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

GÉSSICA PADILHA DE SOUZA

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE LAMA VERMELHA PARA UTILIZAÇÃO NO CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE BIOMASSAS

MARABÁ
2016

GÉSSICA PADILHA DE SOUZA

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE LAMA VERMELHA PARA UTILIZAÇÃO NO CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE BIOMASSAS

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

Orientador:

Prof°. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota.

MARABÁ
2016

GÉSSICA PADILHA DE SOUZA

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE LAMA VERMELHA PARA UTILIZAÇÃO NO CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE BIOMASSAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as 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)

_____

Profª Dra. Dyenny Ellen Lima Lhamas
(FEMAA – IGE – UNIFESSPA – Membro)

_____

Dra. Andréia de Andrade Mancio
(Membro)

Dedico este trabalho a meus pais Orlando e Elenice, que sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para a realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ser ESSENCIAL e INSUBSTITUÍVEL em minha vida, autor de minha história, meu guia, meu socorro presente na hora da angústia.

Aos meus pais, Elenice e Orlando, que sempre me incentivaram e me apoiaram, e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Obrigado por acreditarem e investirem em mim! Amo vocês!

Ao meu esposo, Paulo Augusto, que de forma especial também me apoiou e me compreendeu nos momentos de dificuldade e correria.

Ao meu irmão, João Neto, que apesar de todas aquelas brigas clichês de irmãos, é um menino de ouro, muito especial.

A todos os meus familiares, amigos, colegas, conhecidos... Enfim, obrigada a todas as pessoas que de alguma forma me encorajaram para eu seguir em frente, dando forças para eu não desistir.

Ao meu orientador, o professor Sílvio Alex Pereira da Mota, pela paciência na orientação e pelo incentivo, que tornaram possível a conclusão deste trabalho. Obrigada por não medir esforços em me auxiliar.

Aos meus colegas de classe, que se tornaram grandes parceiros durante esse período. Mas, meu agradecimento especial vai para a minha AMIGA Edileide, que além de ser minha amiga, é também minha irmã em Cristo. Tenho certeza que nossa amizade será para sempre!

Aos meus colaboradores, Willian e Léo, que me ajudaram bastante na realização deste trabalho.

A todos os professores do curso, que foram muito importantes para a minha formação profissional.

Agradeço também não só os professores da graduação, mas, também os da alfabetização, do Ensino Fundamental e do Ensino Médio. Todos vocês têm uma participação especial na minha vida!

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos. ”

(Provérbios 16:3)

RESUMO

Ao longo dos anos o desenvolvimento industrial trouxe uma crescente geração de resíduos, que são potenciais problemas ambientais. A lama vermelha é um resíduo gerado em grande quantidade na produção de alumina durante o processo Bayer. Tendo em vista os possíveis impactos ambientais relacionados à descarga inadequada desse resíduo, tem-se estudado o desenvolvimento de aplicações da lama vermelha nos diversos ramos da indústria. O presente trabalho visou-se estudar a obtenção de catalisadores à base de lama vermelha, um resíduo do processamento da bauxita, para utilização no craqueamento térmico catalítico de biomassas. No desenvolvimento desse estudo, a lama vermelha in natura foi submetida a um processo de secagem em estufa a 110°C por 120 minutos. Após essa etapa, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de calcinação e sinterização a 400, 800 e 1200°C. Depois de tratadas termicamente, as amostras foram tratadas quimicamente, pelo processo de lixiviação, onde amostras de 100 g foram lixiviadas com 434,7 ml de ácido sulfúrico. Foi observado que o comportamento da lama vermelha não se altera até a temperatura de 800ºC, não havendo variação de morfologia e composição que possam ser consideradas significativas. Mas, a 1200ºC, ocorreu uma variação nas concentrações dos compostos presentes, verificando uma mudança mais significativa para o elemento titânio e sódio.

Palavras-chave: Lama Vermelha, Catalisadores, Craqueamento.

ABSTRACT

Over the years, the industrial development has brought a growing generation of waste, that are potential environmental problems. Red mud is a waste generated in large quantities in the production of alumina in the Bayer process. In view of the potential environmental impacts related to improper discharge of this waste, we have studied the development of applications of red mud in the various branches of industry. In this present work was to study to obtain catalysts red mud base, a residue of the processing of bauxite for use in the catalytic thermal cracking of biomass. In the development of this study, the initial sample of red mud waste material was subjected to a drying process in oven at 110 ° C for 120 minutes. After this step, the samples were subjected to a heat treatment for calcination and sintering at 400, 800 and 1200 ° C. After heat treated samples were chemically treated by leaching process where samples of 100 grams were leached with 434.7 ml of sulfuric acid. It was observed that the red mud of behavior does not change until the temperature of 800°C, with no variation in morphology and composition that may be considered relevant. But the 1200°C, there was a variation in the concentrations of the compounds present, checking a more significant change for the titanium element and sodium.

Keywords: Red Mud; Catalystis; Cracking.

LISTA DE ABREVIATURAS

UFPA	Universidade Federal do Pará
Unifesspa	Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
LV	Lama Vermelha
LV400	Lama Vermelha calcinada a 400ºC
LV800	Lama Vermelha calcinada a 800ºC
LV1200	Lama Vermelha sinterizada a 1200ºC
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DTG	Termogravimetria Derivada
TG	Termogravimetria
PLO	Produto Líquido Orgânico
ºC	Graus Celsius

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
±	Mais ou menos
°C	Grau Celsius
µg	Micrograma
µL	Microlitro
cm	Centímetro
g	Grama
h	Altura
Hz	Hertz
J	Constante de acoplamento
Kg	Quilograma
L	Litro
m	Massa
mg	Miligramas
Ø	Diâmetro
ppm	Partes por milhão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mina de Bauxita da Hydro Paragominas. 19
Figura 2 - Etapas do processo Bayer. 20
Figura 3 - (a) e (b) Lagoa de disposição na Índia, (c) Lagoa de disposição na França e (d) Lagoa de Disposição no Maranhão. 20
Figura 4 - Difratograma da Lama Vermelha (lote I) da região Norte do Brasil. 22
Figura 5 - Difratograma da Lama Vermelha (lote II) da região Norte do Brasil. 22
Figura 6 - Difratogramas da Lama Vermelha calcinada a 600, 700, 800 e 900°C. 23
Figura 7 - MEV das amostras de lama vermelha calcinada a 1000 °C. 26
Figura 8 - MEV das amostras de lama vermelha seca e calcinada a 800°C dos lotes I e II. ... 26
Figura 9 - Análise térmica das lamas dos lotes I e II (a e b) DTG das lamas secas e calcinadas a 800°C, (c e d) TG das lamas secas e calcinadas a 800°C. 27
Figura 10 - Ilustração do comportamento reacional com e sem utilização de catalisadores... 33
Figura 11 - Craqueamento de triacilglicerídeo (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais. 38
Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção do catalisador. 43
Figura 13 - Balança utilizada para pesagem das amostras para secagem. 44
Figura 14 - Estufa utilizada para secagem das amostras. 44
Figura 15 - Forno utilizado para calcinação das amostras. 45
Figura 16 - Amostra de lama vermelha pronta para calcinação. 46
Figura 17 - Balança utilizada para pesagem das amostras posteriormente calcinadas. 47
F**igura 18** - Preparação da solução de agente lixiviante. 48
Figura 19 - Agitador mecânico montado (a) e em utilização com amostras (b). 49
Figura 20 - Processo de lavagem (a) e filtragem da amostra. 50
Figura 21 - Parte escura retirada da LV 1200. 52
Figura 22 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras calcinadas (a) in natura; (b) LV 400; (c) LV 800; (d) LV 1200; (e) parte escura. 54
Figura 23 - Vista superior (a) e vista lateral (b) da amostra LV 1200. 55
Figura 24 - Espectro de EDS da amostra in natura (a); LV 400 (b); LV 800 (c); LV 1200 (d) e da parte escura da LV 1200 (e). 56
Figura 25 - Amostras após a lixiviação. 57
Figura 26 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras calcinadas e lixiviadas (a) in natura; (b) LV 400; (c) LV 800; (d) LV 1200. 59

Figura 27 - Espectro de EDS da amostra in natura (a); LV 400 (b); LV 800 (C) e LV 1200 (d).....60
Figura 28 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 400.....61
Figura 29 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 800.....63
Figura 30 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 1200.....64
Figura 31 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 1200 (parte escura).....65
Figura 32 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra lixiviada LV 1200.....67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da lama vermelha de regiões brasileiras. 21
Tabela 2 - Composição química da lama vermelha in natura. 24
Tabela 3 - Composição química da lama vermelha calcinada a 450°C. 24
Tabela 4 - Composição química da lama vermelha calcinada a 850°C. 24
Tabela 5 - Composição química da lama vermelha calcinada a 1050°C. 25
Tabela 6 - Composição da lama vermelha lixiviada e a partir da amostra calcinada a 450°C. 25
Tabela 7 - Classificação das amostras de lama vermelha. 46
Tabela 8 - Resultado da análise de composição das amostras calcinadas. 51
Tabela 9 - Resultados dos elementos componentes das amostras calcinadas e lixiviadas (% peso). 58
Tabela 10 - Elementos presentes em cada ponto da amostra LV 400 (% peso). 61
Tabela 11 - Elementos presentes na amostra LV 800 (% peso). 63
Tabela 12 - Elementos presentes em cada ponto da amostra LV 1200 (% peso). 64
Tabela 13 - Elementos presentes em cada ponto da parte escura da amostra LV 1200 (% peso). 66
Tabela 14 - Elementos presentes em cada ponto da amostra LV 1200 lixiviada (% peso). 67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 17
2.1 OBJETIVO 17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
3.1 PRODUÇÃO DE ALUMINA 18
3.1.1 Matéria Prima Utilizada na Produção de Alumina 18
3.1.2 Processo de Produção de Alumina 19
3.2 LAMA VERMELHA 21
3.2.1 Composição da Lama Vermelha: Fases Mineralógicas versus Temperatura de Tratamento 21
3.2.2 Análise Morfológica da Lama Vermelha 25
3.2.3 Análise Termogravimétrica da Lama Vermelha 27
3.2.4 Aplicação da Lama Vermelha como Catalisador 28
3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA 29
3.3.1 Secagem 29
3.3.2 Calcinação 30
3.3.3 Sinterização 30
3.3.4 Lixiviação 31
3.4 CATALISADORES 32
3.4.1 Classificação dos Catalisadores 33
3.4.1.1 Catalisadores Sem Superfície Definida 34
3.4.1.2 Catalisadores Com Superfície Definida 34
3.4.1.3 Catalisadores Mássicos 34
3.4.1.4 Catalisadores Suportados 34
3.4.1.5 Catalisadores Ácidos 35
3.4.1.6 Catalisadores Básicos 35
3.4.1.7 Catalisadores Bifuncionais 36
3.5 ROTA TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO 36
3.5.1 Processo de Craqueamento de Triglicerídeos 36
3.5.1.1 Craqueamento Térmico de Triglicerídeos 38
3.5.1.2 Craqueamento Térmico Catalítico de Triglicerídeos 39
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA 41
3.6.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 41
3.6.2 Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) 41

4 MATERIAL E MÉTODOS 42
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS 42
4.2 METODOLOGIA 42
4.2.1 Secagem 43
4.2.2 Calcinação e Sinterização 45
4.2.3 Lixiviação 46
4.2.4 Preparo da Solução de Ácido Sulfúrico 47
4.2.4.1 Processo de Lixiviação 49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 51
5.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DA LAMA VERMELHA 57
5.3 RESULTADOS PONTUAL DA MUDANÇA MORLÓGICA DA LAMA VERMELHA 61
5.3.1 Lama Vermelha Calcinada a 400°C 61
5.3.2 Lama Vermelha Calcinada a 800°C 62
5.3.3 Lama Vermelha Calcinada a 1200°C 64
5.3.4 Parte Escura da LV 1200 65
6 CONCLUSÕES 68
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 69
REFERÊNCIAS 70

1 INTRODUÇÃO

A importância da catálise deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos, em particular na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e águas para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais. De forma geral, as reações catalíticas podem ser classificadas em homogênea e heterogênea, cujos catalisadores vêm sendo sintetizados por diversas rotas e distintas matérias primas (SCHMAL, 2011).

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na natureza e por suas excelentes propriedades físico-químicas, entre as quais se destacam o baixo peso específico, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade térmica e elétrica e a infinita reciclagem, apresenta uma ampla variedade de utilização, que o torna o metal não ferroso mais consumido no mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

As rochas ricas em alumina hidratada são agrupadas sob a denominação de bauxitas, que foi identificada pela primeira vez em 1821 em Les Baux, na França. Da bauxita é retirada a alumina que, por meio do processo de redução, é transformada em alumínio (PEREIRA, 2008).

A rocha bauxita compõe-se de uma mistura impura de minerais de alumínio e os mais importantes são gibbsita (γ-$Al(OH)_3$), diásporo (α-AlOOH) e boehmita (γ-AlO(OH)). Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e, suas proporções na rocha, variam muito entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade de impurezas do minério, tais como: óxidos de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio, entre outras. A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis, possui um conteúdo de alumina (Al_2O_3) entre 50 e 55% e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30% (LUZ e LINS, 2005).

Segundo Resende (2012), a indústria de extração do alumínio é responsável por gerar cerca de 120 milhões de toneladas por ano de resíduo conhecido como lama vermelha. De acordo com a mesma, a lama vermelha é a denominação atribuída ao resíduo insolúvel gerado no processo de beneficiamento da bauxita para a produção da alumina durante a etapa de clarificação do processo Bayer.

Por ser um resíduo altamente alcalino ($pH \geq 10$), os impactos ambientais negativos e os riscos associados ao descarte deste resíduo têm se apresentado como um grande desafio para a indústria do alumínio, que gasta milhões de dólares com a disposição desse resíduo, representando cerca de 5% do valor da produção da alumina (RESENDE, 2012).

De acordo com Antunes, Conceição e Navarro (2011), a lama vermelha não é particularmente tóxica, inclusive a Environmental Protecy Agency (EPA) não a classifica como um rejeito perigoso. Entretanto, em função de sua elevada alcalinidade, como dito anteriormente, e sua capacidade de troca catiônica, pode causar sérios danos ambientais. A 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 d'água da superfície e das águas subterrâneas.

Nos últimos anos, vários estudos vêm sendo desenvolvidos visando a utilização da lama vermelha: na produção de material cerâmico (PONTIKES *et al.*, 2009 e BERNARDO *et al.*, 2009), na construção civil (KEHAGIA, 2010 e MYMRIN *et al.*, 2011), como adsorvente de metais, de compostos orgânicos (ZHOU *et al.*, 2010), como insumo de cimento (ZHANG *et al.*, 2009 e VANGELATOS *et al.*, 2009), como catalisador (OLIVEIRA, 2013 e PAREDES *et al.*, 2004) entre outros.

Almeida (2015) estudou a obtenção de biocombustíveis a partir do processo de Craqueamento Térmico-Catalítico em escala piloto da gordura residual removida das caixas de gordura. Foram utilizados como catalisadores o carbonato de sódio e a lama vermelha ativada termicamente a 1000 C°, O maior rendimento em PLO, em torno de 82 %, foi obtido com 15% de catalisador carbonato de sódio. O índice de acidez do PLO apresentou um valor considerado baixo e bastante satisfatório quando comparado com os valores obtidos na literatura. Os resultados obtidos denotam viabilidade na produção dos biocombustíveis, a partir da gordura residual tratada das caixas de gordura.

Neste contexto, no presente trabalho objetivou-se estudar o material residual lama vermelha como matéria prima para produção de um catalisador, visando a aplicabilidade do mesmo na Rota Tecnológica de Craqueamento de Biomassas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral, produzir catalisadores utilizando como matéria prima um material residual (Lama Vermelha) visando utilizar os mesmos na rota tecnológica de craqueamento de biomassas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Investigar a potencialidade da utilização da lama vermelha in natura como catalisador a partir da avaliação das caracterizações físico-químicas (MEV, EDS);
b) Investigar a influência do parâmetro temperatura (400, 800 e 1200ºC) no tratamento térmico do material residual lama vermelha analisando as diferentes concentrações de materiais como TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 e NaO_2;
c) Analisar os resultados da caracterização físico-química (MEV, EDS) da lama vermelha tratada termicamente (400, 800 e 1200ºC), visando avaliar as mudanças de fases, composição e concentração dos elementos presentes;
d) Estabelecer parâmetros processuais (tempo, temperatura e concentração do ácido) no tratamento químico (lixiviação) do material residual lama vermelha;
e) Analisar os resultados da caracterização físico-química (MEV, EDS) da lama vermelha tratada termicamente (400, 800 e 1200ºC) e quimicamente visando avaliar as mudanças de fases, composição e concentração dos elementos presentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO DE ALUMINA

3.1.1 Matéria Prima Utilizada na Produção de Alumina

A bauxita matéria prima utilizada na produção de alumina foi descoberta em 1821 por Berthier, na localidade de Les Baux, no sul da França. Trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, rica em alumínio, com mais de 40% de alumina (Al_2O_3). A proporção dos óxidos de ferro determina a coloração da rocha. Assim, a bauxita branca contém de 2 a 4% de óxidos de ferro, ao passo que na bauxita vermelha essa proporção atinge 25%. A bauxita é a fonte natural do alumínio, o terceiro elemento em abundância na crosta terrestre, depois do oxigênio e do silício (CETEM, 2005).

A rocha bauxita compõe-se de uma mistura impura de minerais de alumínio e os mais importantes são gibbsita Al(OH)3, diásporo AlO(OH) e boehmita AlO(OH). Esses minerais são conhecidos como oxi-hidróxidos de alumínio e, suas proporções na rocha, variam muito entre os depósitos, bem como o tipo e a quantidade das impurezas do minério, tais como: óxidos de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio, entre outras. A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis, possui um conteúdo de alumina (Al_2O_3) entre 50 e 55% e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30% (ANJOS E SILVA, 1983).

Quase 40% da bauxita produzida no mundo provêm da Austrália, destacando-se, ainda, como principais produtores: Guiana (14%), Jamaica (11%), Brasil (8%), Índia (5%), China (3%). De acordo com o *International Aluminium Institute* (IAI), as reservas mundiais de bauxitas estão distribuídas nas regiões tropical (57%), mediterrânea (33%) e subtropicais (10%) (CETEM, 2005).

A Figura 1 ilustra a mina de bauxita da Hydro Paragominas, que está localizada a aproximadamente 70 km do município de Paragominas, no nordeste do estado do Pará, no Platô Militônia 3 (HYDRO PARAGOMINAS, 2015).

Figura 1 - Mina de Bauxita da Hydro Paragominas.

