

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
“PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS RENOVÁVEIS”

Roberto Seno Junior

**NEUTRALIZAÇÃO DA ALCALINIDADE DE RESÍDUO DE BAUXITA POR
PIRÓLISE SINÉRGICA COM PRODUTOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS
SÓLIDOS URBANO**

Sorocaba

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
“PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS RENOVÁVEIS”

Roberto Seno Junior

**NEUTRALIZAÇÃO DA ALCALINIDADE DO RESÍDUO DE BAUXITA POR
PIRÓLISE SINÉRGICA COM PRODUTOS PROVENIENTES DE RESÍDUO
SÓLIDO URBANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em “Planejamento e uso de recursos renováveis” para a obtenção do título de mestre em “Planejamento e uso de recursos renováveis”.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba

2023

Seno Junior, Roberto

Neutralização da alcalinidade de resíduo de bauxita por pirólise sinérgica com produtos provenientes de resíduos sólidos urbano / Roberto Seno Junior -- 2023.
78f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Fábio Minoru Yamaji
Banca Examinadora: João Lúcio de Barros, Ana Larissa Santiago Hansted
Bibliografia

1. Pirólise Sinérgica. 2. Resíduo de Bauxita. 3. Resíduo Sólido Urbano. I. Seno Junior, Roberto. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Roberto Seno Junior, realizada em 24/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

Prof. Dr. João Lúcio de Barros (IFSP)

Profa. Dra. Ana Larissa Santiago Hansted (MUN)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Dedico à minha esposa Luciene, minha filha Luísa e meu filho Pedro, que me apoiaram e me motivaram em todos os momentos.

Aos meus pais que sempre valorizaram a educação e possibilitaram minha formação acadêmica.

À meu orientador e amigo Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji, pela oportunidade, confiança e aprendizados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Companhia Brasileira de Alumínio pela oportunidade de realizar este mestrado e por todo suporte oferecido.

À Prof. Dr^a. Gabriela Nakashima e ao Prof. Dr. João Lúcio de Barros por todas as sugestões feitas na banca de qualificação, fundamentais para conclusão deste trabalho.

Ao amigo MSc. Rodrigo Moreno por todo empenho e ajuda na execução dos ensaios, análises e discussões.

RESUMO

SENO, Roberto. Neutralização da alcalinidade do resíduo de bauxita através de pirólise sinérgica com produtos provenientes de resíduo sólido urbano. 2023. Dissertação (Mestrado em “Planejamento e Uso de Recursos Renováveis”) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2023.

A utilização em larga escala do resíduo de bauxita, material gerado durante o refino do minério para produção do alumínio, é um desafio há mais de um século para esta indústria. A grande massa produzida continuamente deste material associada à sua alta alcalinidade fazem com que seu uso na produção de novos produtos seja um objetivo técnico e economicamente difícil de ser alcançado. É estimado que existam estocadas no mundo, em áreas dedicadas a este fim, mais de 1,5 bilhão de toneladas deste material, e que menos de 3% da produção anual é utilizada, principalmente na produção de cimento. Com a perspectiva de crescimento na produção de alumínio, e conseqüentemente, da geração do resíduo de bauxita, a necessidade de se encontrar novas formas de processar e utilizar este material é ainda mais relevante. A neutralização do pH do resíduo de bauxita com CO₂ e ácidos orgânicos é conhecida e estudada por diversos autores. No entanto, trabalhos recentes mostram que o uso de bio-óleo proveniente da pirólise de diferentes biomassas ou mesmo a pirólise sinérgica de biomassas com resíduo de bauxita, são capazes de promover uma neutralização deste material. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da neutralização da alcalinidade do resíduo de bauxita por pirólise sinérgica com produtos provenientes de resíduos sólidos urbano (RSU). Foram utilizados dois tipos de RSU na forma de compostos derivados de resíduos (CDR) de dois produtores diferentes e resíduo de bauxita, gerado pela refinaria de alumina da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). Foram utilizadas as proporções mássicas de CDR de 0, 10, 20 e 50%. Foi realizada a pirólise utilizando mufla e cadinhos. O tempo de pirólise foi de 20 minutos em 4 temperaturas diferentes: 200, 400, 600 e 800 °C. Os resultados indicaram que nas temperaturas de 200 e 400 °C, com 50% de CDR na mistura houve a neutralização do resíduo de bauxita, sendo a 400°C o melhor desempenho, com pH final de 8. A pirólise sinérgica do CDR e do resíduo de bauxita promoveu de forma eficaz a redução da alcalinidade do último.

Palavras-chave: degradação térmica, sodalita, cancrinita, compostos orgânicos ácidos

ABSTRACT

SENO, Roberto. Neutralization of bauxite residue alkalinity through synergistic pyrolysis with products from municipal solid waste. 2023. Thesis (Master in “Planning and Use of Renewable Resources”) – Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2023.

Large-scale use of bauxite residue, a byproduct generated during the refining process of the ore used for aluminum production, has been a challenge for more than a century. The large mass continuously produced, associated with its high alkalinity, makes it technically and economically challenging to use the material in the production of other products. It is estimated that there are more than 1.5 billion tons of bauxite residue stored globally, and less than 3% of the annual generation is used, mainly for cement production. Given the expected growth in aluminum production and the consequent increase in bauxite residue generation, finding new ways to process and use this material is even more relevant. The pH neutralization of bauxite residue with CO₂ and organic acids is well-known and has been published by several authors. However, recent studies show that bio-oil produced from different types of biomass pyrolysis and synergistic pyrolysis of biomass with bauxite residue are capable of promoting bauxite residue neutralization. The aim of the study was to investigate the alkaline neutralization of bauxite residue through synergistic pyrolysis with products from municipal solid waste (MSW). Two types of MSW were used in the form of refuse-derived fuel (RDF) from different producers, and bauxite residue was generated by the alumina refinery from Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). Different mass proportions of RFD were used: 0, 10, 20, and 50%. A pyrolysis test was performed using muffle and crucibles, with a residence time of 20 minutes at four different temperatures: 200, 400, 600, and 800 °C. The results indicated that neutralization of the bauxite residue occurred at temperatures of 200 and 400 °C when 50% of RFD was used in the blend. The best performance was observed at 400 °C, with a final pH of 8. Synergistic pyrolysis of RFD and bauxite residue was effective in promoting a reduction in the alkaline content of the latter.

Keywords: thermal degradation, sodalite, cancrinite, acidic organic compounds

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	11
1.1. INTRODUÇÃO GERAL.....	11
REFERÊNCIAS.....	15
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO E GERAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA.....	17
2.2. UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA.....	23
2.3. RESÍDUO SÓLIDO URBANO.....	26
2.4. PIRÓLISE.....	31
REFERÊNCIAS.....	36
CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DO CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA E CDR (COMBUSTÍVEL DERIVADO DE RESÍDUO) PARA FINS DE PIRÓLISE	40
3.1. INTRODUÇÃO.....	40
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.2.1. Resíduo de Bauxita.....	41
3.2.2. Resíduo Sólido Urbano.....	42
3.2.3. Preparação das Amostras.....	42
3.2.4. Composição Química do Resíduo de Bauxita.....	43
3.2.5. Composição Mineralógicas do Resíduo de Bauxita.....	44
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
3.3.1. Análises do Resíduo de Bauxita.....	46
3.3.1.1. Fluorescência de raio-X (FRX)	46
3.3.1.2. Difração de raio-X (DRX)	47
3.3.2. Análises dos Resíduos Sólidos Urbanos.....	49
3.4. CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	56
CAPÍTULO 4: PIRÓLISE SINÉRGICA	59
4.1. INTRODUÇÃO.....	59
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.2.1. Ensaios de Pirólise.....	59
4.2.2. Lixiviação.....	63
4.2.3 Análise Estatística.....	64

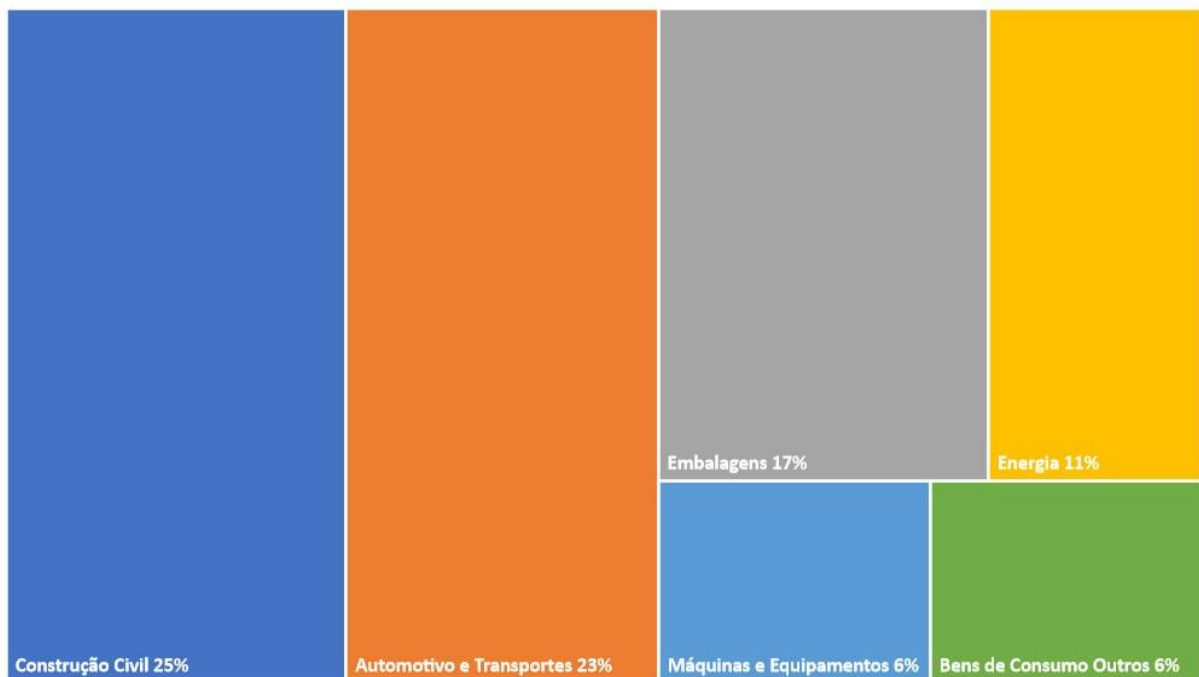
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.4. CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS.....	76
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO GERAL

O alumínio é um dos metais mais utilizados pela humanidade. Propriedades como leveza, altas condutividades elétrica e térmica, resistência a corrosão, alta relação resistência/peso, reflexibilidade, ductibilidade, impermeabilidade e o fato de ser infinitamente reciclável possibilitam uma imensa gama de aplicações (KOLBEINSEN, 2020). As principais aplicações do alumínio são apresentadas na Figura 01, destacando-se: construção civil, setores automotivo e de transporte, embalagens, energia, máquinas e equipamentos e bens de consumo (GALEVSKY; RUDNEVA; ALEKSANDROV, 2018, NATURAL RESOURCES CANADA, 2022).

Figura 1-Principais aplicações do alumínio em 2020



Fonte: Adaptado de Natural Resources Canada (2022)

A Figura 2 mostra exemplos de diferentes aplicações dos produtos de alumínio, que vão desde produtos de uso doméstico e do cotidiano, como latas e telefones celulares, até produtos de alta complexidade como aviões e estruturas metálicas de grandes construções (NATURAL RESOURCES CANADA, 2022).

Figura 2 - Exemplos de aplicação do alumínio



Fonte: Garg Amit (2017)

No entanto, o alumínio não ocorre na natureza na forma metálica, mas sim como óxidos hidratados presentes em um minério, conhecido como bauxita, sendo necessário uma etapa de refino para produção do óxido de alumínio de alta pureza, o processo Bayer, seguido de um processo de redução eletrolítica para obtenção do metal (HABASHI, 1988).

Uma questão intrínseca ao processo Bayer é a geração de um material, conhecido como resíduo de bauxita, praticamente na mesma proporção mássica da produção do óxido de alumínio, que apresenta uma alta alcalinidade e que não tem destinação para novos produtos ou processos em larga escala até hoje. Este material é estocado em grandes áreas dedicadas, como barragens ou depósitos de pilhas úmidas ou secas (EVANS, 2015, 2016; POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011).

Outro material de grande impacto para a sociedade é o resíduo sólido urbano (RSU). No mundo, o crescimento das populações e do consumo, aliados a falta de políticas efetivas, acarreta o aumento da quantidade de RSU gerados e no envio destes para aterros, controlados e não-controlados, os chamados lixões, causando sérios impactos ambientais. O Brasil, em 2020, gerou aproximadamente 80 milhões de toneladas de RSU, um aumento de quase 20% em uma década, onde cerca de 40% tiveram uma destinação inapropriada (ABRELPE, 2020).

No entanto, olhando-se por outro aspecto, estes dois materiais possuem características relevantes:

- O resíduo de bauxita tem um potencial para ser utilizado como matéria-prima na produção de cimento (BALOMENOS, 2018; EVANS, 2015; SENO *et al.*, 2015), na produção de solos (KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011) e fonte de suprimento de elementos críticos como terras raras (UJACZKI *et al.*, 2018). Os principais desafios são a alta alcalinidade do resíduo gerado e o alto consumo de energia associadas a grande maioria das tecnologias empregadas a estas finalidades (KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011);
- Há um aumento significativo nos estudos e projetos para uso do RSU como fonte alternativa de energia no Brasil e no mundo (BEYENE; WERKNEH; AMBAYE, 2018; MACHADO *et al.*, 2020; MUKHERJEE *et al.*, 2020). Empresas produtoras de cimento, por exemplo, já fazem o coprocessamento deste tipo de material junto a combustíveis fósseis tradicionais (REZA *et al.*, 2013).

Diante disso, desenvolver um processo sinérgico entre estes dois materiais pode viabilizar uma melhor destinação de ambos, além de promover outros benefícios, como geração de coprodutos. A pirólise sinérgica de resíduo de bauxita e de RSU apresenta-se como um processo com muitos fundamentos técnicos convergentes a este objetivo.

Dada a composição do RSU, majoritariamente de compostos orgânicos, sua pirólise gera produtos com propriedades similares aos produtos obtidos pela pirólise de biomassas (CHAVANDO *et al.*, 2022; KANIOWSKI *et al.*, 2022; LU *et al.*, 2020; SIERADZKA *et al.*, 2020; TIBURCIO, 2018).

Os produtos gerados pela pirólise de biomassa apresentam capacidade de neutralizar a alcalinidade do resíduo de bauxita através de pirólise sinérgica destes materiais. Os gases, CO₂ e H₂, e os demais compostos orgânicos ácidos obtidos pela degradação térmica apresentam esta propriedade (WANG *et al.*, 2021; YOON *et al.*, 2019).

O resíduo de bauxita pós pirólise pode ser utilizado na produção de cimento ou como corretivo de solo. A carbonização hidrotérmica sinérgica do resíduo de bauxita com biomassa também apresentou resultados efetivos em relação a neutralização do pH, possibilitando o uso deste como corretivo de solo (WANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2021).

Assim, observa-se que há potencial para a utilização do RSU para neutralizar o resíduo de bauxita, através de pirólise sinérgica, possibilitando sua aplicação do material em grandes escalas e ainda gerar diferentes combustíveis energéticos.

Nos últimos anos, a chamada agenda de Meio Ambiente, Social e Governança (ESG) tem movido fortemente empresas, sociedade, organizações não-governamentais, agências,

entre outros, a finalmente atuarem de maneira assertiva em relação a estes temas (EVANS, 2015). A sinergia no uso do RSU para tratamento do resíduo de bauxita pode impactar positivamente diversos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) das Organização das Nações Unidas (ONU) como: água potável e saneamento (ODS 6), energia limpa e acessível (ODS 7), indústria inovação e infraestrutura (ODS 9), cidades e comunidades sustentáveis (ODS 11), consumo e produção sustentáveis (ODS 12) e ação contra a mudança global do clima (ODS 13) (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2023).

O objetivo deste estudo foi de avaliar o potencial de neutralização de resíduo de bauxita, oriundo de uma refinaria de alumina, através da pirólise sinérgica com RSU de duas fontes diferentes, em diferentes temperaturas e misturas.

REFERÊNCIAS

- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019**. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/>>. Acesso em: 2 ago. 2022.
- BALOMENOS, E. **Bauxite residue handling practice and valorisation research in Aluminium of Greece**. Bauxite Residue Handling Practice and Valorisation Conference. *Anais...*Athens: 7 maio 2018.
- BEYENE, H. D.; WERKNEH, A. A.; AMBAYE, T. G. Current updates on waste to energy (WtE) technologies: a review. **Renewable Energy Focus**, v. 24, p. 1–11, mar. 2018.
- CHAVANDO, J. A. M. *et al.* Snapshot review of refuse-derived fuels. **Utilities Policy**, v. 74, 1 fev. 2022.
- EVANS, K. **Successes and challenges in the management and use of bauxite residue**. Bauxite Residue Valorisation and Best Practices. Leuven: 5 out. 2015.
- EVANS, K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, n. 4, p. 316–331, 1 dez. 2016.
- GALEVSKY, G. V.; RUDNEVA, V. V.; ALEKSANDROV, V. S. **Current state of the world and domestic aluminium production and consumption**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Institute of Physics Publishing, 19 out. 2018.
- GARG AMIT. **Aluminium – a green building material**. Disponível em: <<https://iqubx.com/aluminium-a-green-building-material/>>. Acesso em: 17 fev. 2023.
- HABASHI, F. HUNDRED YEARS OF THE BAYER PROCESS FOR ALUMINA PRODUCTION. **CIM Bulletin**, v. 81, n. 909, p. 70–76, jan. 1988.
- KANIOWSKI, W. *et al.* Investigation of biomass, RDF and coal ash-related problems: Impact on metallic heat exchanger surfaces of boilers. **Fuel**, v. 326, 15 out. 2022.
- KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. **The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud**. **Resources, Conservation and Recycling** Elsevier B.V., 1 fev. 2019.
- KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 11–32, jun. 2011.
- KOLBEINSEN, L. The beginning and the end of the aluminium value chain. **Materiaux et Techniques**, v. 108, n. 5–6, 2020.
- LU, J. S. *et al.* **Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review**. **Bioresource Technology**. Elsevier Ltd, 1 set. 2020.
- MACHADO, G. V. *et al.* **Modelos de negócios para a geração de eletricidade a partir de resíduos sólidos urbanos**. Brasília: 2020.

MUKHERJEE, C. *et al.* A review on municipal solid waste-to-energy trends in the USA. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109512, mar. 2020.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os objetivos de desenvolvimento sustentável no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 8 ago. 2022.

NATURAL RESOURCES CANADA. **Aluminum facts**. Disponível em: <<https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/aluminum-facts/20510>>. Acesso em: 2 ago. 2022.

POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 33–45, jun. 2011.

REZA, B. *et al.* Environmental and economic aspects of production and utilization of RDF as alternative fuel in cement plants: A case study of Metro Vancouver Waste Management. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 81, p. 105–114, dez. 2013.

SENO, R. *et al.* **Votorantim Metais/CBA bauxite residue: challenges and solutions**. 10th International Alumina Quality Workshop Conference Proceedings. Perth: AQW Incorporated, Eagle Farm, 19 abr. 2015.

SIERADZKA, M. *et al.* Prediction of gaseous products from refuse derived fuel pyrolysis using chemical modelling software - Ansys Chemkin-Pro. **Journal of Cleaner Production**, v. 248, p. 119277, mar. 2020.

TIBURCIO, R. S. **Caracterização de resíduos sólidos urbanos secos provenientes do processo de triagem visando o aproveitamento energético através do seu uso como combustível derivado de resíduo**. Tese—Santo André: Universidade Federal do ABC, 2018.

UJACZKI, É. *et al.* Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 9, p. 2498–2510, set. 2018.

WANG, C. *et al.* Neutralization of red mud using bio-acid generated by hydrothermal carbonization of waste biomass for potential soil application. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, 20 out. 2020.

WANG, Y. *et al.* Mechanism of magnetizing the Bayer red mud and meanwhile improving the cementitious activity of its tailings by using biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 287, p. 125016, mar. 2021.

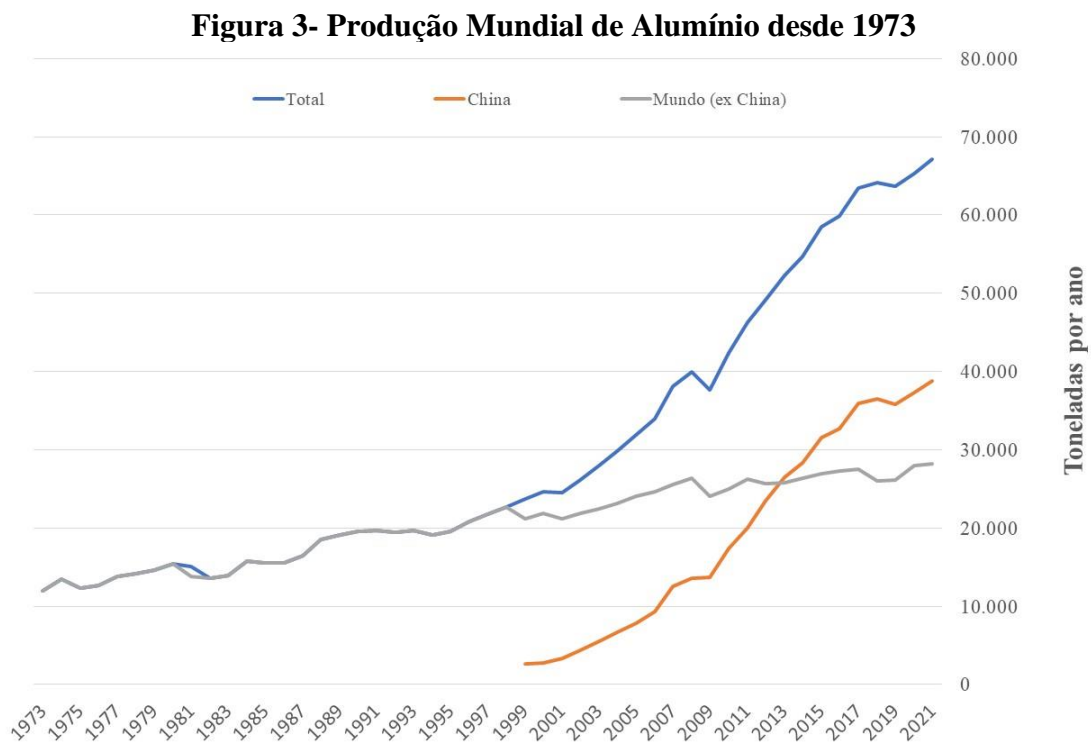
YOON, K. *et al.* Enhancement of syngas for H₂ production via catalytic pyrolysis of orange peel using CO₂ and bauxite residue. **Applied Energy**, v. 254, p. 113803, nov. 2019.

ZHANG, X. *et al.* Rapid conversion of red mud into soil matrix by co-hydrothermal carbonization with biomass wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 1 out. 2021.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO E GERAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA

Estima-se, segundo dados do International Aluminium Institute (IAI, 2020) que de 1973 até abril de 2022 foram produzidas cerca de 1,5 bilhão de toneladas métrica de alumínio, com aumento significativo a partir do início da década de 2000 devido, principalmente, ao crescimento da produção chinesa, como mostra a Figura 3.



