

## REAPROVEITAMENTO DA LAMA VERMELHA COMO MATÉRIA PRIMA NA PRODUÇÃO DE VIDROS VISANDO O CONFINAMENTO DE REJEITOS NUCLEARES

H. Vieira, R. K. Brow, J. R. Martinelli  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, São Paulo, Brasil.

[hvieira@ipen.br](mailto:hvieira@ipen.br)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Centro de Ciência e Tecnologia de  
Materiais.

Missouri University of Science and Technology – Department of Materials Science  
and Technology

### RESUMO

*Materiais obtidos a partir de lama vermelha e sílica foram analisados por espectroscopia de fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e teste de lixiviação. Os resultados indicam que a composição química da lama vermelha é favorável à obtenção de vidros após a adição de sílica. O material contendo 60% em massa de lama vermelha apresenta propriedades térmicas e químicas que justificam a continuação do seu estudo para aplicações como meio de contenção de rejeitos nucleares, porém, ajustes em sua composição devem ser avaliados.*

Palavras-chave: lama vermelha, vidros, rejeitos nucleares, imobilização.

### INTRODUÇÃO

No processo de imobilização de rejeitos nucleares de alta atividade, fritas são utilizadas e refundidas para o confinamento dos elementos radioativos.

Atualmente vidros borossilicatos são utilizados para esta finalidade, porém há restrições e incompatibilidades que impedem a sua utilização para algumas composições de rejeitos (1). Entretanto, novas composições vítreas vêm sendo estudadas para que a vitrificação de uma variedade maior de rejeitos seja viabilizada (2), (3), (4), (5).

Neste trabalho propõe-se o estudo de uma composição vítrea contendo um resíduo industrial conhecido como lama vermelha (LV), misturado a diferentes teores de sílica, visando o confinamento de rejeitos nucleares. Além disso, possibilitar o aproveitamento de um resíduo industrial que vem sendo estocado ao longo dos últimos anos.

### LAMA VERMELHA

A lama vermelha é um resíduo gerado por meio do processamento de minérios. Em particular será abordada a lama vermelha gerada por meio do processamento do mineral bauxita para a produção de alumina.

A composição química da lama vermelha varia de acordo com a natureza da bauxita e da técnica empregada em cada planta industrial. O volume de lama vermelha gerada também varia de acordo com a natureza da jazida de bauxita. Desta forma, não há uma estimativa precisa em relação ao volume de lama vermelha gerado, porém, trabalhos anteriores indicam valores entre 0,6 a 2,5 toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida (6).

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

A lama vermelha utilizada neste trabalho, fornecida pela Alcoa, foi homogeneizada em um moinho rotatório sem meios de moagem por 4 horas e seca a 110°C por 48 horas em estufa. Após a secagem, a lama foi moída manualmente.

Os materiais foram obtidos a partir da mistura e homogeneização manual da lama vermelha (LV) e sílica(S). A composição nominal dos materiais foi determinada da seguinte forma  $(100-x)(LV) : (xS)$ , onde  $x = 10, 20, 30$  e  $40$ , (% em massa), e os mesmos foram nomeados em relação ao teor nominal de lama vermelha presente na composição e ao teor de sílica adicionado.

Os materiais de partida foram condicionados em um cadinho de alumina e aquecidos a 10°C/min em forno elétrico até temperaturas na faixa de 1520 - 1560°C. O material permaneceu nessa faixa de temperatura por 1 h para homogeneização do líquido.

O líquido foi vertido em água destilada ou em molde de alumínio previamente aquecido, para obtenção de amostras na forma de blocos. Os materiais vertidos em molde foram tratados termicamente para aliviar tensões residuais.

Foi realizado também o teste de perda ao fogo para determinar a fração dos componentes voláteis presentes na lama (7).

A composição química da lama vermelha e dos materiais obtidos foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX Shimadzu 720).

A verificação de possíveis fases cristalinas presentes na lama vermelha e nos materiais estudados foi realizada por difração de raios X (DRX) em um intervalo de varredura de 10 a 80°, e passo de 2°/min. A radiação incidente foi  $K\alpha$  do cobre.