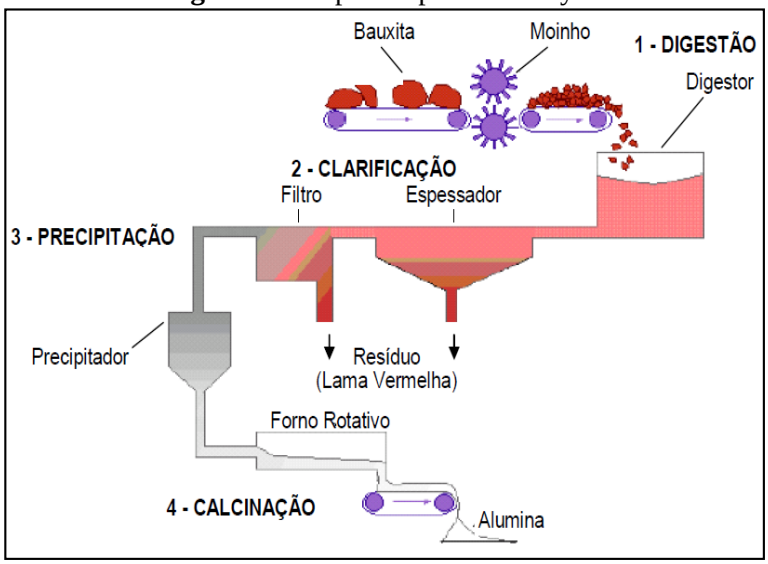
Fonte: Hydro Paragominas, (2015).

3.1.2 Processo de Produção de Alumina

O processo Bayer é utilizado para o refino da bauxita (denominada assim devido à primeira mineração comercial ter corrido no distrito de Les Baux, França) na produção de alumina (Al_2O_3). Anteriormente ao surgimento do processo Bayer, o beneficiamento da bauxita era realizado através do processo Le Chatelier, desenvolvido cerca de 30 anos antes por Louis Le Chatelier. Esse método consiste no aquecimento da bauxita com Na_2CO_3 a 1200°C, remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do $Al(OH)_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $Al(OH)_3$ formado é filtrado, seco e limpo. O processo Le Chatelier foi substituído pelo processo Bayer, devido à drástica redução no custo de produção da Al_2O_3 que este proporcionou (SILVA FILHO *et al*, 2007).

Segundo Hind et al. (1999), as principais etapas do processo Bayer envolvem: (1) digestão, (2) clarificação, (3) precipitação e (4) calcinação, como representado na Figura 2:

Figura 2 - Etapas do processo Bayer.



Fonte: Manfroi (2009).

Segundo Sampaio, Andrade e Dutra (2005), o processo Bayer inicia pela moagem da bauxita e posterior adição de solução de NaOH, que dissolve o alumínio presente no mineral, sob pressão, em reatores, formando o íon $Al(OH)_4^-$. Terminada a parte da digestão, vem a etapa de clarificação, que consiste em processos de sedimentação (em espessador) e filtração. Nessa etapa a lama vermelha é separada do licor rico em hidróxido de alumínio e bombeada para áreas de disposição (lagos) conforme a Figura 3.

Figura 3 - (a) e (b) Lagoa de disposição na Índia, (c) Lagoa de disposição na França e (d) Lagoa de Disposição no Maranhão.

Fonte: Garcia (2012).

Na sequência, a solução contendo $Al(OH)_4^-$ é precipitado na forma de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ por meio da adição de uma solução ácida. O $Al(OH)_3$ precipitado é separado por filtração, seco e levado para a calcinação. A calcinação é a última etapa do processo, onde o Al(OH)3 aquecido a aproximadamente 1000°C para desidratar e formar, assim cristais de alumina puros, com aspecto arenoso e branco.

3.2 LAMA VERMELHA

A lama vermelha é um resíduo industrial, gerado durante o processamento da bauxita para obtenção da alumina (Processo Bayer) (PARAMGURU e RATH, 2004; SNARS E GILKES, 2009). A eliminação deste resíduo é feita pelo empilhamento deste material molhado, contendo altas concentrações de NaOH solúvel, em bacias formadas por diques e/ou barragens com membranas impermeáveis e à prova d'água. Para cada tonelada de alumina produzida, é gerada entre 1 e 2,5 toneladas de lama vermelha. A disposição inadequada desse resíduo pode levar a problemas como a contaminação de águas superficiais e de águas subterrâneas por NaOH, Fe, Al, e outros compostos químicos, como também pode gerar outros problemas ambientais (NUNN, 1998; PARAMGURU e RATH, 2004).

A Tabela 1 fornece a composição, em termos percentuais, da lama vermelha. Nota-se que há uma grande variação na composição das lamas vermelhas geradas em um mesmo país.

Tabela 1 - Composição química da lama vermelha de regiões brasileiras.

LOCALIDADE	**Fe_2O_3**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**Na_2O**	**TiO_2**	**MgO**	**CaO**	**K_2O**
				(%)				
Região Norte	40,2	19,1	19,9	9,01	3,07	0,04	1,23	0,12
Região Sudeste	21,05	19,45	5,70	--	0,20	2,86	1,72	--

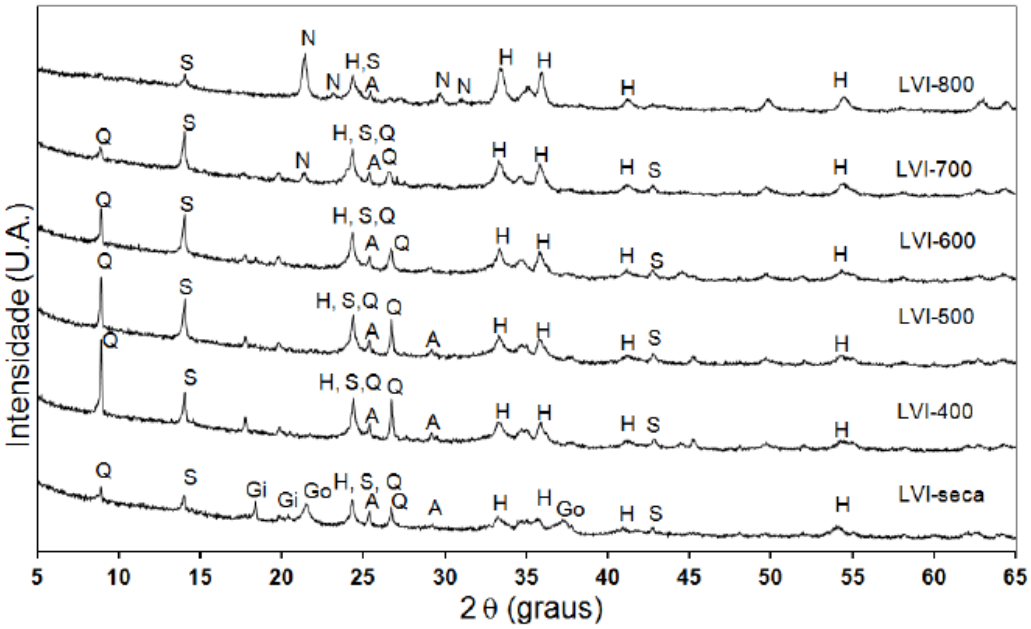
Fonte: Manfroi (2009).

3.2.1 Composição da Lama Vermelha: Fases Mineralógicas versus Temperatura de Tratamento

Garcia (2012), investigou a composição da Lama Vermelha observando as fases mineralógicas, obtidas por DRX, em função da temperatura de tratamento das amostras, que foram divididas em dois lotes: lote I e lote II, os quais foram gerados no processo Bayer da

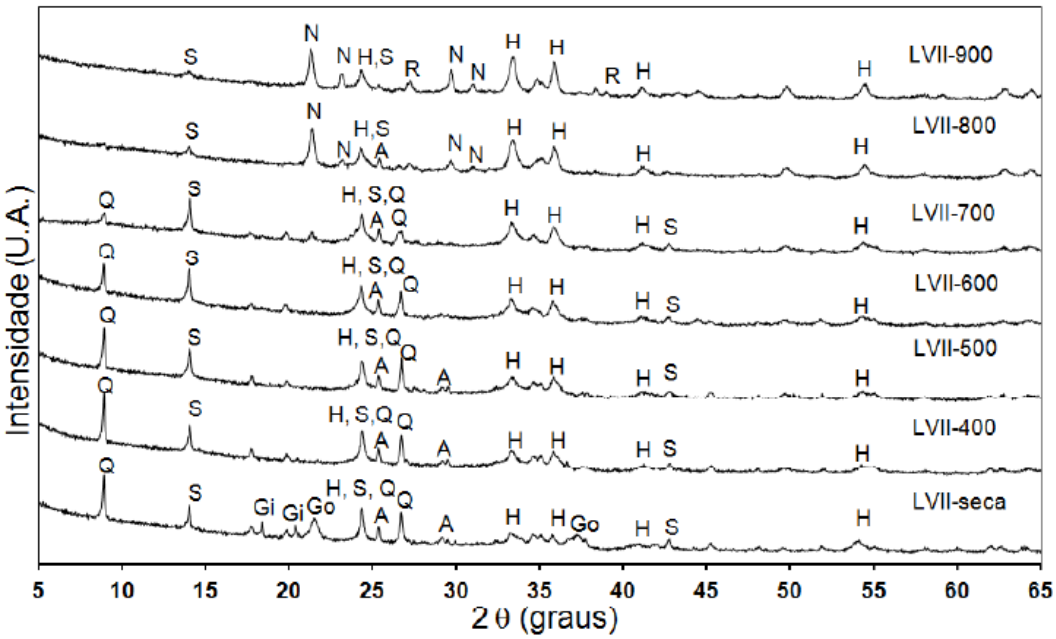
Alcoa Alumínio S. A. de Poços de Caldas/Brasil. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4 e 5.

Figura 4 - Difratograma da Lama Vermelha (lote I) da região Norte do Brasil.



Fonte: Garcia (2012).

Figura 5 - Difratograma da Lama Vermelha (lote II) da região Norte do Brasil.



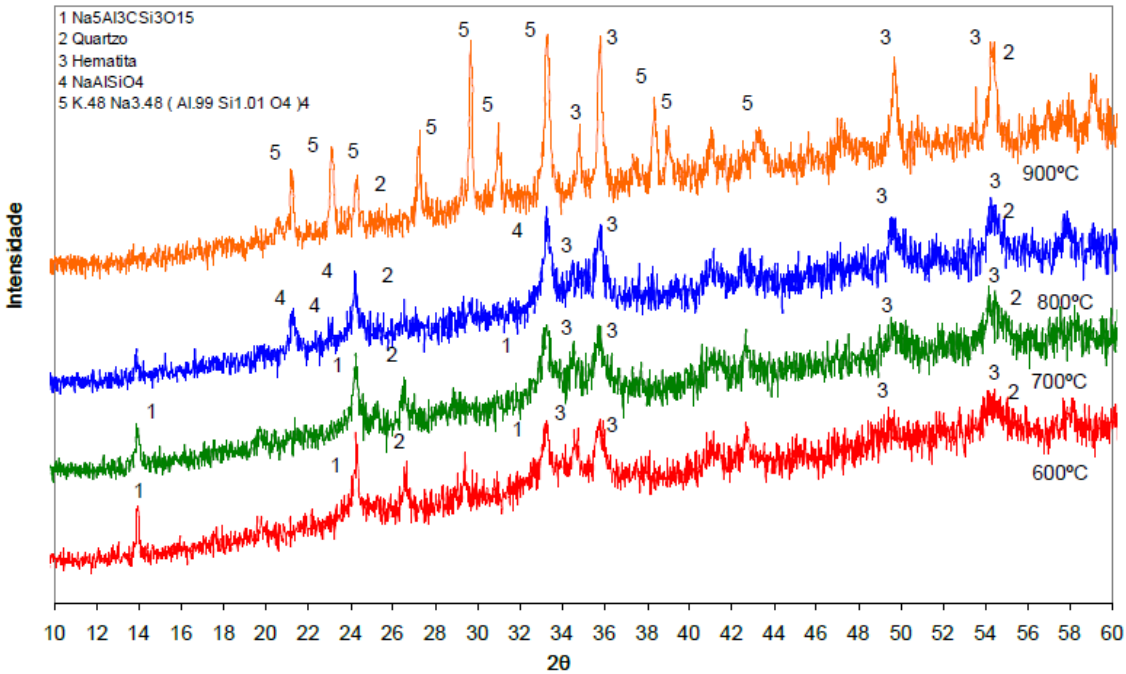
Fonte: Garcia (2012).

Pode-se ressaltar, quanto à referida pesquisa, que, em função da ação do tratamento térmico, ocorreu a redução e até desaparecimento de picos referentes a alguns compostos como o quartzo (Q) e a sodalita (S), indicando a possível formação de material vítreo. A

influência do aumento da temperatura impõe alterações de fases ao óxido de titânio, presente até 800 °C sob a forma anatase (A) e migrando para a fase Rutilo (R), evidenciado na amostra tratada a 900 °C. Nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C verificou-se segundo a pesquisa, o surgimento de uma fase denominada Nefelina (NA, K) $AlSiO_4$, que pode estar relacionada ao desaparecimento da sodalita e do quartzo, além de uma presença constante de óxido de ferro (H).

Em outra pesquisa, cujo dado está representado na Figura 6, Manfroi (2009), pode confirmar as fases mineralógicas identificadas nas amostras de Lama Vermelha calcinadas nas faixas de 600 a 900ºC: cancrenita (1), quartzo (2), hematita (3), nefelina (4) e silicato de alumínio sódio potássico (5). Os picos de chantalita, gibbsita e calcita, identificados na lama vermelha seca, desaparecem nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C. A cancrenita é transformada na forma de nefelina na amostra de lama vermelha calcinada a 800 °C e, em silicato de alumínio sódio potássico (5) na amostra calcinada a 90°C.

Figura 6 - Difratogramas da Lama Vermelha calcinada a 600, 700, 800 e 900°C.



Fonte: Manfroi (2009).

Mota (2013) e Cristo (2014) utilizaram a mesma matéria prima (lama vermelha), onde o primeiro utilizou a lama vermelha desidratada a 110ºC na reação de craqueamento térmico catalítico, cujo referido trabalho não obteve resultado satisfatório, no que tange a qualidade e rendimento dos biocombustíveis produzidos. O segundo autor realizou um estudo do

tratamento térmico e químico da lama visando concentrar o elemento titânio, os resultados da caracterização por fluorescência de Raios-X (FRX) da lama in natura, tratada termicamente e quimicamente estão descritas nas Tabelas 2 a 6.

Tabela 2 - Composição química da lama vermelha in natura.

Constituintes da Lama Vermelha	(%) Peso
Fe_2O_3	45,75
Al_2O_3	3,14
SiO_2	21,46
TiO_2	6,36
CaO	2,20
K_2O	0,09
Na_2O	18,14
MnO	0,14
PbO	0,04

Fonte: Cristo (2014).

Tabela 3 - Composição química da lama vermelha calcinada a 450°C.

Constituintes da Lama Vermelha	(%) Peso
Fe_2O_3	48,07
Al_2O_3	3,33
SiO_2	22,75
TiO_2	6,98
CaO	2,31
K_2O	0,11
Na_2O	14,74
MnO	0,16
MgO	0,08

Fonte: Cristo (2014).

Tabela 4 - Composição química da lama vermelha calcinada a 850°C.

Constituintes da Lama Vermelha	(%) Peso
Fe_2O_3	49,03
Al_2O_3	3,41
SiO_2	22,33
TiO_2	6,92
CaO	2,36
K_2O	0,13
Na_2O	13,77
MnO	0,17
MgO	0,05

Fonte: Cristo (2014).

Tabela 5 - Composição química da lama vermelha calcinada a 1050°C.

Constituintes da Lama Vermelha	(%) Peso
Fe_2O_3	47,51
Al_2O_3	3,10
SiO_2	20,86
TiO_2	7,02
CaO	2,30
K_2O	0,27
Na_2O	15,92
MnO	0,25

Fonte: Cristo (2014).

Tabela 6 - Composição da lama vermelha calcinada a 450°C e lixiviada.

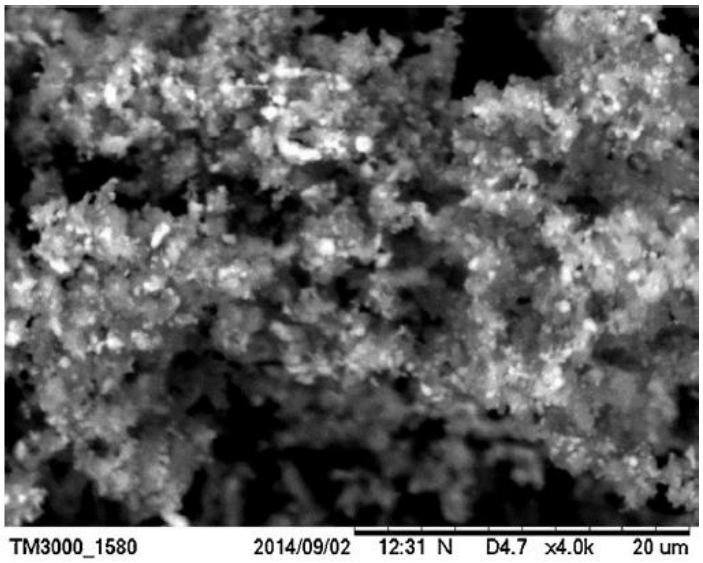
Constituintes da Lama Vermelha	(%) Peso
Fe_2O_3	7,29
Al_2O_3	0,73
SiO_2	6,32
TiO_2	16,43
CaO	0,78
K_2O	0,27
Na_2O	3,99
MnO	0,06

Fonte: Cristo (2014).

3.2.2 Análise Morfológica da Lama Vermelha

Almeida (2015), realizaram o craqueamento térmico catalítico de materiais orgânicos residuais de caixa de gordura em escala piloto usando lama vermelha como catalisador tratada termicamente a 1000ºC. O resultado da análise morfológica da lama vermelha ampliada 3000 vezes (Figura 7) mostram partículas isoladas de forma irregular com tamanhos de cerca de 3 a 4 μm, assim como a aglomeração de partículas na forma de flocos com tamanhos entre 10 e 20 μm.