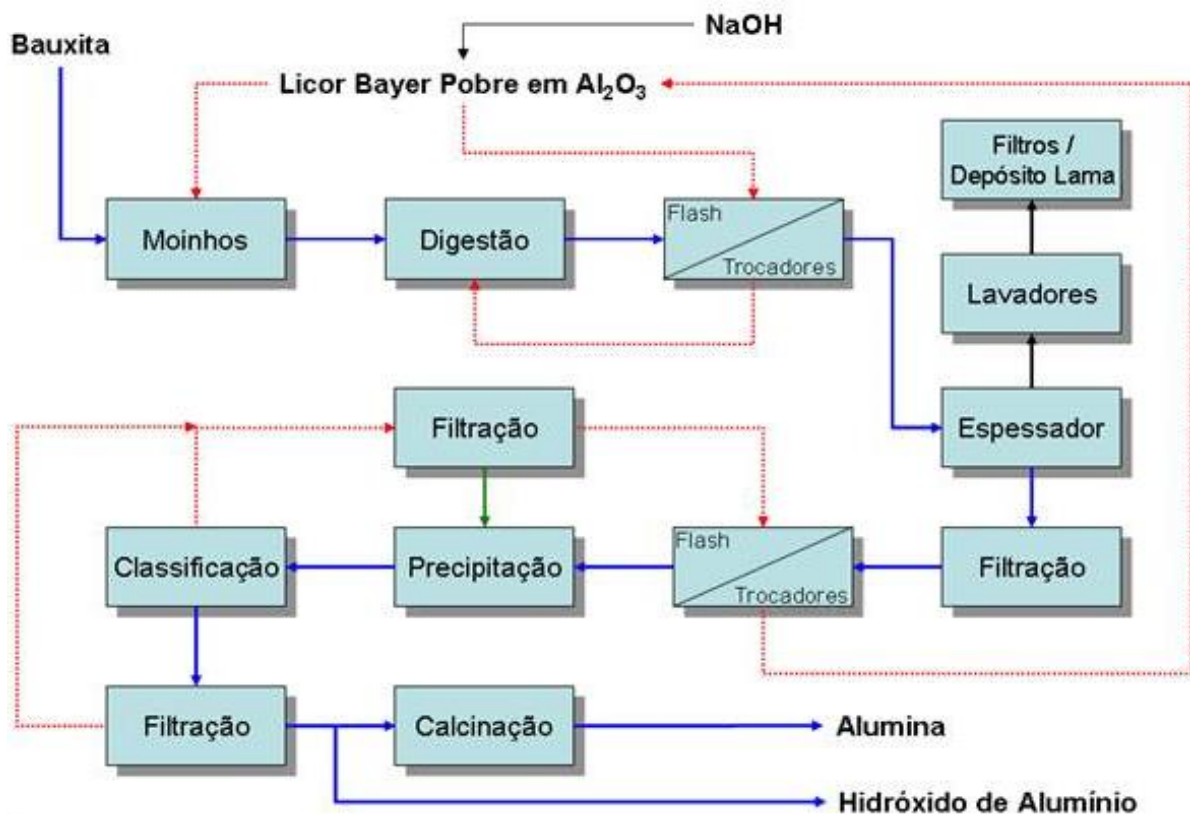
Fonte: Adaptado de IAI (2022)

O processo de produção de óxido de alumínio ou alumina, Al_2O_3 , para obtenção de alumínio, existe desde 1894 e permanece praticamente inalterado (IAI, 2020). Neste processo, conhecido como Processo Bayer, o óxido de alumínio hidratado presente na bauxita, é solubilizado em uma solução caustica, conhecida como licor Bayer, em alta temperatura, tipicamente entre 150 e 220 °C. Esta etapa é conhecida como digestão. Todo material não solubilizado é chamado de resíduo de bauxita, ou também conhecido como lama vermelha (POWER; KLAUBER; GRÄFE, 2009). Após a dissolução do óxido de alumínio, o licor Bayer, agora supersaturado em alumina, é separado de seu resíduo. Esta etapa, conhecida como

clarificação, ocorre em decantadores (separadores gravimétricos sólido-líquido). O licor separado do resíduo é então enviado para a etapa de precipitação. Na precipitação, a alumina que está supersaturada no licor Bayer será precipitada na forma de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). O hidróxido de alumínio precipitado é calcinado para eliminação das três moléculas de água, obtendo-se dessa forma o óxido de alumínio, ou, alumina (KING, 2016).

A Figura 04 mostra um fluxograma simplificado do Processo Bayer.

Figura 4- Fluxograma Simplificado do Processo Bayer



Fonte: adaptado de IAI (2020)

O resíduo de bauxita, após a etapa de clarificação, com pH entre 9,2 a 12,8, é enviado para uma área de estocagem. Tipicamente cerca de 1 a 1,5 tonelada de resíduo de bauxita é gerada para cada toneladas de alumina produzida (POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011).

Existem basicamente três sistemas de estocagem: barragens, empilhamento a seco e disposição seca. As diferentes formas de estocagem são decorrentes das tecnologias empregadas na etapa de clarificação e pela tixotropia apresentada pelo resíduo de bauxita, ou seja, este material pode se comportar como sólido ou líquido, para diferentes teores de sólidos, quando submetido a forças de cisalhamento. Em teores de sólidos até 40% o resíduo deve ser estocado em uma barragem, como mostra a Figura 5, em teores de sólidos entre 40 e 70% é possível empilhar o material em poucas camadas com uma área mais seca, a Figura 6 ilustra

este sistema, e com teores acima de 70% é possível estocar o material em grandes pilhas, Figura 7 (DIAS NERY, 2013; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; SENO; MORENO; NAKAMURA, 2019; WASEWAR *et al.*, 2012).

Figura 5 - Resíduo de Bauxita Estocado em Barragem



Fonte: IAI (2020)

Figura 6 - Resíduo de Bauxita Estocado pelo método de Dry Stacking



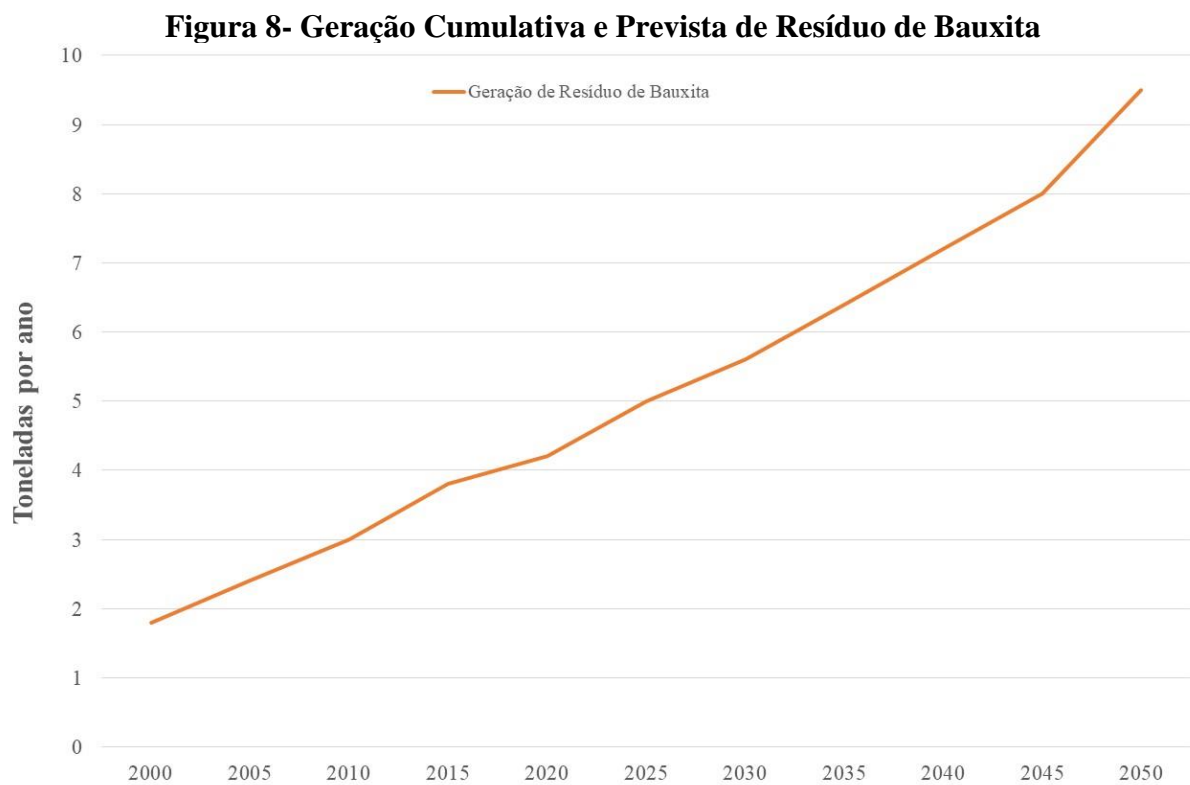
Fonte: IAI (2020)

Figura 7 - Resíduo de Bauxita Estocado pelo método de Dry Disposal



Fonte: Próprio Autor (2022)

Segundo o IAI (2022), foram produzidas em 2020 150 milhões de toneladas de resíduo de bauxita no mundo, por 80 refinarias em operação. Em 2022 serão totalizadas aproximadamente 4 bilhões de toneladas estocadas, como mostra a Figura 08.



Fonte: Adaptado de IAI (2020)

As Tabelas 01 e 02 trazem composição química e mineralógica típica do resíduo de bauxita (KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019).

Tabela 1 - Composição química típica do resíduo de bauxita

Componente	Faixa Típica (% em Massa)
Fe ₂ O ₃	5-60
Al ₂ O ₃	5-30
TiO ₂	0-15
CaO	2-14
SiO ₂	3-50
Na ₂ O	1-10

Fonte: Khairul; Zanganeh; Moghtaderi (2019)

Tabela 2 - Composição mineralógica típica do resíduo de bauxita

Componente	Faixa Típica (% em Massa)
Sodalita (3Na ₂ O.3Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ .Na ₂ SO ₄)	4-10
Goetita (FeOOH)	10-30
Hematita (Fe ₂ O ₃)	10-30
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	0-8
Silica (SiO ₂) Cristalina ou Amorfa	3-20
Alumina de Cálcio (3CaO.Al ₂ O ₃ .6H ₂ O)	2-20
Boemita (AlOOH)	0-20
Dióxido de Titânio (TiO ₂) Anatásio ou Rutilo	2-15
Muscovita (K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ .2H ₂ O)	0-15
Calcita (CaCO ₃)	2-20
Kaolinita (Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O)	0-5
Gibsita (Al(OH) ₃)	0-5
Perovskita (CaTiO ₃)	0-12
Cancrinita (Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄].CaCO ₃)	0-50
Diaspora (AlOOH)	0-5

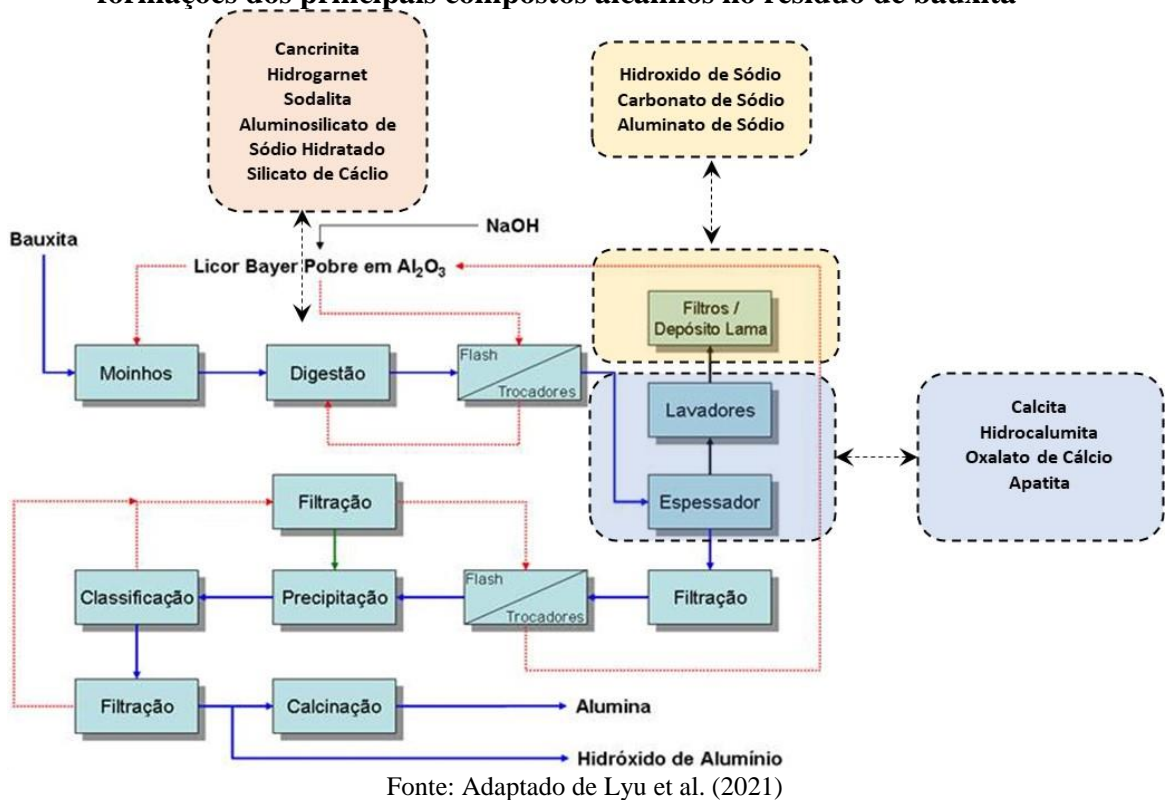
Fonte: Khairul; Zanganeh; Moghtaderi (2019)

É possível notar uma faixa muito larga de valores dos componentes típicos. Esta variação e o elevado pH do resíduo de bauxita fazem com que a utilização do mesmo como matéria-prima de outros materiais ou para outras aplicações ainda sejam uma grande barreira a ser vencida (EVANS, 2015).

Os custos associados a disposição e estocagem do resíduo são da ordem de 1 a 3% do custo total de produção. Valores que podem ser considerados baixos e não se apresentam como um grande incentivo as empresas produtoras a buscar formas efetivas de destinação e de utilização. No entanto, elas estão mudando esta condição devido à crescente preocupação da sociedade, acionistas, organizações não governamentais (ONGS) e outros atores, investindo de maneira mais intensa e ininterrupta em soluções para uma destinação definitiva para o resíduo de bauxita (EVANS, 2015).

A Figura 9 traz o fluxograma do processo Bayer com os principais compostos que contribuem para uma alta alcalinidade do resíduo de bauxita, gerados por etapas do processo.

Figura 9 - Fluxograma simplificado do processo Bayer e etapas onde ocorrem as formações dos principais compostos alcalinos no resíduo de bauxita



A cancrinita pode se formar na presença de cálcio na etapa de pré-dessilicação (GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011). A sodalita não está presente no minério, a bauxita, e é formada pela reação da kaolinita presente no minério com o hidróxido de sódio durante a etapa de digestão.

A calcita é comum em resíduos de bauxita devido à adição de cálcio durante o processo Bayer, em várias etapas, assim como os hidrogarnetes, sendo os mais comuns os silicatos de

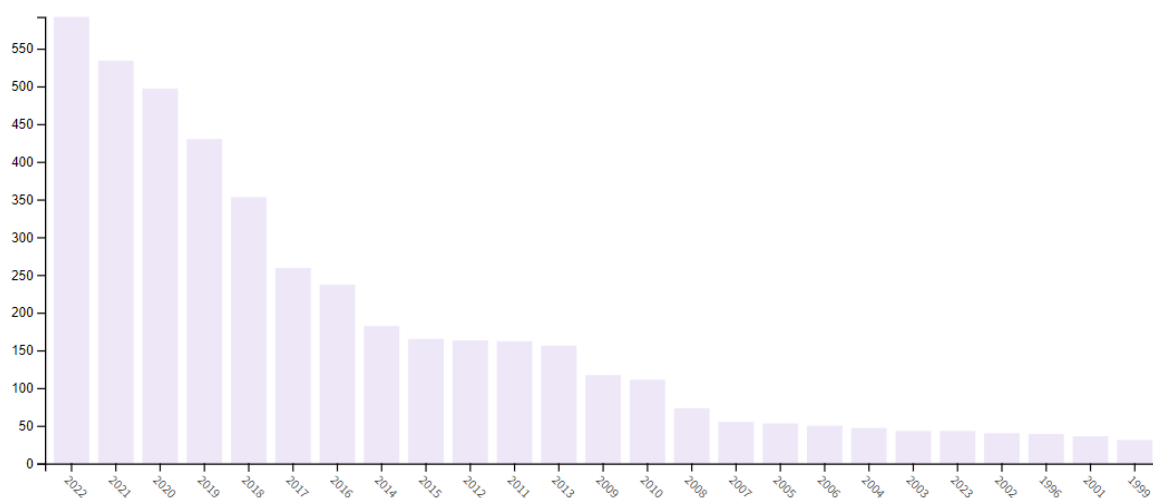
cálcio hidratados, tricálcio aluminatos e hidrocalumitas. O hidróxido de sódio, o carbonato de sódio e o aluminato de sódio estão presentes na solução alcalinada do processo como um todo (LIU; LIN; WU, 2007; WASEWAR *et al.*, 2012).

2.2. UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA

Em uma pesquisa na base do *Web of Science* com os termos “*red mud*” ou “*bauxite residue*”, de 2000 a 2022, o número total de publicações e soma de citações foram 4.134 e 96.892, respectivamente. A Figura 10 mostra a tendência crescente de publicações e citações sobre o tema. A Figura 11 traz as principais categorias para esta pesquisa, onde mais de 50% das publicações são voltadas para a área ambiental.

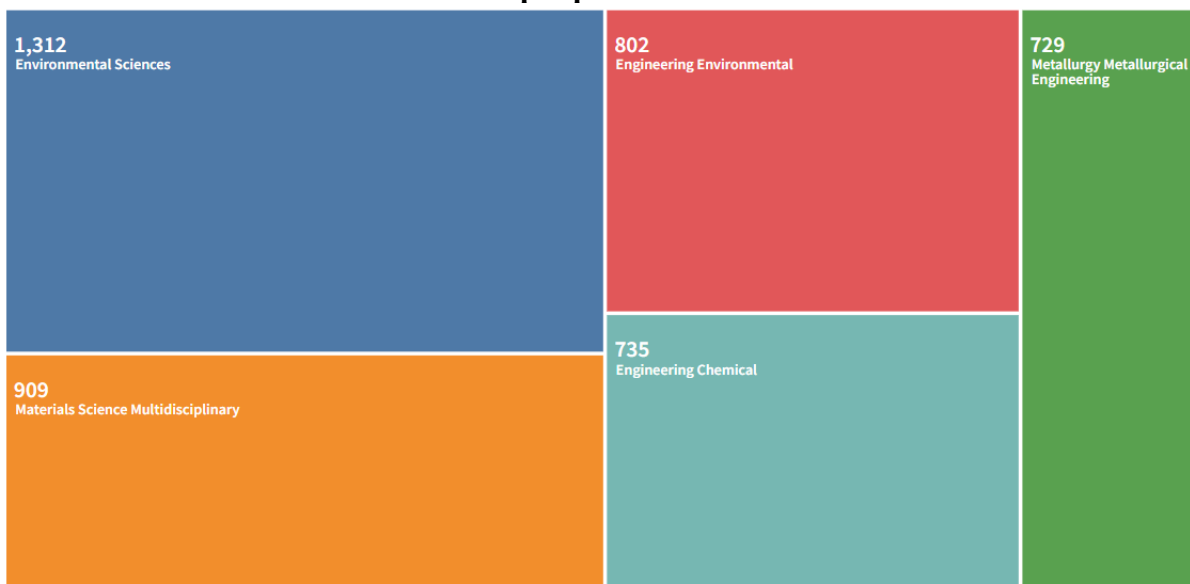
Dessa forma, é claro o aumento no interesse no desenvolvimento de tecnologias para a utilização do resíduo de bauxita.

Figura 10 - Número de publicações e citações com termos “*red mud*” ou “*bauxite residue*” pesquisados no Web of Science



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 11 - Principais categorias de pesquisa envolvendo os termos “red mud” ou “bauxite residue” pesquisados no Web of Science



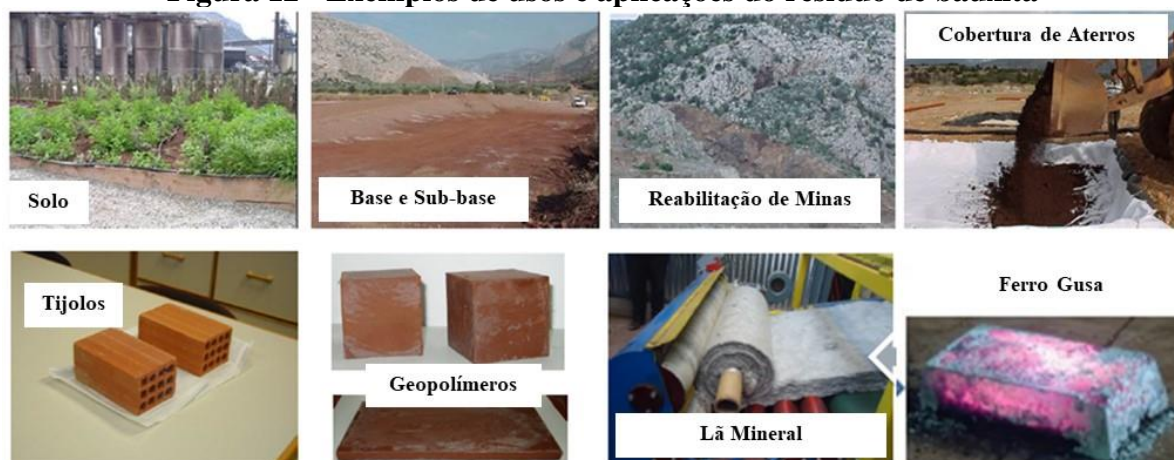
Fonte: Próprio Autor (2022)

De acordo com diversos autores (BALOMENOS, 2018; EVANS, 2015; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011; WASEWAR *et al.*, 2012) as principais aplicações para o resíduo de bauxita são:

- catalisadores em diversas reações como hidrogenação, oxidações, pirólise catalítica de resíduos plásticos, entre outros;
- recuperação de elementos valiosos como alumínio, ferro, titânio e terras raras;
- tratamento de efluentes líquidos, como tratamento de águas ácidas de minas e na remediação de áreas contaminadas por metais pesados, fósforo e nitrogênio;
- correção de sólidos ácidos, no enriquecimento de solos pobres em ferro, no aumento de retenção de fósforo pelo solo e na imobilização de metais pesados em solos contaminados;
- produção de geopolímeros;
- produção de bases para estradas;
- processo de *backfill* de áreas mineradas;
- produção de materiais vidro-cerâmicos;
- produção de lã mineral;
- produção de ferro-gusa e;
- produção de cimento.

A Figura 12 mostra alguns dos usos e aplicações mencionados.

Figura 12 - Exemplos de usos e aplicações do resíduo de bauxita



Fonte: Adaptado de Balomenos (2018)

No entanto, todas estas tecnologias e processos ainda não tem viabilidade econômica, devido a barreiras tecno-comerciais, custos e escala de utilização do resíduo de bauxita (EVANS, 2015; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011; WASEWAR *et al.*, 2012).

Os principais desafios encontrados na literatura são (KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011):

- **Volume:** independente da natureza da tecnologia e aplicação empregada o volume de resíduo de bauxita gerado anualmente é da ordem de centenas de milhões de toneladas. Processar e/ou utilizar todo este volume traz um nível de dificuldade muito elevado e complexo;
- **Performance:** o desempenho do resíduo de bauxita em qualquer aplicação deve ser competitivo com todas as alternativas existente e potenciais em relação qualidade, custo e risco e;
- **Riscos em relação a estocagem:** para qualquer aplicação, deve ser demonstrado que o risco associado a ela é menor do que o risco associado à continuidade armazenar o resíduo de bauxita.

