (37%) e o equívoco cometido na lavagem da lama vermelha, onde não houve o controle do pH da água de lavagem e, devido a esse fato, é muito provável que a amostra LVAAC esteja exacerbadamente ácida.

Outra possível causa dos resultados insatisfatórios teria sido a metodologia utilizada nas cinéticas de adsorção, uma vez que na retirada da alíquotas de 1 ml parte do adsorvente era retirada também, essa retirada reduzia a eficiência. Vale ressaltar que a proporção ideal do adsorvente para as cinéticas de adsorção é de 1% da massa do diesel leve, e nessa primeira metodologia a massa da lama vermelha foi maior que o recomendado.

Para a segunda metodologia de cinética de adsorção foram utilizadas as amostras de lama vermelha seca (LV2), ativada por solução de ácido clorídrico a 1,5 M (LVAAC2) e por

solução de hidróxido de potássio a 1,5 M (LVAHP) e o biocombustível diesel leve desacidificado através da ELL. O teste do Índice de Acidez ocorreu seguindo os mesmos passos adotados na primeira metodologia de cinética de adsorção, adicionando a solução de KOH. Os valores de massa de diesel leve e o volume de solução de KOH são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8– Dados obtidos na titulação para o cálculo do IA de cada amostra para a segunda metodologia de cinética de adsorção.

Tempo de Adsorção	Massa das amostras (W)			Quantidade de KOH (A)		
	LV2	LVAAC2	LVAHP	LV2	LVAAC2	LVAHP
2 min	0,2011 g	0,2094 g	0,2028 g	0,45 ml	0,45 ml	0,50 ml
5 min	0,2068 g	0,2014 g	0,2021 g	0,50 ml	0,45 ml	0,50 ml
7 min	0,2027 g	0,2180 g	0,2033 g	0,45 ml	0,50 ml	0,50 ml
10 min	0,2098 g	0,2036 g	0,2037 g	0,50 ml	0,45 ml	0,50 ml
20 min	0,2073 g	0,2040 g	0,2063 g	0,45 ml	0,45 ml	0,50 ml
30 min	0,2088 g	0,2109 g	0,2070 g	0,50 ml	0,45 ml	0,50 ml
40 min	0,2105 g	0,2125 g	0,2050 g	0,45 ml	0,45 ml	0,50 ml
50 min	0,2067 g	0,2140 g	0,2051 g	0,50 ml	0,45 ml	0,50 ml
60 min	0,2065 g	0,2090g	0,2005 g	0,45 ml	0,50 ml	0,50 ml

Fonte: Autor (2014).

Observa-se na Tabela 9, que no intervalo de tempo entre 30 e 50 minutos ocorrem as reduções mais bruscas de todos os outros intervalos. Sendo o IA da amostra LVAAC2 no tempo de 50 minutos o menor índice de acidez, mostrando que a ativação ácida possui eficácia comprovada quando é feito o controle do pH da água de lavagem da lama ativada por ácidos. Esse fato comprova a hipótese de a amostra LVAAC se encontrar bastante ácida, pois isso comprovaria sua ineficiência.

Tabela 9 – Índice de Acidez das amostras de Diesel Leve (após ELL) adsorvidos por LV2, LVAAC2 e LVAHP.

Tempo de Adsorção	Índice de Acidez (IA) em mg de KOH/g		
	LV2	LVAAC2	LVAHP
2 min	9,7638	10,7061	9,6820
5 min	10,8511	9,7493	9,7154
7 min	9,6867	10,2935	9,6581
10 min	9,6959	9,6439	9,6392
20 min	9,4718	9,6250	9,5177
30 min	9,4037	9,3101	9,4855
40 min	9,3278	9,2400	9,5780
50 min	9,4993	9,1752	9,5733
60 min	9,5085	10,7368	9,7930

Fonte: Autor (2014).

A técnica de tratamento com ácido é uma maneira de melhorar a adsorção da lama vermelha, por ser capaz de remover fósforo inorgânico e metais pesados (SANTONA, 2006).