As propriedades térmicas dos materiais produzidos foram estudadas por análise térmica diferencial (ATD) com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

O material denominado 60LV40S foi submetido a um teste estático de lixiviação para verificar a razão de dissolução (RD) em água destilada a 90°C por 14 dias.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### CARATERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

A lama vermelha utilizada nesse trabalho é constituída principalmente por  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Na_2O$  (Tab.1). A presença de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  é vantajosa para a obtenção de vidros, pois permite o uso da lama vermelha em substituição a minerais normalmente obtidos por processos extrativistas. A presença do  $Na_2O$  é admissível, pois pode atuar como fundente. Observa-se também um alto teor de  $Fe_2O_3$ , o qual tem sido utilizado na preparação de vidros ferfosfatos potencialmente propostos para a imobilização de rejeitos nucleares (3).

No entanto há 3,2% em massa de  $TiO_2$  que poderia atuar como agente nucleante (8). Para reduzir este teor na composição final optamos pela adição gradual de sílica.

Tabela1: Composição química da lama vermelha

|                                    | % em Massa | % em Mol   |
|------------------------------------|------------|------------|
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 29,7 ± 2,0 | 26,0 ± 0,8 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 27,5 ± 4,0 | 15,5 ± 2,8 |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 20,5 ± 1,3 | 30,5 ± 0,9 |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 11,1 ± 2,1 | 16,0 ± 2,5 |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 3,1 ± 0,2  | 3,5 ± 0,1  |
| <b>CaO</b>                         | 2,7 ± 0,1  | 4,3 ± 0,3  |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,8 ± 0,1  | 1,7 ± 0,1  |
| <b>BaO</b>                         | 1,3 ± 0,0  | 0,7 ± 0,0  |
| <b>*Outros</b>                     | 2,3 ± 0,1  | 1,8 ± 0,1  |

\*Outros: ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, SO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No difratograma de raios X da lama vermelha, Fig. 1, foram identificados picos referentes as fases cristalinas Na<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaAlSiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> e Na<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

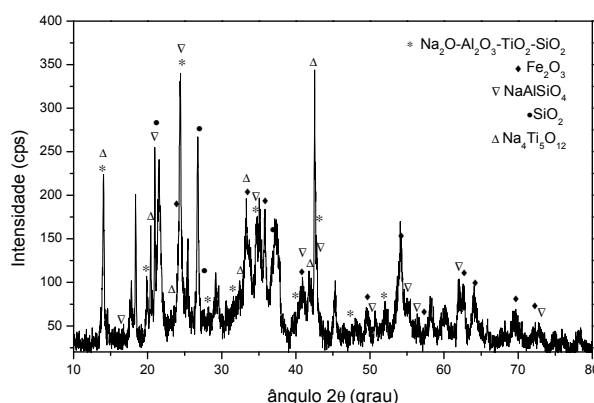


Figura 1: Difratograma de raios X da lama vermelha.

No teste de perda ao fogo observa-se uma redução de 1,2% na massa da lama vermelha. Esta perda pode ser proveniente da umidade adsorvida pela lama e que foi volatizada durante a calcinação. Não houve mudança visual da coloração e morfologia da amostra após o teste.

### CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na Tab. 2 é apresentada a composição química determinada por EDX e a temperatura de fusão dos materiais obtidos. Não foram produzidos materiais com teor de quartzo maior que 40% em massa, pois a alta temperatura necessária para fundir o material inviabiliza o processo.

Tabela 2: Composição química e  $T_f$  dos materiais obtidos.

|                                    | 90LV+10S |       | 80LV+20S |       | 70LV+30S |       | 60LV+40S |       |
|------------------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
|                                    | % Massa  | % Mol | % Massa  | % Mol | % Massa  | % Mol | % Massa  | % Mol |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 27,6     | 15,2  | 25,9     | 13,8  | 22,0     | 11,1  | 19,0     | 9,3   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 27,3     | 23,5  | 25,4     | 21,1  | 23,6     | 18,7  | 22,6     | 17,3  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 24,9     | 36,4  | 31,3     | 44,2  | 39,3     | 52,9  | 45,5     | 59,2  |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 9,1      | 12,8  | 7,6      | 10,4  | 6,7      | 8,7   | 5,4      | 6,8   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 4,1      | 4,5   | 3,8      | 4,0   | 3,3      | 3,4   | 2,9      | 2,8   |
| <b>CaO</b>                         | 2,5      | 3,9   | 2,3      | 3,5   | 2,0      | 2,8   | 1,8      | 2,5   |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,6      | 1,5   | 1,5      | 1,3   | 1,3      | 1,1   | 1,1      | 0,9   |
| <b>*Outros</b>                     | 2,9      | 2,2   | 2,2      | 1,7   | 1,8      | 1,3   | 1,7      | 1,2   |
| <b>T<sub>f</sub> (°C)</b>          | 1.520    |       | 1.520    |       | 1.540    |       | 1.560    |       |

\*: ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, CeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SrO, ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

T<sub>f</sub>: Temperatura de fusão.