Segundo estima o IAI (2020) aproximadamente 3 milhões de toneladas de resíduo de bauxita por ano são utilizados para produção de cimento *Portland*, ou seja, cerca de 2% da massa gerada. A Índia é responsável por utilizar 2 milhões de toneladas por ano de resíduo de bauxita. Bielorrússia, China, Ucrânia, Rússia, Romênia, Geórgia, Moldávia, Chipre e Grécia somam 1 milhão de toneladas.

E é justamente na utilização do resíduo de bauxita na indústria cimenteira que está o grande foco até hoje dos estudos realizados. Cimento é o material de maior produção no mundo e pode absorver grandes quantidades de resíduo de bauxita. Segundo o IAI (2020), em teoria, a produção global de cimento é suficiente para consumir a produção global de resíduo de bauxita em um ano base. A produção do resíduo de bauxita em 2017 foi estimada em 159 milhões de toneladas e isso representou apenas 4% da produção global produção de cimento. A produção de resíduo de bauxita deverá aumentar para 220 milhões de toneladas até 2040, mas mesmo em um cenário onde a produção de cimento continua a mesma, todo o resíduo de bauxita ainda pode ser consumido.

Várias tecnologias e processos foram desenvolvidos e tecnicamente comprovados ao longo dos anos para viabilizar o uso do resíduo de bauxita na produção de cimento. A utilização do resíduo de bauxita como pozolana, filler calcinado ou não, ou como matéria-prima fonte de alumínio e ferro já foram amplamente estudados. Os grandes entraves são o alto consumo energético, já que na grande maioria destes processos é necessária uma calcinação do resíduo de bauxita a temperaturas superiores a 900°C e a elevada alcalinidade (EVANS, 2015, 2016; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011; SENO *et al.*, 2015; WASEWAR *et al.*, 2012)

Os estudos mais recentes, porém, mostram a utilização do resíduo de bauxita como corretivo de solo uma alternativa viável e relevante. Diversos estudos tiveram sucesso na utilização de microrganismos resistentes as características do resíduo de bauxita para torná-lo um corretivo de solo (DI CARLO; BOULLEMANT; COURTNEY, 2019; ROSENBERG; GRÄFE, 2018; SANTINI; FEY, 2018; YOU; MA; HUANG, 2022). Holanda *et al.* (2020) estudaram o efeito da compostagem do resíduo de bauxita com biomassa de óleo de palma com objetivo de melhoras as propriedades físico-químicas do resíduo para também torná-lo corretivo de solo.

2.3. RESÍDUO SÓLIDO URBANO

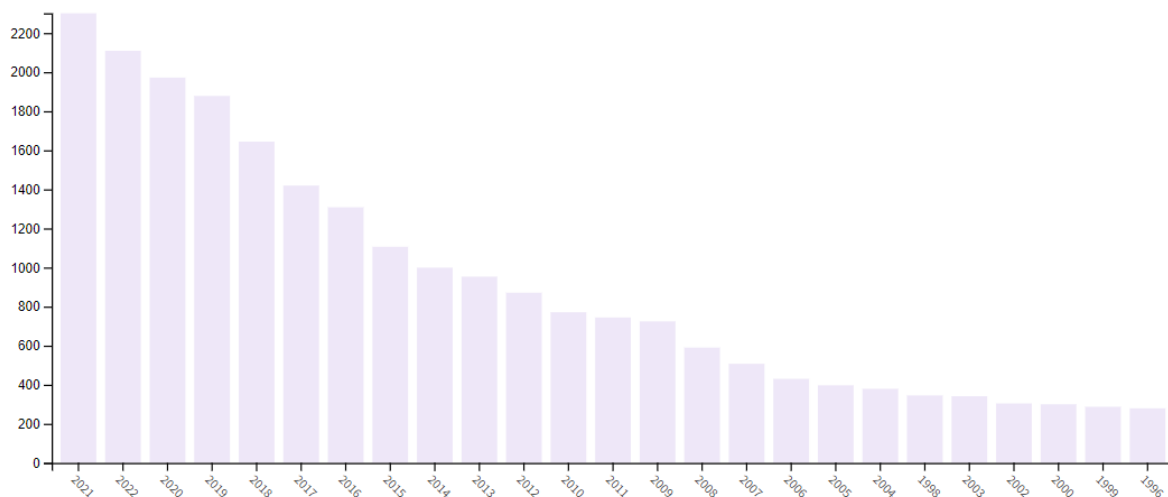
De forma análoga ao realizado para o resíduo de bauxita, foi feita uma pesquisa na base do *Web of Science* com os termos “RSU” ou “CDR” ou “MSW” ou “RDF”, de 2000 a 2022, onde o número total de publicações 25.040.

A Figura 13 mostra a tendência crescente e constante de publicações sobre o tema.

A Figura 14 traz as principais categorias para esta pesquisa, onde mais de 50% das publicações são voltadas para a área ambiental. Assim, de forma similar ao que ocorre com o

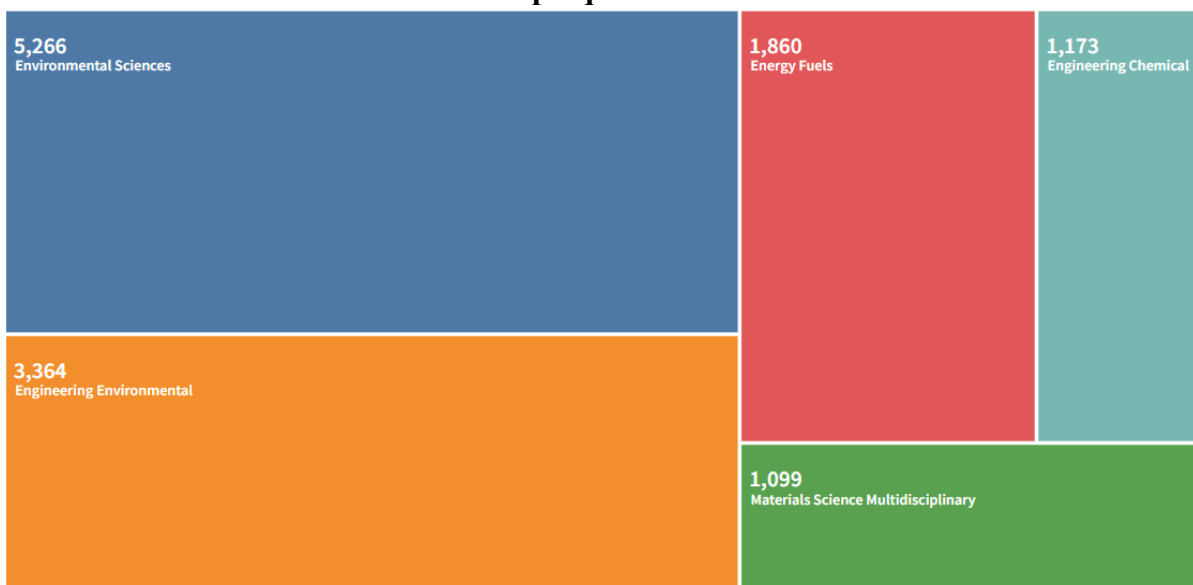
resíduo de bauxita, é nítido o aumento no interesse no desenvolvimento de tecnologias para sua utilização do resíduo sólido urbano.

Figura 13 - Número de publicações com termos “RSU” ou “CDR” ou “MSW” ou “RDF” pesquisados no Web of Science



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 14 - Principais categorias de pesquisa envolvendo os termos “RSU” ou “CDR” ou “MSW” ou “RDF” pesquisados no Web of Science



Fonte: Próprio Autor (2022)

O relatório sobre o panorama dos resíduos sólidos no Brasil da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2020) mostra que as cidades brasileiras geraram em 2018 cerca de 79 milhões de toneladas de RSU, representando um aumento de 1% em relação ao ano anterior. A coleta chegou a 92% desse total, equivalente a

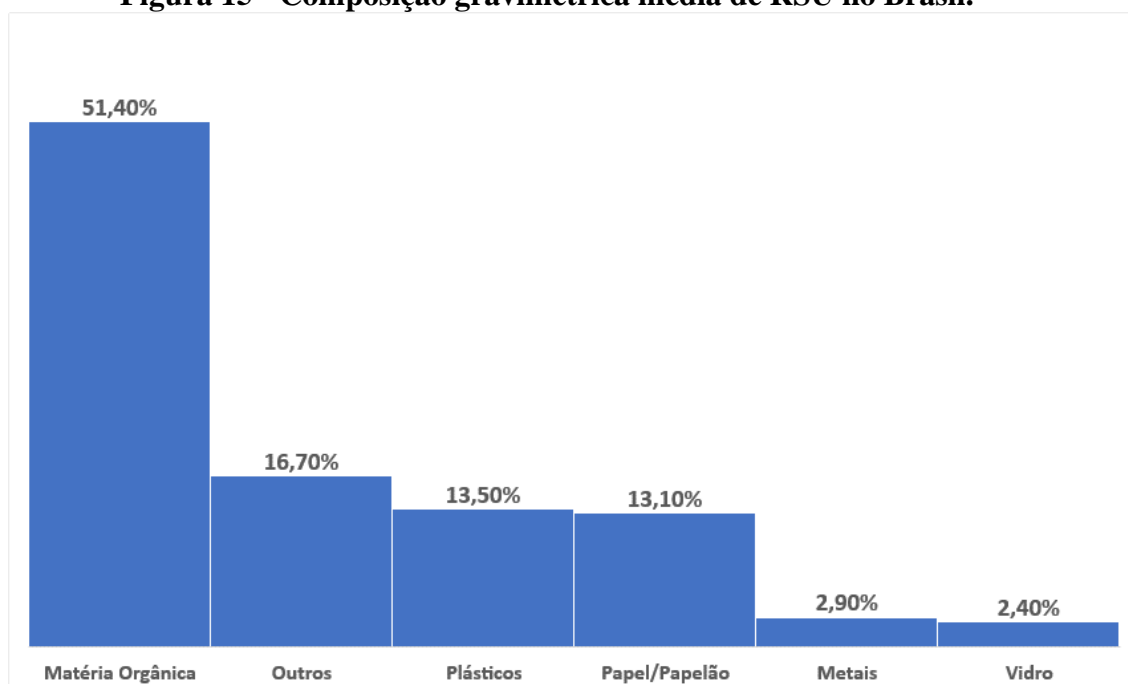
72,7 milhões de toneladas, dos quais apenas 43,3 milhões de toneladas foi disposto em aterros sanitários. Cerca de 29,5 milhões de toneladas de resíduos foi despejado inadequadamente em lixões ou aterros controlados e ainda cerca de 6,3 milhões de toneladas geradas anualmente não tiveram coletada e foram depositadas sem controle.

Resíduos sólidos urbanos (RSU) têm se mostrado uma alternativa viável em relação aos combustíveis fósseis, principalmente devido redução dos passivos socioambientais e pela redução da destinação do próprio RSU em aterros sanitários, controlados ou vazadouros a céu aberto (CHAVANDO *et al.*, 2022; TIBURCIO, 2018).

O RSU é composto principalmente por resíduos domésticos e comerciais. De acordo com a ABNT NBR 10004:2004 (2004), esses resíduos são principalmente de papel, papelão, plásticos, vidros, metais, têxteis, restos de comidas e resíduos de jardins. Estes resíduos contêm uma proporção e levada de materiais renováveis que podem serem utilizadas para recuperação de energia ou para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (CHAVANDO *et al.*, 2022; PEDROZA *et al.*, 2017; SIERADZKA *et al.*, 2020).

A composição do RSU varia por regiões (TIBURCIO, 2018). A Figura 15 mostra a composição gravimétrica típica para o RSU no Brasil.

Figura 15 - Composição gravimétrica média de RSU no Brasil.



Fonte: adaptado de ABRELPE (2020)

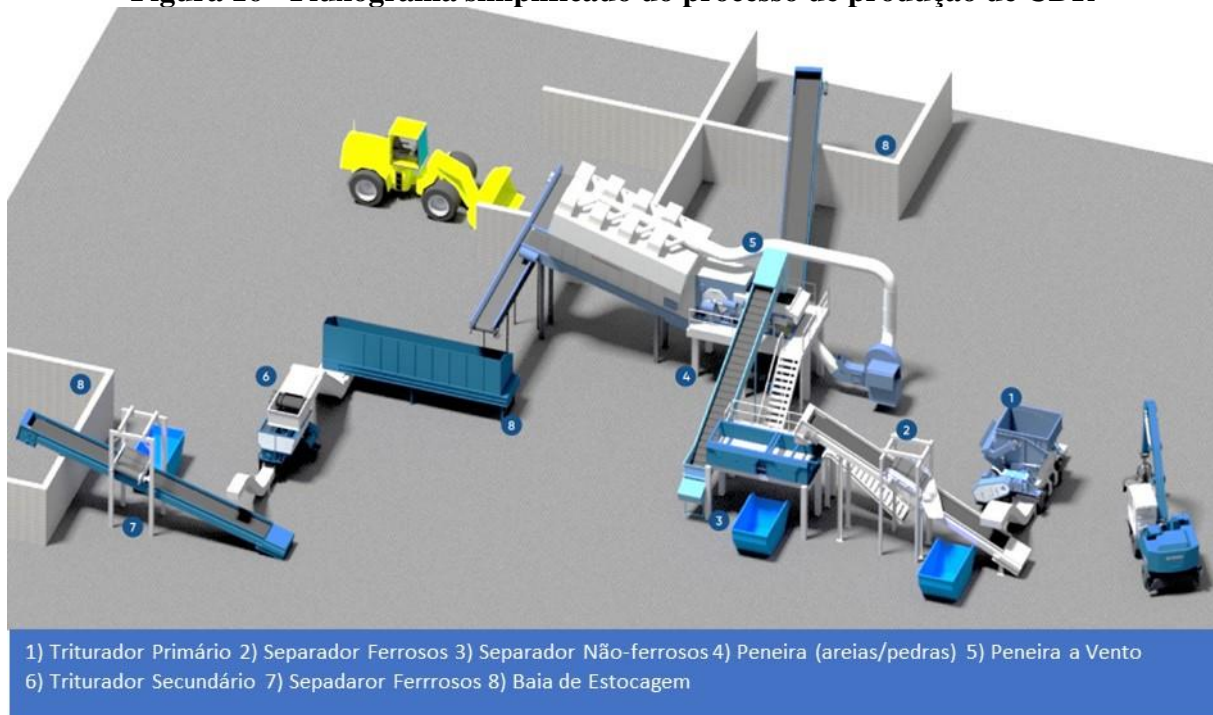
O combustível derivado de resíduo (CDR), material gerado a partir do processo de reciclagem de resíduos sólidos urbanos, vem ganhando destaque como alternativa aos

combustíveis fósseis tradicionais. Seu poder calorífico e apelo socioambiental mostram-se muito promissores e tem sido objeto de vários estudos (GONÇALVES, 2007; GUNDIN, 2022; PEDROZA *et al.*, 2017; SARC; LORBER, 2013).

O CDR tem sido utilizado como fonte de energia para diversos processos produtivos, como por exemplo, no coprocessamento em fornos de cimento. Além disso, seu uso é possível em co-combustão em caldeiras a carvão e co-gaseificação com carvão ou biomassa (RAHMAN *et al.*, 2015; REZA *et al.*, 2013)

Os CDR normalmente são produzidos em plantas industriais, com etapas de processo bem definidas. As Figuras 16, 17 e 18 ilustram um processo típico de produção do CDR.

Figura 16 - Fluxograma simplificado do processo de produção de CDR



Fonte: Adaptado de Andritz (2022)

Figura 17 - Planta de produção de CDR: esteiras alimentadoras no início do processo



Fonte: SUTCO (2022)

Figura 18 - Planta de produção de CDR: esteiras com produto final



Fonte: SUTCO (2022)

2.4. PIRÓLISE

A pirólise é um processo de decomposição térmica de matérias contendo carbono realizado na ausência de oxigênio, gerando três fases: uma sólida, outra gasosa, não condensável, e uma fase líquida composta por duas frações, uma aquosa e outra oleosa (PÉREZ, 2004).

As características da biomassa influenciam na composição do produto gerado a partir processo, bem como as condições de operação do reator. A fase líquida, o bio-óleo, apresenta alto poder calorífico e ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade do seu uso como biocombustível. A fração gasosa possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos, hidrogênio, CO e CO₂. A fase sólida, o carvão, também pode ser empregado no processo de adsorção para remoção de metais pesados e de substâncias orgânicas perigosas de efluentes industriais, substituindo o carvão ativado comercial (MOREIRA, 2015; PEDROZA *et al.*, 2017).

A pirólise implica na quebra de ligações químicas na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte dá origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (GONÇALVES, 2007; PÉREZ, 2004).

Uma das grandes vantagens da pirólise é a possibilidade de utilização de muitos tipos de matérias-primas, incluindo resíduos industriais e domésticos (MOREIRA, 2015).

O processo de pirólise é complexo e consiste em reações simultâneas e sucessivas. Neste processo, a decomposição térmica dos componentes orgânicos da biomassa começa de 350°C a 550 °C até 700 °C a 800 °C na ausência de ar/oxigênio (FISHER *et al.*, 2002) ou em quantidades limitadas deste. As longas cadeias de compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio da biomassa são quebradas em moléculas menores, sob a forma de gases, vapores condensáveis (alcatrão e óleos) e carvão sólido (JAHIRUL *et al.*, 2012).

Al-Rumaihi *et al.* (2022) e Uddin *et al.* (2018) classificam os processos de pirólise em 3 tipos: lenta, rápida e ultrarrápida.

A Tabela 3 mostra os principais parâmetros de processo de acordo com cada autor.

Tabela 3 - Principais parâmetros de processo por tipo de pirólise

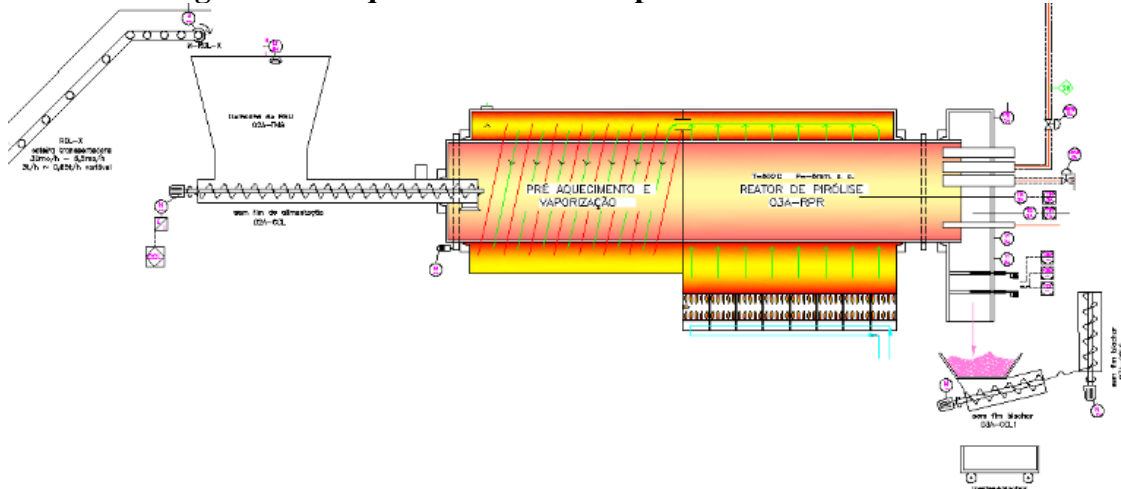
Tipo de Pirólise	Autor	Temperatura	Tempo de Residência
Lenta	Al-Rumaihi <i>et al.</i> (2022)	400-650 °C	5 -30 min

	Uddin <i>et al.</i> (2018)	275-675 °C	450-550 s
Rápida	Al-Rumaihi <i>et al.</i> (2022)	500 – 1000 °C	1 s
	Uddin <i>et al.</i> (2018)	575-975 °C	0,5-10 s
	Al-Rumaihi <i>et al.</i> (2022)	775-1025 °C	<0,5 s
Ultrarrápida	Uddin <i>et al.</i> (2018)	1000 °C	<0,5 s

Fonte: Adaptado de Al-Rumaihi *et al.* (2022); Uddin *et al.* (2018)

A pirólise lenta caracteriza-se por taxas de aquecimentos lentas (0,1-10 °C/s) faixa máxima de temperatura em torno de 600 °C, granulometria com maior tamanho de partículas (< 50 mm), e tempo de residência no reator entre 5-30 min, obtendo como principal produto o carvão (GÓMEZ, 2002; UDDIN *et al.*, 2018). Um dos tipos mais comuns de reator de pirólise lenta é o tambor rotativo (Figura 19). É um reator de operação simples e de baixo investimento em comparação a outros reatores de pirólise lenta, trabalha a pressão atmosférica e com matérias na forma de lascas ou partículas finas, com uma boa escala de produção de até 288 toneladas por dia, e com capacidade de processar vários tipos de biomassa. Outros tipos de reatores empregados para pirólise lenta são o Herreshof, Amaron, CHOREN Paddle, Auger e Pyrovac Vacuum (BRASILEIRO *et al.*, 2015; GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017; PEREIRA; NASCIMENTO; SILVA, 2022).

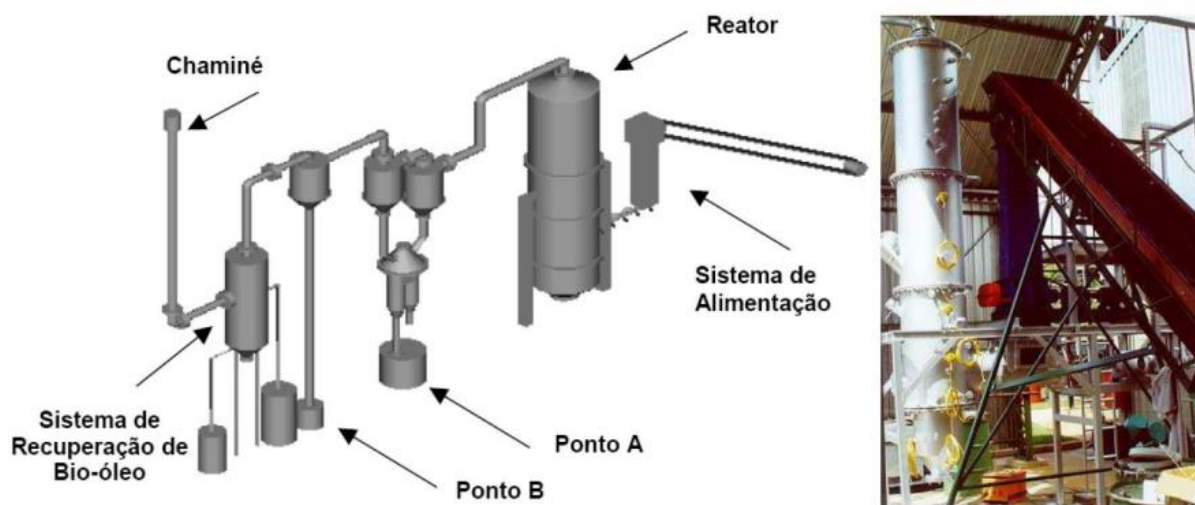
Figura 19 - Esquema do reator de pirólise lenta a tambor rotativo



Fonte: Brasileiro *et al.* (2015)

Na pirólise rápida, a biomassa é decomposta muito rapidamente, gerando principalmente bio-óleo. Isto ocorre devido ao fato de os voláteis permanecerem pouco tempo no reator, e, por consequência, terem baixo contato com a superfície do carvão. Logo, a recombinação de voláteis na superfície do mesmo é minimizada, maximizando a produção de bio-óleo. As temperaturas típicas deste tipo de pirólise ficam na faixa de 500 a 1000 °C, com taxas de aquecimento elevadas (10-200 °C/s), granulometria da biomassa abaixo de 1 mm e tempo de residência de 0,5 a 10 s (PEREIRA; NASCIMENTO; SILVA, 2022; PÉREZ, 2004; UDDIN *et al.*, 2018). Um dos principais tipos de reator empregados para pirólise rápida é o reator de leito fluidizado (Figura 20). Outros tipos de reatores são: reator de prato rotativo, reator de cone rotativo, reator de vórtice; reator de pirólise a vácuo (BRIDGWATER, 2006; PÉREZ, 2004).