A não linearidade dos índices de acidez, ou seja, o fato de no decorrer do tempo de adsorção haver algumas oscilações pode ser explicado pela diferença de agitação das amostras no agitador magnético, uma vez que as diferenças de condições interferem nos resultados.

É possível observar a partir da Tabela 9, que a lama vermelha tem uma capacidade de adsorção elevada, menor somente do que a do carvão ativado, o qual tem área superficial aproximadamente 10 vezes maior que a lama vermelha. Porém ao comparar-se a capacidade de adsorção com adsorventes do tipo argilominerais, como a argila montmorilonita, a capacidade de adsorção da lama vermelha apresenta-se superior (SOUZA, 2013).

6 CONCLUSÃO

A lama vermelha tratada quimicamente e termicamente apresentou uma boa capacidade de desacidificação em relação à lama vermelha seca sem tratamento, confirmando os estudos já realizados referentes à sua boa estrutura adsorviva na remoção de compostos orgânicos, mais precisamente os ácidos graxos livres. Todavia, sua eficiência é reduzida quando o índice de acidez do biocombustível for muito elevado tornando necessária uma extração líquido-líquido prévia.

Os resultados obtidos na caracterização do material adsorvente mostram a viabilidade de sua utilização na desacidificação do diesel leve, pois tanto o tratamento químico quanto o tratamento térmico se mostraram necessários para a otimização dos resultados.

Na etapa de tratamento químico, a ativação química por solução de HCl a 1,5 M se mostrou a metodologia mais indicada para a desacidificação do diesel leve. No tocante ao tratamento térmico, a temperatura de 400° C aumentou a área superficial específica do material residual lama vermelha. De modo que, aliado ao tratamento químico, o tratamento térmico foi essencial para o aumento das propriedades de adsorção do adsorvente estudado.

Adsorbatos muito ácidos fazem com que as reações de adsorção com lama vermelha (adsorvente) não tragam resultados satisfatórios podendo, inclusive, elevar o índice de acidez do adsorbato, caso o adsorvente esteja com pH muito baixo. Como forma de prevenção, recomenda-se o controle do pH da água de lavagem do material ativado quimicamente antes que o mesmo seja calcinado.

Foram perceptíveis as diferenças de resultados obtidos entre as duas metodologias adotadas. Sendo a primeira metodologia a menos eficiente e correta, haja vista que: a massa de adsorvente era maior que 1% do adsorbato; uma pequena quantidade do adsorvente era perdida nas alíquotas retiradas e isso reduziu a concentração de adsorvente, que é um importante parâmetro de adsorção; e não houve desacidificação do biocombustível nessa metodologia.

A segunda metodologia adotada se mostrou a mais indicada, pois através das cinéticas de adsorção realizadas, a lama vermelha tratada quimicamente por solução de HCl a 1,5 M se mostrou um bom adsorvente reduzindo em 14,70% a acidez do diesel verde, o que corresponde a 1,5822 mg de KOH/g do índice de acidez do biocombustível. Pôde-se verificar que a reação atinge seu equilíbrio em um tempo superior a 60 minutos para os ácidos graxos livres presentes no diesel leve.