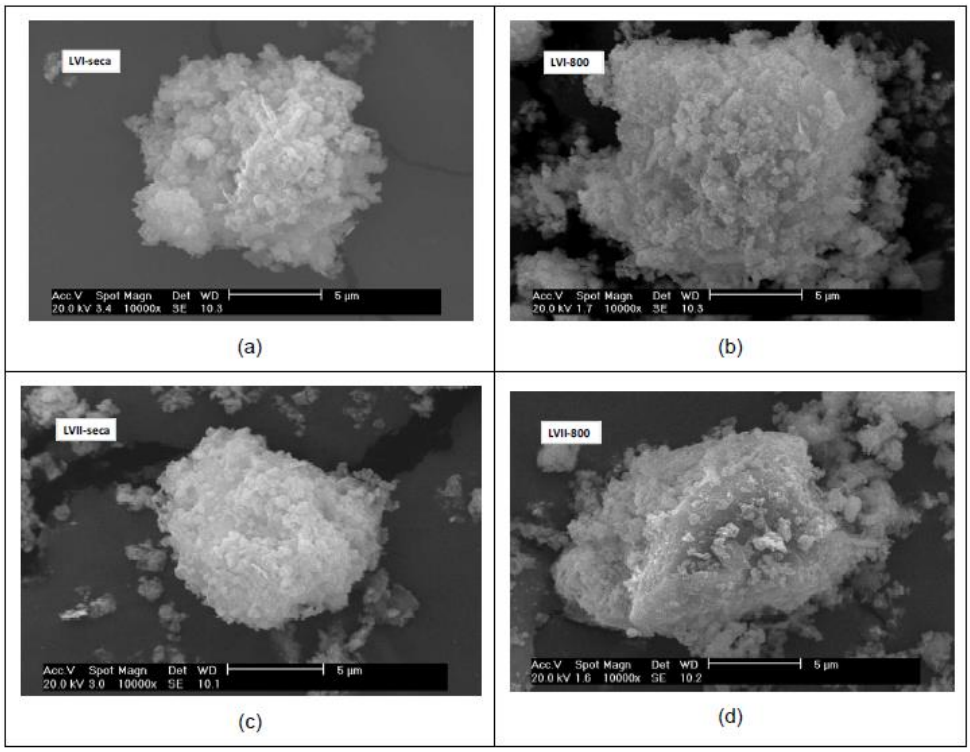
Figura 7 - MEV das amostras de lama vermelha calcinada a 1000°C.



Fonte: Almeida (2015).

Garcia (2012), também investigou o caráter morfológico da Lama Vermelha. Na Figura 8, mostra a Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras secas e calcinadas a 800°C. Essa técnica de caracterização permitiu a análise morfológica da estrutura das amostras, sendo verificado que cada partícula de lama vermelha consiste na formação de aglomerados de nano partículas.

Figura 8 - MEV das amostras de lama vermelha seca e calcinada a 800°C dos lotes I e II.



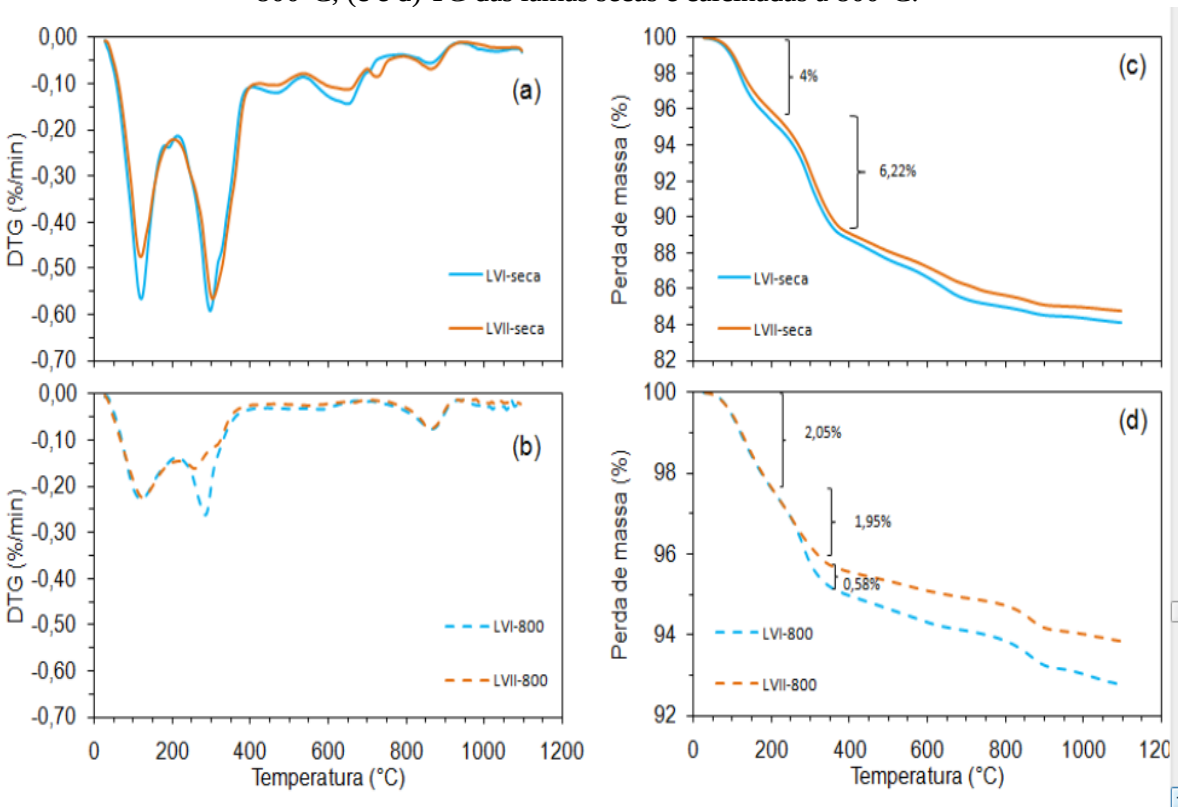
Fonte: Garcia (2012).

3.2.3 Análise Termogravimétrica da Lama Vermelha

A análise térmica das lamas secas e calcinadas a 800ºC, de acordo com Garcia (2012), indicam uma elevada perda de massa, conforme é mostrado na Figura 9. A primeira ocorre a 135ºC indicando a perda de água superficial, seguida pela de 300ºC que indica a perda de água zeolítica para todas as amostras, além da desidratação da gibsita e da goetita, apenas para os itens secos (HILDEBRANDO *et al.*, 2006; CASTALDI *et al.*, 2008).

Verificou-se ainda que os decréscimos de massa presentes em temperaturas superiores a 500°C podem ser relacionados à decomposição dos carbonatos (HILDEBRANDO *et al.*, 2006; CASTALDI *et al.*, 2008; LIN *et al*, 2007; ALP E GORAL, 2003).

Figura 9 - Análise térmica das lamas dos lotes I e II (a e b) DTG das lamas secas e calcinadas a 800°C, (c e d) TG das lamas secas e calcinadas a 800°C.



Fonte: Garcia (2012).

Na referida pesquisa, observou-se mais especificamente na Figura 9d, a elevada perda ao fogo citada na análise química das amostras calcinadas a 800°C. A TG evidenciando 2,05% de perda de massa referente à agua física para as amostras de ambos os lotes. O segundo declive da curva indica a perda de água zeolítica que representa 1,95% de perda de massa para a amostra do lote I e 2,53% para a do lote II. A elevada porcentagem de água

eliminada se deve a higroscopicidade do material. O mecanismo de absorção de água do ambiente é favorecido pelo tempo que a amostra permanece no forno após a calcinação até que seja atingida a temperatura ambiente.

3.2.4 APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO CATALISADOR

Lourenço (2014) estudou o processo de craqueamento térmico e térmico catalítico do óleo de palma para a produção de biocombustíveis utilizando catalisadores básicos, a lama vermelha calcinada em diferentes escalas e temperaturas e alumina ativada e alumina não ativada. Os resultados obtidos na Escala de Bancada mostraram que os Produtos Craqueados Brutos (PCB's) produzidos nos experimentos de craqueamento térmico catalítico do óleo, utilizando como catalisador 15% de Lama Vermelha, obteve uma redução significativa no Índice de Acidez (IA's) do produto obtido se comparado com os IA' do craqueamento térmico.

Oliveira (2013), estudou o craqueamento catalítico do Óleo de palma (*Elaeisguineensis*) bruto, em escala piloto, variando-se o percentual de catalisador Lama Vermelha) utilizado no processo (em 10% m/m e 15%m/m em relação à matéria prima utilizada, a uma temperatura fixada em 450ºC. Deve-se ressaltar que a lama vermelha foi submetida a um pré-tratamento de desidratação durante 2 horas em uma estufa à 300ºC. A partir dos resultados verificou-se a eficiência do catalisador no processo de craqueamento com ênfase no rendimento e índice da acidez.

Almeida (2015), realizou o fracionamento do produto líquido orgânico obtido do processo de craqueamento térmico catalítico da escuma da caixa de gordura em escala piloto, em que as reações de craqueamento foram realizadas num reator de suspensão de tanque agitado de 143 L, a 450 ° C e 1,0 atmosfera; usando 5, 10 e 15% (em peso) de lama vermelha ativada termicamente a 1000ºC. Os resultados mostraram que o rendimento de PLO variou entre 62,34 - 75,92%, cujos valores de acidez ficaram entre 84,65 e 109,55 mg de KOH / g, os valores de saponificação compreendido entre 104,93 e 132,52 mg de KOH/g, e a viscosidade cinemática entre 10,96 e 14,08 mm^2s^{-1}. A análise por GC-MS do PLO obtido com 15% de lama vermelha ativada confirma que PLO é composto por 37,49% de hidrocarbonetos, e 62,51% de oxigenados.

Burkhard et al. (1990), investigaram o craqueamento catalítico de palha de centeio utilizando lama vermelha como catalisador a 400ºC. O catalisador exibiu uma atividade

satisfatória apenas na presença de enxofre, e as distribuições dos produtos da reação foram comparáveis com os obtidos na hidro liquefação de celulose e lignina.

I de Marco et al. (2009), estudaram a degradação catalítica de resíduos plásticos em uma autoclave agitada na faixa de 400-600ºC usando a lama vermelha como catalisador, obtendo-se um rendimento de PLO no intervalo de 40-70% (em peso) e os rendimentos do gás na faixa de 12-24% (em peso.). O PLO foi uma mistura de compostos de C_5-C_{20}, com um nível muito elevado de proporção aromáticos > 70% (em peso).

3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA

3.3.1 Secagem

O principal objetivo da secagem é eliminar água do material. A eliminação da água ocorre por evaporação através do aporte de calor, efetuado mediante uma corrente de ar.

A operação de secagem é considerada aparentemente simples, uma vez que os fenômenos físicos que são verificados durante a evaporação de umidade residual das massas cerâmicas são evidentes e controláveis. Em outras palavras, é um processo térmico que realiza a eliminação de grande parte da água de constituição e de adição, 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 do material (relação superfície/volume) e a natureza do material (COSTA, 2013).

A secagem pode ser feita em dessecador, estufa com circulação forçada de ar ou por liofilização. Na liofilização (secagem a frio) a amostra é inicialmente congelada e depois seca sob vácuo em temperatura de ordem de 45ºC, dependendo do tipo de amostra e dos elementos a serem analisados. Por exemplo, podem ser secos a 105ºC, solos, rochas, sedimentos e minérios, desde que não corram riscos de perdas de elementos por volatização e, excepcionalmente, por degradação (decomposição) térmica da amostra (FILHO, 2006).

3.3.2 Calcinação

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó seco com o objetivo de estabilizar sua estrutura cristalina. Também é utilizada para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos (FONSECA, 2008).

O processo de calcinação normalmente é feito após a secagem. É usado para decomposição dos carbonatos e eliminação de água de hidratação (alumina hidratada, cal hidratada, etc). A calcinação é um processo bastante endotérmico, e exige grande fornecimento de energia para as transformações de carbonatos e hidratos em óxidos correspondentes. Normalmente, exigem temperaturas mais altas, 600 a 800ºC. A frente da reação avança da periferia para o interior da partícula (FILHO, 2006).

A calcinação não deve ser confundida com outros tratamentos térmicos também realizados em altas temperaturas, como por exemplo: a sinterização. A temperatura de calcinação varia de substância para substância. A estrutura e a morfologia do material calcinado sofrem mudanças ao serem expostas ao calor, tão mais profundas, quanto maior a temperatura e a duração do tratamento, fatores que podem alterar as propriedades do produto calcinado (WEINAND, 2009).

3.3.3 Sinterização

De acordo com Costa (2013), entende-se por sinterização o processo de tratamento térmico a temperaturas elevadas, onde um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo consequentemente, a porosidade do material. Devido a essa densificação, o material sofre uma retração (que se pode chamar de retração de queima do material), influenciando na estabilidade dimensional e na resistência mecânica final do produto cerâmico.

A sinterização é considerada a etapa mais importante na fabricação de produtos pelas técnicas da metalurgia do pó. É um processo complexo pelas mudanças e/ou transformações, pois podem ocorrer todos os processos de interação físico-químicos entre as distintas partículas que compõe o material. Poderia se pensar que os fenômenos que ocorrem durante a sinterização seriam todos de estado sólido, entretanto, a sinterização pode também se realizar em presença de fase líquida transitória ou permanente, o que dificulta a explicação dos mecanismos intervenientes. Por outro lado, a sinterização com fase líquida é importante, pois

a sua adequada utilização é uma técnica importante para a densificação do material e um processo para se obter melhores propriedades mecânicas (WEINAND, 2009).

Assim, o controle de parâmetros como a temperatura, a atmosfera, o tempo e a velocidade de aquecimento e de resfriamento do processo devem obedecer a controles rígidos, de forma a se evitar a formação de precipitados e/ou segregações que possam modificar a homogeneidade do material e alterar suas propriedades físicas e mecânicas.

Quando as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade iniciam-se os mecanismos de sinterização, que podem ser divididos em três estágios, conhecidos também como teoria da sinterização (COSTA, 2013):

- Etapa inicial ou formação da área de contato (necking stage): as partículas começam a unir-se entre si. Nesta etapa da sinterização não há um crescimento visível das partículas e a retração macroscópica é praticamente imperceptível.
- Diminuição do volume dos poros: com o tempo de sinterização, os poros (fases vazias) diminuem, e se tem um sistema formado por um material maciço e poros. Os poros são na realidade um reservatório de vazios, os vazios se difundem dentro da matriz e são aniquilados nos poros maiores no estágio intermediário, do qual os poros ainda são maiores e ao mesmo tempo ainda há bastante contorno de grão. Neste estágio a retração e a diminuição da porosidade apresentam uma velocidade maior que no estágio final.
- Formação da porosidade fechada: neste estágio, os poros tendem a conseguir uma forma esférica. A velocidade de sinterização diminui e o aumento da retração da peça cerâmica é muito menor do que na etapa anterior, sendo difícil determinar o término do processo de sinterização.

3.3.4 Lixiviação

Magalhães (2012) diz que lixiviação é o termo aplicado ao processo de recuperação de uma espécie metálica presente em um dado minério por meio de solvente seletivo. O processo consiste na transferência de massa entre a fase sólida e líquida, com extração dos componentes solúveis no solvente. Em geral, a lixiviação é utilizada somente quando métodos já estabelecidos como concentração por gravidade, flotação e fundição não são adequadas ou suficientes ao material que se deseja processar.

Os testes de lixiviação desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais reais e

potenciais. Eles são usados para estimar a estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim, verificar o grau de mobilização ou de disponibilidade dos constituintes. Do mesmo modo, eles podem servir para modelar a migração de um contaminante de uma matriz sólida para o meio ambiente em condições reais (QUARESMA, 2012).

A lixiviação pode ser conduzida em diferentes condições. Ela pode ocorrer em soluções tanto ácidas quanto básica, sob condições oxidantes, neutras e redutoras, atmosférica ou sob pressão (MAGALHÃES, 2012).

Quaresma (2012), afirma que vários fatores influenciam a velocidade e nível de lixiviação de elementos contidos em uma matriz sólida. Por exemplo, no que diz respeito à granulometria, o tamanho das partículas condiciona a superfície do material exposta à lixiviação, a proporção da área da superfície pelo volume, o tamanho médio das partículas e a estrutura interna do poro no material, controlam a área da superfície onde a dissolução de sólido pelo liquido ocorre. Além disso, a temperatura de lixiviação é uma propriedade intrínseca a um sistema e afeta a solubilidade e a taxa de reação dos constituintes envolvidos. Ela varia com o clima, com a profundidade, com a localização e com as reações químicas que possam ocorrer em um cenário de disposição.

Magalhães (2012) diz que o tempo de lixiviação é definido com o tempo no qual o lixiviante fica em contato com o resíduo e deve ser tal que as concentrações máximas dos elementos contaminantes possam ser obtidas acima ou bem próximas do equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo. Os fatores químicos que podem influenciar a lixiviação são: o pH no controle da solubilidade das fases químicas; influência dos agentes complexantes; papel do potencial de oxidação-redução na solubilidade dos constituintes.

Em geral a prática de lixiviação industrial apresenta diferentes sistemas de operações que selecionam de acordo a fatores técnicos e econômicos na análise de um projeto, alguns dos quais são: espécie de interesses para se recuperar, reserva de minério, caracterização mineralógica e geológica, comportamento metalúrgico, capacidade de processamento, custos operacionais e de rentabilidade econômica.

3.4 CATALISADORES

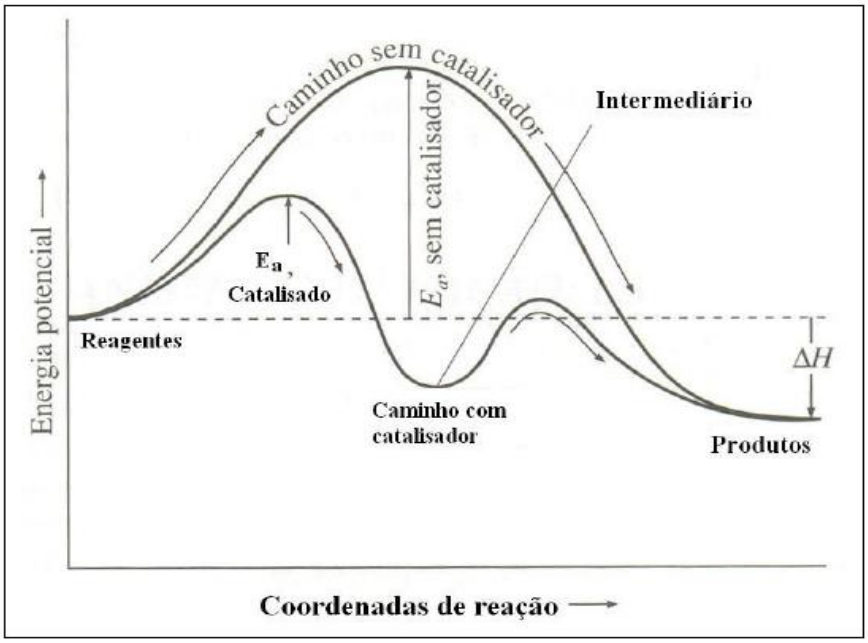
A velocidade de reações químicas pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias (Figura 10), que não fazem parte da estequiometria da reação. Tal fenômeno, conhecido intuitivamente há milênios, foi sempre posto em prática em diversos

processos químicos, como a produção do álcool, a partir do açúcar, por fermentação. Essa substância é conhecida por catalisador (CARREÑO et al, 2002).

Os catalisadores são substâncias que em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo (CARREÑO, et al, 2002 e LEMCOFF, 1997).

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível (FIGUEIREDO, 1989).

Figura 10 - Ilustração do comportamento reacional com e sem utilização de catalisadores.



Fonte: Silva, (2008)

3.4.1 Classificação dos Catalisadores

Uma primeira classificação dos catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Dentro deste contexto se classificam em catalisadores sem superfície definida e catalisadores com superfície definida. Do ponto de vista da função química que representam, os catalisadores podem ser classificados como ácidos, básicos e bifuncionais (FIGUEIREDO, 1989).