Figura 20 - Diagrama esquemático e foto de um reator de leito fluidizado de pirólise rápida



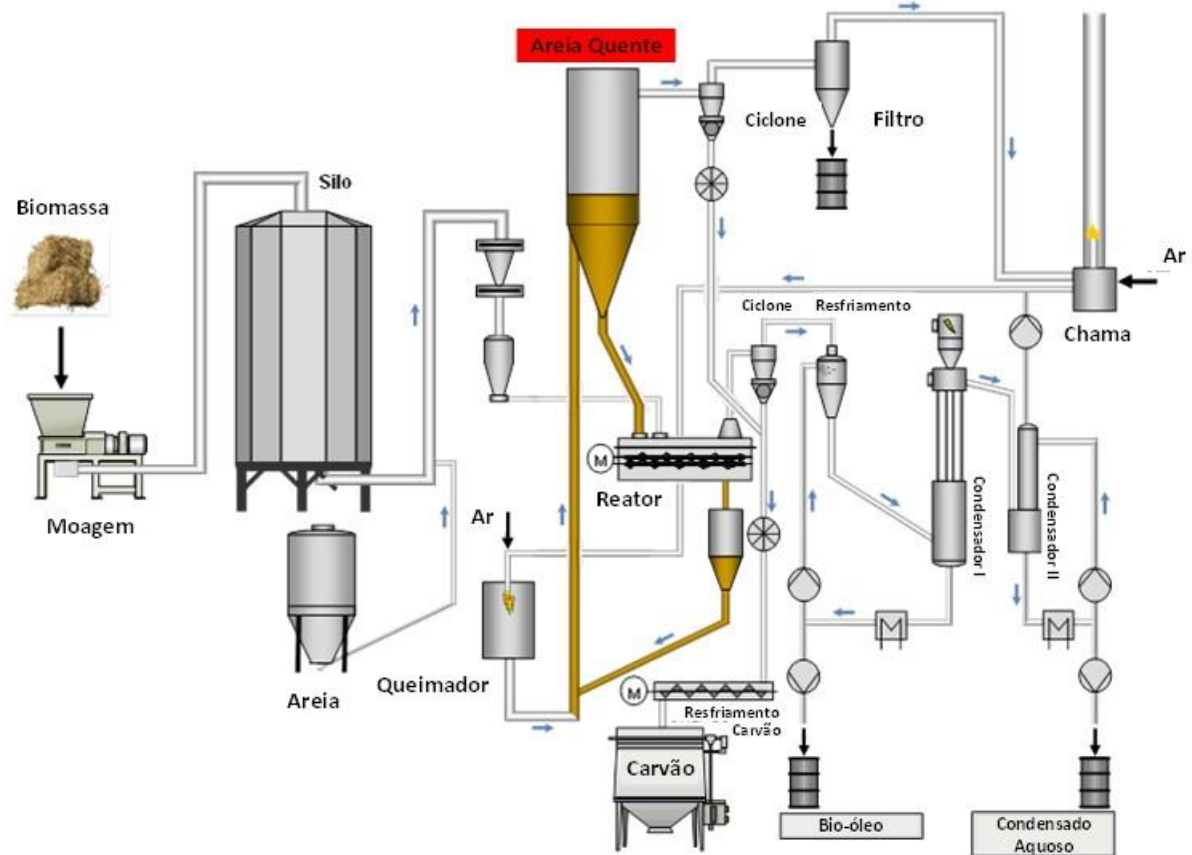
Fonte: Balsassin (2015)

A pirólise ultrarrápida tem como principais características altíssimas taxas de aquecimento (> 700 °C/s), tempo muito baixo de resistência da biomassa no reator ($< 0,5$ s) e tamanho de partículas pequeno ($< 0,2$ mm). Estas características favorecem a produção de vapores e torna o processo bastante parecido com a gaseificação. O fato da alta temperatura ser atingido em tempo muito rápido causa a quebra da maioria das ligações químicas da biomassa liberando uma alta quantidade de voláteis. Além disso, alguns voláteis quimicamente instáveis se converterão em gás de síntese, que não são condensáveis. Algumas limitações da pirólise ultrarrápida são: instabilidade térmica, elevada acidez e alta viscosidade do bio-óleo (AL-

RUMAIHI *et al.*, 2022; AMENAGHAWON *et al.*, 2021; FOONG *et al.*, 2020; UDDIN *et al.*, 2018).

Segundo Canabarro *et al.* (2013) os reatores de fluxo arrastado e de leito fluidizado são apropriados para a pirólise flash. Reatores a plasma e do tipo Auger também são considerados como tecnologias possíveis para a pirólise ultrarrápida, o último ainda com restrições na transferência de calor em maiores escalas de produção (NELSON; PARK; HUBBE, 2018). A Figura 21 mostra o diagrama de um reator Auger para pirólise ultrarrápida do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe.

Figura 21 - Diagrama de reator de pirólise flash de fluxo arrastado



Fonte: Adaptado de (KIT, 2022)

A co-pirólise ou pirólise sinérgica do RSU com outros materiais é foco de estudo de vários autores. Melhorar as taxas de reação, obter um maior rendimento dos produtos obtidos e uma melhor qualidade dos mesmos são os objetivos da co-pirólise ou pirólise sinérgica. Tipicamente este processo é realizado com uma mistura de RSU com produtos orgânicos (HASSAN; HAMEED; LIM, 2020; NELSON; PARK; HUBBE, 2018; VAN NGUYEN *et al.*, 2019). Porém, sais metálicos, contendo potássio, sódio, cálcio, magnésio, alumínio, cobre e

níquel, além produtos inorgânicos, como as zeólitas, compostos formado por aluminosilicatos hidratados, podem catalisar a reação de pirólise ou reagir, de forma positiva ou negativa, durante o processo com os produtos gerando durante a degradação térmica (LU et al., 2020).

Cao *et al.* 2020 pesquisaram o efeito de vários sais metálicos (FeCl_3 , CuCl_2 , MgCl_2 e MnCl_2), óxidos básicos (MgO , CaO , MgCO_3 e CaCO_3) e diferentes tipos de zeólitas como catalisadores na pirólise de casca de arroz. A massa destes compostos variou de 5% a 20% da composição da mistura inicial e as temperaturas de reação foram 350, 400 e 450 °C.

Yang *et al.* (2023) estudaram catalisadores contendo níquel, cobre, molibdênio e cobalto suportados em uma estrutura de resíduo de bauxita em um processo de pirólise de celulose para produção de furanos. A massa de resíduo de bauxita utilizado totalizou 20% da mistura inicial total (resíduo de bauxita e biomassa). Diversos outros autores encontraram que o resíduo de bauxita tem um efeito seletivo na pirólise de biomassa para produção de compostos como fenóis (WANG *et al.*, 2019), furural (GUPTA *et al.*, 2017) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (VESES *et al.*, 2015). Xu *et al.* (2021) utilizou resíduo de bauxita calcinado a 800 °C por 2 h como catalisador no processo de pirólise de para conversão de plásticos em singás rico em H_2 . A massa de resíduo de bauxita utilizado como catalisar no início da reação foi de 33% da massa total. A reação ocorreu nas temperaturas de 700, 750, 800 e 850 °C.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 10004:2004. **ABNT NBR 10004:2004 - Resíduos sólidos - Classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 31 maio 2004. Disponível em: <www.abnt.org.br>
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019**. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/>>. Acesso em: 2 ago. 2022.
- AL-RUMAIHI, A. *et al.* A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112715, out. 2022.
- AMENAGHAWON, A. N. *et al.* **Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review**. **Environment, Development and Sustainability** Springer Science and Business Media B.V., 1 out. 2021.
- ANDRITZ. **Refuse derived fuels**. Disponível em: <<https://www.andritz.com/products-en/recycling/recycling/rdf-production-plants>>. Acesso em: 4 fev. 2023.
- BALOMENOS, E. **Bauxite residue handling practice and valorisation research in Aluminium of Greece**. Bauxite Residue Handling Practice and Valorisation Conference. Athens: 7 maio 2018.
- BALSASSIN, R. **Pirólise rápida de cana-de-açúcar**. Seminário NIPE 2015. Campinas: FEAGRI-UNICAMP, 13 maio 2015.
- BRASILEIRO, B. C. *et al.* **Solid waste treatment technology application for electricity generation in isolated systems in the Amazon: a case study in São Sebastião da Boa Vista on Marajó island, PA**. The XI Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission. São José dos Campos: 2015. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/285580724>>
- BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755–1768, set. 2006.
- CANABARRO, N. *et al.* Thermochemical processes for biofuels production from biomass. **sustain chem process** **1**, v. 22, 20 nov. 2013.
- CAO, Z. *et al.* Catalytic pyrolysis of rice straw: Screening of various metal salts, metal basic oxide, acidic metal oxide and zeolite catalyst on products yield and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 122079, out. 2020.
- CHAVANDO, J. A. M. *et al.* Snapshot review of refuse-derived fuels. **Utilities Policy**, v. 74, 1 fev. 2022.
- DI CARLO, E.; BOULLEMANT, A.; COURTNEY, R. A field assessment of bauxite residue rehabilitation strategies. **Science of the Total Environment**, v. 663, p. 915–926, 1 maio 2019.
- DIAS NERY, K. **Caracterização geotécnica e avaliação da compactação de um resíduo da produção de alumina (lama vermelha) desaguado por filtro prensa**. Dissertação—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 29 nov. 2013.
- EVANS, K. **Successes and challenges in the management and use of bauxite residue**. Bauxite Residue Valorisation and Best Practices. Leuven: 5 out. 2015.
- EVANS, K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, n. 4, p. 316–331, 1 dez. 2016.

FISHER, T. *et al.* Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, p. 331–349, 2002.

FOONG, S. Y. *et al.* Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, 1 jun. 2020.

GARCIA-NUNEZ, J. A. *et al.* Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 6, p. 5751–5775, 15 jun. 2017.

GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirolise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 29 jul. 2002.

GONÇALVES, C. K. **Pirólise e combustão de resíduos plásticos**. Dissertação—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 60–79, jun. 2011.

GUNDIN, R. S. **Aplicação do combustível derivado de resíduos (CDR) para otimizar o uso da palha de cana e casca de eucalipto como fonte de energia térmica**. Tese—Sorocaba: Universidade Federal de São Carlos, 2022.

GUPTA, J. *et al.* Exploring the potential of red mud and beechwood co-processing for the upgrading of fast pyrolysis vapours. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 35–43, nov. 2017.

HABASHI, F. HUNDRED YEARS OF THE BAYER PROCESS FOR ALUMINA PRODUCTION. **CIM Bulletin**, v. 81, n. 909, p. 70–76, jan. 1988.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H.; LIM, J. K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene: Synergistic effect and product distributions. **Energy**, v. 191, p. 116545, jan. 2020.

HOLANDA, R. B. *et al.* Bayer Process Towards the Circular Economy—Soil Conditioners from Bauxite Residue. Em: [s.l: s.n.]. p. 107–114.

IAI. **Maximizing the use of bauxite residue in cement**. London: 2020. Disponível em: <www.world-aluminium.org>.

IAI. **Primary aluminium production**. Disponível em: <<https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>>. Acesso em: 31 jan. 2023.

JAHIRUL, M. I. *et al.* Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4952–5001, 10 out. 2012.

KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. **The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud**. **Resources, Conservation and Recycling**. Elsevier B.V., , 1 fev. 2019.

KING, W. R. Some Studies in Alumina Trihydrate Precipitation Kinetics. Em: **Essential Readings in Light Metals**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 492–498.

KIT. **Flash pyrolysis of dry biomass**. Disponível em: <<https://www.bioliq.de/english/64.php>>. Acesso em: 18 fev. 2023.

KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 11–32, jun. 2011.

- LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 255–261, jul. 2007.
- LU, J. S. *et al.* **Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review.** **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, 1 set. 2020.
- LYU, F. *et al.* **Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review.** **Journal of Hazardous Materials.** Elsevier B.V., , 5 fev. 2021.
- MOREIRA, R. **Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju.** Dissertação—São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2015.
- NELSON, L.; PARK, S.; HUBBE, M. A. Thermal Depolymerization of Biomass with Emphasis on Gasifier Design and Best Method for Catalytic Hot Gas Conditioning. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 4630–4727, 5 abr. 2018.
- PEDROZA, M. M. *et al.* Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos em processo de pirólise. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, 1 jun. 2017.
- PEREIRA, H. DE L.; NASCIMENTO, T. M. DO; SILVA, A. L. DA. **Aspectos técnicos do processo de pirólise.** (J. R. de Lima, N. de S. Cardoso, Eds.)VII Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciência. **Anais...**Campina Grande: CONAPESC, 6 jul. 2022.
- PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização.** Tese—Campinas: UNICAMP, dez. 2004.
- POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 33–45, jun. 2011.
- POWER, G.; KLAUBER, C.; GRÄFE, M. **The Asia-Pacific partnership: an important new initiative for a sustainable alumina industry.** Light metals 2009 : proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2009 Annual Meeting & Exhibition. **Anais...**San Francisco: John Wiley & Sons, 15 fev. 2009. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/234518651>>
- RAHMAN, A. *et al.* Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process. **Fuel**, v. 145, p. 84–99, 1 abr. 2015.
- REZA, B. *et al.* Environmental and economic aspects of production and utilization of RDF as alternative fuel in cement plants: A case study of Metro Vancouver Waste Management. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 81, p. 105–114, dez. 2013.
- ROSENBERG, S.; GRÄFE, M. **EGA's Unique bauxite residue roadmap.** Bauxite Residue Valorization and Best Practices Conference. Athens: 7 maio 2018.
- SANTINI, T. C.; FEY, M. V. From tailings to soil: long-term effects of amendments on progress and trajectory of soil formation and in situ remediation in bauxite residue. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, n. 5, p. 1935–1949, 12 maio 2018.
- SARC, R.; LORBER, K. E. Production, quality and quality assurance of Refuse Derived Fuels (RDFs). **Waste Management**, v. 33, n. 9, p. 1825–1834, set. 2013.
- SENO, R. *et al.* **Votorantim Metais/CBA bauxite residue: challenges and solutions.** 10th International Alumina Quality Workshop Conference Proceedings. **Anais...**Perth: AQW Incorporated, Eagle Farm, 19 abr. 2015.

SENO, R.; MORENO, R. A.; NAKAMURA, H. C. Use of Two Filtration Stages for Bauxite Residue. Em: **Light Metals 2019**. [s.l.] Springer, Cham, 2019. p. 47–56.

SIERADZKA, M. *et al.* Prediction of gaseous products from refuse derived fuel pyrolysis using chemical modelling software - Ansys Chemkin-Pro. **Journal of Cleaner Production**, v. 248, p. 119277, mar. 2020.

SUTCO. **Treatment plant for refuse derived fuel (RDF)**. Disponível em: <<https://www.environmental-expert.com/products/treatment-plant-for-refuse-derived-fuel-rdf-144485>>. Acesso em: 4 fev. 2023.

TIBURCIO, R. S. **Caracterização de resíduos sólidos urbanos secos provenientes do processo de triagem visando o aproveitamento energético através do seu uso como combustível derivado de resíduo**. Tese—Santo André: Universidade Federal do ABC, 2018.

UDDIN, M. N. *et al.* An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies. **Energies**, v. 11, n. 11, p. 3115, 10 nov. 2018.

VAN NGUYEN, Q. *et al.* Improvement of bio-crude oil properties via co-pyrolysis of pine sawdust and waste polystyrene foam. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 24–29, maio 2019.

VESES, A. *et al.* Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. **Fuel**, v. 141, p. 17–22, fev. 2015.

WANG, L. *et al.* Catalytic Fast Pyrolysis of Corn Stalk for Phenols Production With Solid Catalysts. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, 23 ago. 2019.

WASEWAR, K. L. *et al.* Neutralization and Utilization of red mud for its better waste management. **Archives of Environmental Science**, v. 6, p. 13–33, jan. 2012.

XU, D. *et al.* Catalytic conversion of plastic wastes using cost-effective bauxite residue as catalyst into H₂-rich syngas and magnetic nanocomposites for chrome(VI) detoxification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, p. 125289, jul. 2021.

YANG, X. *et al.* In-situ and ex-situ catalytic pyrolysis of cellulose to produce furans over red mud-supported transition metal catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 169, p. 105830, jan. 2023.

YOU, F.; MA, Y.; HUANG, L. Pre-culturing soil microbial inoculum in plant residues enhanced the resilience of tolerant bacteria and bionutralization efficacy in alkaline bauxite residues. **Science of The Total Environment**, v. 822, p. 153627, maio 2022.

CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA E CDR (COMBUSTÍVEL DERIVADO DE RESÍDUO) PARA FINS DE PIRÓLISE

3.1. INTRODUÇÃO

A geração do resíduo de bauxita através do processo Bayer envolve uma série de etapas e reações complexas. O resíduo de bauxita é altamente alcalino, com altos teores de sais e condutividade elétrica (EC) dominada por sódio (Na^+). O pH no licor de resíduo não tratado varia de 9,2 a 12,8 com um valor médio de $11,3 \pm 1,0$ (GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011).

Na etapa de digestão, o alumínio tri-hidratado presente no minério é solubilizado através de uma solução contendo NaOH na forma de aluminato de sódio. A grande maioria dos compostos de ferro e silício na forma de quartzo da bauxita permanecem praticamente inertes após a digestão e são os maiores componentes do resíduo (LYU *et al.*, 2021).

O resíduo de bauxita é composto, em média, de aproximadamente 70% (por peso) fases cristalinas e 30% de materiais amorfos. De uma maneira geral os compostos sólidos presentes no resíduo de bauxita podem ser definidos como um metal central (Na, Al, Ca e Ti) e com grupos terminais ou ponte, como O, SiO_4 e CO_3 , que constituem a matriz mineral, contendo sodalita, cancrinita, silicatos de cálcio hidratados, aluminatos tricálcicos, hidrocalumitas, calcita, carbonatos de sódio, perovskita, entre outros. A dissolução total ou parcial da maioria destes compostos resulta em ânions que elevam a alcalinidade do resíduo (EVANS, 2015; GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011).

Além disso, ainda há uma fração líquida, representada pela umidade do resíduo, variando de 20 a 50%, contendo ânions alcalinos como OH^- , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$, oriundos da solução utilizada no processo (KHAITAN; DZOMBAK; LOWRY, 2009).

O CDR é produzido através da trituração de RSU para utilização como combustível. Por isso, deve ter um poder calorífico considerável, geralmente próximo da 18 GJ/t. A composição do CDR normalmente apresenta material orgânico com baixa umidade, e não deve possuir frações de contaminação crítica (por exemplo, metais pesados, como Cr, Cd, Pb, Hg, etc) e nem substâncias orgânicas críticas (substâncias halogenadas, medicamentos ou resíduos infectados, etc). As etapas mais comuns para produção do CDR são (JUCÁ; MARIANO, 2014):

- Remoção dos compostos indesejados dos resíduos;
- Trituração, peneiramento e adequação da granulometria;
- Secagem;

- Peneiramento adicional, para nova redução de frações indesejáveis e;
- Granulação para aumentar a densidade (opcional).

O objetivo foi caracterizar o resíduo de bauxita e o CDR, e adequar os mesmos para realização dos testes de pirólise dentro de uma amostragem representativa em relação aos materiais gerados em escala industrial.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Resíduo de Bauxita

O resíduo de bauxita utilizado foi coletado na refinaria de alumina da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). Uma composição de 4 amostras em 4 dias consecutivos, cada dia sendo formado por 3 coletas, a cada 8 horas. As amostras foram coletadas diretamente do filtro prensa, após a etapa de clarificação e antes de serem enviados a barragem. A Figura 22 mostra o sistema de descarga do equipamento e material produzido.

Figura 22 - Resíduo de bauxita na descarga de filtro prensa antes envio para barragem



Fonte: Próprio Autor (2022)

3.2.2. Resíduo Sólido Urbano

Foram utilizadas duas fontes de resíduo sólido urbano. Uma delas foi o Combustível Derivado de Resíduo (CDR) utilizado no trabalho de (GUNDIN, 2022), identificado como CDR-01. E a outra uma amostra de CDR fornecido pela Empresa A, identificado como CDR-02.

A Figura 23 traz fotos dos dois tipos de CDR utilizados, visualmente percebe-se uma maior quantidade de plásticos no CDR-01 em relação ao CDR-02. Por sua vez, o CDR-02 apresenta, visualmente, uma maior quantidade de matéria orgânica.

Figura 23 - Imagens dos CDR utilizados. A) CDR-01 b) CDR-02



Fonte: Próprio Autor (2022)

3.2.3. Preparação das amostras

Resíduo de bauxita

As amostras de resíduo de bauxita coletadas foram submetidas a secagem em estufa modelo Fanem 520-C, com circulação de ar, a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 10h. Este procedimento facilita o manuseio do material, evitando formação de cristais e incrustações devido a precipitação de hidróxido de alumínio a partir da fase líquida ainda presente nas amostras. E, por consequência, facilita sua mistura com outros materiais.

Após a secagem, utilizando almofariz e pistilo, foi realizada a desagregação das partículas.

CDR

As amostras de CDR foram moídas no moinho de facas de rotor vertical, marca Marconi, para reduzir o tamanho das partículas, para 100% abaixo de 2 mm, para melhor homogeneização com o resíduo de bauxita.

A Figura 24 mostra o CDR-01 antes e depois da moagem.

Figura 24 – CDR-01 antes e depois da moagem



Fonte: Próprio Autor (2022)

3.2.4. Composição química do resíduo de bauxita

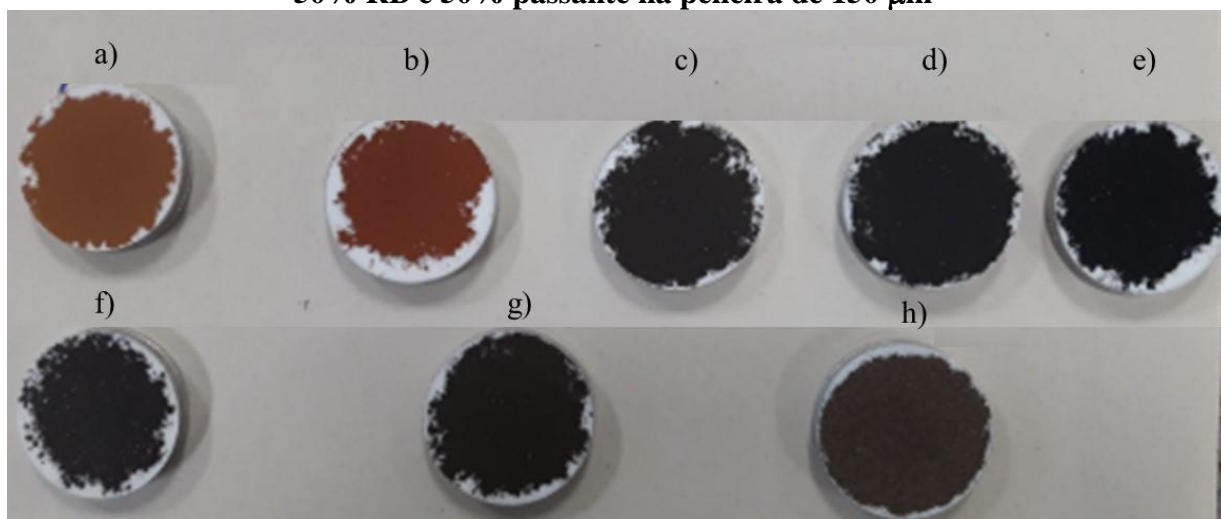
A composição química de cada amostra diária do resíduo de bauxita foi determinada através de fluorescência de raio-X (FRX). O equipamento utilizado foi FRX Axios Minerals – PANalytical, usando padrões de referência certificados e resultados expressos nas formas mais comuns dos óxidos. A Figura 25 mostra o equipamento utilizado, enquanto as pastilhas prensadas prontas para análise de FRX são apresentadas na Figura 26.