7 REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, J.; ORDÓÑEZ, S.; ROSAL, R.; SASTRE, H.; DÍEZ, F. V.; **Applied Catalyses, A: General**. 1999, 180, 399-409.
- ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. DA; NAVARRO, G. R. B. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações**. UNESP- SP. 2011. p. 10.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Métodos de Adsorção**. Disponível em <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>, acesso em 01/12/14. [s.d.]
- BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**.
- CASTALDI, P. et al. **XRD, FTIR, and Thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals**. *Clays and Clay Minerals*, v.56, n.4, p.461-469. 2008
- COSTA, E.T.S. et al. **Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares**. *Revista Química Nova*. v. 32, No. 4, p. 868-874, 2009.
- COSTA, M. G. **Avaliação da lama vermelha como adsorvente de níquel e cádmio em soluções aquosas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2010. P. 63
- FIELD'S K. A. P.; DAMASCENO K. H. R.; MARTINS, M. M.; JUNIOR, D. O. A.; CORDEIRO, D. L. **Aquisição de conhecimento por meio da produção de biodiesel por craqueamento**. XIV encontro Nacional de ensino de Química. Cód. 539-2. São Paulo, 2008.
- GARCIA, M. C. S. **Modificação do Resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2012. 102 p.
- GOMES, B. L. **Adsorção dos corantes têxteis vermelho BSB, vermelho trifix e azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Mestrado em Engenharia Ambiental, 2010.
- GONÇALVES, M. *et al.* **Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso**, *Revista Ciência Agrotécnica*. v. 31. p. 1386-1391. set-out. 2007.
- HILDEBRANDO, E.A; SOUZA, J.A.S; NEVES, R.F. **Influência do tipo de argila nas propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos obtidos com lama vermelha do processo Bayer**. In: CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006, p.17.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, Série cadernos de altos estudos. 200 p., n. 1, 2004.

JESUS, C. P. C.; **Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil reativo azul 19**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Brasil, 2011.

LINHARES, L. A. et al. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros**. Revista Tecnológica, v. 17, p. 49-60, 2008.

MAGALHÃES, E. M. **Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a extração e/ou recuperação de compostos de titânio**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2012. 142 f.

MANFROI, E.P., **Avaliação da Lama Vermelha como material Pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas**, in Engenharia Civil. 2009, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis. p. 152.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Biodiesel. O novo combustível do Brasil**. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, Brasília, 2006.

MOTA, S. A. P. **Estudo do processo de Separação e Purificação da mistura Reacional da Transesterificação do óleo de palma (*Elaeisguineensis, jacq*)**. Dissertação (mestrado em engenharia química) UFPA/PRODERNA-LAOS. Belém, 2009.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras**. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, v 17, p. 28-31, 2001.

OLIVEIRA, E. H. C. de. **Adsorção de corantes da indústria têxtil (Indosol) em resíduos industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita)**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

PRADO, C. M. R. **Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catalise com bauxita**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, p. 166, 2009.

RAMOS, L. P. et al.. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011. Disponível em <http://www.uff.br/rvq>

RESENDE, E. C. de. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos**. Tese (Doutorado) em Agroquímica apresentado a Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2012.

REZENDE, J. R.. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel**. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, Bahia, 2009.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. **Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

RIVAS MERCURY, J.M.; VASCONCELOS, N.S.L.S.; PAIVA, A.E.M.; CABRAL, A. A. **Estudo do comportamento Térmico e Propriedades físico-mecânicas da Lama Vermelha,** in Revista Matéria. 2010. p. 445-460.

ROSA, S. E. S. **O debate recente sobre o pico da produção do petróleo.** Revista do BNDES, n. 28, p. 171-200, dez. 2007.

SANTONA, L; CASTALDI, P; MELIS, P. **Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals.** J. Hazard. Mater., v.136, p.324-329, 2006.

SILVA FILHO, E. B. et al. **Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis.** Revista Química Nova, v. 31, No. 5, p. 985 - 989, 2008.

SILVA FILHO, E.B; ALVES, M.C; DA MOTTA, M., **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas.** Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 322-338, 2007.

SOUZA, K. C. **Estudo da adsorção do corante reativo blue 19 por lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2012. p. 98

SOUZA, R. S. **Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)** Tese (Doutorado) em Engenharia Química apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s.n.], 2013.

SUARES, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70 aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** Revista Química Nova. v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Quím. Nova **2007**, 30, 667.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência. 2011.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais.** Tradução: Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.

RODRIGUES, J. P.; **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, 2007.

WANG, S. et al. **Chemosphere Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes.** Chemosphere, Oxford, v. 72, n. 11, p. 1621-1635, Aug. 2008.