


O ensino de tecnologias químicas associada às contaminações industriais que impactam o meio ambiente

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.002-012>

Fernando B. Mainier

Full Professor, Doctor of Sciences, Universidade Federal Fluminense
E-mail: fmainier@uol.com.br

Renata Jogaib Mainier

Doctor of Science. UNIVERSO-Universidade Salgado de Oliveira
E-mail: renatamainier@gmail.com

RESUMO

Este trabalho visa demonstrar a importância do conhecimento para formulação de tecnologias limpas na produção de materiais e de produtos químicos, que não venham na contramão dos interesses da sociedade e que estejam centradas na preservação ambiental. A maioria dos processos químicos foi concebida no início do século ou na década de 1950, onde os princípios da preservação do homem, do ambiente e da segurança industrial não eram requisitos fundamentais nas implantações destas grandes indústrias de base. A procedência das matérias primas e as múltiplas tecnologias industriais adotadas na fabricação de diversos produtos e a recuperação de resíduos industriais ou de outras procedências são fatores fundamentais que ditam a qualidade do produto final. Foram apresentados vários processos industriais onde o nível e o tipo de contaminante está inseparavelmente ligado às suas origens e aos processamentos industriais impostos. Além disso, conclui-se que é importante desenvolver uma consciência técnico crítica na sociedade, principalmente na Universidade, que vise o entendimento das rotas de fabricação dos produtos e dos contaminantes gerados e/ou agregados durante o processamento industrial, especialmente em relação à qualidade dos produtos e a preservação ambiental.

Palavras-chave: Contaminações, Processo químicos, Meio ambiente, Resíduos industriais.

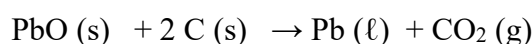
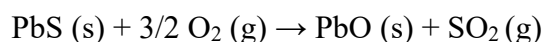
1 INTRODUÇÃO

Nas reflexões atuais, é fundamental mergulhar no passado próximo e trazer ao presente considerações importantes que devem ser avaliadas criticamente sob a ótica dos problemas que estão atrelando e dificultando os atuais caminhos da sociedade.

Não restam dúvidas que a evolução socioeconômica do sistema global, que envolve em parte a agricultura, a exploração mineral e de petróleo & gás natural, as indústrias (siderúrgicas, metalúrgicas, refinarias de petróleo, petroquímicas, etc.), os transportes e a ocupação desordenada dos grandes centros urbanos, tem mostrado sua influência no meio ambiente, quando se levam em conta os riscos que cada sistema, direta e/ou diretamente, pode constituir.

Nas civilizações antigas, o Império Romano e a Grécia antiga produziam chumbo, cobre, prata e bronze (liga de cobre-estanho) através das fundições primitivas ao ar livre de seus minérios sulfetados que lançavam dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera.

A seguir, são mostradas as reações que ocorriam nas primitivas fundições da ordem de 500 °C onde o minério galena (PbS – sulfeto de chumbo) era oxidado e reduzido ao chumbo líquido:



Nesta época romana, o chumbo era o metal mais popular e era amplamente utilizado na vida cotidiana. Muitos utensílios como copos, jarros e panelas eram feitos de ligas de chumbo. Essas primitivas fundições eram localizadas em zonas desabitadas e longe da cidade. Entretanto, o mau cheiro e a agressividade dessas fumaças tóxicas se espalhavam por toda região. Além disso, os resíduos (escória) dessas fundições eram lançados nos arredores da cidade ou nos rios próximos. Não havia uma preocupação da contaminação exercida pelo chumbo durante as primitivas fundições, entretanto, os romanos sabiam das mortes que ocorriam nas minas de chumbo [1,2].

Relatos históricos também mostram que, juntamente com as primitivas fundições, as fábricas de azeite, os matadouros e os curtumes eram localizadas longe da cidade para evitar o mau cheiro. No entanto, com o crescimento das cidades, tais sistemas ficavam cada vez mais próximos, a agressividade e o desconforto com o mau cheiro voltavam a incomodar e a preocupar; então, o governante da cidade ordenava a transferência dos segmentos poluidores para mais longe. Com o crescimento da cidade, o problema ambiental continuava. Eram ordenados novos deslocamentos para pontos mais distantes, ou seja, o problema não era resolvido e sim deslocado para os arredores mais afastados.

Dessa forma, fica evidente que a degradação do meio ambiente em todos os aspectos não surgiu repentinamente, foi se acumulando ao longo da história distante. Mas, nestes últimos setenta anos, o homem tem observado, participado ou tem ficado na expectativa do desenvolvimento dos processos

industriais e da geração de energia, da criação ou da produção, direta e/ou indiretamente, de uma série de produtos químicos, materiais e equipamentos utilizados no cotidiano e na maioria dos segmentos industriais. Desta forma, os acidentes químicos, a produção de materiais inadequados e os rejeitos químicos e biotecnológicos despejados no sistema ambiental têm deixado marcas de destruição em vários pontos do planeta.