Figura 25 - Equipamento FRX Axios Minerals



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 26 - Pastilhas prensadas para análise na FRX. a) Resíduo de bauxita (RB), b) Resíduo de bauxita calcinado a 600 °C, c) Amostra 90% RB e 10% CDR, d) Amostra 80% RB e 20%, e) Amostra 50% RB e 50%, f) Amostra 50% RB e 50% retira na peneira de 840 μm , g) Amostra 50% RB e 50% retira na peneira de 150 μm , h) Amostra 50% RB e 50% passante na peneira de 150 μm



Fonte: Próprio Autor (2022)

3.2.5. Composições mineralógicas do resíduo de bauxita

As composições mineralógicas das amostras do resíduo de bauxita foram realizadas por difração de raio-X (DRX). O equipamento utilizado foi o Cubix Pro – PANalytical) e software

High Score Plus – banco de dados PDF4, com tubo de cobre nos ângulos 0 a 75° 2 θ , mostrado na Figura 27.

A interpretação dos difratogramas foi baseada na análise química obtida no FRX e com o score sugerido pelo banco de dados de difratogramas da biblioteca para minerais.

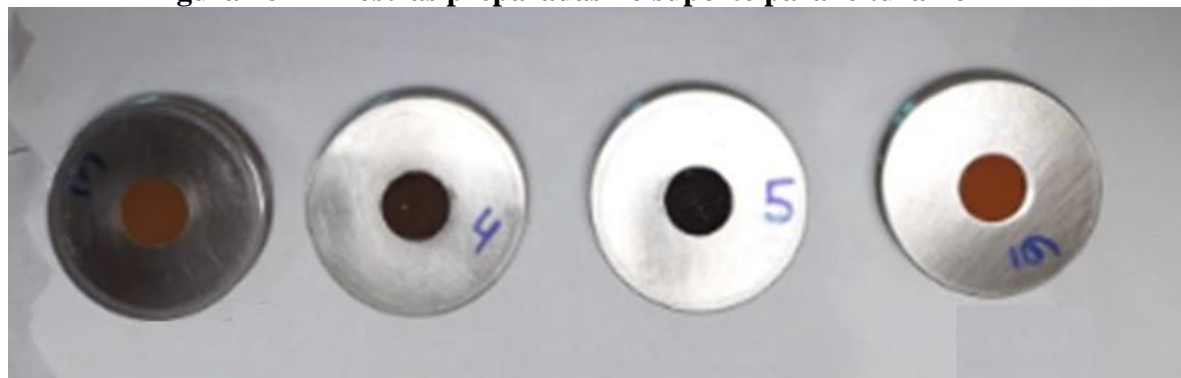
Figura 27 -Equipamento Cubix Pro – PANalytical



Fonte: (MALVERN PANALYTICAL, 2023)

A Figura 28 mostra as amostras preparadas prontas para leitura no DRX nas diferentes misturas de resíduo de bauxita e CDR.

Figura 28 - Amostras preparadas no suporte para leitura no DRX



Fonte: Próprio Autor (2022)

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Análises do resíduo de bauxita

3.3.1.1. Florescência de raio-X (FRX)

Os valores obtidos para a fluorescência de raio-X (FRX) são mostrados na Tabela 4, assim com média dos valores e o desvio padrão encontrados para cada composto.

Tabela 4 - Composição química das amostras de resíduo de bauxita (%)

Composto	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Média	Desvio Padrão
Fe₂O₃	30,52	28,87	28,78	29,23	29,35	0,804
Al₂O₃	27,24	28,03	28,12	28,24	27,91	0,457
Na₂O	15,08	15,27	15,6	15,66	15,4	0,274
SiO₂	14,75	14,43	14,58	14,61	14,59	0,131
CaO	8,83	8,93	9,25	8,63	8,91	0,256
TiO₂	1,8	2,22	2,04	1,83	1,97	0,194
P₂O₅	0,56	0,67	0,51	0,62	0,59	0,068
SO₃	0,58	0,59	0,53	0,49	0,55	0,047
Cl	0,19	0,3	0,15	0,28	0,23	0,071
K₂O	0,16	0,23	0,15	0,16	0,17	0,04
ZrO₂	0,11	0,11	0,1	0,1	0,1	0,003
MnO	0,08	0,09	0,1	0,11	0,09	0,012
Cr₂O₃	0,05	0,07	0,05	0,09	0,06	0,021
SrO	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,002
Ga₂O₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001
ZnO	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,005

Fonte: Próprio Autor (2022)

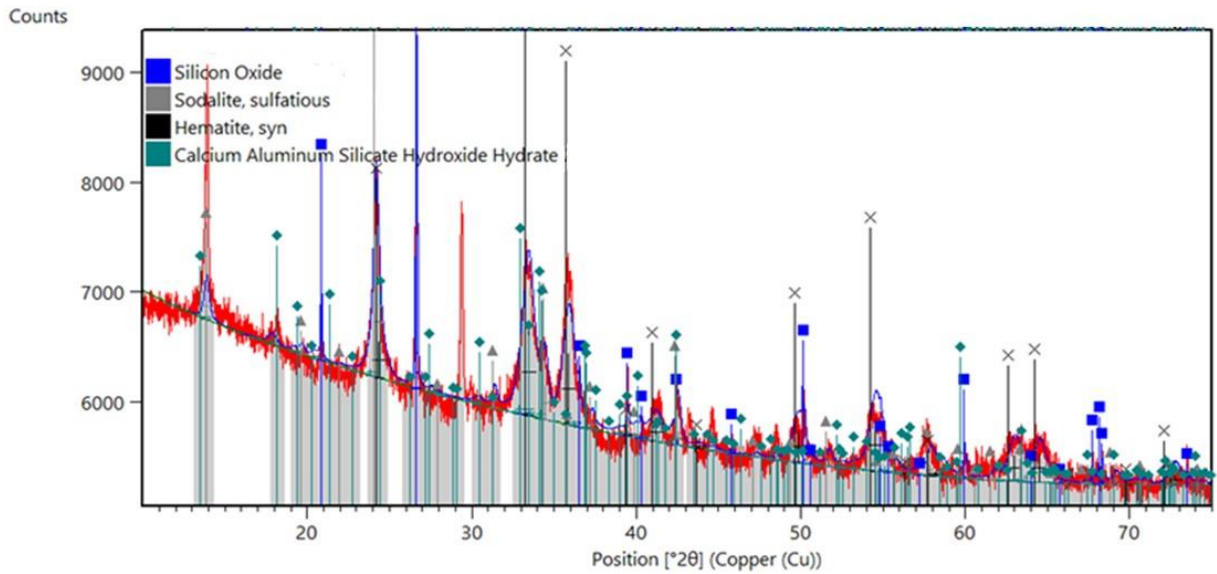
Mesmo com a complexidade, devido a grande quantidade de compostos, observa-se que o resíduo de bauxita é formado por cinco principais compostos: Fe₂O₃ (29,35%), Al₂O₃ (27,91%), Na₂O (15,40%), SiO₂ (14,59%) e CaO (8,91%), totalizando 96,16%.

Os compostos identificados e os valores medidos estão em concordância com os encontrados na literatura (EVANS, 2015; GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011; POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011; WASEWAR *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2021). Todas as amostras podem ser consideradas como resíduos de bauxita típicos.

3.3.1.2. Difração de raio-X (DRX)

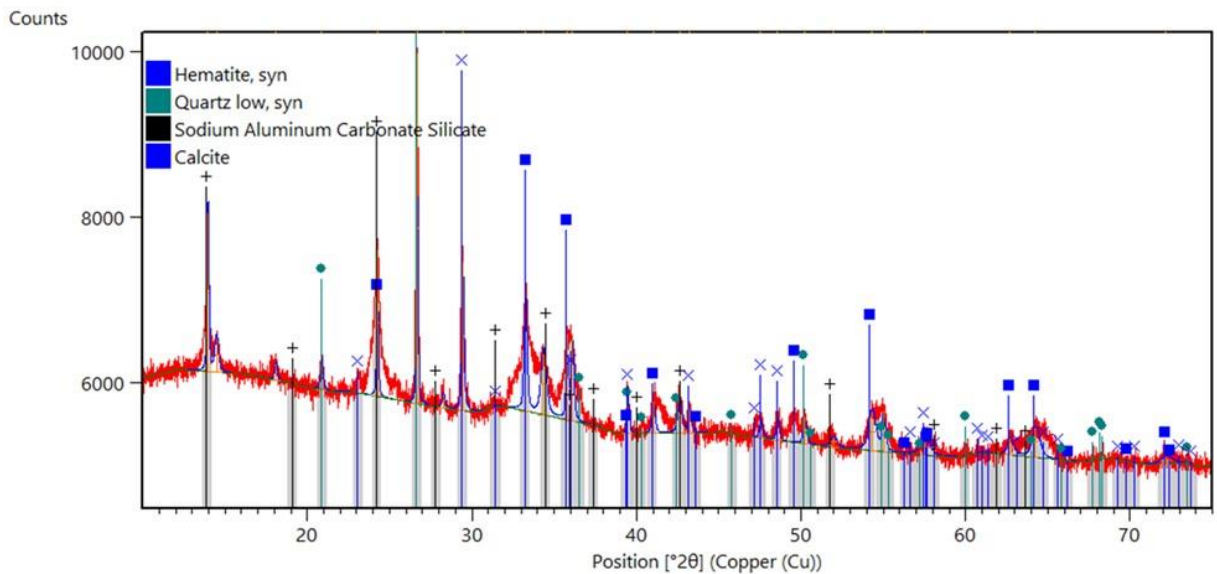
Os difratogramas obtidos para as quatro amostras de resíduo de bauxita são apresentados nas Figuras 29, 30, 31 e 32.

Figura 29 -DRX Amostra resíduo de bauxita 01



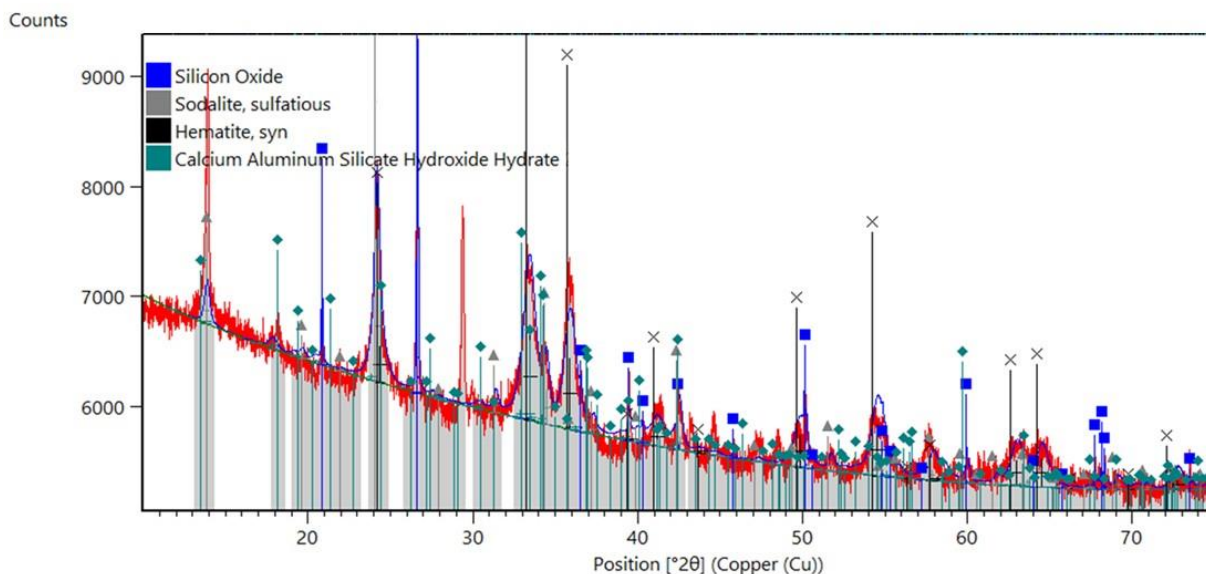
Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 30 - DRX Amostra resíduo de bauxita 02



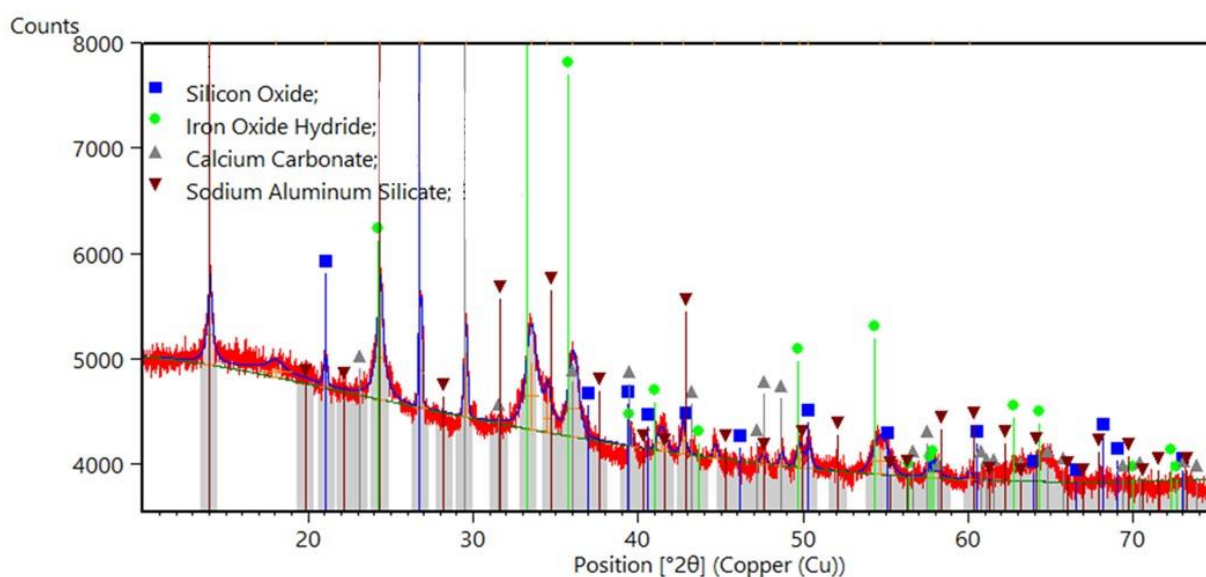
Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 31 - DRX Amostra resíduo de bauxita 03



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 32 - DRX Amostra resíduo de bauxita 04



Fonte: Próprio Autor (2022)

Os compostos encontrados estão coerentes com os apresentados na literatura (EVANS, 2015; GRÄFE; POWER; KLAUBER, 2011; KHAIRUL; ZANGANEH; MOGHTADERI, 2019; KLAUBER; GRÄFE; POWER, 2011; POWER; GRÄFE; KLAUBER, 2011; WASEWAR *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2021). Destacam-se: os óxidos de ferro, os óxidos de silício, o carbonato de cálcio e os hidrogarnets, como a sodalita e aluminossilicatos. Os compostos contendo ferro e silício são originários do minério e, praticamente, não reagem

durante o processo Bayer e não contribuem com a alcalinidade do resíduo de bauxita. O carbonato de cálcio é formado devido a adição de hidróxido de cálcio no processo nas etapas de digestão, decantação e filtração e posterior reação com o carbonato de sódio presente na solução alcalina. Os hidrogarnets são formados partir da reação da kaolinita presente no minério com a o hidróxido de sódio da solução alcalina. Tanto o carbonato de cálcio quanto os hidrogarnets contribuem com a alcalinidade do resíduo de bauxita (LYU *et al.*, 2021).

Dada a proximidade dos picos (posição 2θ), a complexidade na composição dos compostos e as algumas variações na estequiometria nas reações do processo Bayer, há uma variação na identificação das mineralogias nos difratogramas de cada amostra. Porém, a natureza geral dos compostos é muito similar (WANG *et al.*, 2021).

3.3.2. Análises dos resíduos sólidos urbanos

As análises dos CDR-01 e CDR-02 utilizados neste estudo foram determinadas e apresentadas por Gundin (2022) e fornecidas pela Empresa A, respectivamente.

A Tabela 5 traz os valores médios e os desvios padrões para densidade a granel (somente para o CDR-01), teor de umidade, porcentagem de voláteis, porcentagem de cinzas, porcentagem de carbono fixo e poder calorífico superior (PCS).

Gundin (2022) utilizou 10 amostras diferentes para caracterizar o CDR 01, enquanto os valores fornecidos para o CDR-02, pela empresa A, foram obtidos a partir de 3 amostras diferentes.

Tabela 5 - Propriedades CDR-01 e CDR-02

Propriedade	CDR 01	CDR 02
Densidade a granel (kg m^{-3})	$152,50 \pm 32,07$	-
Teor de umidade (%)	$18,47 \pm 14,39$	$8,19 \pm 0,66$
Voláteis (%)	$76,49 \pm 4,12$	$65,85 \pm 2,10$
Cinzas (%)	$8,02 \pm 2,90$	$22,03 \pm 2,86$
Carbono fixo (%)	$15,49 \pm 2,40$	$12,12 \pm 0,78$
PCS (J.g^{-1})	$25.251 \pm 4.313,48$	18.770 ± 860

Fonte: Adaptado de GUNDIN (2022) e Empresa A

Para garantir uma melhor homogeneização nos cadinhos dos CDR com o resíduo de bauxita foi necessário reduzir o tamanho do material, através de moinho de facas, para uma granulometria abaixo de 2 mm. Este tamanho de partícula também foi utilizado em estudo de pirólise rápida de RSU após processamento por trommel por (EKE; ONWUDILI;

BRIDGWATER, 2017). Sbrolini Tiburcio *et al.* (2021) utilizaram material com tamanho menor que 8 mm em estudo para caracterização físico-química e termo física de rejeito para uso como CDR.

Além de facilitar o manuseio e a mistura dos materiais, a granulometria pode influenciar nos resultados da pirólise. Silva *et al.* (2017), analisando o efeito da granulometria de partículas da biomassa no pH de carvões verificaram que com menores tamanhos foram obtidos carvões com valores de pH mais elevados. Menores tamanhos de partículas produziram carvões com maiores áreas superficiais, melhorando a degradação pirolítica e, conseqüentemente, causando o aumento do pH. Luo *et al.* (2010) estudaram o impacto do tamanho de partícula do RSU na performance da pirólise e da gaseificação em um reator de leito fixo. Três tamanhos foram utilizados < 5 mm, 5mm a 10 mm e 10 mm a 20 mm. O RSU com menor tamanho de partícula produziu mais H₂, CO e teve um rendimento a maior.

Os valores densidade para CDR encontrados na literatura apresentaram uma grande variação, Hryb; Matyasik (2018) encontraram um valor de 160 kg m⁻³, Peters *et al.* (2020) de 190 g m⁻³ e Infiesta *et al.* (2019), de 250 kg m⁻³. As diferentes fontes, processos e composições têm grande impacto nesta propriedade (GOMES; DE LURDES COSTA LOPES, 2012). A densidade do CDR-01, 152,50 kg.m⁻³, utilizado neste trabalho encontra-se entre esta faixa típica.

A densidade tem impacto no transporte, armazenamento e, principalmente, manuseio (NOBRE *et al.* 2019). Siqueira *et al.* (2022) estudaram o efeito de pré-tratamentos nos materiais alimentados em um sistema de pirólise de polímeros, visando aumento de densidade, e concluiu que um aumento na densidade pode afetar a dinâmica das reações de pirólise, mas ao final do processo altera minimamente os rendimentos globais e composições dos produtos obtidos.

Segundo Białowiec *et al.* 2017 a umidade é um ponto chave para materiais com fins energéticos. Além da menor umidade trazer muitas vantagens como aumento do poder calorífico inferior (PCI), ela previne conversões biológicas do material orgânico e aumento do volume.

O CDR 2 apresentou uma umidade menor comparada ao CDR 1, 8,19% e 18,47%. No entanto, estes valores estão dentro da faixa dos encontrados na literatura. Jewiarz *et al.* (2020) indicaram umidades de CDR entre 10% e 20%. Akdağ; Atimtay; Sanin, (2016), por sua vez, mediram umidades de CDR variando de 1,6% a 14,8%.

Os valores de voláteis determinados tanto para os CDR-01 e CDR-02, 76,49% e 65,85%, são coerentes com os publicados por outros autores. Akdağ; Atimtay; Sanin, (2016)

encontraram um valor de 68,5%, Mehdi *et al.*, (2020) entre 66,8% e 67,5%, Białowiec *et al.*, (2017), 76,0% Edo *et al.*, (2016) 79,6% e Peters *et al.*, (2020) 78,3%.

Para o teor de cinzas de CDR, Zhao *et al.* (2016) trazem valores na faixa de 6,3% a 12,5%. Nobre *et al.* (2019) encontraram teores de cinzas de até 26% para CDR. O CDR-02 tem um teor de cinzas superior em relação ao CDR-01, 22,03% em relação a 8,02%.

O carbono fixo tem influência direta no poder calorífico de biomassas (SILVA *et al.*, 2014). Nas reações de combustão o carbono é o principal reagente das biomassas, após a eliminação dos voláteis das mesmas (RIELY, 2014). Akdağ; Atımtay; Sanin (2016) encontraram valores de carbono fixo variando de 16,6% a 5,2% para CDR, enquanto Mehdi *et al.* (2020) trabalharam com uma faixa de 8,4% a 9,5%. Os valores de carbono fixo para o CDR-01 e o CDR-02 ficaram próximos entre si e também aos encontrados na literatura.

Na literatura é possível encontrar diversas correlações entre análise imediata e o poder calorífico superior (MATEUS; BORDADO; GALHANO DOS SANTOS, 2021; ÖZKAN *et al.* 2019).

Komilis; Kissas; Symeonidis (2014) realizam um estudo para determinar o impacto dos voláteis, umidade e cinzas no poder calorífico superior dos resíduos sólidos através de uma atualização no diagrama de Tanner. Os autores consideram que o teor de cinzas e voláteis estão intrinsicamente correlacionados e apresentaram um diagrama para determinar o poder calorífico superior a partir destes parâmetros. Para os valores médios apresentados tanto para o CDR-01 quanto para o CDR-02, de voláteis e umidade, o poder calorífico superior estimado seria superior a 12 MJ.kg⁻¹ segundo este diagrama. Os valores médios determinados para o poder calorífico superior, e mostrados na Tabela 5, confirmaram esta estimativa para os dois CDR utilizados neste trabalho.