3.4.1.1 Catalisadores Sem Superfície Definida

Os catalisadores sem superfície definida são aqueles constituídos de um gás, um líquido geralmente viscoso ou um material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativo em relação aos outros constituintes ou substratos catalíticos. Como exemplo, o ácido fosfórico (filme líquido cataliticamente ativo) sobre quartzo (suporte inativo) e o ácido sílico-fosfórico, proveniente da reação de ácido fosfórico e diatomácea (sílica) (FIGUEIREDO, 1989).

3.4.1.2 Catalisadores Com Superfície Definida

Os catalisadores com superfície definida são sólidos, nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem as propriedades fundamentais, característica de sua atividade. Alguns exemplos são o níquel, alumina e sílica alumina. Em função das condições experimentais de operação, os catalisadores podem apresentar de diferentes formos (FIGUEIREDO, 1989).

3.4.1.3 Catalisadores Mássicos

O catalisador mássico é geralmente um aglomerado formado de grãos da fase ativa, quase pura, de dimensões maiores que alguns milímetros. As composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou pelo menos, tem natureza química semelhante. Toda sua massa constituída por substâncias ativas. O ferro (Fe) utilizado na síntese da amônia é um exemplo de catalisador mássico (SCHMAL, 2011).

3.4.1.4 Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados são aqueles onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do interior; esse interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. Os catalisadores suportados possuem maior utilização industrial. O suporte confere o catalisador porosidade e resistência mecânica. Se for inativo do ponto de vista catalítico, o catalisador será dito monofuncional, e, se ativo, o catalisador será bifuncional. O Pd sobre mordenita,

utilizado na hidroisomerização de hidrocarbonetos, é um exemplo desse tipo de catalisador (SCHMAL, 2011).

3.4.1.5 Catalisadores Ácidos

Catalisadores ácidos são assim classificados por possuírem sítios ácidos de Brönsted (sítios possuidores de prótons) e/ou sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons). A força e o número desses sítios, e a morfologia do suporte (área superficial, diâmetro de poros) determinam a acidez do material (LEMCOFF, 1997; CARREÑO, 2002).

As reações promovidas por esses catalisadores envolvem como intermediários, carbocátions, formados no contato do substrato com sítios ácidos. A seletividade para um produto desejado depende também, da natureza do sítio ácido envolvido (RAZOUK, 1955).

As reações promovidas pelos catalisadores ácidos são muito importantes para a síntese de diversos produtos químicos de grande interesse, produzidos em pequena e grande escala. O craqueamento catalítico, sempre seguido por reações de transferência de hidrogênio, isomerização e ciclização, processado por catalisadores ácidos (SiO_2-Al_2O_3, zeólitas do tipo Y e HZSM-5 modificadas com a adição de alguns cátions), é uma das reações mais importantes na indústria petroquímica, pois permite aumentar o índice de octanagem da gasolina, e sua importância tende a se acentuar mais ainda com a utilização crescente de petróleos pesados (LEMCOFF, 1997; LONGO, 1985).

3.4.1.6 Catalisadores Básicos

Em oposição aos catalisadores ácidos estão os catalisadores básicos. São assim classificados por possuírem sítios básicos de Brönsted (sítios receptores de prótons) e/ou sítios básicos de Lewis (sítios doadores de par eletrônico), apesar da natureza desses sítios ainda não estar totalmente esclarecida (LEMCOFF, 1977; MACIEL, 2004).

Novos catalisadores sólidos básicos têm sido desenvolvidos aumentando sua aplicação nos processos catalíticos na indústria de química fina e especialidades. Tais processos apresentam atividade e seletividade elevadas, menores formação de rejeitos e, possível substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção (CABOT, 2001; MACIEL, 2004).

Dentre eles se destacam os óxidos mistos de alumínio e magnésio, utilizados na condensação do citral com a acetona, para a produção da ionona, um composto importante na

indústria de perfumes e farmacêutica. O composto 4-metil tiazol (4-MT) é um intermediário na síntese do tiabendazol, um fungicida usado para controlar a deterioração de frutos cítricos, para tratar doenças em sementes de batata e como anti-helmíntico. O 4-MT pode ser produzido sobre catalisadores sólidos básicos como MgO e CaO. Merece também destaque a utilização da zeólita MCM-41 na obtenção de cromenos e cumarinas, utilizados no preparo de fármacos com ação anti-hipertensivas e anticoagulantes (CABOT, 2001; MACIEL, 2004; LONGO, 1985).

3.4.1.7 Catalisadores Bifuncionais

Os catalisadores bifuncionais são sólidos complexos, apresentando dois ou mais tipos de sítios de natureza diferentes, cada um permitindo a obtenção de um dos intermediários (carbocátion e carboânion) da reação. Por isso, em alguns casos, a utilização de catalisadores bifuncionais, onde ambas as funções são bem balanceadas, pode apresentar seletividades nunca alcançadas em reações catalisadas por catalisadores monofuncionais. A utilização de catalisadores a base de alumino-fosfatos (ALPO), propicia a obtenção de atividade e seletividade maiores que os alumino-silicatos (catalisadores ácidos), para a produção do jasminaldeído, muito usado na indústria de aromas, a partir da condensação do benzaldeído com o heptanal (LONGO, 1985).

Segundo Tanabe e Hölderich (1965), 127 processos industriais utilizam catalisadores com propriedades ácido-básicas, sendo que apenas 10 % são catalisados por materiais básicos e 14 % por materiais bifuncionais. Este levantamento mostra que os catalisadores ácidos têm sido muito utilizados industrialmente. No entanto, na medida em que novos catalisadores básicos são desenvolvidos, novas possibilidades de aplicação comercial têm surgido, se tornando um desafio para os pesquisadores da área.

3.5 ROTA TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO

3.5.1 Processo de Craqueamento de Triglicerídeos

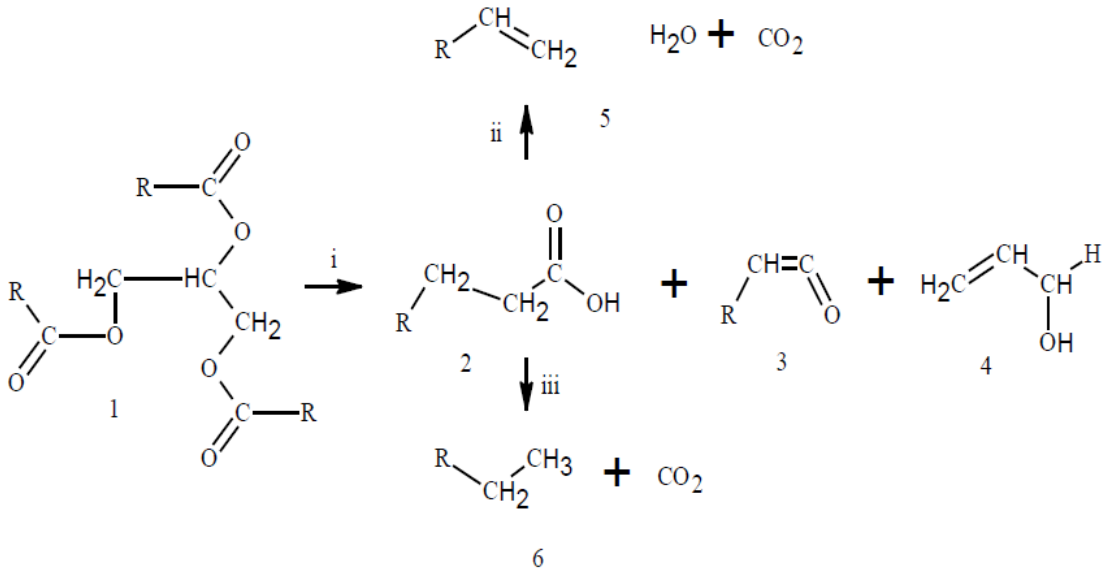
Historicamente a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade (CHEN, 1992). Com a

expansão da indústria do petróleo, a biomassa perdeu sua importância devido à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas, a custos competitivos (CHEN, 1992). No entanto, o constante aumento na demanda por fontes de energia, a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial (HILL, 2000; SCHUCHARDT, 2001). Neste contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), in natura ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros.

Devido às diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química, os triglicerídeos, que são derivados de ácidos graxos, exibem uma grande versatilidade reacional (GUSTONE, 2000). Este potencial químico pode ser aproveitado para preparação de vários materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que muitos dos processos químicos de transformação dos triglicerídeos ocorrem na presença de espécies químicas em quantidades catalíticas e, em muitos casos, *quasi*-estequiométricas. Estas espécies, por não estarem associadas ao produto final, são consideradas como catalisadores.

O craqueamento consiste em uma operação na qual as ligações dos triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras, são quebradas a altas temperaturas, formando uma série de compostos menores que se assemelham aos do diesel de petróleo como os hidrocarbonetos, formando também compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetano, alcanos, alquenos, etc. este fenômeno está representado na Figura 11 e ocorre devido a energia cinética das moléculas aumentarem ao ponto de superar a energia potencial que as ligam, ocorrendo desta forma a quebra de suas ligações (SPEIGHT, 2008).

Figura 11 - Craqueamento de triacilglicerídeo (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais.



Fonte: Oliveira (2013).

3.5.1.1 Craqueamento Térmico de Triglicerídeos

Sabe-se que triglicerídeos são à base da composição de óleos vegetais e gorduras animais, e que estes são uma fonte de biomassa. (MAHER e BRESSLER, 2007). Data de 1888, com os trabalhos de Engler e Seidner, os primeiros registros da obtenção de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica de triglicerídeos. O craqueamento térmico de óleo de peixe em sistema pressurizado apresentado por eles serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo (GONZALES et al., 2003).

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente, resultando em uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos, e, em menor quantidade, de compostos oxigenados (PRADO, 2009).

É importante lembrar que, o mecanismo reacional da pirólise foi inicialmente proposto por Chang e Wan (1947) e confirmado, mais recentemente, por Gusmão (1989). Estudos detalhados desse processo revelaram que a reação de craqueamento pode ocorrer em duas etapas diferentes e consecutivas. Na primeira etapa, chamada de craqueamento primário são formados principalmente, ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídea e o resto da cadeia do óleo ou gordura e na segunda etapa, chamada de

craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário (RIBEIRO, 2006).

Alencar et al. (1983) realizou o craqueamento térmico dos óleos de pequi, babaçu e palma, em uma faixa de temperatura entre 300ºC a 500ºC sob pressão atmosférica. Os principais produtos formados foram mistura de n-alcanos e 1-alcenos, com rendimentos de 68,20% para pequi, 94,46% para babaçu e 95,55% para palma. Posteriormente, Alencar et al, em 1988, a fim de investigar a influência da quantidade de ácidos graxos insaturados presentes nos triacilglicerídeos, comparou os produtos do craqueamento térmico do ácido esteárico com o ácido oleico, o qual é um derivado insaturado de ácido esteárico. Os principais produtos formados para o ácido esteárico foram n-alcanos e 1-alcenos e para o ácido oleico foram n-alcanos, 1-alcenos, ciclo-alcanos e ciclo-alcenos. Esses resultados demonstraram a participação ativa do centro de instauração do ácido oleico, em reações secundárias de ciclização, na formação de produtos cíclicos, os quais não foram detectados no craqueamento térmico do ácido esteárico.

Santos et al (2013), estudou a pirólise de resíduos industriais (borra de soja, sebo bovino e os resíduos da indústria de aves), na ausência de catalisadores. Em todos os casos, foram obtidos misturas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Estas misturas foram destiladas obtendo-se como produtos compostos orgânicos na faixa do diesel, os quais foram caracterizados por GC-FID, GC-MS e FT-IR, mostrando a formação de olefinas, parafinas, e alguns compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos e ésteres. As principais características físico-químicas destes produtos combustíveis (densidade, viscosidade, curva de destilação, o resíduo de carbono, teste de corrosão de cobre, índice de cetano, ponto de congelamento e índice de acidez) foram determinadas usando métodos ASTM combinados com as especificações brasileiras para o gasóleo.

3.5.1.2 Craqueamento Térmico Catalítico de Triglicerídeos

O craqueamento termo catalítico é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais e alterar, consequentemente, a composição final dos produtos, resultando em seletividade dos produtos de craqueamento. Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras. Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento, destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, argilas pilarizadas, carbonato de cálcio, alumina, sílica, e a mistura

destes (MAHER, BRESSLER, 2007; SANG et.al., 2003; DANDIK, AKSOY, 1998; IDEM et.al., 1997; VONGHIA et.al., 1995).

Entre as zeólitas utilizadas no craqueamento termo catalítico de biomassa se destacam: a HZSM-5 pelo fato de apresentar uma elevada acidez (grande número de sítios ácidos de Bronsted e Lewis) acoplada a uma alta seletividade (rede de canais internos com diâmetro bem definido), o que ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e principalmente aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e a Al-MCM-41, que é tida como um catalisador mesoporoso cuja atividade tem mostrado seletividade para a produção de olefinas, seguida da minimização de frações gasosas e da maximização da fração líquida (IDEM; KATIKANENI; BAKHSHI, 1997).

Mota (2013) investigou o processo de craqueamento termo catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção e diferentes tipos de matérias primas como óleo de palma, buriti, andiroba, girassol, sendo que o referido autor usou ainda óleo soja residual (óleo de fritura) e sebo bovino. Diferentes tipos de catalisadores, como Na_2CO_3, $CaCO_3$, HZSM-5, SiO_2/H_3PO_4 e Lama Vermelha, também foram testados. O PLO produzido a partir do óleo de fritura residual, tendo o Na_2CO_3 como catalisador, obteve um baixo índice de acidez, a menor viscosidade cinemática, baixos valores de índices de saponificação e éster, assim como um elevado ponto de fulgor, sendo o melhor resultado em termos de caracterização físico-química.

Santos et al. (2013), investigaram o processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização, resíduo da reação de neutralização do óleo de palma. Os experimentos foram realizados numa unidade em escala de bancada, tendo os autores avaliado a influência do teor de catalisador, Na_2CO_3 (5 e 10% m./m.) e temperatura de craqueamento (420 e 440°C), no rendimento e composição dos produtos líquidos orgânicos (PLOs), através da caracterização físico-química (índice de acidez e saponificação, densidade, índice de reafração) e análise composicional por FIT-IR. Os resultados apresentados mostraram uma rota eficiente para a produção de biocombustível com qualidade, utilizando um resíduo gerado da etapa de neutralização do óleo de palma. Os melhores resultados, em relação aos parâmetros físico-quimicos, foram obtidos na temperatura de 440 ºC. O aumento da temperatura favoreceu a redução de produtos indesejáveis como ácidos graxos livres, e o aumento do rendimento. Já em relação ao teor de catalisador foi observado que o aumento deste implicou na redução significativa dos ácidos graxos livres, e no aumento do rendimento da fase orgânica (PLO), corroborando a ação catalítica do catalisador na etapa da reação secundária (descarboxilação

e/ou descarbolinação dos ácidos carboxílicos) para a produção de hidrocarbonetos similares aos combustíveis derivados do petróleo.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

3.6.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com Garcia (2012), a microscopia eletrônica de varredura é geralmente utilizada para estudos morfológicos, de superfícies e estruturas. O princípio da técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons de alta energia sobre a amostra. Na interação, parte do feixe é absorvida e parte refletida. A parcela refletida é coletada por um detector que converte o sinal em imagem BSE (imagem de elétron retro espalhado) ou de ES (elétrons secundários).

3.6.2 Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS)

O espectrômetro EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um fóton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν, pela relação $E=h\nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley, $\sqrt{\nu} \propto (Z-C)$ onde ser formulada em termos de energia $\sqrt{(E/h)} = (Z-C)$ e, portanto a medida da energia de um fóton de raios-X identifica o elemento que o emitiu (EGERTON, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada a lama vermelha, um rejeito industrial gerado pelo processo Bayer, recebido da Empresa Hydro-Alunorte, situada na cidade Barcarena, região metropolitana de Belém-Pa. Para a realização da lixiviação, o reagente utilizado foi Ácido Sulfúrico.

4.2 METODOLOGIA

O material utilizado neste trabalho é proveniente de um lote de rejeito industrial (Lama Vermelha) do processo Bayer, que foi gerado pela empresa Hydro-Alunorte, no município de Barcarena-Pa. Esse material residual foi recebido na forma sólida, em pó e foi preparado, passando pela etapa inicial de secagem em estufa a 110°C por 120 min.

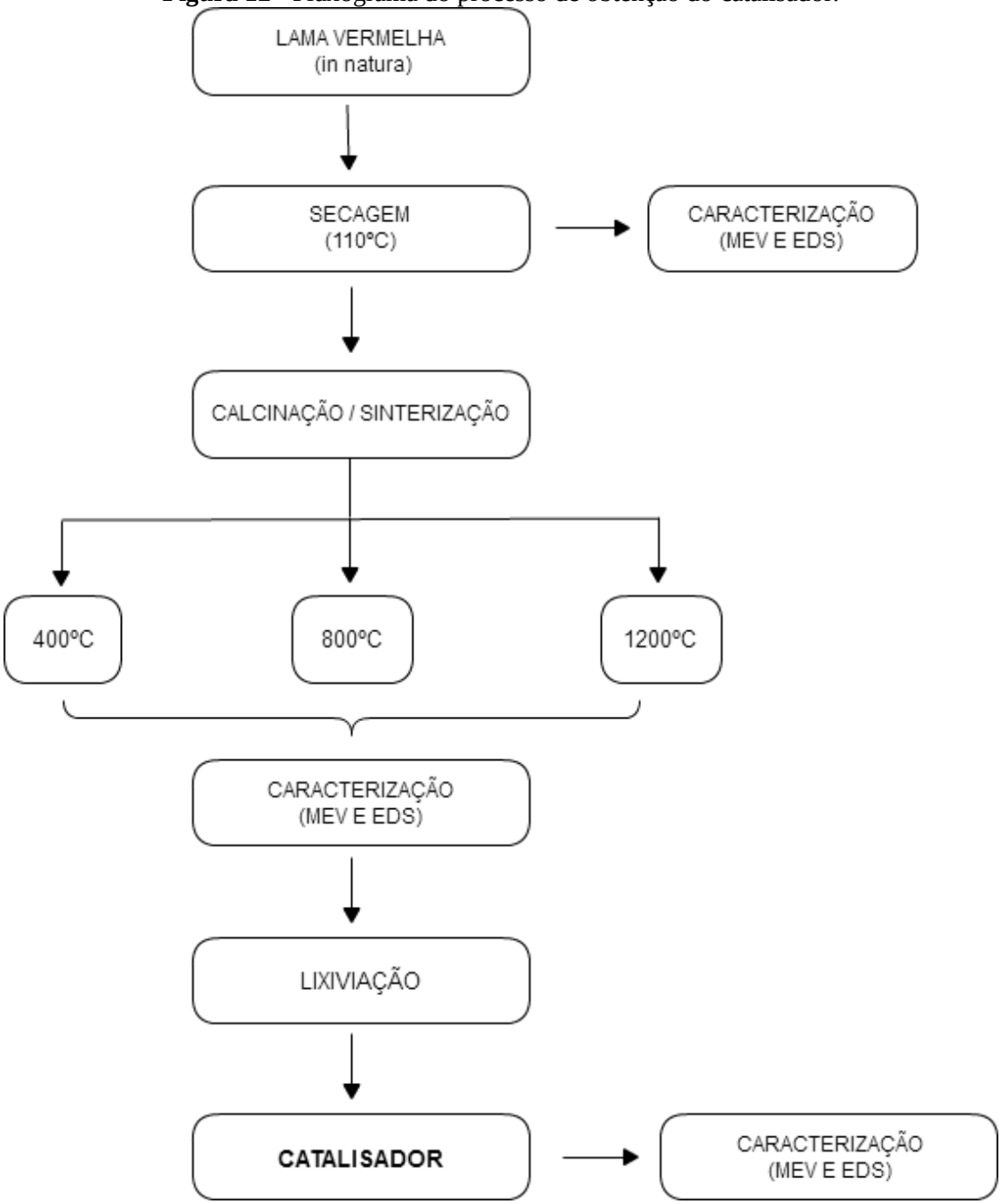
Após a etapa de secagem, as amostras desse material foram submetidas a um tratamento térmico (calcinação e sinterização), com o objetivo de modificar as propriedades físico-químicas e as características morfológicas das mesmas. Para analisar o comportamento desse material sob diferentes condições, optou-se por submetê-lo à temperaturas distintas no tratamento térmico de calcinação e sinterização, com amostras de 450g para cada temperatura. Baseado nos resultados obtidos por Garcia (2012) variaram-se as temperaturas em 400°C, 800°C e 1200°C nesta etapa.

Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de lixiviação, visando remover o ferro presente no licor. Foi utilizado amostras de 100g de lama vermelha para 434,7 ml de ácido sulfúrico.

Com o objetivo de identificar e analisar a composição da lama vermelha em cada etapa do processo de produção do catalisador, submeteu-se à análise, uma amostra da lama vermelha in natura, para se conhecer e ter como referência os constituintes da mesma antes de cada etapa do processo. Dessa maneira, depois das etapas de secagem, calcinação e lixiviação recolheram-se amostras e realizaram-se os ensaios de análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, assim como por Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Na Figura 12, pode-se observar o fluxograma processual de obtenção do catalisador realizado no referido estudo.

Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção do catalisador.



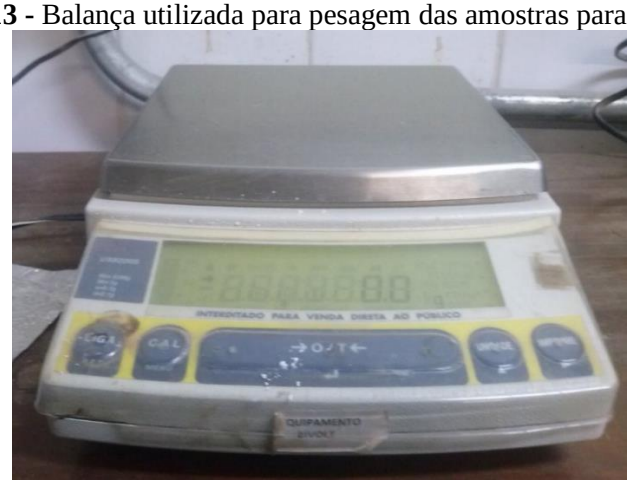
4.2.1 Secagem

Para a secagem (objetivando somente a retirada de umidade) da amostra inicial de lama vermelha, foi adotada a seguinte metodologia:

- Pesou-se uma amostra inicial de 1,5 Kg de lama vermelha;
- Determinou-se o tempo de secagem de 120 min;
- Em seguida, levou-se a amostra para estufa em 110°C.

A pesagem da amostra inicial de 1,5 Kg foi realizada em uma balança da marca Marte, modelo UX8200S, do Laboratório de Materiais Cerâmicos, da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Balança utilizada para pesagem das amostras para secagem.



Realizou-se a secagem em estufa para esterilização de marca Brasdonto, modelo 3, que atinge a temperatura de 10°C a 350°C. Na Figura 14, pode-se observar a imagem da estufa onde se realizou a secagem.

Figura 14 - Estufa utilizada para secagem das amostras.

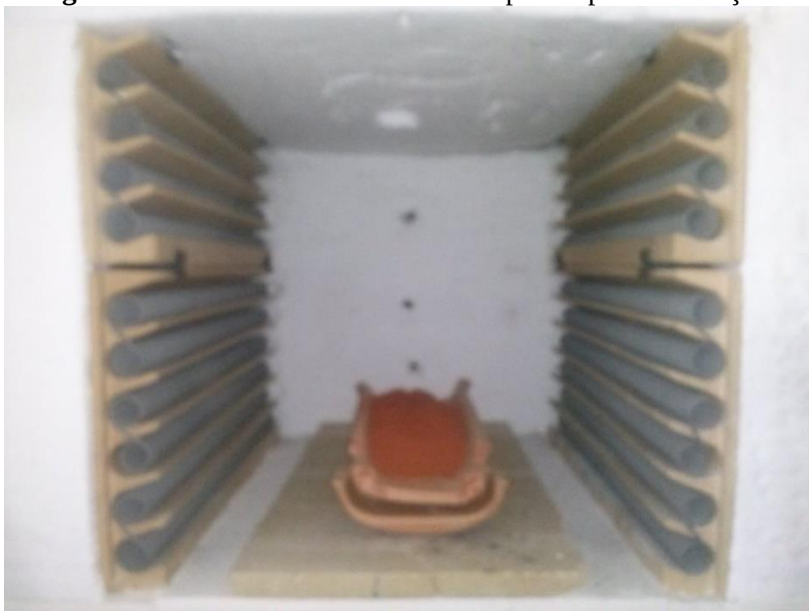
4.2.2 Calcinação e Sinterização

Baseado em dados obtidos por Garcia (2012), determinou-se que as temperaturas do tratamento térmico seriam 400°C, 800°C e 1200°C. Na figura a seguir podemos visualizar o forno utilizado para a realização do tratamento térmico das amostras. O forno utilizado encontra-se no Laboratório de Solidificação, da Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, como é mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Forno utilizado para calcinação das amostras.

Na Figura 16, pode-se ver a amostra disposta dentro do forno. A mesma foi colocada sobre uma telha, devido ao risco de contaminação da amostra se fosse usado um dos cadinhos utilizado no laboratório.

Figura 16 - Amostra de lama vermelha pronta para calcinação.



Após escolher as temperaturas de calcinação, pesou-se 450 g de lama vermelha para cada temperatura. Todas as amostras foram calcinadas em um mesmo forno e nomeadas segundo a temperatura de tratamento, conforme representado na Tabela 7.

Tabela 7 - Classificação das amostras de lama vermelha.

CLASSIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
LV400	Calcinada a 400°C
LV800	Calcinada a 800°C
LV1200	Sinterizada a 1200°C

O tempo de calcinação foi de 4 h para todas as amostras.

4.2.3 Lixiviação

A lixiviação foi realizada após a etapa de calcinação das amostras. Inicialmente pesou-se uma amostra de 100 g de lama vermelha tratada termicamente, que seria utilizada para a realização da lixiviação. Para isso, foi utilizada uma balança da marca Bioprecisa, modelo BS3000A. Na Figura 17, pode-se observar a balança utilizada nas pesagens.

Figura 17 - Balança utilizada para pesagem das amostras posteriormente calcinadas.

4.2.4 Preparo da Solução de Ácido Sulfúrico

Baseado em resultados preliminares obtidos por Cristo (2014), decidiu-se utilizar uma razão 1:8 de lama vermelha em relação ao agente lixiviante, o ácido sulfúrico. A seguir, serão apresentados os cálculos para determinação do volume de ácido sulfúrico que deverá ser utilizado para 100 g de lama vermelha e os cálculos para realização da dissolução do ácido sulfúrico para uma concentração de 30%, já que o mesmo se encontra a uma concentração de 98%.

- Razão 1:8

  100 g de Lama Vermelha = 800 g de H_2SO_4

$$d_{\mathrm{H2SO4}} = \frac{m_{\mathrm{H2SO4}}}{\mathrm{V}}$$

$$V = \frac{m_{\mathrm{H2SO4}}}{d_{\mathrm{H2SO4}}}$$

$$V = \frac{800\ g}{1{,}84\ g/cm^3}$$

$$\boldsymbol{V = 434{,}7\ ml}$$

Então, utilizou-se um volume total de 434,7 ml de ácido sulfúrico para lixiviar uma amostra de 100 g de lama vermelha.

- Cálculo da dissolução do ácido sulfúrico

  Para obter 1 l de solução:

$$V_1 . T_1 = V_2 . T_2$$
$$V_1 . 98 = 1 . 30$$
$$V_1 = 306\ ml\ de\ H_2SO_4$$

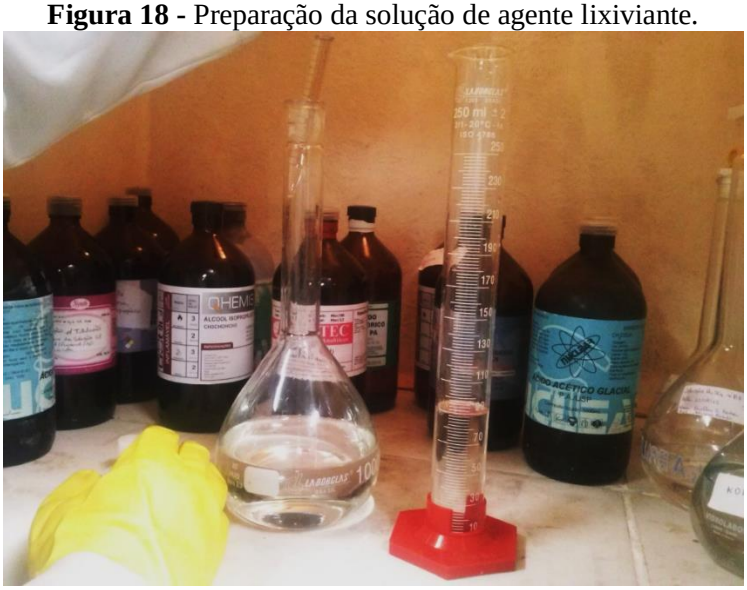
Para obter 0,5 l de solução:

$$V_1 . T_1 = V_2 . T_2$$
$$V_1 . 98 = 0{,}5 . 30$$
$$V_1 = 153\ ml\ de\ H_2SO_4$$

Para a preparação de 1 L da solução, adicionou-se água destilada em um balão volumétrico de 1 L e aos poucos foi adicionando o ácido sulfúrico a 98% dentro do balão. Em seguida, adicionou-se água destilada até atingir a aferição do balão volumétrico. Esse processo foi repetido para a preparação de 0,5 L da solução de ácido sulfúrico a 30%.

Na Figura 18, pode-se observar o momento da preparação da solução do agente lixiviante.

Figura 18 - Preparação da solução de agente lixiviante.

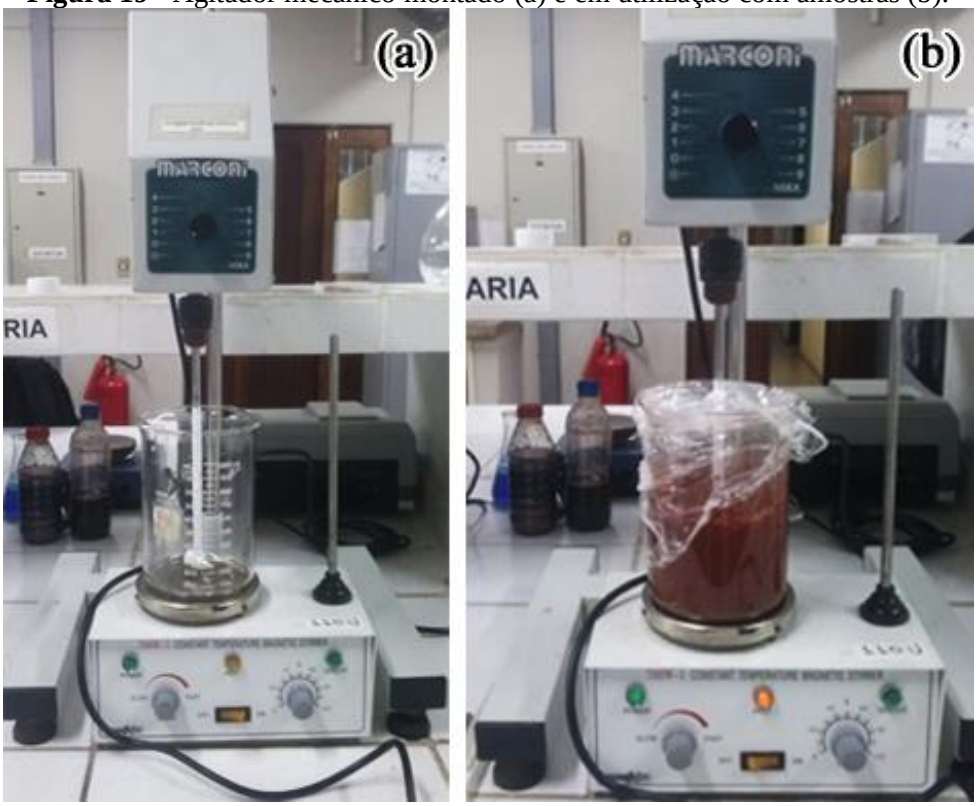


O ácido sulfúrico foi o escolhido como agente lixiviante, pois o mesmo é o mais utilizado para lixiviação de minerais da classe dos óxidos. Além disso, ele é o mais adequado dentre os parâmetros utilizados para a remoção do ferro e em função também do preço, visto que o ácido clorídrico é mais caro que o ácido sulfúrico, por exemplo. O ácido sulfúrico não pode ser usado para temperatura e concentrações elevadas, pois esse ácido apresenta grande volatilização nessas condições, não atendendo, portanto, os parâmetros de lixiviação (CRISTO, 2014).

4.2.4.1 Processo de Lixiviação

Iniciou-se o processo de lixiviação propriamente dito, com a pesagem das amostras e com o pré-aquecimento da solução de ácido sulfúrico a 30% (434,7 ml) até a temperatura de 50°C, utilizando um aparato composto por um agitador mecânico da marca Marconi modelo MA039 e por uma chapa aquecedora da marca Biomixer modelo 78HW-1, como pode ser visto na Figura 19, que mostra o aparato montado (a) e o mesmo já em funcionamento no processo de lixiviação deste trabalho (b).

Figura 19 - Agitador mecânico montado (a) e em utilização com amostras (b).



O motivo do aquecimento inicial é pelo fato da reação entre a lama vermelha e o ácido sulfúrico ser exotérmica, ou seja, libera calor. Sendo assim, não é aconselhável adicionar a amostra de lama vermelha com a solução de ácido sulfúrico na temperatura de lixiviação.

Quando se atingiu a temperatura de aquecimento inicial (50ºC), adicionou-se a amostra de 100 g de lama vermelha e deixou-se a mesma por 2 h, sendo este o tempo total de lixiviação e 90°C a temperatura total de lixiviação.

Após o processo de lixiviação ter sido encerrado, as amostras lixiviadas foram submetidas à lavagem e filtração a vácuo, paralelamente, com o objetivo de se obter uma

separação líquido/sólido, sendo que, o material de interesse é a torta, e no licor estará contido o ferro. Na Figura 20, pode-se ver o processo de lavagem (a) e filtragem (b).

Figura 20 - Processo de lavagem (a) e filtragem da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO TRATAMENTO TÉRMICO DA LAMA VERMELHA

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos na análise de espectro de dispersão de energia (EDS). Analisando a porcentagem em peso dos elementos presentes na mistura (oxigênio, sódio, alumínio, silício titânio e ferro), observa-se que não houve alteração significativa na concentração em função da elevação da temperatura na faixa de 400 a 800ºC. Além disso, verificou-se através da Figura 22 (a, b e c) que não houve variação significativa no que tange a morfologia da lama vermelha in natura e tratada a 400 e 800ºC.

Garcia (2012), relata que o comportamento da lama vermelha seca e calcinada não se altera até a temperatura de 800ºC, não havendo variação de morfologia e composição que possam ser consideradas significativas. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho estão coerentes com aqueles apresentados na literatura.

No entanto, verificou-se que ao elevar a temperatura para 1200ºC, ocorreu uma variação nas concentrações dos compostos presentes. A mudança mais significativa foi verificada para o elemento titânio e sódio, apresentando um aumento de concentração.

Tabela 8 - Resultado da análise de composição das amostras calcinadas.

Elemento	LV in natura	LV 400ºC	LV 800ºC	LV 1200ºC	Parte escura
Oxigênio	37,53	38,84	33,39	35,25	33,06
Sódio	8,92	8,47	8,95	10,12	10,72
Alumínio	10,91	11,95	11,42	12,02	10,89
Silício	7,69	7,78	7,77	8,92	7,93
Cloro	-	0,38	-	-	-
Cálcio	0,92	1,49	1,13	1,23	1,22
Titânio	2,58	2,67	2,95	4,20	3,38
Ferro	31,41	28,40	34,35	28,24	32,76

Segundo Garcia (2012), esse ligeiro aumento observado na quantidade dos constituintes majoritários, é devido à ação do 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.

A parte escura falada anteriormente, retirada da amostra LV 1200 pode ser vista na Figura 21.

Figura 21 - Parte escura retirada da LV 1200.

Mota (2013), ao analisar os dados referentes à caracterização físico-química dos PLOs produzidos a partir da reação de craqueamento do óleo de palma na presença do material residual (catalisador lama vermelha), observou que a pesar dos acontecimentos inesperados devido à complexidade deste material catalítico, os resultados referentes à caracterização físico-química foram satisfatórios se comparado com os resultados encontrados na literatura. No entanto o referido autor observou que à medida que os biocombustíveis iam alcançando a temperatura ambiente em torno de 25 a 27ºC, os mesmos se solidificavam. Fato este também observado por Lourenço (2015), o qual utilizou a lama vermelha na reação de craqueamento em diferentes escalas e porcentagem do material residual.