Por meio dos difratogramas de raios X dos materiais estudados (Fig. 2), observa-se que a partir do material 80LV20S há uma evidente redução das fases cristalinas. No entanto, para o material 60LV40S, ainda observa-se picos referentes à fase cristalina Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nota-se que a intensidade dos picos referentes à fase cristalina NaAlSiO<sub>4</sub>, identificados na amostra 90LV10S e na lama vermelha nos difratogramas de raios X, diminui com o aumento do teor de sílica. Para o material 60LV40S estes picos não são mais observados indicando a ausência desta fase. Observa-se também a existência de um halo na faixa entre 20 a 30°, o qual está relacionado a presença de fases amorfas.

Tendo em vista a aplicação proposta neste trabalho, é interessante obter um material amorfo, para que possa acomodar um volume maior de rejeitos, devido sua estrutura mais aberta, quando comparado a um material cristalino. Desta forma, considerando os difratogramas apresentados, o material 60LV40S é o mais indicado para a aplicação desejada.

O material 60LV40S foi submetido a testes estáticos de lixiviação para verificar a razão de dissolução (RD) quando em contato com água destilada a 90°C por 14 dias (Fig. 3).

Observa-se que, a partir do terceiro dia de teste, a dissolução do material diminui em relação ao primeiro dia e, com o decorrer do teste, a lixiviação se mantém praticamente constante.

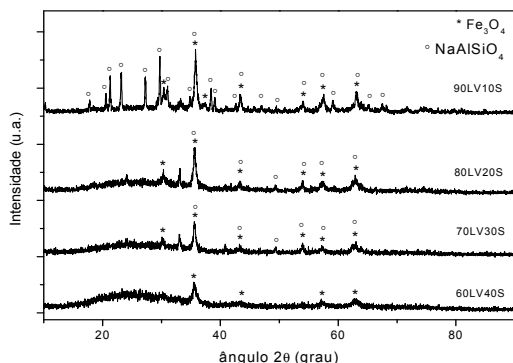


Figura 2: Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos.

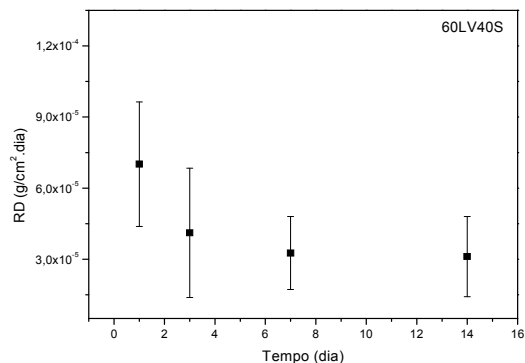


Figura 3: Razão de dissolução do material 60LV40S em água destilada a 90°C por 14 dias.

A perda de massa normalizada no décimo quarto dia de teste (PN) e a dissolução inicial ( $r_0$ ) do material 60LV40S determinada após o primeiro dia de imersão foram comparadas a valores reportados para o vidro R7T7, atualmente utilizado como vidro de confinamento de rejeitos nucleares, vidro soda-cal e Pyrex (Tab. 3).

Tabela 3: Perda de massa normalizada (14° dia) e dissolução inicial do material 60LV40S e dos vidros R7T7, Soda-Cal e Pyrex.

| S/V (cm <sup>-1</sup> )* | Material        | PN (g m <sup>-2</sup> ) | $r_0$ (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|-----------------|-------------------------|--|
| 0,01                     | <b>60LV40S</b>  | 2,2                     | 7,0  |
|                          | <b>R7T7</b>     | 0,9                     | 1,7  |
| 0,5                      | <b>Soda-Cal</b> | 5,6                     | -  |
|                          | <b>Pyrex</b>    | 0,4                     | -  |

\* S/V: área da amostra/volume de água.

Observa-se na Tab. 3 que, embora a perda de massa normalizada e a dissolução inicial do material 60LV40S sejam superiores ao vidro R7T7, os valores obtidos não estão distantes dos reportados para o vidro de confinamento.