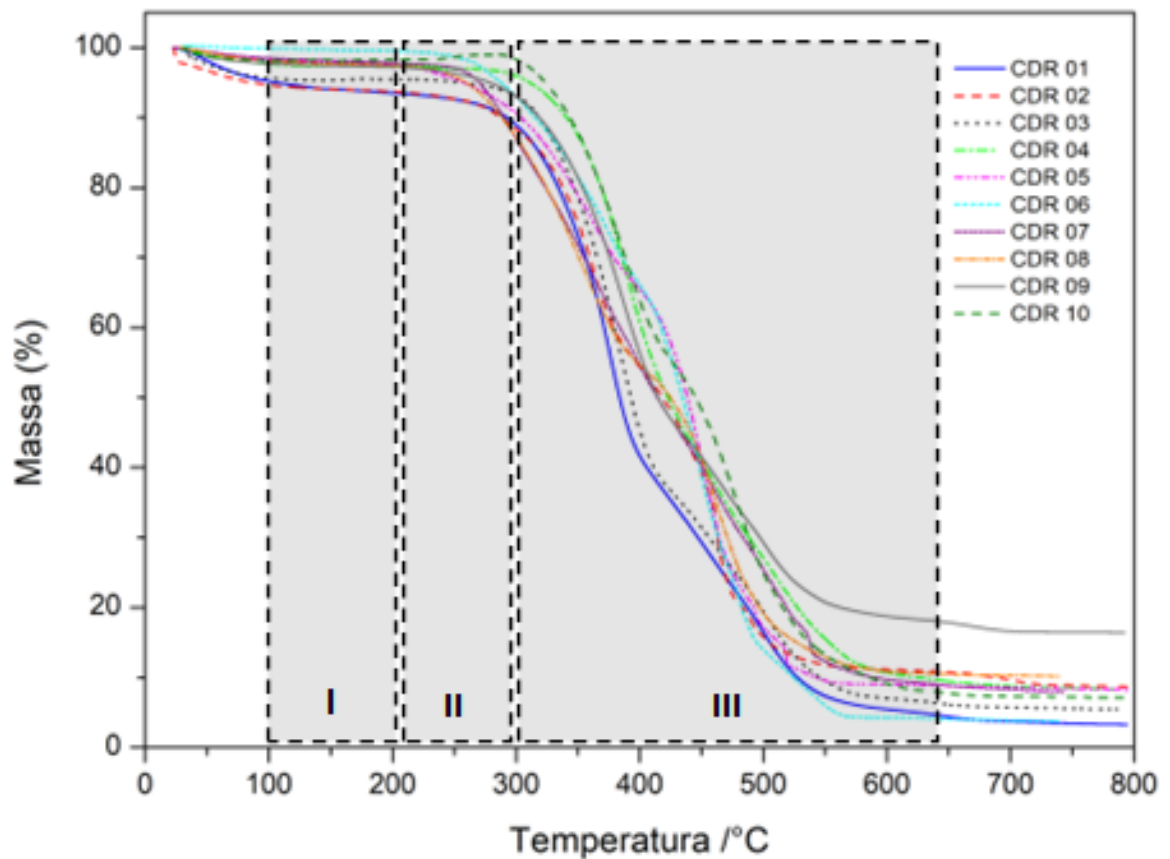
Os valores médios de PCS encontrados para o CDR-01 e CDR-02, 18.770 J.g⁻¹ e 25.251 J.g⁻¹, respectivamente, ficam dentro da faixa de valores encontrados na literatura: Jucá; Mariano (2014) 18.000 J.g⁻¹, Costa *et al.* (2016) 17.000 J.g⁻¹, Akdağ; Atımtay; Sanin (2016) 19.223 J.g⁻¹ e 22.143 J.g⁻¹.

A Figura 33 mostra o comportamento do CDR-01 durante os ensaios de termogravimetria (TG). Os ensaios foram realizados temperatura inicial ambiente (30 °C) e temperatura final de 750 °C, com atmosfera de ar sintético (fluxo de 20 ml min⁻¹) e com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

As Figuras 34, 35 e 36 mostram o comportamento do CDR-02 durante os ensaios de termogravimetria (TG). O eixo vertical principal (esquerda do gráfico) está a temperatura (°C), no eixo vertical secundário (direita do gráfico) a variação de massa (%) e no eixo horizontal o

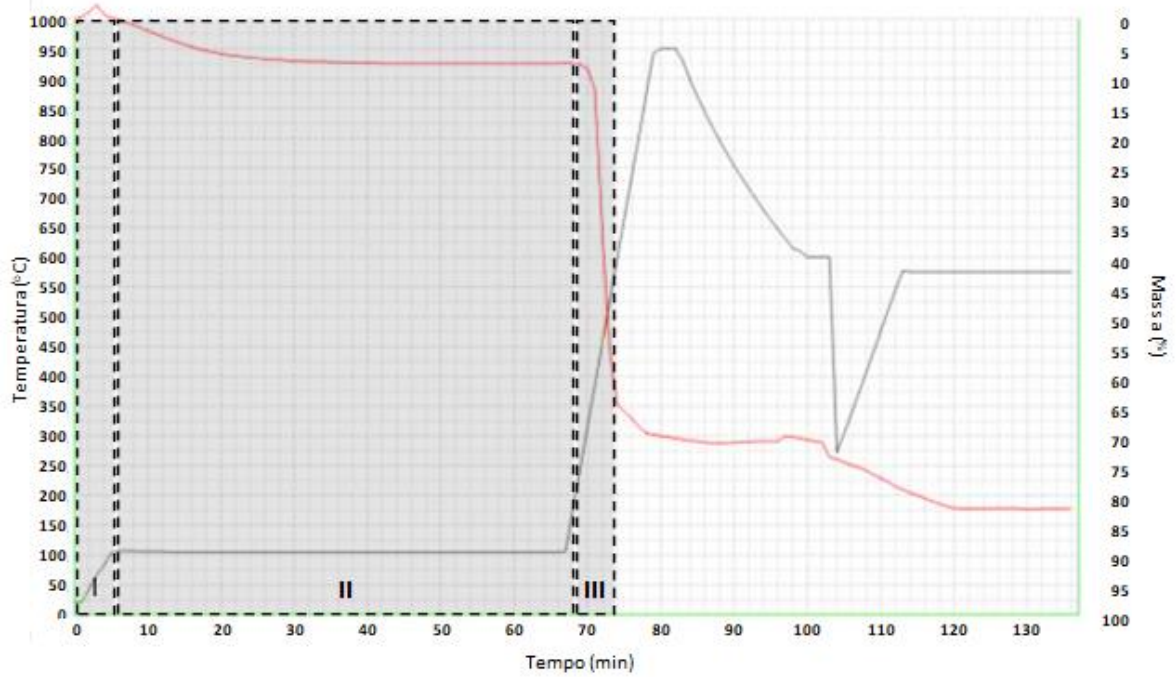
tempo (min). As análises foram realizadas conforme método ASTM D7582 adaptado, sendo em atmosfera inerte a 105°C para medida da umidade, atmosfera inerte a 950°C para medida de voláteis e 575°C para medida de cinzas em atmosfera oxidante.

Figura 33 - Curvas de termogravimetria (TG) das amostras do CDR-01



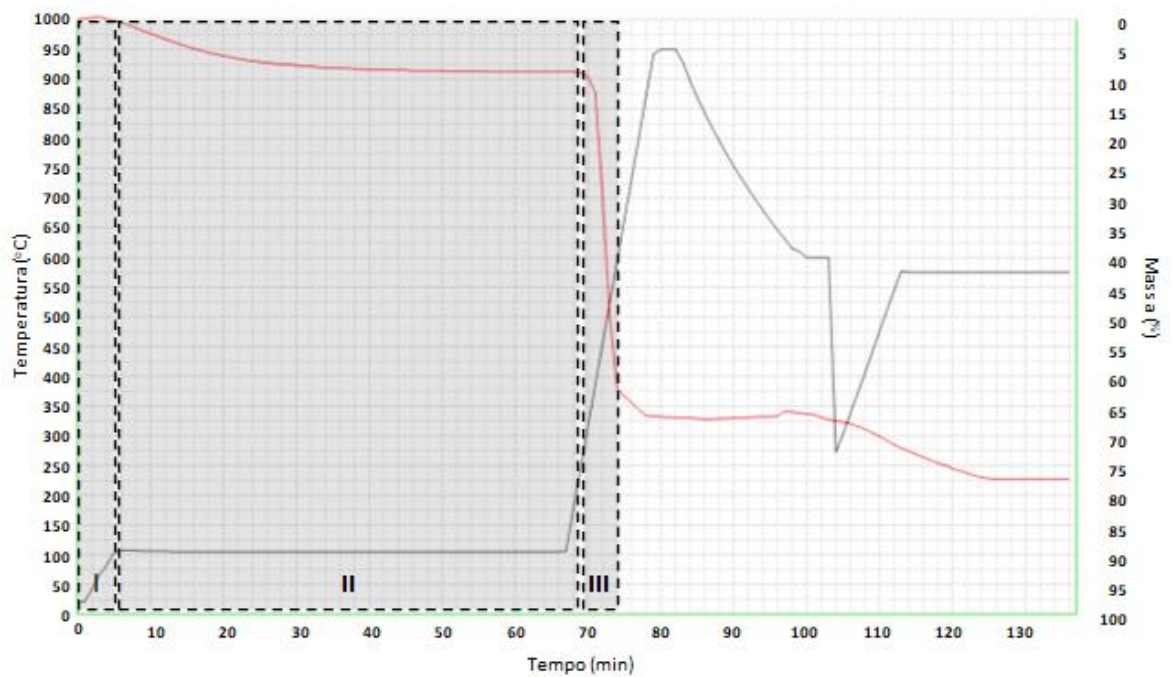
Fonte: Adaptado de GUNDIN (2022)

Figura 34 - Curva de termogravimetria (TG) do CDR-02 Amostra 01



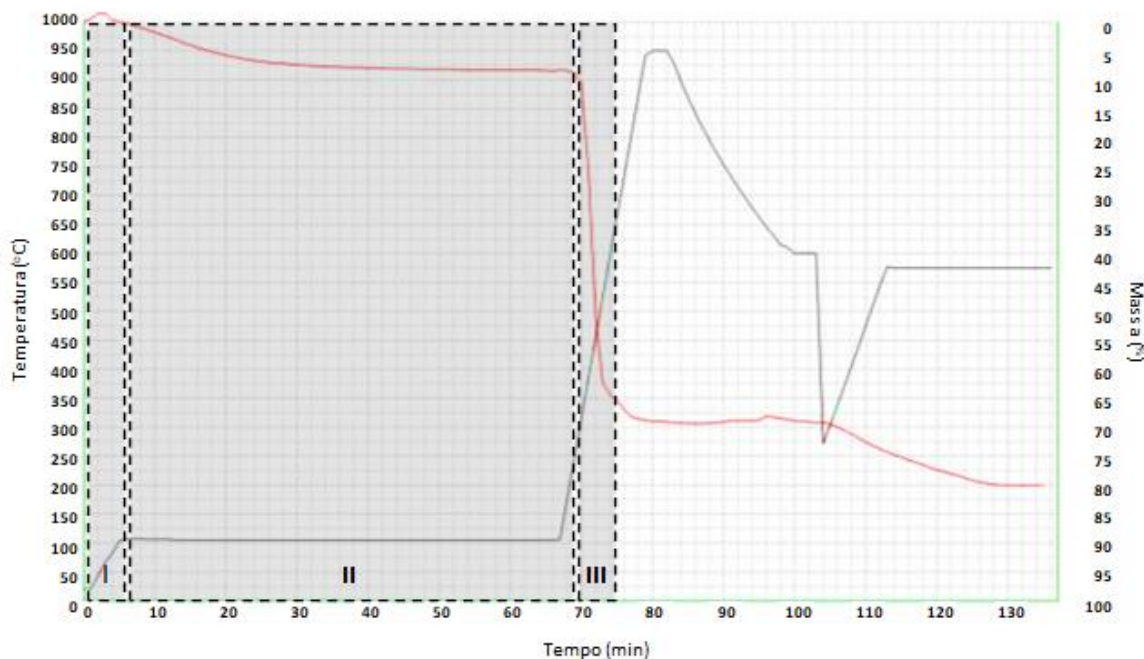
Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 35 - Curva de termogravimetria (TG) do CDR-02 Amostra 02



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 36 - Curva de termogravimetria (TG) do CDR-02 Amostra 03



Fonte: Próprio Autor (2022)

É possível notar que os dois CDR apresentam um perfil de degradação térmica similar (Figuras 33, 34, 35 e 36). Há uma etapa inicial (área I dos gráficos), até 120 °C, onde ocorre a remoção de umidade. À medida que a temperatura aumenta até aproximadamente 200 °C (área II dos gráficos), apenas pequenas mudanças na massa são observadas. A decomposição principal da estrutura começa aproximadamente a 200 °C e as perdas máximas de massa foram registradas especialmente entre 200 e 550 °C (área III dos gráficos) (COZZANI *et al.*, 1995).

Tipicamente entre 220 e 400 °C ocorre a decomposição dos componentes do papel, enquanto entre 400 e 520 °C há a decomposição dos plásticos. O material oriundo de resíduos alimentícios é degradado em uma faixa ampla de temperatura, 180 e 640 °C (ALURI *et al.*, 2018).

Este perfil de degradação térmica foi similar aos encontrados na literatura para diferentes tipos CDR utilizado em processos de pirólise (AKDAĞ; ATIMTAY; SANIN, 2016; ALURI *et al.*, 2018; COZZANI *et al.*, 1995; MEHDI *et al.*, 2020; ZAJEMSKA *et al.*, 2022).

3.4. CONCLUSÃO

As amostras utilizadas neste estudo, tanto de resíduo de bauxita e quanto de CDR, podem ser consideradas representativas de seus processos de geração e adequadas para o processo de

neutralização por pirólise sinérgica, como mostraram as análises de fluorescência e difração de raio-X do resíduo de bauxita, e as análises imediatas dos CDR.

O resíduo de bauxita, por ser produzido por uma refinaria de alumina e ser gerado a partir de um minério também produzido industrialmente, apresenta uma maior homogeneidade.

Os CDR, por sua vez, dada a natureza de sua geração, com diversos fatores tendo influência, como, por exemplo, a população local e os processos de coleta e separação, apresentam uma maior heterogeneidade. Entre os CDR-01 e CDR-02 e as amostras de cada um deles entre si.

REFERÊNCIAS

- AKDAĞ, A.; ATIMTAY, A.; SANIN, F. D. Comparison of fuel value and combustion characteristics of two different RDF samples. **Waste Management**, v. 47, p. 217–224, jan. 2016.
- ALURI, S. *et al.* Pyrolysis and gasification studies of model refuse derived fuel (RDF) using thermogravimetric analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 179, p. 154–166, 1 out. 2018.
- BIAŁOWIEC, A. *et al.* The RDF/SRF torrefaction: An effect of temperature on characterization of the product – Carbonized Refuse Derived Fuel. **Waste Management**, v. 70, p. 91–100, dez. 2017.
- COSTA, M. *et al.* CFD modelling of a RDF incineration plant. **Applied Thermal Engineering**, v. 101, p. 710–719, maio 2016.
- COZZANI, V. *et al.* A Fundamental Study on Conventional Pyrolysis of a Refuse-Derived Fuel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 6, p. 2006–2020, 1 jun. 1995.
- EDO, M. *et al.* The combined effect of plastics and food waste accelerates the thermal decomposition of refuse-derived fuels and fuel blends. **Fuel**, v. 180, p. 424–432, set. 2016.
- EKE, J.; ONWUDILI, J. A.; BRIDGWATER, A. V. Physical pretreatment of biogenic-rich trommel fines for fast pyrolysis. **Waste Management**, v. 70, p. 81–90, dez. 2017.
- EVANS, K. **Successes and challenges in the management and use of bauxite residue.** Bauxite Residue Valorisation and Best Practices. Leuven: 5 out. 2015.
- GOMES, C. C.; DE LURDES COSTA LOPES, M. Characterisation of municipal solid waste physical properties and their evolution with age. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Geotechnical Engineering**, v. 165, n. 1, p. 23–34, fev. 2012.
- GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, v. 108, n. 1–2, p. 60–79, jun. 2011.
- GUNDIN, R. S. **Aplicação do combustível derivado de resíduos (CDR) para otimizar o uso da palha de cana e casca de eucalipto como fonte de energia térmica.** Tese— Sorocaba: Universidade Federal de São Carlos, 2022.
- HRYB, W.; MATYASIK, P. Mercury content in refuse-derived fuels. **Archives of Environmental Protection**, v. 44, p. 65–72, 2018.
- INFIESTA, L. R. *et al.* Design of an industrial solid waste processing line to produce refuse-derived fuel. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 715–719, abr. 2019.
- JEWIARZ, M. *et al.* Parameters Affecting RDF-Based Pellet Quality. **Energies**, v. 13, n. 4, p. 910, 18 fev. 2020.
- JUCÁ, J. F.; MARIANO, M. **Analysis of various treatment technologies and final disposal of solid waste in Brazil, Europe, USA and Japan.** Jabotão do Guararapes: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/268811770>>.

- KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. **The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud**. *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier B.V., 1 fev. 2019.
- KHAITAN, S.; DZOMBAK, D. A.; LOWRY, G. V. Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. *Environmental Engineering Science*, v. 26, n. 5, p. 873–881, 28 maio 2009.
- KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, v. 108, n. 1–2, p. 11–32, jun. 2011.
- KOMILIS, D.; KISSAS, K.; SYMEONIDIS, A. Effect of organic matter and moisture on the calorific value of solid wastes: An update of the Tanner diagram. *Waste Management*, v. 34, n. 2, p. 249–255, fev. 2014.
- LUO, S. *et al.* Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 16, p. 6517–6520, 2010.
- LYU, F. *et al.* **Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review**. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 5 fev. 2021.
- MALVERNANALYTICAL. **CubiX3**. Disponível em:
<<https://www.malvernpanalytical.com/br/support/product-support/cubix3-range/cubix3>>. Acesso em: 10 fev. 2023.
- MATEUS, M. M.; BORDADO, J. M.; GALHANO DOS SANTOS, R. Simplified multiple linear regression models for the estimation of heating values of refuse derived fuels. *Fuel*, v. 294, p. 120541, jun. 2021.
- MEHDI, M. *et al.* **Study of Hydrothermally RDF Samples for Energy Applications: Thermogravimetric Analysis**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. *Anais...*IOP Publishing Ltd, 30 set. 2020.
- NOBRE, C. *et al.* Upgrading of refuse derived fuel through torrefaction and carbonization: Evaluation of RDF char fuel properties. *Energy*, v. 181, p. 66–76, 15 ago. 2019.
- ÖZKAN, K. *et al.* A heating value estimation of refuse derived fuel using the genetic programming model. *Waste Management*, v. 100, p. 327–335, dez. 2019.
- PETERS, J. *et al.* Flexibility of CFB Combustion: An Investigation of Co-Combustion with Biomass and RDF at Part Load in Pilot Scale. *Energies*, v. 13, n. 18, p. 4665, 8 set. 2020.
- POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, v. 108, n. 1–2, p. 33–45, jun. 2011.
- RILEY, J. T. Chapter 5: Proximate Analysis. In: **Routine coal and coke analysis**. Baltimore: ASTM, ed. 2, 29 -47, 2014.
- SBROLINI TIBURCIO, R. *et al.* Physicochemical and thermophysical characterization of rejected waste and evaluation of their use as refuse-derived fuel. *Fuel*, v. 293, 1 jun. 2021.

SILVA, D. A. DA *et al.* Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 561–568, dez. 2014.

SILVA, M. R. F. *et al.* **Efeitos da granulometria da biomassa, da temperatura e do tempo de pirólise no pH e PCZ de carvões de bagaço de cana-de-açúcar.** 57º Congresso Brasileiro De Química. **Anais...** Gramado: ABQ, 11 out. 2017.

SIQUEIRA, Y. *et al.* **Efeito do modo de alimentação na reciclagem química via pirólise de resíduos plásticos.** 35º Congresso Latinoamericano de Química. Rio de Janeiro: ABQ, 2022.

WANG, Y. *et al.* Mechanism of magnetizing the Bayer red mud and meanwhile improving the cementitious activity of its tailings by using biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 287, p. 125016, mar. 2021.

WASEWAR, K. L. *et al.* Neutralization and Utilization of red mud for its better waste management. **Archives of Environmental Science**, v. 6, p. 13–33, jan. 2012.

ZAJEMSKA, M. *et al.* Numerical and experimental analysis of pyrolysis process of RDF containing a high percentage of plastic waste. **Fuel**, v. 320, p. 123981, jul. 2022.

ZHANG, X. *et al.* Rapid conversion of red mud into soil matrix by co-hydrothermal carbonization with biomass wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 1 out. 2021.

ZHAO, L. *et al.* Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 1, p. 51–54, jan. 2016.

CAPÍTULO 4: PIRÓLISE SINÉRGICA

4.1. INTRODUÇÃO

Segundo Kannan *et al.* (2021), várias técnicas de neutralização do resíduo de bauxita têm sido estudadas, destacando-se as neutralizações ácida, com água do mar, com CO₂ e com SO₂, e a biolixiviação.

De forma geral, o processo de neutralização remove hidroxilas (OH⁻), carbonatos (CO₃⁻), e aluminatos (Al(OH)₄⁻) da solução através da formação de sólidos (precipitação) contendo Ca, Al e Mg (no caso da neutralização com água do mar). Na neutralização com ácidos e CO₂ há uma reação prévia de dissolução dos sólidos originalmente presentes no resíduo, seguida da precipitação (KANNAN *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2022).

A fração gasosa gerada na pirólise de RSU, além de possuir alto poder calorífico, é composta por hidrocarbonetos, hidrogênio, CO e CO₂ (PEDROZA *et al.*, 2017). Ateş; Miskolczi; Borsodi, (2013) caracterizaram os gases de uma pirólise de RSU à 500 °C, obtendo uma composição de 0,97% de H₂, 20,43% de CO, 41,52% de CO₂, 5,41% de CH₄ e 31,68% de outros hidrocarbonetos com cadeias variando entre 2 e 5 carbonos.

A utilização da pirólise sinérgica, onde dois ou mais compostos são degradados termicamente ao mesmo tempo, visando o uso do CO₂ e ácidos orgânicos gerados pela decomposição de diversas biomassas para neutralização do resíduo de bauxita tem se mostrado efetiva (LI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019, 2021; YOON *et al.*, 2019).

O objetivo foi realizar em escala laboratorial a pirólise sinérgica dos CDR com resíduo de bauxita, em diferentes condições, e avaliar o processo de neutralização do mesmo.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Ensaios de pirólise

Utilizando cadinhos de porcelana com tampa de capacidade volumétrica de 10 ml, previamente pesados em balança analítica, foram pesadas as massas de resíduo de bauxita e CDR moído conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4, sendo a massa final da mistura de 10 g. Foi realizada a mistura dos materiais de forma manual utilizando um bastão de vidro. A Figura 37 mostra uma imagem da mistura de 50% CDR-01 e 50% resíduo de bauxita já misturados e prensados na pastilha para análise de FRX.

Figura 37 - Amostra de CDR-01 e resíduo de bauxita já misturados na proporção de 50% cada



Fonte: Próprio Autor (2022)

Os cadinhos foram submetidos a forno mufla Metaltrend K-150, mostrada na Figura 38, durante 25 minutos, com porta fechada. As amostras foram retiradas da mufla e resfriadas em dessecador por 2h. Na sequência, foram pesados os cadinhos em balança analítica e anotadas as massas.

Figura 38 - Forno mufla Metaltrend K-150 utilizado nos ensaios de pirólise



Fonte: Próprio Autor (2022)

Foram realizados ensaios de pirólise para os dois tipos de CDR. Os parâmetros variados foram: temperatura, porcentagem de resíduo de bauxita e porcentagem de CDR. Os valores de cada parâmetro são mostrados nas Tabelas 06 e 07.