Pode-se inferir quanto ao trabalho desses dois autores que, estes utilizaram o material residual pertencente ao mesmo lote ou mesma origem. Almeida (2015), também utilizou a lama vermelha da mesma origem. No entanto como relatado pelo referido autor, o qual realizou um tratamento térmico a 1000ºC antes de realizar a reação de craqueamento, este não observou o processo de solidificação dos biocombustíveis. Tal efeito (solidificação dos biocombustíveis) pode estar ligado a alguns fatores, como: a presença de alguns componentes coagulantes na lama vermelha, como o alumínio e o ferro que na forma de sais podem

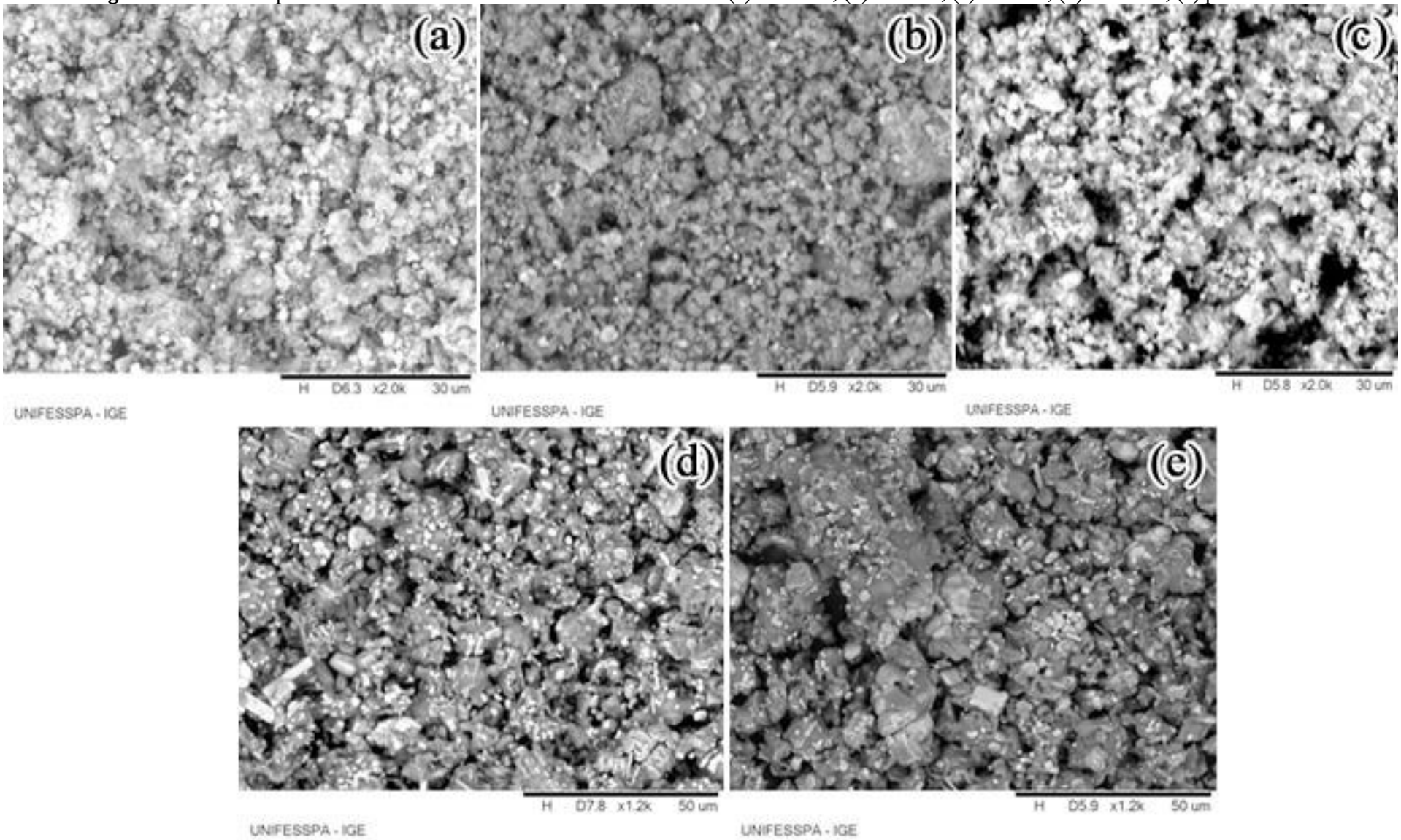
influenciar o processo de coagulação, a presença de íons catiônicos devido ao sódio, o pH elevado devido a presença de hidróxido de sódio, uma vez que o processo de coagulação e um processo de neutralização de íons negativos o que pode acarretar no mecanismo de formação de pontes, o qual é típico para sistemas nos quais sejam adicionados compostos orgânicos de cadeia longa (polieletrólitos). As interações entre os sítios ativos destas macromoléculas e os colóides promove a sua aglomeração. Onde tais mecanismos não são favorecidos pela diminuição da concentração de certos elementos químicos, como observado em Almeida et al (2016), cuja concentração de elementos da lama vermelha tratada termicamente, como principalmente o alumínio, o ferro e o sódio.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos através da análise feita por Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras in natura, LV 400, LV 800, LV 1200 e da parte escura retirada da LV 1200. As micrografias revelam partículas de tamanhos e formas distintas devida a variada composição.

Como já foi comprovado pela Tabela 8, a Figura 22 também mostra que não foi encontrado mudança significativa pelos tratamentos térmicos realizados até 800ºC, apenas o aparecimento de alguns aglomerados. Porém, quando se ultrapassa a temperatura de 800ºC, os efeitos dimensionais se tornam mais evidentes. É fácil de observar o “início” da sinterização, pois a variação dimensional, por menor que seja já é um indicativo do efeito da temperatura.

Na imagem (d) e (e) da Figura 22, fica evidente o aumento do tamanho das partículas aglomeradas ou não, com o aumento da temperatura a 1200ºC. Tal fato se dá devido, ao fato da cinética de crescimento dos cristais serem dependente da temperatura (CALLISTER, 2012).

Figura 22 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras calcinadas (a) in natura; (b) LV 400; (c) LV 800; (d) LV 1200; (e) parte escura.

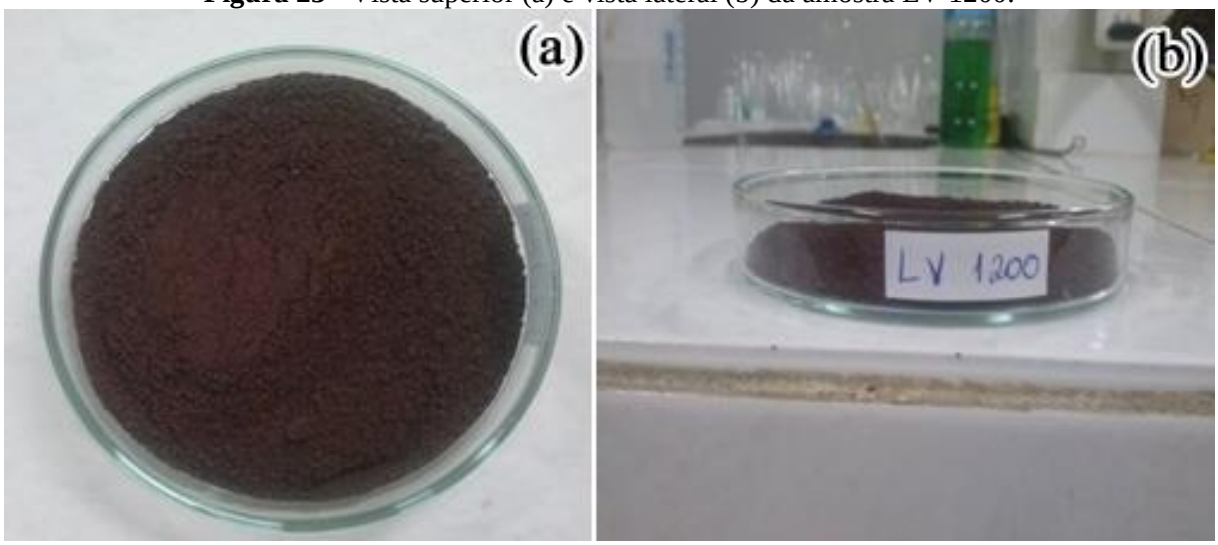


Pode-se ressaltar que no interior dos aglomerados, observa-se a presença de outra fase, constituindo o que podemos chamar de solução sólida, isso devido ao processo de difusão ou devido à diminuição da resistividade entre os materiais, formando uma única estrutura. Essa junção pode se dar de forma substitutiva ou intersticial, segundo Callister (2012).

Pode-se enfatizar que a formação de solução sólida no experimento a 1200ºC aumentou significativamente a "dureza" e a resistência do material da amostra. Esse fato foi comprovado macroscopicamente, pois essa amostra, quando foi retirada do forno e passada pela cominuição, apresentou uma maior resistência para redução de granulometria, conforme mostra a Figura 23.

Antunes, et al. (2011) analisou as partículas constituintes da lama e os resultados deles apresentaram diâmetros correspondentes à faixa de 0,05mm a 0,002mm, caracterizando-se como um material que apresenta coesão mesmo a seco, porosidade muito pequena, intensos fenômenos de capilaridade, alguma plasticidade e existência de fenômenos de adsorção.

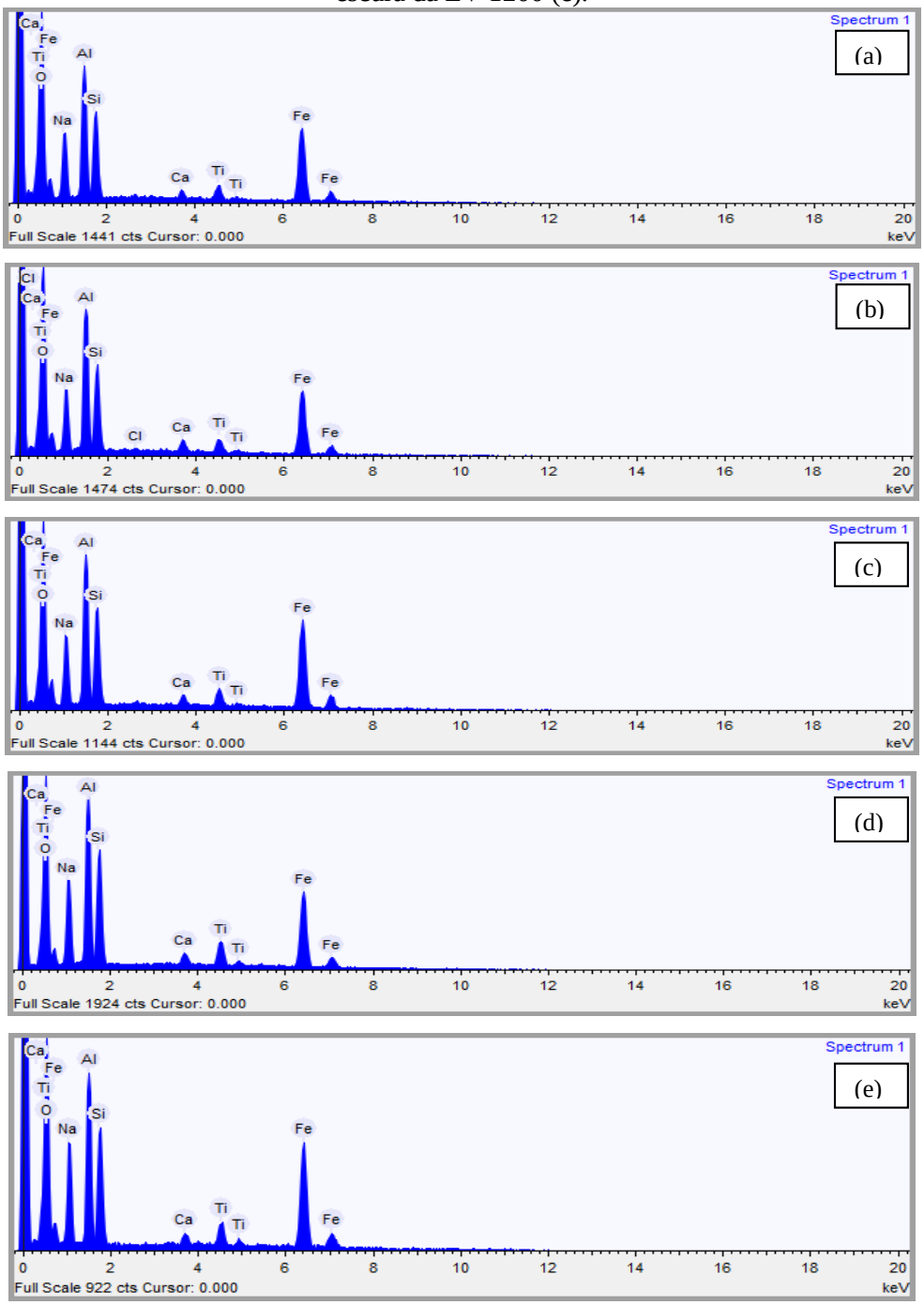
Figura 23 - Vista superior (a) e vista lateral (b) da amostra LV 1200.



É importante destacar que os fatos citados anteriormente corroboram os dados experimentais de Mota (2013); Lourenço (2015) e Almeida (2016), os quais obtiveram como resultado da produção de biocombustíveis utilizando lama vermelha como catalisador, produtos com ausência de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (biogasolina), o que pode deduzir que o efeito catalítico da lama vermelha, segundo descrito por Mota (2013), corresponde a uma catálise realizada apenas por influência da superfície do catalisador, uma vez que o referido material de estudo apresenta-se com ausência de poros.

Essas afirmações feitas, em relação à mudança da composição em relação à temperatura de calcinação podem ser observadas nos espectros obtidos pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva, mostrado nas imagens da Figura 24.

Figura 24 - Espectro de EDS da amostra in natura (a); LV 400 (b); LV 800 (c); LV 1200 (d) e da parte escura da LV 1200 (e).



De acordo com Antunes et al. (2011), a lama vermlha sem tratamento apresenta as seguintes fases cristalinas: hematita, gohetita, gibsita, boehmita, quartzo, calcita, soldalita,

caulinita, rutilo e silicatos de sódio e alumínio. Com a calcinação da lama a 400ºC, os picos correspondentes à gibsita, boehmita e goehtita desaparecem, indicando que a queima nessa temperatura provoca a decomposição desses cristais. Este fato, o qual pode iniciar um efeito positivo no que tange a eliminação do processo de coagulação, uma vez que elimina compostos impotência, como hidróxidos de alumínio e fases instáveis do elemento ferro.

5.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DA LAMA VERMELHA

As amostras calcinadas, depois de passarem pelo processo de calcinação e lixiviação, podem ser vistas na Figura 25.

Figura 25 - Amostras após a lixiviação.

Pode-se observar através de uma análise visual, a diferença das amostras tratadas termicamente e lixiviadas, que a amostra que teve uma extração de ferro mais eficiente foi a LV 400, em comparação com as demais. Tal fato se deve a elevada concentração de ferro nas amostras LV 800 e LV 1200, o que tornou insuficiente a quantidade de agente lixiviante.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos na análise de espectro de dispersão de energia (EDS) das amostras tratadas termicamente e quimicamente. Conforme se pode observar, analisando a porcentagem em peso dos elementos presentes na mistura (oxigênio, sódio, alumínio, silício titânio e ferro), conclui-se que, na amostra LV 400, os elementos presentes em maior quantidade são o carbono, o oxigênio e o silício, diferentemente da LV 800, que

tem como principais elementos o carbono, o oxigênio e o ferro. Na amostra calcinada a 1200 °C, temos o silício, o oxigênio, o ferro e o carbono como elementos principais. Além de notar a existência de dois outros componentes que não estão presentes nas outras amostras, sendo o sódio e o cálcio.

Analisando apenas o elemento titânio, pode-se observar que o mesmo vai aumentando a sua concentração de acordo com o aumento da temperatura de calcinação, até chegar no patamar de 800 °C, pois na temperatura de 1200 °C, a porcentagem do titânio diminuiu de 9,18% para 3,63%.

Segundo Magalhães (2012), após serem lixiviadas, ainda pode-se observar que as amostras apresentam quantidades consideráveis de sílica, aqui considerada como impureza. Isso explica não termos maiores concentrações de compostos de titânio. As quantidades elevadas de sílica podem ser explicadas devido às possíveis reações que ocorrem durante o processo de lixiviação, onde pode ser visto a preferência de reação do ácido pelos óxidos de ferro, cálcio e sódio e para o óxido de alumínio também.

Tabela 9 - Resultados dos elementos componentes das amostras calcinadas e lixiviadas (% peso).

ELEMENTOS	IN NATURA	LV 400	LV 800	LV 1200
Carbono	-	22,62	16,19	13,71
Oxigênio	37,53	47,19	44,38	40,50
Alumínio	10,91	0,96	2,71	2,77
Silício	7,69	23,17	12,61	16,80
Titânio	2,58	3,95	9,18	3,63
Ferro	31,41	2,08	14,90	20,71
Sódio	8,92	-	-	0,51
Cálcio	0,92	-	-	1,33

Segundo Quirino (2006), catalisadores a base de óxido de titânio (TiO_2), quando utilizados em quantidades catalíticas (1 % em massa) no craqueamento do óleo de soja, apresentaram resultados surpreendentes quanto ao tempo de reação e principalmente quanto à redução da acidez final dos produtos orgânicos condensados.

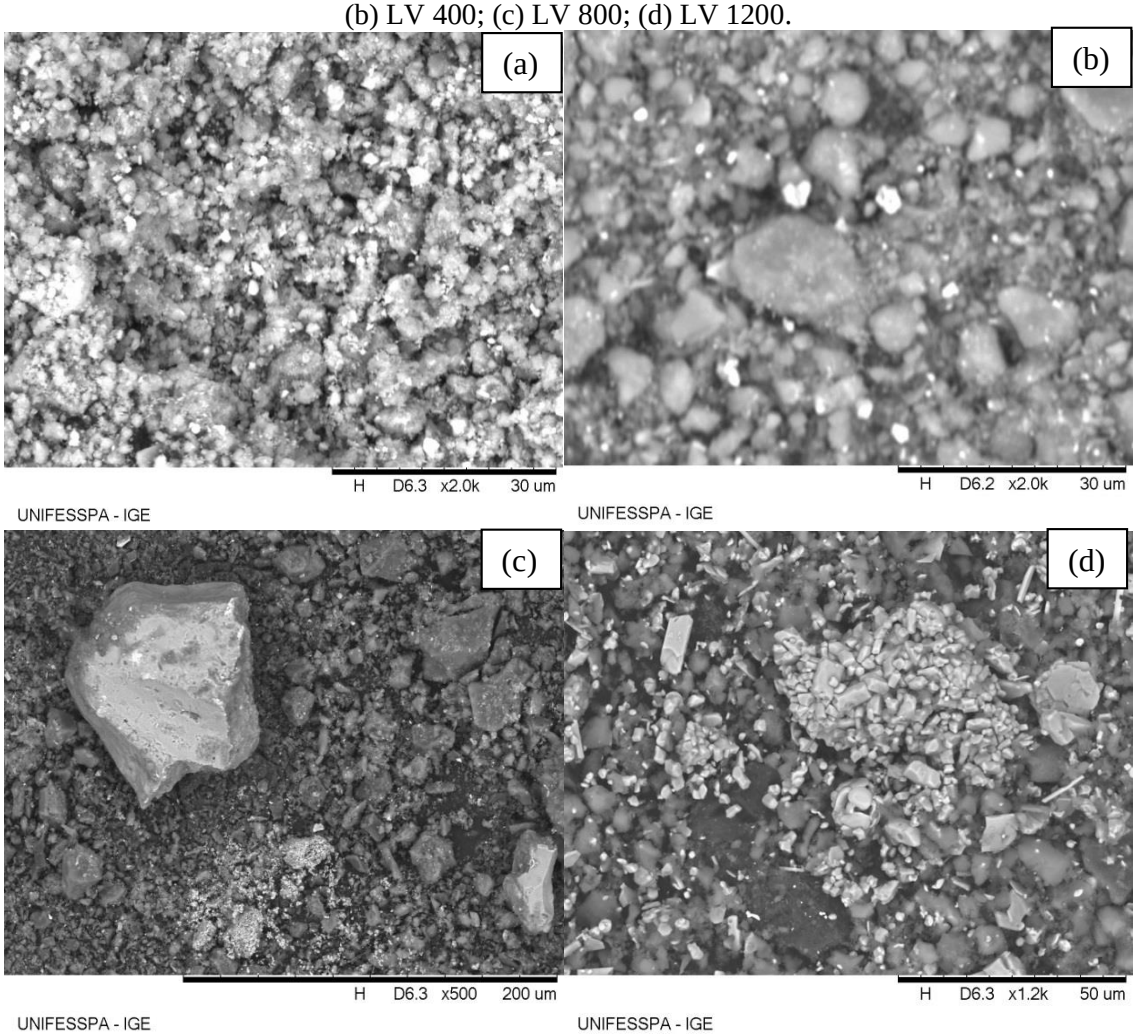
De acordo com Manfroi (2009), as concentrações de Ferro tendem a diminuir em função da temperatura de calcinação e que não há lixiviação detectável de alumínio, silício, sódio e titânio, mostrando que estes elementos se encontram em compostos químicos estáveis. Mas, como mostra os resultados obtidos por este trabalho, houve sim uma remoção do alumínio e do sódio.