Nesta ótica, não basta monitorar e relatar os problemas sobre as poluições que pairam sobre as cidades. É fundamental uma política ambiental ativa e uma gestão ambiental direcionada à resolução preventiva dos impactos ambientais gerados, principalmente, pelos acidentes químicos que têm acontecido nos complexos industriais e também nos derramamentos, vazamentos e contaminações provocadas por oleodutos e transportes rodoviários, ferroviários e marítimos de produtos inflamáveis, tóxicos ou explosivos. Entretanto, as micro e pequenas contaminações passam despercebidas pelos sistemas de controle industrial e não são questionadas pelos conhecimentos que deveriam ser a base das premissas fundamentais de um projeto e conseqüentemente de um processo industrial.

Vale destacar neste artigo os vazamentos ferroviários de ácido sulfúrico para meio ambiente que ocorreram em varias partes do mundo como mostra o painel de fotos apresentado na Figura 1 [3-6]. O ácido sulfúrico, objeto desses vazamentos, é o agente principal da produção de fertilizantes fosfatados, produção de sulfatos e derivados sulfônicos.

Segundo Fortier [3], no dia 23 de setembro de 2021, em Attleboro, Massachusetts, USA, ocorreu um vazamento de 5 mil galões (19 mil litros) de ácido sulfúrico para o ambiente, produto químico que era destinado a uma indústria química da região.

Ervin & Smith [4] relatam um descarrilamento de cerca de 40 carros, em 29 de junho de 2019, e conseqüentemente um vazamento de 13,7 mil galões (52 mil litros) de ácido sulfúrico em um túnel internacional de trem que liga a cidade de Sarnia, Ontario, Canada e a cidade de Port Huron, Michigan, USA.

The Guardian [5] descreve um descarrilamento que ocorreu em 29 de dezembro de 2015 de um trem de 26 vagões que transportava 600.000 litros de ácido sulfúrico dos quais 30.000 litros vazaram para o ambiente. Em 17 de fevereiro de 2013, aconteceu outro descarrilamento de 12 vagões na região dos Urals (Russia) com espalhamento de ácido sulfúrico numa área de 100 m² [6].

Devido ao grande desenvolvimento dos processos químicos, o quadro se torna progressivamente mais grave, ao se considerar o lançamento anual de mais de 8.000 novas formulações no mercado mundial, incluindo novos detergentes, desinfetantes, fármacos, fragrâncias, produtos de higiene pessoal, produtos dietéticos, lubrificantes, tintas, fertilizantes, agrotóxicos entre outros. Tais produtos exercem forte pressão sobre o meio ambiente, tendo em vista os riscos inerentes aos seus processos de fabricação, tais como: efluentes, vazamentos, reciclagem, lixo tóxico, etc.

Figura 1 - Exemplos de vazamentos de trilhos de ácido sulfúrico em várias partes do mundo



Fonte: A: Fortier [3]; B: Erwin & Smith [4]; C: The Guardian [5]; D: RT [5].

Por exemplo, de acordo com Kalyabina *et al.* [7] os pesticidas são formulados com uma grande variedade de produtos químicos, que estão sendo cada vez mais usados em todo o mundo. Nesta pesquisa é relatado que a União Europeia, em 2021, considerou 1378 produtos químicos ativos, sendo que 466 foram aprovados e 858 foram reprovados para utilização nas formulações de agrotóxicos.

Geralmente, tais avaliações estão suportadas em pesquisas desenvolvidas com base em uma grande variedade de mecanismos moleculares responsáveis pelos efeitos dos pesticidas sobre seus organismos alvo. Relata, ainda, que nos últimos anos, pesticidas organoclorados obsoletos têm sido cada vez mais substituídos por alternativas mais eficazes e seguras com taxas de biodegradação mais rápidas, como pesticidas a base de organofosforados e neonicotinóides. No entanto, alguns deles ainda podem afetar as espécies que vivem nas águas, no solo e nos tecidos dos vegetais contaminados que não foram os objetivos das pesquisas. Segundo Campos [8] entre 2019 e 2022, no Brasil, foram liberados 2.181 novos registros de agrotóxicos, uma média de 545 ao ano. Entretanto, também descreve que o Brasil deu um salto de 87% nas importações de agrotóxicos, passando de 384.501 toneladas em 2010 para 720.870 toneladas em 2021.