Tabela 6 – Condições do teste de pirólise para o CDR-01

Amostra	Temperatura	% Resíduo de Resíduo	% CDR-01
01	200	100	0
02	200	90	10
03	200	70	30
04	200	50	50
05	400	100	0
06	400	90	10
07	400	70	30
08	400	50	50
09	600	100	0
10	600	90	10
11	600	70	30
12	600	50	50
13	800	100	0
14	800	90	10
15	800	70	30
16	800	50	50

Fonte: Próprio Autor (2022)

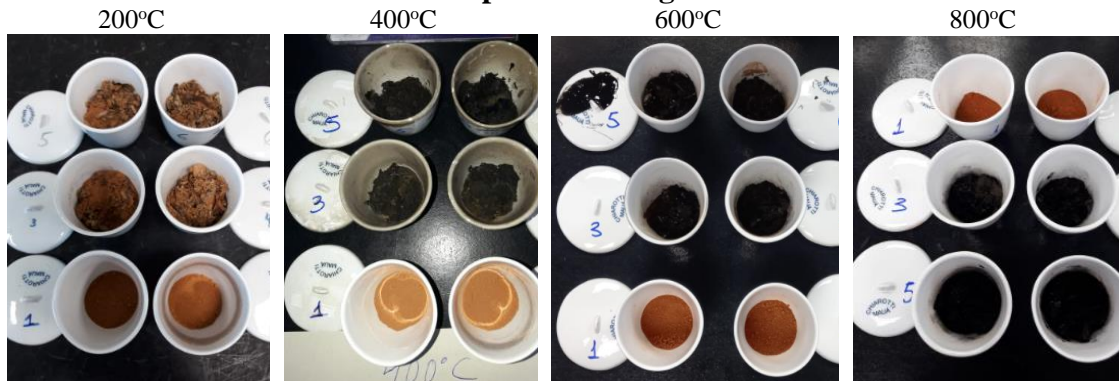
Tabela 7 - Condições do teste de pirólise para o CDR-02

Amostra	Temperatura	% Resíduo Bauxita	% CDR-02
01	200	100	0
02	200	70	30
03	200	50	50
04	400	100	0
05	400	70	30
06	400	50	50
07	600	100	0
08	600	70	30
09	600	50	50
10	800	100	0
11	800	70	30
12	800	50	50

Fonte: Próprio Autor (2022)

A Figura 38 traz fotos dos cadinhos com as misturas de resíduo de bauxita e CDR-01 após pirólise para as temperaturas de 200, 400, 600 e 800 °C. É possível notar a maior presença de carvão nas temperaturas mais elevadas.

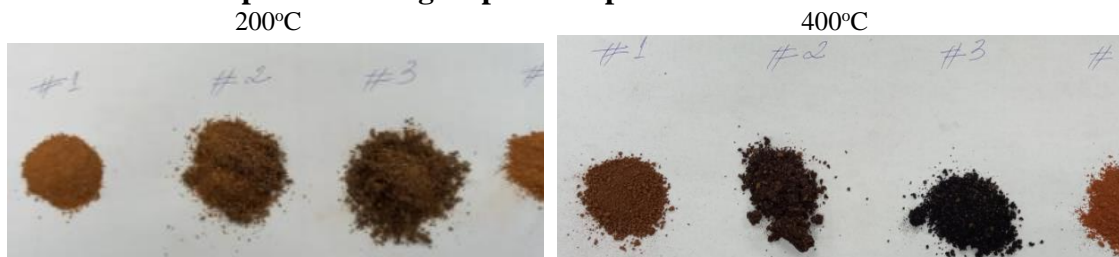
Figura 39 - Amostras dos produtos obtidos com CDR-01 e resíduo de bauxita após pirólise sinérgica



Fonte: Próprio Autor (2022)

As Figuras 39 e 40 trazem fotos das misturas de resíduo de bauxita e CDR-02 após pirólise para as temperaturas de 200, 400, 600 e 800 °C. Da mesma forma que ocorreu com o CDR-01, é possível notar a maior presença de carvão nas temperaturas mais elevadas.

Figura 40 - Amostras dos produtos obtidos com CDR-02 e resíduo de bauxita após pirólise sinérgica para temperaturas de 200 e 400 °C



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 41 - Amostras dos produtos obtidos com CDR-02 e resíduo de bauxita após pirólise sinérgica para temperaturas de 600 e 800 °C



Fonte: Próprio Autor (2022)

4.2.2. Lixiviação

Utilizando béquer de vidro com capacidade de 300 mL com agitador magnético, foram adicionados 50 mL de água ultrapura, processada em Milli-Q Direct Water Purification System, e 2 g de amostra pós pirólise.

O béquer foi fechado com papel alumínio e elástico para evitar a evaporação da solução. Mantido sob agitação constante durante período de 24h e a temperatura ambiente. Após este período, foi realizada a medição do pH utilizando pHmetro Metrohm modelo 780.

A Figura 42 mostra as soluções durante o teste de lixiviação.

Figura 42 - Teste de lixiviação



Fonte: Próprio Autor (2022)

A Figura 43 traz uma imagem o pHmetro utilizado para medir o pH final das soluções.

Figura 43 - pHmetro de bancada Metrohm 780 utilizado



Fonte: Próprio Autor (2022)

4.2.3. Análise Estatística

Para avaliar a significância dos resultados foi realizada a análise de variância (ANOVA) para cada tipo CDR, com suas diferentes misturas com o resíduo de bauxita e as temperaturas de pirólise. O teste de Tukey também foi aplicado para determinar quais médias, dentre as diferentes condições, foram estatisticamente diferentes.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 8 traz os valores obtidos de pH para cada mistura de resíduo de bauxita e CDR-01 em função da temperatura.

Tabela 8 - Valores pH para cada mistura de CDR 1 com resíduo de bauxita (%em massa)

Temperatura (°C)	CDR 1 - 100% RB e 0% CDR	CDR 1 - 90% RB e 10% CDR	CDR 1 - 70% RB e 30% CDR	CDR 1 - 50% RB e 50% CDR
200	11,35 ± 0,07 b A	10,60 ± 0,11 c B	10,19 ± 0,04 c C	9,66 ± 0,06 c D
400	11,51 ± 0,04 ab A	10,75 ± 0,04 c B	9,70 ± 0,04 d C	8,62 ± 0,06 d D
600	11,51 ± 0,04 ab A	11,09 ± 0,04 b B	10,54 ± 0,09 b C	10,51 ± 0,03 b C
800	11,70 ± 0,03b a A	11,60 ± 0,06 a A	11,48 ± 0,02 a A	11,14 ± 0,17 a B

As médias seguidas da mesma letra (minúscula) na coluna e da mesma letra (maiúscula) na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

Fonte: Próprio Autor (2022)

A análise de variância (ANOVA) foi significativa ($P < 0,05$) para a mistura de CDR-01 e resíduo de bauxita. O pH da mistura após pirólise caiu na medida em que a proporção de CDR-01 aumentou. E teve um ponto ótimo na temperatura de 400 °C. As temperaturas de 600 °C e 800 °C tiveram os piores resultados. A melhor condição foi CDR-01 50% e resíduo de bauxita 50% e temperatura de 400 °C.

A Tabela 09 traz os valores de pH para cada mistura de resíduo de bauxita e CDR-02 em função da temperatura.

Tabela 9 - Valores pH para cada mistura de CDR 2 com resíduo de bauxita (%em massa)

Temperatura (°C)	CDR-02 - 100% RB e 0% CDR	CDR-02 - 70% RB e 30% CDR	CDR-02 - 50% RB e 50% CDR
200	11,31 ± 0,06 a A	10,52 ± 0,1 bc B	9,85 ± 0,04 c C
400	11,30 ± 0,04 a A	10,28 ± 0,06 c B	9,34 ± 0,06 d C
600	11,23 ± 0,05 a A	10,68 ± 0,03 b B	10,43 ± 0,07 b B
800	11,49 ± 0,11 a A	11,32 ± 0,07 a A	10,84 ± 0,06 a B

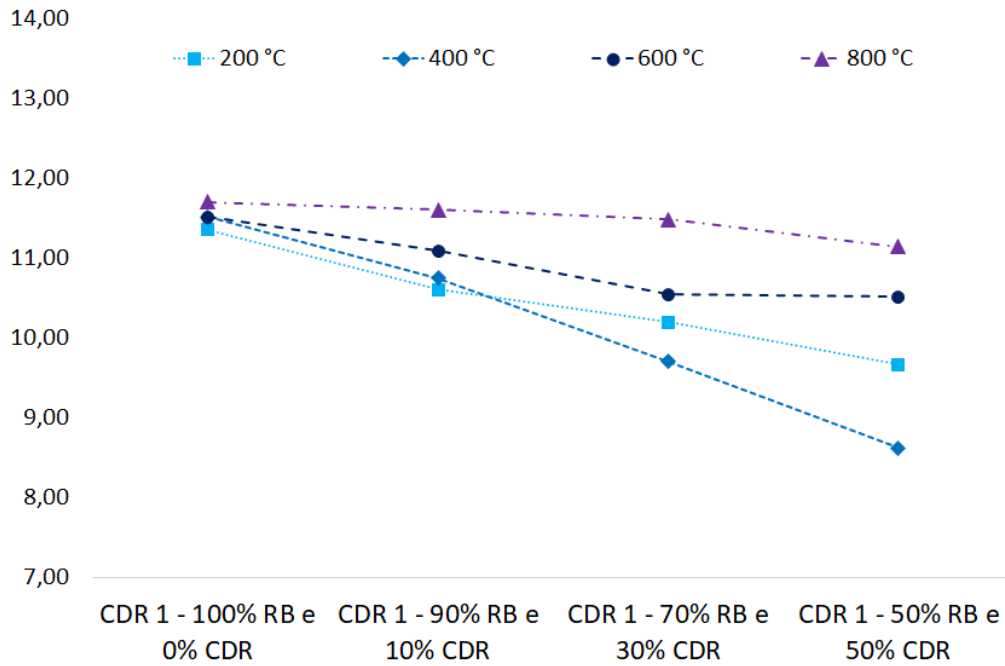
As médias seguidas da mesma letra (minúscula) na coluna e da mesma letra (maiúscula) na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

Fonte: Próprio Autor (2022)

A análise de variância (ANOVA) ($P < 0,05$) para a mistura de CDR-02 e resíduo de bauxita também foi significativa. A evolução do pH do CR-02 foi semelhante ao do CDR-01. O pH da mistura após pirólise foi inversamente proporcional à massa de CDR-02 na mesma. O ponto ótimo também ocorreu na temperatura de 400 °C. E as temperaturas de 600 °C e 800 °C apresentaram os piores resultados. A melhor condição foi CDR-02 50% e resíduo de bauxita 50% e temperatura de 400 °C.

A Figura 44 mostra graficamente o pH em função da temperatura e do tipo de mistura resíduo de bauxita e CDR-01.

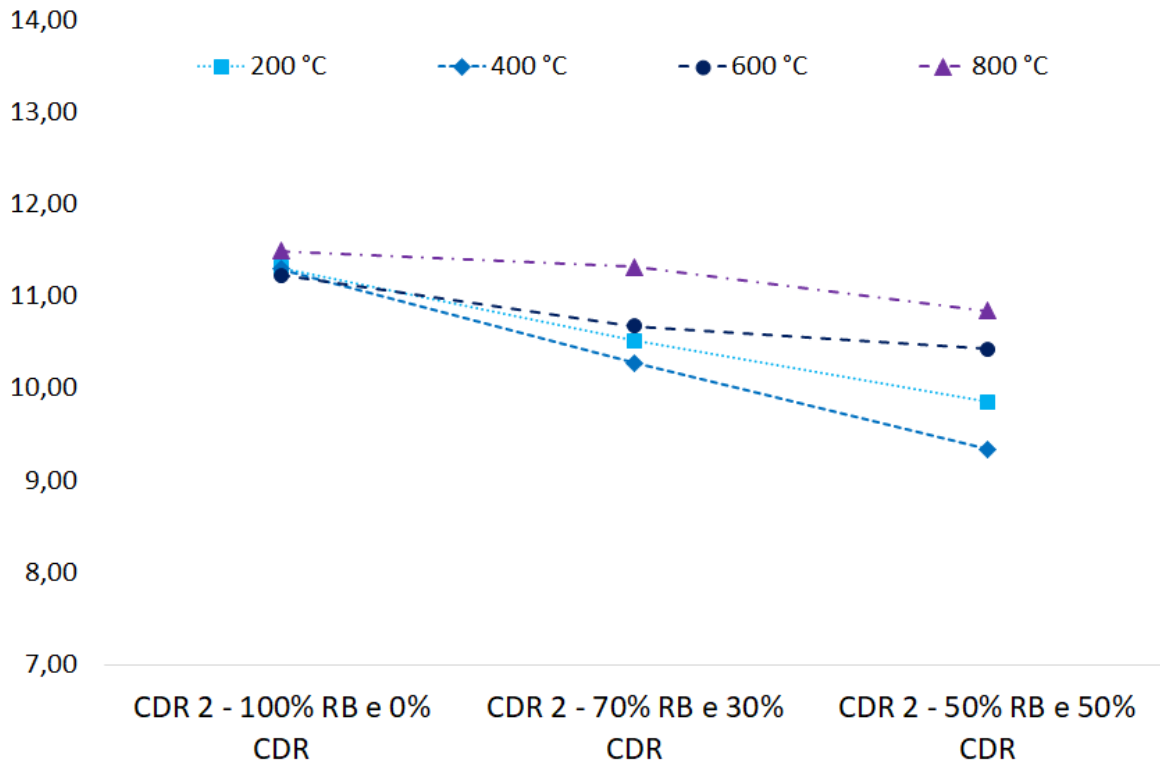
Figura 44 - Gráfico de pH em função da temperatura e do tipo de mistura resíduo de bauxita e CDR-01



Fonte: Próprio Autor (2022)

A Figura 45 mostra graficamente o pH em função da temperatura e do tipo de mistura resíduo de bauxita e CDR-02.

Figura 45 - Gráfico de pH em função da temperatura e do tipo de mistura resíduo de bauxita e CDR-02.



Fonte: Próprio Autor (2022)

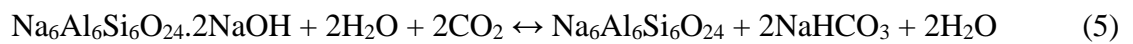
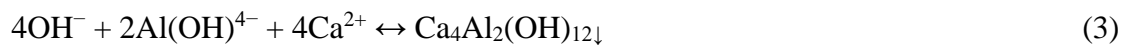
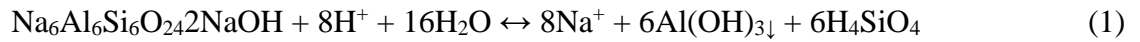
Este comportamento é similar ao encontrado em literatura para pirólise sinérgica de resíduo de bauxita com biomassa. Li *et al.* (2020) realizaram uma pirólise sinérgica de palha de arroz com diferentes proporções de resíduo de bauxita e encontraram a maior redução de pH relação de 2 vezes de massa de palha de arroz em relação a massa de resíduo de bauxita entre as temperaturas de 250 a 350 °C. Os testes foram realizados em intervalos de 50 °C, com um tempo total de 120 minutos. Wu *et al.* (2023) realizaram a pirólise sinérgica de serragem de madeira com resíduo de bauxita na temperatura fixa de 250 °C e tempo de 120 minutos. A maior redução de pH ocorreu com a maior massa de biomassa utilizada, na proporção de 1:1.

Nestes dois estudos o pH inicial do resíduo de bauxita foi próxima de 11 e o pH final de aproximadamente 8. Similar aos pH inicial (11,51 para CDR-01 e 11,30 para CDR-02) e final (8,62 para CDR-01 e 9,34 para CDR-02) do presente estudo.

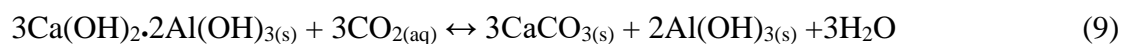
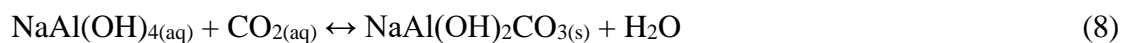
Wang *et al.* (2021) demonstraram que, com a neutralização do resíduo, criou-se um potencial de aplicação na indústria cimentícias, enquanto Wu *et al.* (2022) encontraram que a utilização do resíduo neutralizado com corretivo de solo é tecnicamente viável.

A redução de pH é relacionada a reação do CO₂ e dos ácidos orgânicos (representados por H⁺) gerados durante o processo pirólise do CDR com o NaOH, Na₂CO₃, Al(OH)₄⁻ e a

sodalita ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 2\text{NaOH}$) presentes no resíduo de bauxita antes da pirólise (WU *et al.*, 2023). As equações 1, 2, 3, 4 e 5 mostram estas reações.



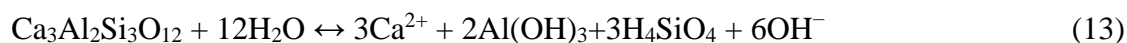
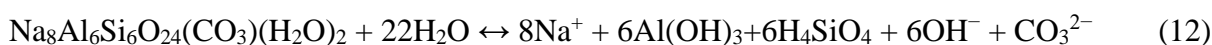
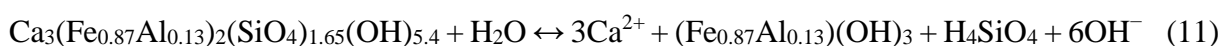
Segundo Sahu; Patel; Ray (2010) o resíduo de bauxita rapidamente absorve o CO_2 formando ácido carbônico e neutraliza o excesso de alcalinidade na forma de NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Para Han *et al.*, (2017) a neutralização do resíduo de bauxita também ocorre devido a precipitação do CaCO_3 , via reação com CO_2 , o qual remove carbonato solúvel reduzindo a alcalinidade. Isto ocorre devido a dissolução dos compostos de cálcio, seguido da precipitação do CaCO_3 . As equações 6, 7, 8, 9 e 10 mostram estas reações.



Para Li *et al.* (2020) os ácidos orgânicos gerados durante a pirólise neutralizam a alcalinidade dissolvendo a sodalita e a crancinita e precipitando sólidos como calcita e hidróxido de alumínio.

Ren *et al.* (2022) mostram que a neutralização com ácido nitrohumico ocorre devido a dissolução da cancrinita e andradita, além de minerais com baixa taxa de cristalização, em menor proporção, resultando na precipitação de compostos de alumínio, alguns contendo ferro.

Kong *et al.* (2017) estudaram o efeito de ácidos orgânicos na neutralização do resíduo de bauxita. Os resultados encontrados também mostraram a dissolução da andradita, cancrinita, grossular e calcita. Esta dissolução trazem um efeito tampão a solução diminuindo sua alcalinidade. As reações estão sumarizadas nas equações 11 a 14.



Li *et al.* (2020) mostram que, para produto da pirólise sinérgica de biomassa de arroz e resíduo de bauxita, através das análises de TGA e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), que entre 200 e 400° C há a maior formação de CO₂, carboxilas (-COOH), carbonilas (C-O), derivados de ácidos orgânicos.

A temperatura da pirólise do resíduo sólido urbano tem grande influência sobre os produtos formados. Sophonrat *et al.* (2018) utilizando resíduo de plásticos e de biomassa, encontrou um maior número de produtos ácidos e oxigenados a temperaturas entre 350 e 500 °C, uma fração maior de hidrocarbonetos e menor quantidade de produtos ácidos a altas temperaturas.

Phetyim; Pivsa-Art (2018) mostram que a temperatura ótima para pirólise de blendas resíduos de plásticos (polietileno de alta densidade, polipropileno e poliestireno) com óleo lubrificante, em diversas proporções, é entre 400 e 425 °C, com a formação óleos similares ao diesel.

Kai *et al.* (2019) traz a geração de H₂, CO/C₂H₄ e C₃H₅ em blendas de resíduos de plásticos (polietileno de alta densidade) e espigas de milho. Sørum; Grønli; Hustad (2001) também indicada a faixa de 250 a 450 °C para a maior taxa de degradação de diversos tipos de resíduos sólidos urbanos.

Para os produtos gerados na temperatura de 400 °C neste estudo, ou seja, onde ocorreu a maior redução de pH, foram realizadas análises de DRX. Com a identificação das composições mineralógicas é possível determinar quais os processos de neutralização do resíduo de bauxita são predominantes.

As Figuras 46, 47, 48 e 49 mostram os difratogramas obtidos para cada amostra.

Figura 46 - DRX da amostra de CDR 01 a 400 °C

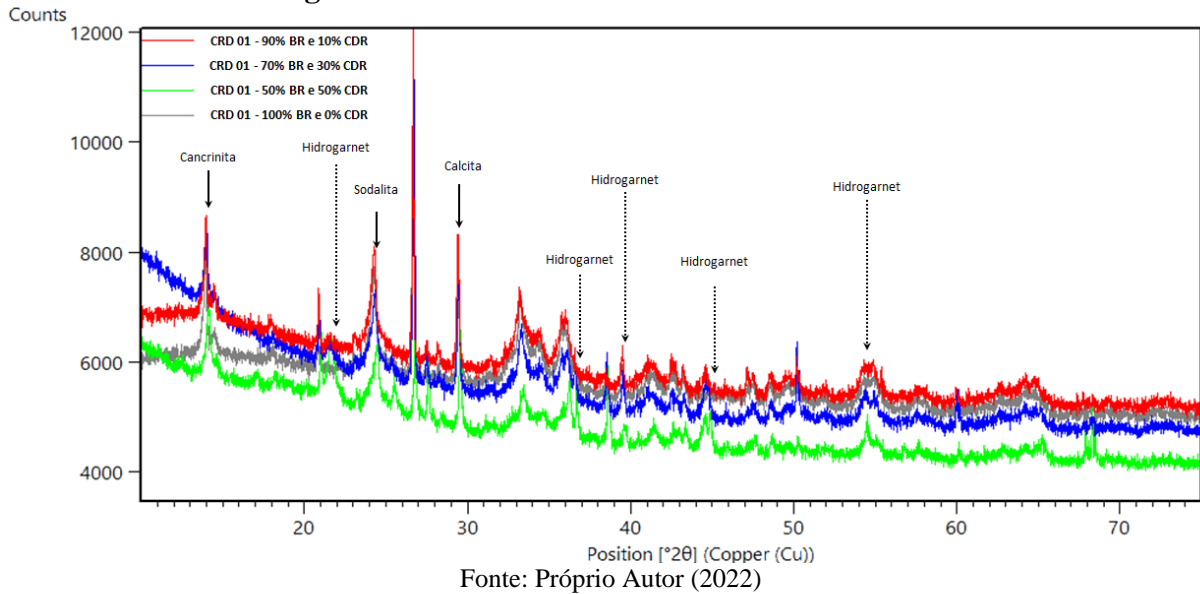
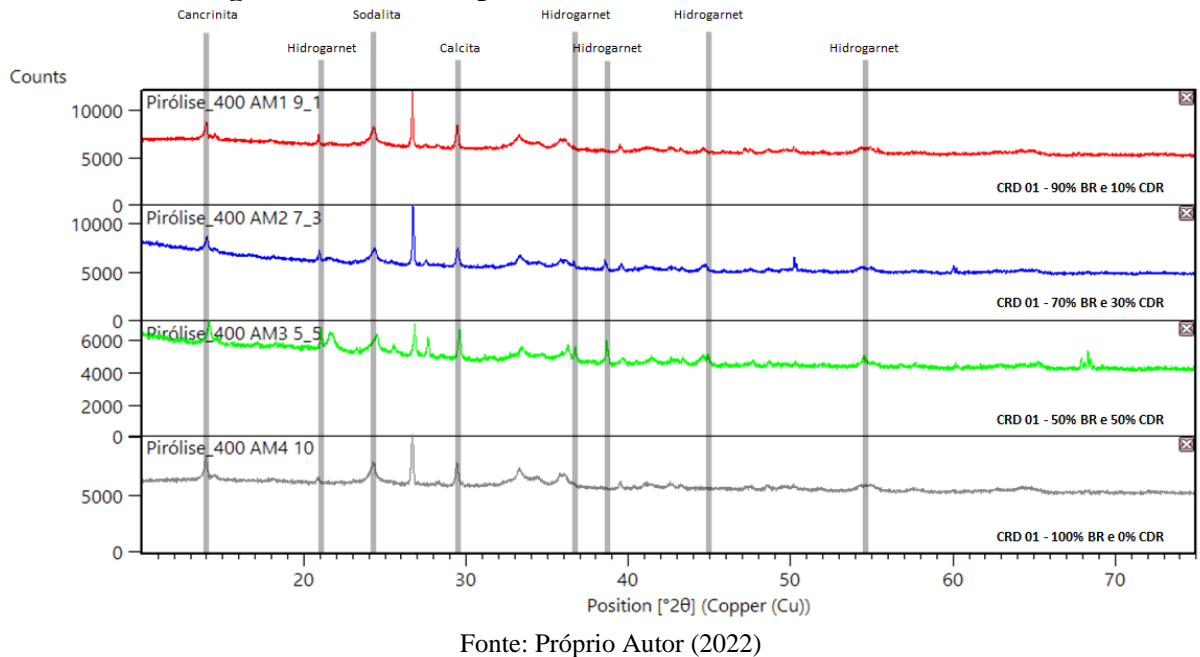