Na Figura 26, tem-se expresso os resultados obtidos pela Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras que foram tratadas termicamente e lixiviadas. Observa-se como

diferença, a presença de grãos mais irregulares do que os grãos presentes nas amostras só calcinadas.

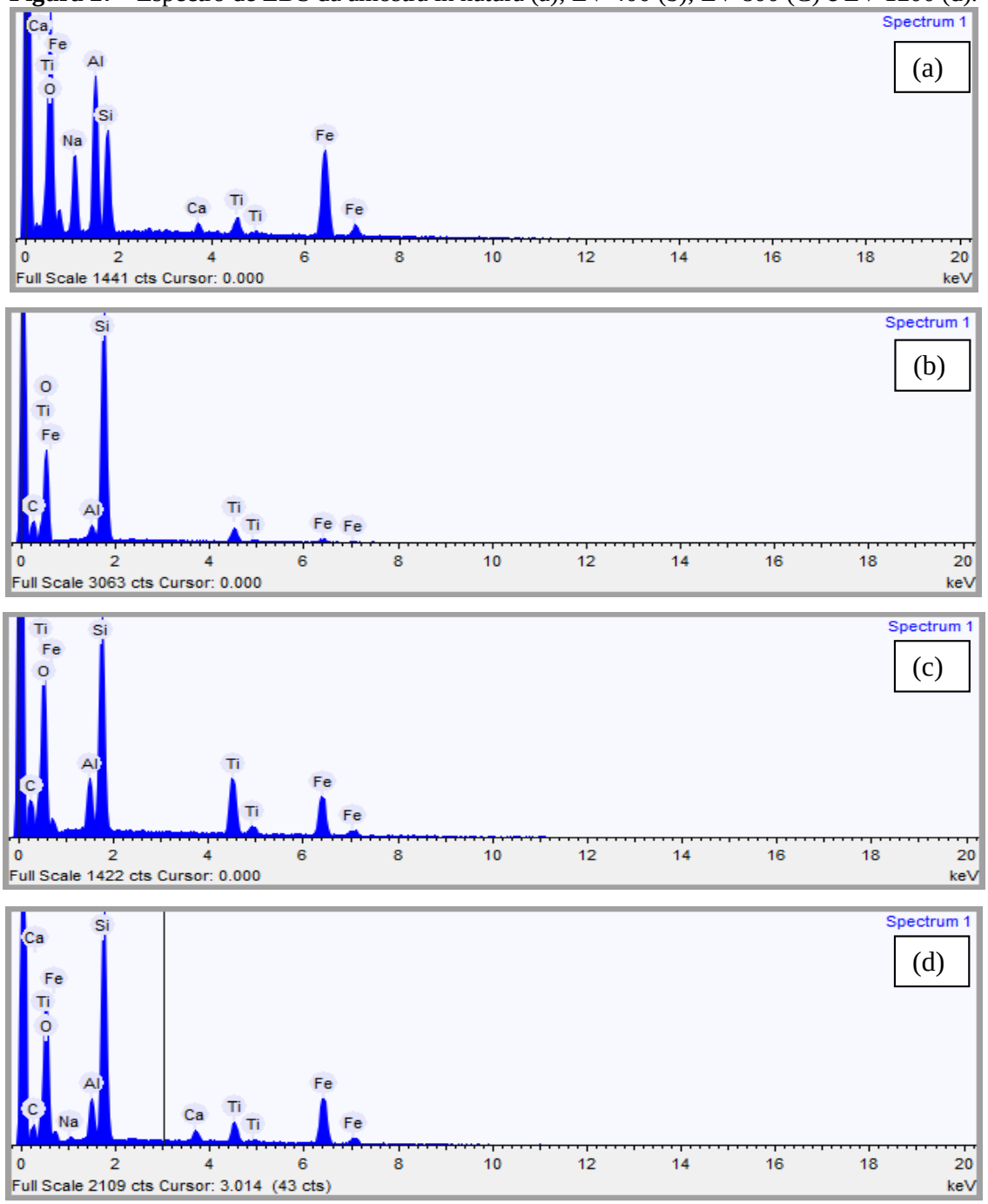
Como base para análise, tem-se a amostra in natura que possui uma estrutura mais homogênea e com grãos mais uniformes entre si. A amostra da lama vermelha calcinada a 400°C e lixiviada possui grãos com aparência de aglomerados e com características mais esferoidais e na LV 800 podemos observar uma estrutura bastante heterogênea, com alguns grãos bem maiores do que os outros. Analisando a LV 1200, observa-se que a mesma possui estrutura morfológica bem variada, apresentando estruturas esferoidais, estruturas que se assemelham a um bastonete, que pode ser referente ao elemento titânio e alguns grãos aglomerados entre si.

Figura 26 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras calcinadas e lixiviadas (a) in natura; (b) LV 400; (c) LV 800; (d) LV 1200.



Da mesma forma, esses resultados obtidos relacionados à composição das amostras, podem ser comprovados pelos espectros de EDS, que estão ilustrados nas imagens da Figura 27.

Figura 27 - Espectro de EDS da amostra in natura (a); LV 400 (b); LV 800 (C) e LV 1200 (d).

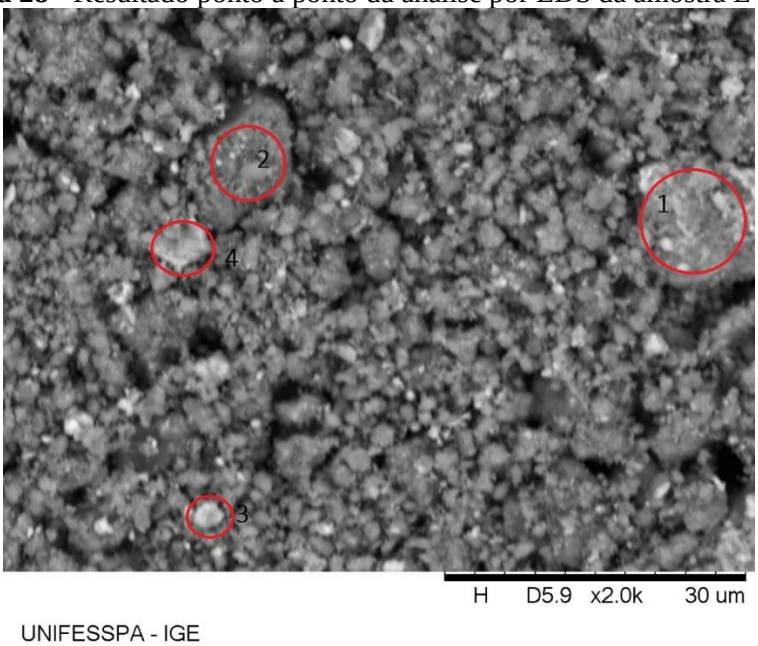


5.3 RESULTADOS PONTUAL DA MUDANÇA MORLÓGICA DA LAMA VERMELHA

5.3.1 Lama Vermelha Calcinada a 400°C

Depois de se analisar a estrutura das amostras como um todo, partiu-se para a análise ponto a ponto, ou seja, analisando as estruturas que se destacavam nas amostras. Na amostra LV 400, foi destacado quatro pontos, denominados ponto 1, ponto 2, ponto 3 e ponto 4, como mostra a Figura 28.

Figura 28 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 400.



Tendo os pontos destacados, as suas composições elementares foram dispostas na Tabela 10.

Tabela 10 - Elementos presentes em cada ponto da amostra LV 400 (% peso).

ELEMENTOS	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4
Oxigênio	27,41	37,91	33,77	23,08
Sódio	6,17	6,79	2,34	1,74
Alumínio	7,22	21,41	3,06	2,36
Silício	5,01	5,44	1,63	1,29
Titânio	2,00	2,08	1,46	1,42
Ferro	52,16	26,35	56,85	70,07

Como já foi descrito no tópico 5.1, na amostra calcinada a 400ºC, onde na mesma observou-se a formação de aglomerados início de uma solução sólida, o que pode ser vista com clareza no ponto 1 da Figura 29. Os principais elementos encontrados nesse ponto são o ferro (52,16%), o oxigênio (27,41%), o alumínio (7,22%) e o silício (5,01%).

A morfologia do ponto 2 se assemelha ao ponto 1, mas se diferem em relação as composições, pois o ponto 2 apresentou uma menor quantidade de ferro, mas, uma maior quantidade de silício, e principalmente de alumínio, o que pode corroborar um possível alumino silicato.

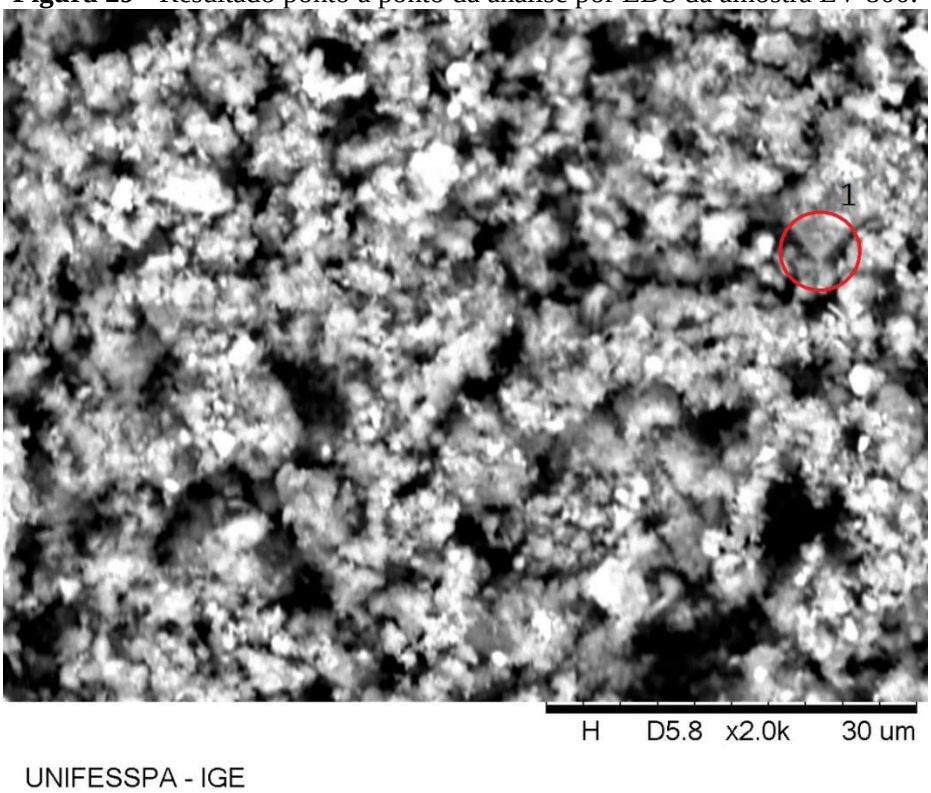
O terceiro ponto a ser analisado apresenta uma coloração branca, podendo ser o ferro, que de acordo com a Tabela 10, corresponde a oxido de ferro.

De acordo com Callister (2002), o ferro, ao ser aquecido, experimenta algumas alterações na sua estrutura cristalina. À temperatura ambiente, a forma estável, conhecida por ferrita, possui uma estrutura cristalina CCC. A ferrita experimenta uma transformação polimórfica para austenita, com estrutura cristalina CFC, à temperatura de 912°C. Como a amostra LV 400 foi calcinada à temperatura de 400°C pode-se concluir que a mesma não teve a transformação da estrutura cristalina do ferro, pois a 400°C o mesmo ainda possui estrutura CCC. Este fato, pode implicar em um aumento de área superficial, conforme comprovado por Garcia (2012).

5.3.2 Lama Vermelha Calcinada a 800°C

Na amostra LV 800, pode-se destacar apenas 1 ponto para ser analisado, denominado ponto 1, como mostra a Figura 29.

Figura 29 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 800.



O resultado elementar do ponto 1, foi disposto na Tabela 11, a seguir:

Tabela 11 - Elementos presentes na amostra LV 800 (% peso).

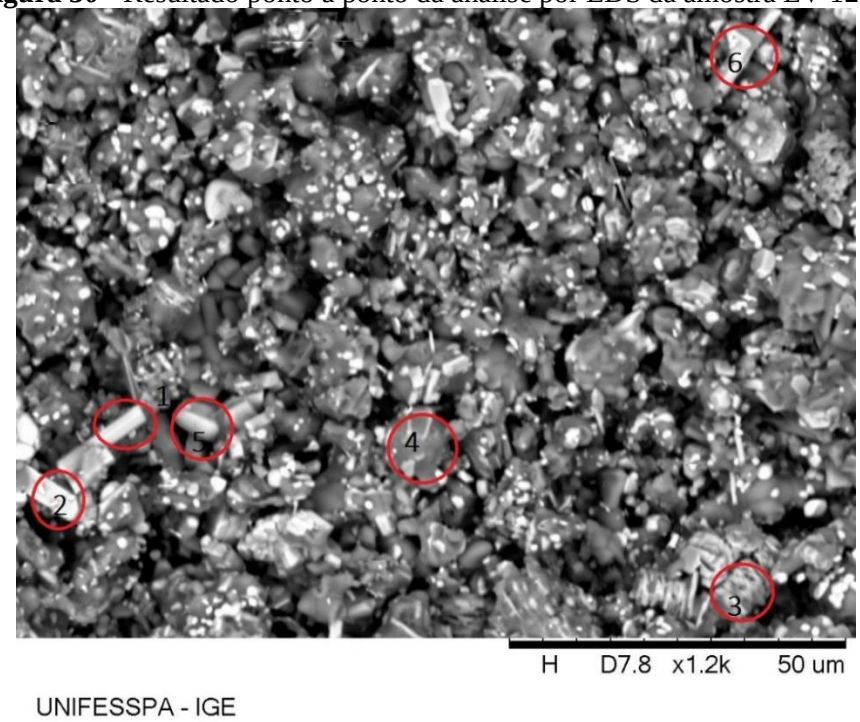
ELEMENTOS	PONTO 1
Carbono	11,49
Oxigênio	37,20
Sódio	5,46
Alumínio	15,23
Silício	7,38
Cálcio	0,62
Titânio	1,36
Ferro	21,23

A morfologia desse ponto se assemelha a um vértice de um retângulo e analisando a tabela, pode-se observar a presença expressiva dos elementos carbono, oxigênio, alumínio e ferro, assim como também já foi observado na análise da amostra como um todo. A partir da referida geometria, cuja mesma apresenta mais organizada no que tange a cristalinidade, pode-se inferir a possibilidade de formação de compostos zeolíticos na temperatura de 800ºC.

5.3.3 Lama Vermelha Calcinada a 1200°C

Na amostra de lama vermelha que foi calcinada a 1200 °C, foi destacado 6 pontos principais para análise pontual, como mostra a Figura 30.

Figura 30 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 1200.



Na Tabela 12, estão representados os elementos constituintes da lama vermelha calcinada a 1200 °C.

Tabela 12 - Elementos presentes em cada ponto da amostra LV 1200 (% peso).

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
Carbono	2,88	9,01	7,82	12,11	-	-
Oxigênio	15,63	36,39	26,91	47,68	5,58	28,11
Sódio	2,09	0,61	2,90	3,94	1,38	7,32
Alumínio	2,61	3,39	19,19	12,84	-	10,78
Silício	1,37	1,01	5,05	2,35	0,79	8,45
Titânio	23,23	15,51	5,23	2,46	20,46	10,73
Ferro	52,16	32,95	30,25	17,27	67,22	31,80
Cromo	-	0,41	-	-	-	1,19
Manganês	-	0,68	-	-	0,81	-
Cálcio	-	-	2,60	1,31	-	0,36
Vanádio					0,92	-
Bromo					2,79	-
Níquel						1,23

O ponto 1 dessa amostra corresponde ao ponto que tem um formato de um bastonete, e possui uma grande concentração de titânio e de ferro. O formato de bastonete se dá pelo fato da estrutura cristalina do titânio ser hexagonal. O ponto 2 e o ponto 5, possuem a mesma configuração e composição do ponto 1. Sendo que, além disso, o ponto 5 possui a presença de vanádio e bromo.

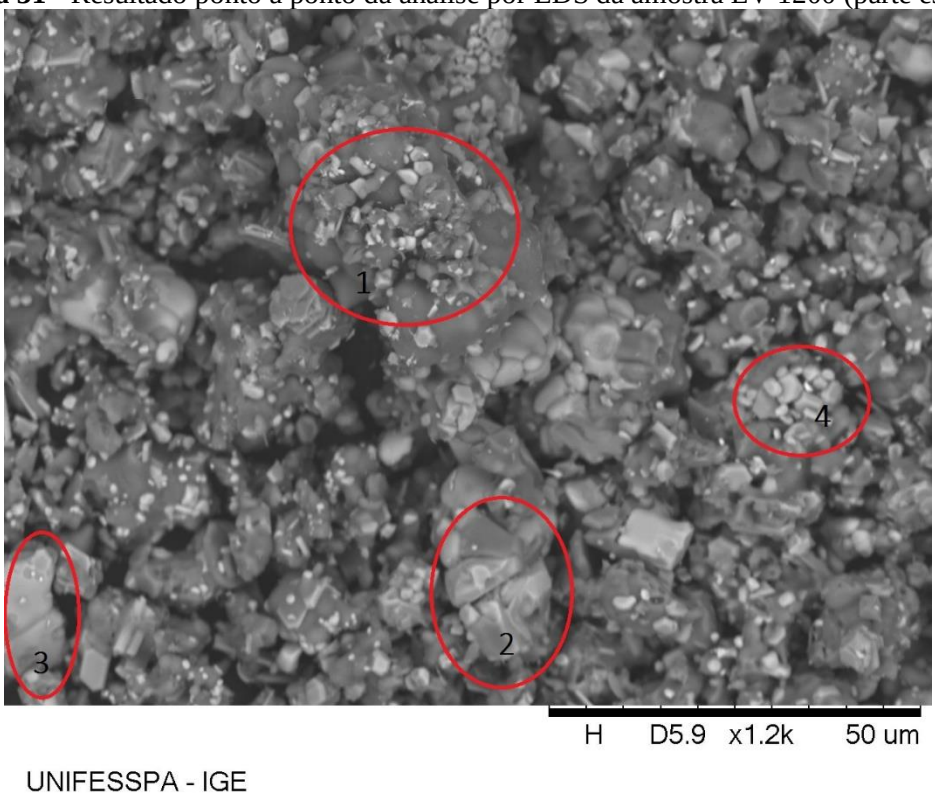
O ponto 3 tem uma elevada concentração de oxigênio, alumínio e de ferro, assim como o ponto 4. Pode-se observar que possuem também uma morfologia similar a uma "pedra".