Diante destes fatos apresentados é importante lembrar as palavras do professor Brian T. Newbold [9], em 1987, na Conferência Internacional de Educação em Química, em S. Paulo, declarava:

“...a química é a chave para a maior parte das grandes preocupações das quais depende o futuro da humanidade, sejam elas: energia, poluição, recursos naturais, saúde ou população. De fato, a química tornou-se um dos componentes do destino do gênero humano. Entretanto, quantas pessoas, entre o público em geral, sabem um pouco que seja o respeito da relevância da química para o bem-estar no mundo? É essencial, que se faça com que cada cidadão ao menos tome consciência das enormes contribuições a vida moderna. ...Não devemos, entretanto,



ignorar os aspectos negativos associados aos progressos baseados na química, pois fazê-lo seria fechar os olhos à realidade [9].

É intenção deste estudo, apresentar e registrar a necessidade do questionamento do Ensino nas disciplinas associadas às Tecnologias Químicas, onde devem ser desvelados os processos industriais e confrontados com base nos seguintes pontos:

- Nas premissas e requisitos das tecnologias limpas;
- Nas avaliações e no conhecimento dos acidentes químicos ocorridos;
- Nos passivos ocupacionais e ambientais existentes;
- Na sustentabilidade e no seu amplo aspecto;
- Na qualidade de produtos que, direta ou indiretamente, convergem para a definição ampla de tecnologias que não venham na contramão da qualidade de vida.

Daí a necessidade de definir a visão crítica ambiental como sendo aquela que busca os questionamentos da realização de determinadas atividades, como por exemplo, agricultura, a exploração de minérios, as atividades industriais correlatas, considerando o seu viés de relação entre a viabilidade econômica e a sustentabilidade nas práticas de processamento, estas que compreendem desde a exploração de matérias primas até o produto final acabado. No entanto, é imprescindível que o homem, a vida e o ambiente estejam presentes nesta ação e, finalmente, é importante que a desinformação seja sempre combatida e nunca ignorada.

Por outro lado, a visão oficial ambiental está atrelada às legislações ambientais vigentes, regulamentadas através de leis, resoluções, normativas e decretos, que objetivam o estabelecimento de regras para a implantação, funcionamento, fiscalização de empreendimentos. Com base nas legislações, ainda, podem ser aplicadas multas ou reparações nas condutas de quaisquer cidadãos ou empresas em relação ao meio ambiente. Por meio destes dispositivos legais é possível punir os infratores que atentam contra o ambiente [10-14].

2 VISÃO CRÍTICA DOS PROCESSOS INDUSTRIAIS E O MEIO AMBIENTE

A seguir, são apresentados exemplos de alguns processos industriais que impactam o meio ambiente e servem de diretrizes ou premissas visando o ensino de tecnologias químicas associadas às contaminações ambientais.

2.1 A AGRICULTURA E O MEIO AMBIENTE

A agricultura mundial está alicerçada em diversas metodologias, variando das mais arcaicas às tecnologias mais modernas. Desta forma, muitos fatores têm determinado a influência do homem e da agricultura ao meio ambiente.

Os desmatamentos conforme mostra a Figura 2 [15-20] aponta diretamente o aumento das áreas de plantio com base na agricultura de grande escala o que acarreta problemas ambientais e mudanças climáticas localizadas.

Figura 2 - Desmatamento associado à agricultura



Fonte: A: Korman [19]; B: Hamlett [20].

Outro ponto que merece destaque são os insumos químicos, representados pelos fertilizantes utilizados com base nas relações percentuais de NPK que estão relacionados às tecnologias químicas. O elemento nitrogênio (N) pode ser representado pelos produtos nitrogenados, tais como: nitrato de amônio (NH_4NO_3), nitrato de sódio (NaNO_3), cloreto amônio (NH_4Cl), cianamida de cálcio (CaCN_2), ureia (CON_2H_4), etc. O elemento fósforo (P) pode ser representado por fosfato de sódio (Na_3PO_4), superfosfatos de cálcio ($\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$), fosfato de mono amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), etc. O elemento potássio (K) geralmente é representado por cloreto de potássio (KCl) e nitrato de potássio (KNO_3).

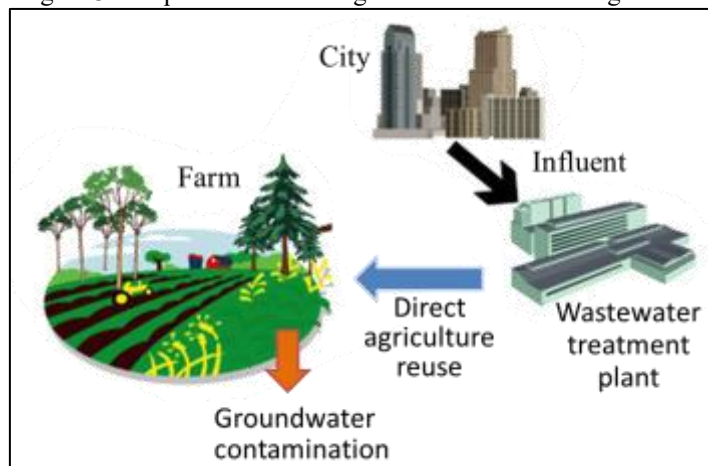
Conforme visto anteriormente, o ácido sulfúrico é a principal matéria prima para a fabricação de fertilizantes fosfatados. Os descarrilamentos de trens que transportam ácido sulfúrico [3-6] e os referidos vazamentos constituem a dimensão do problema ambiental.