As curvas das análises térmicas diferencial indicam que a fase amorfa presente no material 60LV40S é estável nas condições desta análise, ainda que

diferentes faixas granulométricas sejam utilizadas, pois não observa-se picos exotérmicos referentes a formação de uma fase cristalina (Fig. 4).

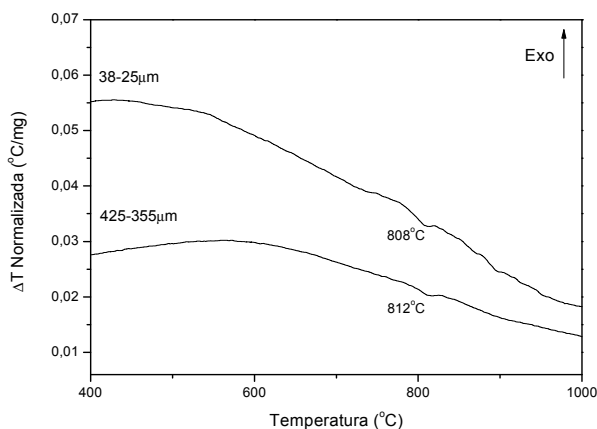


Figura 4: análise térmica do material 60LV40S com diferentes tamanhos de partículas.

Observam-se eventos endotérmicos em 808°C e 812°C, os quais são atribuídos a transição vítrea da fase amorfa.

## CONCLUSÕES

A composição química da lama vermelha contém elementos que favorecem a sua utilização como matéria-prima para a obtenção de vidros, no entanto, sílica deve ser adicionada para permitir a obtenção de fases amorfas. No entanto, a adição de sílica aumenta a temperatura de fusão dos materiais de partida.

O material denominado 60LV40S apresenta propriedades que justificam a continuação do seu estudo para aplicações nucleares, porém, ajustes na composição visando diminuir a temperatura de fusão do material de partida e a razão de dissolução em água devem ser realizados para atender aos critérios de confinamento de rejeitos nucleares em ambiente hostil.

## AGRADECIMENTOS

A CNEN e ao CNPq pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche SWE, respectivamente, concedida a aluna Heveline Vieira e a Missouri University of Science and Technology pela oportunidade de estágio.

## REFERÊNCIAS

1. Huang, W.; Day, D. E.; Ray, C. S.; Kim, C. W.; Milankovic, A. M. Vitrification of high chrome oxide nuclear waste in iron phosphate glasses. *J. Nucl. Mat.*, v. **327**, p. **46-57**, 2004.
2. Shih, P. Y. Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization. *Mat. Chem. Phys.*, v. **80**, p. **299-304**, 2003.
3. Day, D. E.; Wu, Z.; Ray, C. S.; Hirma, P. Chemically durable iron phosphate glass wastefoms. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. **241**, p. **1-12**, 1998.
4. Marasinghe, G. K.; Karabulut, M.; Ray, C. S.; Day, D. E.; Shuh, D. K.; Allen, P. G.; Saboungi, M. L.; Grimsditch, M.; Haeffner, D. Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wastefoms. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. **264 e 264**, p. **146-154**, 2000.
5. Huang, W.; Day, D. E.; Ray, C. S.; Kim, C. W.; Reis, S. T. D. Properties and solubility of chrome in iron alumina phosphate glasses containing high level nuclear waste. *Glass Sci. Technol.* v. **77**, n. **5**, p. **1-8**, 2004.
6. Kalkan, E. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. *Engineering Geology.* v. **87**, p. **220-229**, 2006.
7. American Society for Testing and Materials; C25, 1999.
8. Ray, C.S.; Huang, W.; Day, D.E. Crystallization kinetics of Lithia-silica glasses – effect of composition and nucleating agent. *J. Amer. Ceram. Soc.*, v. **70**, p. **599-603**, 1987.

## EVALUATION OF RED MUD AS RAW MATERIAL TO OBTAIN GLASSES FOR NUCLEAR WASTFORM

### ABSTRACT

*Materials based on red mud and silica are being analyzed by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, differential thermal analysis and leaching tests. The results show that the red mud chemical composition is favorable to glass production after silica addition. The material with 60wt% of red mud shows properties that justify the continuation of the study of this material as a host for nuclear wastes. However, composition adjustments must be evaluated.*

Key-words: red mud, glass, nuclear wastes, immobilization.