O ponto 6 se difere por apresentar a presença de elementos como o níquel e, possuir uma morfologia semelhante a uma barra.

5.3.4 Parte Escura da LV 1200

A parte escura que foi retirada lama vermelha calcinada a 1200 °C apresenta uma morfologia com grãos irregulares, sendo uns maiores que os outros. Ainda pode ser observado que a mesma possui alguns grãos aglomerados entre si. Esse resultado pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra LV 1200 (parte escura).



Nessa amostra, foram destacados 4 pontos. O resultado de suas composições foi colocado na Tabela 13.

Tabela 13 - Elementos presentes em cada ponto da parte escura da amostra LV 1200 (% peso).

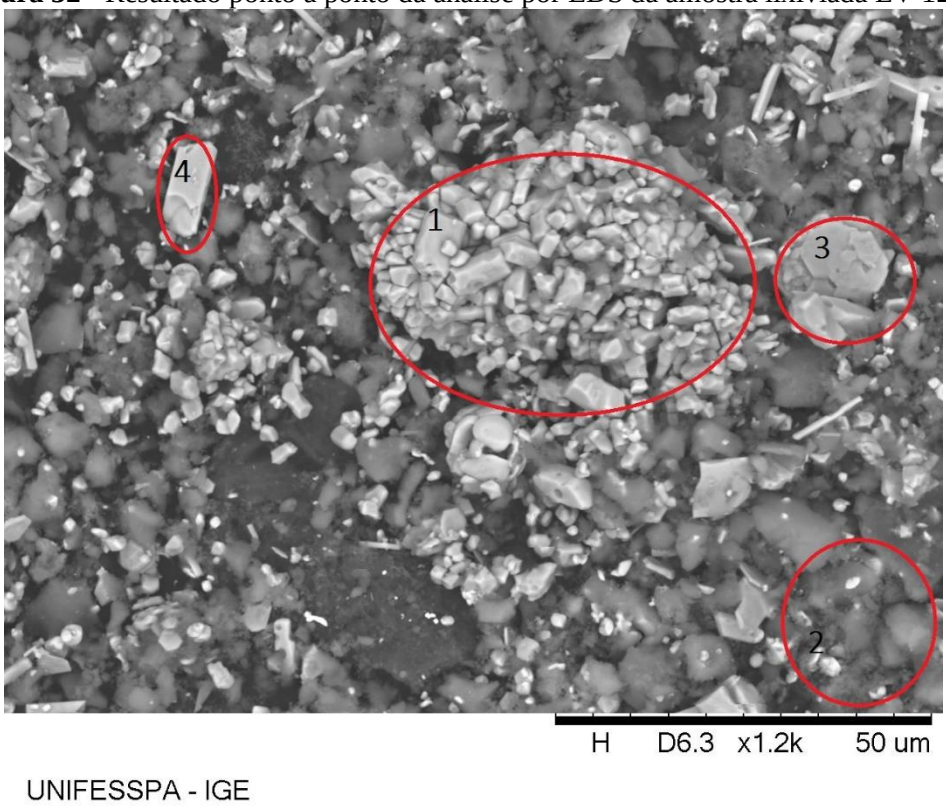
Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
Oxigênio	40,80	32,23	6,23	13,38
Sódio	12,47	9,67	2,52	0,47
Alumínio	13,03	8,29	2.27	1,27
Silício	10,53	6,60	1,22	0,33
Cálcio	0,56	0,59	-	-
Titânio	2,00	1,33	2,21	1,46
Cromo	0,75	-	-	-
Ferro	19,75	41,29	85,53	83,07

O ponto 1 corresponde a um aglomerado de partículas, possuindo elevada concentração de oxigênio, alumínio e ferro. Pode-se destacar também, que o ferro a esta temperatura, já possui uma estrutura CFC austenítica, podendo justificar essa morfologia.

Analisando a tabela, podemos ver que o ponto 2, 3 e 4, pode observar que os mesmos possuem uma elevada concentração de ferro. O ponto 3, é o que possui uma maior concentração, acima de 85%.

Depois de analisar as amostras que foram apenas calcinadas, partiu para a análise das amostras que passaram pelo processo posterior de lixiviação. Foi feita a análise ponto a ponto apenas da amostra LV 1200, pois foi a que apresentou características mais satisfatórias. Nessa amostra foram destacados 4 pontos principais, como mostra a Figura 32.

Figura 32 - Resultado ponto a ponto da análise por EDS da amostra lixiviada LV 1200.



Os resultados da composição elementar de cada ponto estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Elementos presentes em cada ponto da amostra LV 1200 lixiviada (% peso).

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
Oxigênio	38,12	43,98	15,20	16,53
Alumínio	2,06	1,60	1,83	3,27
Silício	2,54	32,42	4,26	1,22
Cálcio	4,47	1,29	3,06	-
Titânio	20,90	2,49	9,16	25,14
Ferro	31,88	18,20	66,45	53,82

O ponto 1, parece ser um emaranhado de bastonetes, que possuem uma grande concentração de oxigênio, ferro e titânio. Esse último componente que pode ser o responsável por essa morfologia, pois como já foi dito, o titânio possui uma estrutura cristalina hexagonal. O ponto 4 também se encaixa nessa análise, devido seu elevado teor de titânio, acima de 25 %, e elevado teor de ferro.

Já o ponto 2 e 3 possuem características semelhantes, ambos com concentração de ferro elevadas, e possuem uma morfologia mais grosseira, com a presença de grãos de tamanho maior.

6 CONCLUSÕES

Com a realização desse trabalho pode-se concluir que os principais constituintes da lama vermelha da empresa Hydro-Alunorte e da lama ativada termicamente e quimicamente são óxidos de alumínio, óxidos de ferro, óxidos de silício e óxidos de titânio. Sendo, portanto, um material que pode ser utilizado quando se tem interesse por esses elementos químicos.

Pode-se concluir também que, baseado na morfologia e composição da lama vermelha tratada termicamente e quimicamente, a mesma apresenta uma potencialidade catalítica apenas superficial devido à ausência de poros. Pode-se inferir também que, essa potencialidade é mais representativa para síntese de catalisadores suportados como, por exemplo, titânio suportado em sílica ou alumina, em outras palavras compostos aluminossilicatos, a própria alumina, titânio em ferro entre outros.

Concluiu-se também que, o tratamento térmico leva a um aumento na concentração de óxidos de ferro da amostra. Sendo assim, quando o interesse for por aplicações que se utilizem o óxido de ferro, como catalisador (objetivo desse trabalho), como coagulante ou como reagente Fenton, a ativação térmica da lama é importante.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar os sólidos como catalisador no craqueamento e investigar seus efeitos nos produtos e processo.
- Mudar os parâmetros processuais (tempo e temperatura de calcinação/sinterização).
- Estabelecer novos parâmetros de lixiviação, como por exemplo, o tipo ácido com maior afinidade com o ferro.
- Adicionar outro material residual à formulação.
- Empregar técnicas de análise (DRX, TG, BET) como complementares para alcançar conclusões mais precisas.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, J.W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Comparação entre os produtos de pirólise do ácido oleico e esteárico. Química Nova, v. 11, n.2, p. 199-203, 1998.

ALENCAR, J.W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. J. Agric. Food Chem., v. 31, p. 12686-1270, 1983.

ALMEIDA, HÉLIO DA SILVA. **Produção de Biocombustíveis Via Craqueamento Térmico-Catalítico de Resíduos Sólidos de Caixas de Gordura com Carbonato de Sódio e Lama Vermelha Ativada Termicamente**. Belém. Pará. 2015.

ALP. A., M.S. GORAL. **The influence of soda additive on the thermal properties of red mud.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003; 73(1): p. 201-207.

ANDERSON, P. J.; HORLOCK, R. F.; OLIVER, J. F. **Interaction of water with the magnesium oxide surface.** Transactions of the Faraday Society, v.61, 2754, 1965.

ANJOS, F. V. e SILVA, J. B. (1983). As usinas de produção de alumínio da ALCAN no Brasil – processo Bayer para produção de alumina e os processos eletrolíticos para a produção de alumínio. In: As usinas brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não ferrosos, ABM, São Paulo.

MATOS, A. T.; CABANELLAS, C. F. G.;CECON, P. R.;BRASIL, M. S.;MUDADO, C. S.. **Efeito da concentração de coagulantes e do ph da solução na Turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro.** Eng. Agríc., Jaboticabal, v.27, n.2, p.544-551, maio/ago. 2007.

ANTUNES, M. L. P., et al. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações**. São Paulo. Brasil. 2011.

Associação Brasileira do Alumínio – ABAL, Maio/2007.

BERNARDO, E., ESPOSITO, L., RAMBALDI, E., TUCCI, A., PONTIKES, Y., ANGELOPOULOS, G.N. 2009. **Sintered esseneite-wollatonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste**. Journal of the European Ceramic Society 29, 2921–2927.

BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. **Sample preparation for X-ray diffraction. In: Modern Powder Diffraction**. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989, Cap 4, p. 73-97.

BURKHARD, K., et al. **Catalytic hydroliquefaction of biomass with red mud and CoO-MoO3 catalysis**. Fuel 69 (4) (1990) 448-445.

CABOT, A.; DIEGUEZ, A.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BÂRSAN, N. **Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO_2 gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms?** Sensors and Actuators B: Chemical, v.79, 98, 2001.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CARREÑO, N. L. V.; MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H**. The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO_2**. Sensors and Actuators B: Chemical, v.86, 185, 2002.

CASTALDI, P., SILVETTI, M., SANTONA, L., ENZO, S., MELIS, P., **XRD, FTIR, and termal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchange with heavy metals.** Clays and Clay Minerals, 2008. 56(4): p. 461-469.

CETEM. **Bauxita.** Rio de Janeiro. 2005

CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tungoil. **Industrial and engineering chemistry**, 39, 1543. 1947.

CHEN, G. F.; Prog. Org. Coat. 1992, 20, 139

CONSTANTINO, V.; LEOPOLDO, R. et al**. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. Química Nova. v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

COSTA, V. S.: **Utilização da Lama Vermelha Como Matéria Prima Para Fabricação de Cerâmica de Revestimento.** Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará. Marabá, 2013.

CRISTO, K. C. C. **Estudo do Aumento da Concentração de Titânio Oriundo do Material Residual Lama Vermelha.** Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá. Pará. Brasil. 2014.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978. 555p.

DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 57, p. 81-92, 1998.

EGERTON, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM. **Springer Science+Business Media**, Inc., New York, 2005, pp. 155-171.

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA, F. R., **Catálise Heterogênea**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FILHO, V. A. **Avaliação Comparativa de Procedimentos para os Preparos de Amostras Agroindustriais na determinação de elementos Inorgânicos por Técnicas Espectrométricas**. Tese de doutorado – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

FONSECA, S. T. **Processamento e Caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. INPE. São José dos Campos, 2008.

GARCIA, M. C. S.; **Modificação do Resíduo de Bauxita Gerado no Processo Bayer por Tratamento Térmico.** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

GONZALEZ, W. A., NUNES, P. P., FERREIRA, M. S., MARTINS, E. P., REGUERA, F. M., PASTURA, N. M. R.; Biodiesel a partir de óleos vegetais, Enc. Energ. Meio Rural, 3, 2003.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETY, R. **Catal. Today**, 1989, 5, 533.

Gustone, F.; Inform 2000, 11, 599

Hill, K.; Pure Appl. Chem. 2000, 72, 1255.

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, 17, 2006, Foz do Iguaçu.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; CROCOTT, S. C. **The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and Surfaces**, v. 146, pp. 359-374, 1999.

HYDRO PARAGOMINAS. **Mina de Bauxita**, disponível em: <http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Operacoes-no-Brasil/Hydro-Paragominas-mina/> Acesso em: 11 ago. 2015.

I DE MARCO, B.M. et al**. Pyroslysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant**. J. Anal. Appl. Pyrolysis 85 (1-2) (2009) 384-391

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. **Energy & Fuels,** v. 10, n. 6, p. 1150-1162, 1996.

K. SNARS, R.J. GILKES, Evaluation of bauxite residues (red muds) of differentorigins for environmental applications, **Appl. Clay Sci**. 46 (2009) 13–20.

KEHAGIA, F. 2010. A successful pilot project demonstrating the re-use potential of bauxite residue in embankment construction. **Resources, Conservation and Recycling** 54, 417–421.

LEMCOFF, N. O.; SING, K. S. W. Adsorption of carbon dioxide on hydroxylated and dehydroxylated silicas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.61, 227, 1977.

LIN, C.X., LIU, Y., WU, Y.G., Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, 2007. 146(1-2): p. 255-261.

LIU, Q., XIN, R., LI, C., XU, C., YANG, J. 2012. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. **Journal of Environmental Sciences** 2013, 25(4) 823 – 829.

LONGO, E.; VARELA, J. A.; SANTILLI, C. V.; WHITTEMORE, O. J. Model of interactions between MgO and water. **Advance In Ceramics**, v.10, 592, 1984.

LONGO, E.; VARELA, J. A.; SENAPESCHI, A. N.; WHITTEMORE, O. J. Mechanisms of water interaction with an MgO surface. **Langmuir**, v.1, 456, 1985.

LOURENÇO, R. M. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*elaeis guineensis)* com lama vermelha calcinada e alumina ativada em reatores de bancada e batelada**. Belém. Pará. Brasil. 2015.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

MACIEL, A. P.; CARREÑO, N. L. V.; DE LUCENA, P. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; FAJARDO, H. V.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Processing effects of nanometric rare earth-doped tin oxides on the synthesis of methyl vinyl ketone. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.81, 211, 2004.

MAGALHÃES, E. M.; **Estudo da Extração de Compostos de Ferro da Lama Vermelha Visando a Concentração e/ou Extração de Compostos de Titânio.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

MAHER, K. D., BRESSLER, D. C.; Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, **Bioresource Technology**, 98 2351-2368, 2007.

MANFROI, E. P. **Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas**. 2009. 152 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOTA, S. A. P.; **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção.** 2013. 332.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2013.

MYMRIN V. A., VÁSQUEZ-VAAMONDE, A. J. Red Mud of Aluminum Production waste as basic component of new construction materials. **Waste Manege Res**. 19, 465-469. 2001.

NUNN, R. F., **Advances in Red Mud Dewatering and Disposal Technologies**. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998.

OLIVEIRA, R. M. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento utilizando carbonato de sódio e lama vermelha como catalisadores**. Belém. Pará. Brasil. 2013.

PARAMGURU, R. K., RATH, P. C., VN Misra – **Mineral Processing & Extractive Metall**. Rev., 2004

Paredes, J.R., Ordónez, S, Vega, A., Diez, F.V. 2004**.** Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental** 47, 37–45.

PEREIRA, J. A. M.; **Estudo da Cinética de Dissolução da Gibbsita e da Caulinita Presentes em Bauxitas.** Programa de Pós-graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

PONTIKES, Y. RATHOSSI, C., NIKOLOPOULOS, P., ANGELOPOULOS, G.N. JAYASEELAN, D.D. LEE, W.E. **Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayes process bauxite residue**. Ceramics International 35, 401–407. 2009.

PRADO, C. M. R. **Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita**. 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Goiás, Instituto de Química, 2009

QUARESMA, D. S.: **Estudo Hidrometalúrgico de Compostos de Titânio Proveniente do Resíduo do Processo Bayer.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO2 e ZrO2 no craqueamento do óleo de soja**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

R.F. NUNN. **Advances in Red Mud Dewatering and Disposal Technologies**. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998

R.K. PARAMGURU, P.C. RATH, V.N. MISR, Trends in red mud utilization—a review,Min. Process. Extr. Metal. **Rev.: An Int. J.** 26 (1) (2004) 1–29.
RAZOUK, R. I.; MIKHAIL, R. S. The sorption of water vapor on magnesium oxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 59, 636, 1955.

RESENDE, E. C. **Aplicação da Lama Vermelha como Catalisador em Processos Oxidativos/Redutivos**. Minas Gerais, 2012.

RIBEIRO, E. B. O. **O estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus communis)* na presença de diversos catalisadores.** 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

RISTIC, M.; IVANDA, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Dependence of nanocrystalline SnO_2 particle size on synthesis route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.303, 270, 2002.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B. Bauxita. In: **Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

SANG, O. Y.; TWAIQ, F.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. **Energy Source**, n. 25, v. 9, p. 859-869, 2003.

SANTOS, M.C et al. Biocombustível produzido via craqueamento termocatalítico em escala de bancada. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2014.

SANTOS, WENDERSON GOMES DOS; Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual; Universidade Federal do Pará, 2013.

SCHMAL, MARTIN, **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R.; Quim. Nova 2001, 24, 247.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M**., Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas.** Matéria (Rio J.) v.12 n.2 Rio de Janeiro, 2007, disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000200011>

SNARS, K., GILKES, R,J, 2009. **Evaluation of Bauxite Residues (Red Muds) of different origins of Environmental Applications**. Applied Clay Science. 46, 13-20.

SPEIGHT, J. G. **Synthetic fuels handbook: properties, process, and performance.** Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 2008.

VANGELATOS, I., ANGELOPOULOS, G.N., BOUFONOUS, D. 2009. **Utilization of ferroalumina as raw material in the production of ordinary Portland Cement**. Journal of Hazardous Materials. 168, 473–478.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy & Fuel**, v. 9, n.6, p. 1090-1096, 1995.

WEINAND, W. R.: **Hidroxiapatita Natural Obtida por Calcinação de Osso de Peixe e a sua Aplicação na Produção de Materiais Compósitos Cerâmicos Biocompatíveis.** Tese de doutorado – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

ZHANG, N., SU, H., LIU, X., ZHANG, J. 2009. Early-age characteristics of red mudcoal gangue cementitiouns materials. **Journal of Hazardous Materials** 167, 927-932.

ZHOU, Y. F., HAYNES, R.J. 2010. Sorption of heavy metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 40, 909–977.