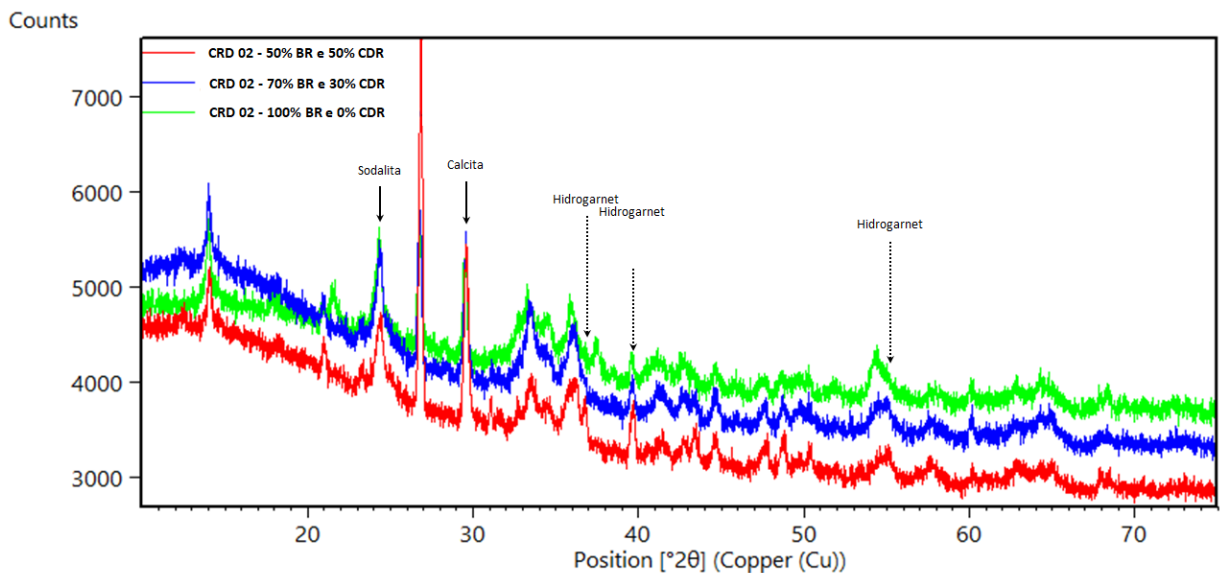
Figura 47 - DRX empilhado da amostra de CDR 01 a 400 °C



Os difratogramas das Figuras 46 e 47 mostram a redução dos picos de cancrinita, sodalita e aumento nos picos de calcita e hidrogarnetes conforme a porcentagem de CDR aumenta na mistura. Estes resultados explicam a neutralização do resíduo de bauxita. Os

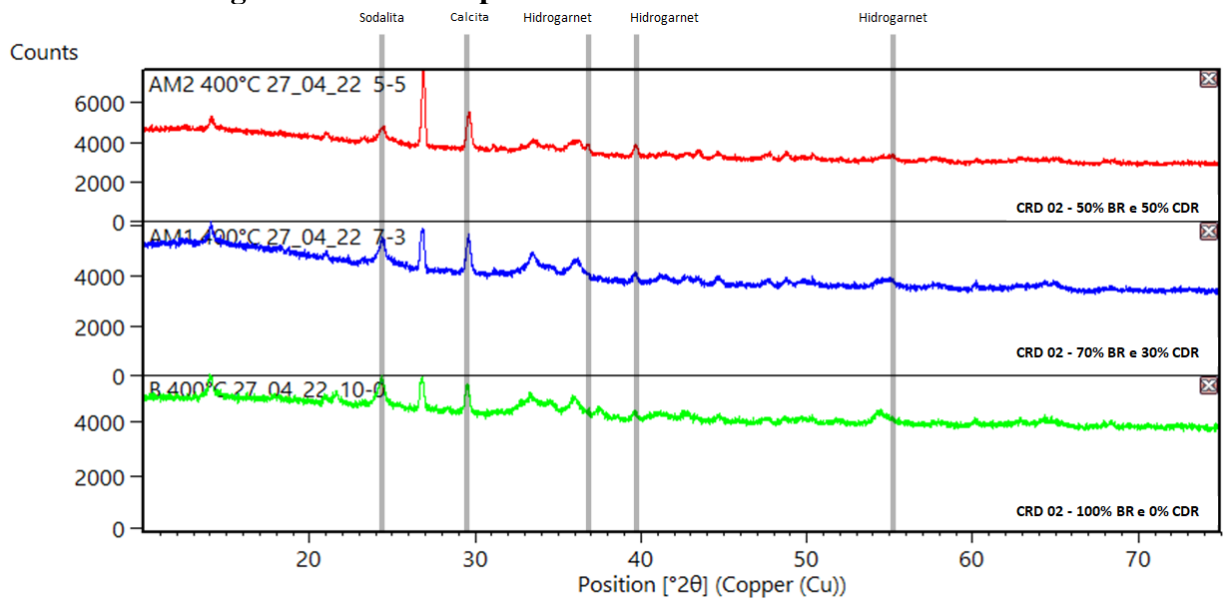
processos de neutralização dos álcalis solúveis no resíduo de bauxita, ocorrem com os compostos orgânicos ácidos (H^+) e CO_2 gerados pela degradação térmica dos CDR (reações 2, 4 e 8). Outro fator que contribui é dissolução dos compostos sólidos alcalinos suscetíveis à lixiviação e precipitação de compostos com os elementos alcalinos insolúveis (reações 5, 9, 10, 12 e 13). Adicionalmente aos difratogramas, os teores de óxidos de silício e óxido de cálcio apresentados na Tabela 4 indicam que as reações da sodalita e da cancrinita são os principais contribuintes para a neutralização do resíduo de bauxita.

Figura 48 - DRX da Amostra de CDR 02 a 400 °C



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 49 - DRX empilhado da amostra de CDR 02 a 400 °C

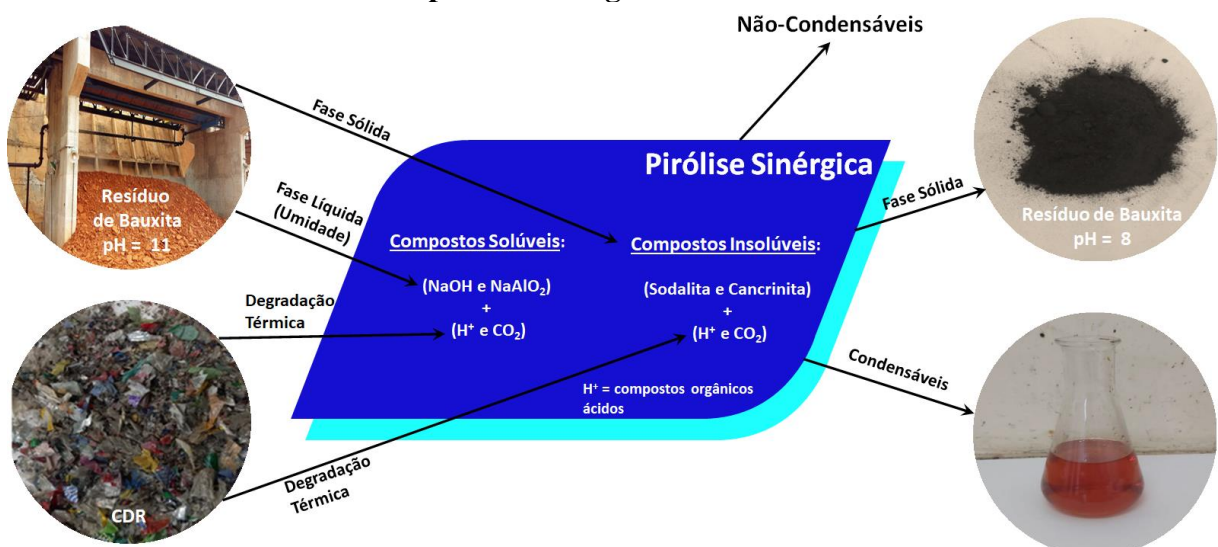


Fonte: Próprio Autor (2022)

Nos difratogramas para o CDR-02, Figuras 48 e 49, encontramos a redução dos picos de sodalita e aumento nos picos de calcita e hidrogarnetes conforme a porcentagem de CDR aumenta na mistura. No entanto, não foi identificada a cancrinita. Os mecanismos de reação são os mesmos para o CDR-01, exceção a reação de neutralização deste último composto.

Na Figura 50 é possível observar os mecanismos de neutralização do resíduo de bauxita através de pirólise sinérgica com RSU, neste estudo na forma de CDR.

Figura 50 - Infográfico do mecanismo de neutralização do resíduo de bauxita através de pirólise sinérgica com RSU



Fonte: Próprio Autor (2022)

As Tabelas 10 e 11 trazem os resultados de composição química obtidos através de fluorescência de raio-X (FRX) para os CDR-01 e CDR-02 na composição de 50% resíduo e 50% CDR.

Tabela 10 - Resultados de FRX para CDR-01 (%)

Composto	100% Resíduo Bauxita (RB)	50% RB e	50% RB e	50% RB e	50% RB e
		50% CDR 200 °C	50% CDR 400 °C	50% CDR 600 °C	50% CDR 800 °C
Fe ₂ O ₃	28,78	30,52	29,23	28,87	27,23
Al ₂ O ₃	28,12	27,24	28,24	28,03	28,96
Na ₂ O	15,6	15,08	15,66	15,27	14,09
SiO ₂	14,58	14,75	14,61	14,43	15,16
CaO	9,25	8,83	8,63	8,93	8,68
TiO ₂	2,04	1,8	1,83	2,22	2,95
SO ₃	0,53	0,58	0,49	0,59	0,6
P ₂ O ₅	0,51	0,56	0,62	0,67	0,56
Cl	0,15	0,19	0,28	0,3	0,69
K ₂ O	0,15	0,16	0,16	0,23	0,38
MnO	0,1	0,08	0,11	0,09	0,1
Cr ₂ O ₃	0,05	0,05	0,09	0,07	0,05
SrO	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03
Ga ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Fonte: Próprio Autor (2022)

Tabela 11 - Resultados de FRX para CDR-02 (%)

Composto	100% Resíduo Bauxita (RB)	50% RB e	50% RB e	50% RB e	50% RB e
		50% CDR 200 °C	50% CDR 400 °C	50% CDR 600 °C	50% CDR 800 °C
Fe ₂ O ₃	29,67	28,23	27,6	26,99	28,12
Al ₂ O ₃	27,65	28,96	30	29,07	29,54
Na ₂ O	15,26	14,09	14,43	14,79	13,24
SiO ₂	14,63	15,16	14,61	15,53	15,6
CaO	8,96	8,68	8,78	9	9,33
TiO ₂	1,96	2,95	2,71	2,5	2,45
SO ₃	0,57	0,6	0,57	0,58	0,61
P ₂ O ₅	0,57	0,56	0,53	0,6	0,53
Cl	0,21	0,69	0,57	0,96	0,71
K ₂ O	0,17	0,38	0,28	0,29	0,55
MnO	0,09	0,1	0,08	0,09	0,09
Cr ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05
SrO	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
Ga ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

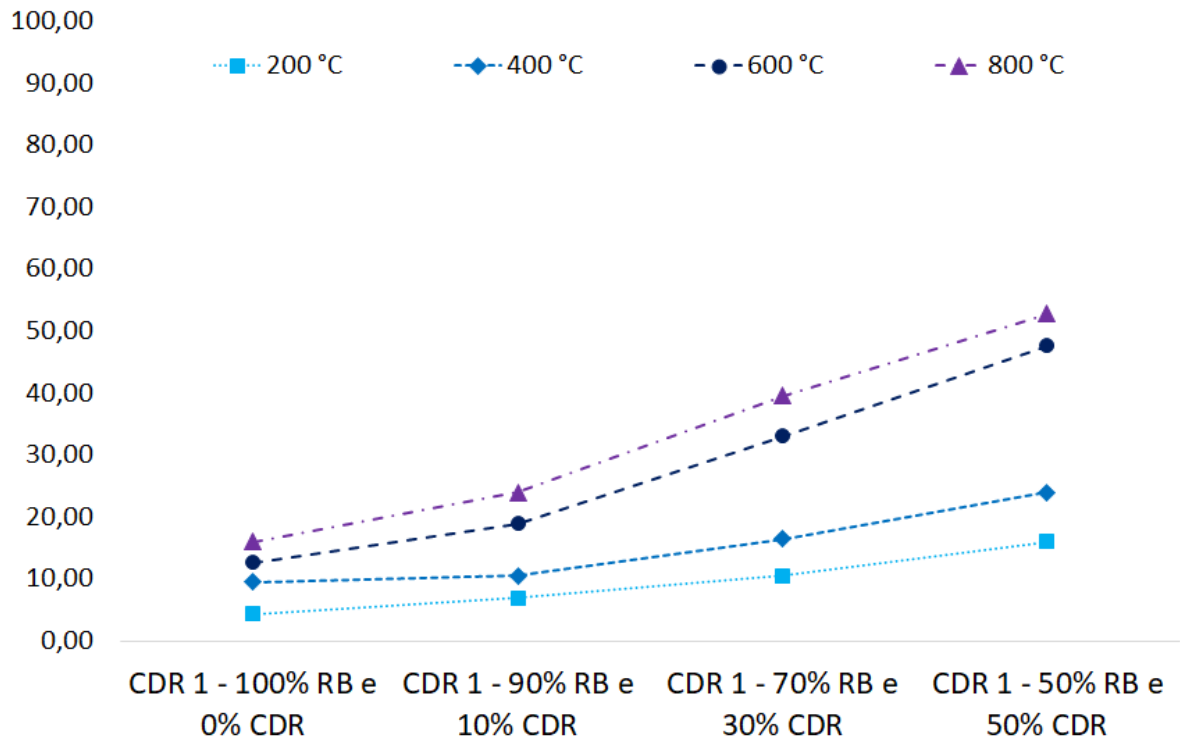
Fonte: Próprio Autor (2022)

Comparando as análises de químicas realizadas por FRX do resíduo de bauxita antes da pirólise e dos produtos gerados com a mistura com 50% de CDR é possível notar um aumento na porcentagem de cloro e titânio na medida em que a quantidade de CDR é maior. Para os dois

tipos de CDR. Isto pode ser associado a presença destes compostos nos CDR, oriundos de materiais contendo policloreto de vinila (PVC), como filmes plásticos, e dióxido de titânio, como pigmentos em embalagens e cosméticos (MEYSTRE, 2016).

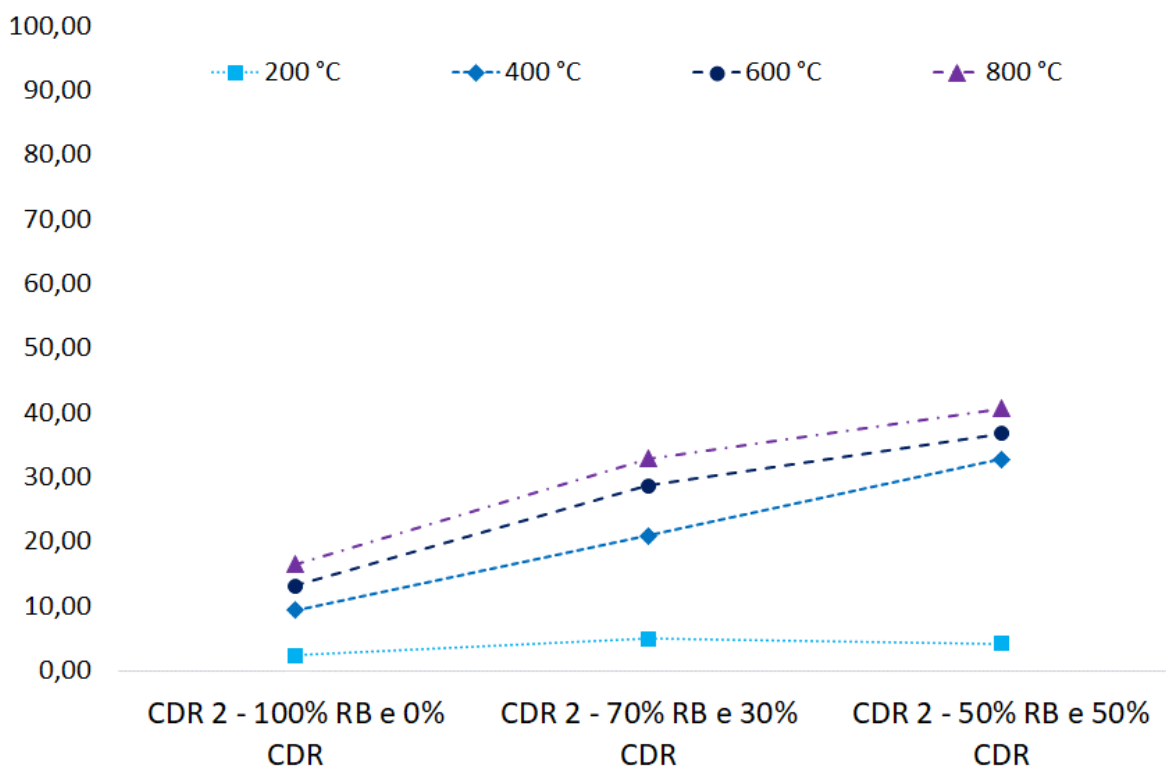
Os rendimentos mássicos (perda de massa) dos testes de pirólise são mostrados nas Figuras 51 e 52.

Figura 51 - Perda de massa pirólise sinérgica CDR-01



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 52 - Perda de massa pirólise sinérgica CDR-02



Fonte: Próprio Autor (2022)

O CDR-01 apresentou, de forma geral, uma maior perda de massa comparado ao CRD-02. As perdas de massa das misturas com CDR-01 nas mesmas temperaturas e proporções foram sempre maiores do que as obtidas para o CDR-02. O menor teor de cinzas do CDR-01 de $8,02 \pm 2,90$ % comparado ao do CDR-02 de $22,03 \pm 2,86$ % e o maior teor de voláteis do CDR-01 de $76,49 \pm 4,12$ % comparado ao do CDR-02 de $65,85 \pm 2,10$ % explicam esta diferença nas perdas de massas dos materiais (KAI *et al.*, 2019; PHETYIM; PIVSA-ART, 2018).

4.4. CONCLUSÕES

A neutralização do resíduo de bauxita via pirólise sinérgica com CDR foi eficaz. Foi possível observar a redução de pH na medida em que a proporção de CDR aumenta e encontra um ponto ótimo na temperatura de 400°C. Nesta temperatura e com 50% em massa de CDR na mistura foi possível reduzir o pH de valores próximos a 11,5 para próximo de 8,6.

As análises de difração por raio-X mostraram a redução de compostos que promovem uma alta alcalinidade ao resíduo de bauxita, como a sodalita e a cancrinita.

Os principais mecanismos encontrados foram neutralização dos álcalis solúveis no resíduo de bauxita, presentes na umidade, com os compostos orgânicos ácidos (H^+) e CO_2 gerados pela degradação térmica dos CDR e a dissolução dos compostos sólidos alcalinos suscetíveis a lixiviação e seguidos por precipitação de compostos com os elementos alcalinos insolúveis.

A composição química não mostrou diferenças significativas com exceção ao teor de cloro e titânio.

REFERÊNCIAS

- ATEŞ, F.; MISKOLCZI, N.; BORSODI, N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 443–454, abr. 2013.
- HAN, Y. S. *et al.* Bauxite residue neutralization with simultaneous mineral carbonation using atmospheric CO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 87–93, 15 mar. 2017.
- KAI, X. *et al.* TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). **Energy Conversion and Management**, v. 181, p. 202–213, fev. 2019.
- KANNAN, P. *et al.* Neutralization of Bayer bauxite residue (red mud) by various brines: A review of chemistry and engineering processes. **Hydrometallurgy**, v. 206, p. 105758, dez. 2021.
- KONG, X. *et al.* Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 382–390, 15 fev. 2017.
- LI, C. *et al.* Alkalinity neutralization and structure upgrade of bauxite residue waste via synergistic pyrolysis with biomass. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 93, p. 41–47, 1 jul. 2020.
- MEYSTRE, J. DE A. **Análise do coprocessamento de resíduo sólido urbano na indústria de cimento Portland no Brasil**. Tese—Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2016.
- PEDROZA, M. M. *et al.* APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS EM PROCESSO DE PIRÓLISE. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 2, 1 jun. 2017.
- PHETYIM, N.; PIVSA-ART, S. Prototype Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed Plastic Waste to Produce a Diesel-Like Fuel. **Energies**, v. 11, n. 11, p. 2973, 1 nov. 2018.
- REN, J. *et al.* Alkalinity neutralization of bauxite residue by nitrohumic acid: Mineral transformation and subsequent formation of organo-mineral complexes. **Applied Geochemistry**, v. 136, 1 jan. 2022.
- SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 28–34, jul. 2010.
- SOPHONRAT, N. *et al.* Stepwise pyrolysis of mixed plastics and paper for separation of oxygenated and hydrocarbon condensates. **Applied Energy**, v. 229, p. 314–325, nov. 2018.
- SØRUM, L.; GRØNLI, M. G.; HUSTAD, J. E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1217–1227, jul. 2001.
- WANG, D. *et al.* Role of alkali sodium on the catalytic performance of red mud during coal pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 186, p. 81–87, 1 abr. 2019.
- WANG, Y. *et al.* Mechanism of magnetizing the Bayer red mud and meanwhile improving the cementitious activity of its tailings by using biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 287, p. 125016, mar. 2021.

WU, Y. *et al.* Rapid conversion of alkaline bauxite residue through co-pyrolysis with waste biomass and its revegetation potential. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 127, p. 102–113, 1 maio 2023.

YOON, K. *et al.* Enhancement of syngas for H₂ production via catalytic pyrolysis of orange peel using CO₂ and bauxite residue. **Applied Energy**, v. 254, p. 113803, nov. 2019.

CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos mostraram que a neutralização do resíduo de bauxita, uma das principais barreiras para utilização do mesmo para produção de outros materiais, é possível através da pirólise sinérgica com RSU, neste trabalho na forma de CDR.

Este processo pode viabilizar uma solução efetiva para a destinação destes dois resíduos, já que uma proporção de 50% de cada um deles apresentou os melhores resultados, em uma temperatura relativamente baixa para um processo de pirólise. Ou seja, uma grande massa de cada resíduo pode ser processada, com um custo energético não elevado. Com isso, o resíduo de bauxita pode ser utilizado como matéria-prima na produção de cimentos e corretivo de solo, por exemplo, e o RSU como fonte energética e de material neutralizante para o processo.

As tecnologias para plantas de pirólise têm evoluído de forma significativa, com equipamentos para processar diferentes biomassas e produzindo de forma seletiva os produtos característicos deste processo. Plantas de alta capacidade já são utilizadas mundialmente e com algumas unidades em operação simultânea podem ter escala proporcional a geração de resíduo de bauxita de uma refinaria de alumina.

Em um cenário futuro em que a geração de resíduo de bauxita deve aumentar, devido ao maior uso de alumínio em diversos produtos, e a geração de RSU apresentando a mesma tendência, devido à falta de políticas e alternativas para sua destinação correta, a pirólise sinérgica destes materiais torna-se uma alternativa ainda mais relevante como um processo para uma destinação ambiental e economicamente favorável destes materiais.