As formulações dos fertilizantes NPK representam quantitativamente as relações de cada produto químico específico para as espécies vegetais e os tipos de solos. O descarte destes produtos no meio ambiente, principalmente, através da irrigação também pode caracterizar problemas ambientais [21- 25].

A utilização do reuso de águas residuárias na irrigação de áreas agrícolas conforme mostra a Figura 3 também merece ser destacada.

A seguir, as vantagens e as desvantagens dessa tecnologia são discutidas considerando as possíveis contaminações dos produtos agrícolas e do lençol freático [26-28].

Figura 3 - Esquema de uso de água de reúso direto na agricultura



Junior *et al.*[26] relatam que a aplicação de água de reuso numa plantação de milho resultou na redução dos custos de produção e no aumento na produtividade da colheita de milho.

Pesquisas desenvolvidas por Shakir *et al.* [27] descrevem que o uso de águas residuárias provenientes da estação de tratamento de efluentes com alta salinidade produz contaminações nas plantações, tornando inviável sua utilização.

Os estudos de Hajjami *et al.* [28] realizados em Marrocos objetivaram avaliar o risco potencial de exposição de seres humanos e animais, quando águas residuárias (brutas e tratadas) foram reutilizadas para irrigação de culturas de hortelã, coentros, alfafa e cereais. Nos exames microbiológicos efetuados nos referidos produtos agrícolas foram encontrados ovos de helmintos (*Taenia* e *Ascaris*) indicando que esta técnica está em desacordo com saúde da população que se alimenta desses alimentos.

Na agricultura em grande escala, ou numa monocultura destinada diretamente à industrialização, o uso de defensivos agrícolas e fertilizantes tem sido constante, e os resultados muitas vezes refletem problemas sérios no ambiente. Como exemplo, o uso indiscriminado de diversos tipos de defensivos agrícolas que tem causado contaminações em milhões de pessoas e em milhares de óbitos por ano em todo o mundo [29 – 33].

Atualmente, estão sendo utilizadas nas mais diversas partes do mundo, cerca de 100.000 fórmulas de defensivos agrícolas com base em 1.500 produtos químicos ativos. Ao usar os agrotóxicos, a partir de várias metodologias, visando o aumento da produtividade, é claro que uma parcela destas formulações químicas se adsorve ou absorve nos vegetais, enquanto a outra se incorpora ao solo, podendo atingir o lençol freático com danos irreparáveis.

A figura 4 [34], a seguir, mostra fotos de doenças e deformações associadas ao uso de defensivos agrícolas usados na Índia. Os aspectos dessas fotografias estampam o sofrimento de crianças inocentes que são contaminadas com diversos produtos fabricados por indústrias não comprometidas como o ambiente e os seres humanos.

Figure 4 – Pesticide associated diseases in India



Source: Caton & Lopez [34].

2.2 A EXTRAÇÃO DE BAUXITA NA PRODUÇÃO DE ALUMINA E O MEIO AMBIENTE

Ainda, na mesma direção das contaminações ambientais, a mídia tem mostrado que a exploração da bauxita e a obtenção de alumina de alta pureza, a partir da bauxita, têm acarretado vazamentos de lamas vermelhas que impactam o ambiente.

A maioria das bauxitas, economicamente aproveitáveis, possui um conteúdo de alumina (Al_2O_3) entre 50 e 55% e o teor mínimo para que ela seja aproveitável é da ordem de 30%. Cerca de 40% da bauxita produzida no mundo provêm da Austrália. O restante das reservas está distribuído entre Guiné, Guiana, Jamaica, Brasil, Índia e China.

Cerca de 90% da bauxita é convertida em alumina visando à produção de alumínio, enquanto, o restante está distribuído para indústrias de refratários, de cimento, de abrasivos, etc.

O painel da Figura 5 [35-38], a seguir, apresenta a exploração da bauxita avançando em direção as florestas, entretanto, é importante relatar que para minimizar esta ação alguns programas de reflorestamento [39-41] têm sido efetuados propando abrandar esta situação diante das premissas ambientais.

Figura 5 - Exploração de minério de bauxita na Jamaica [A], Austrália [B], Malásia [C] e Índia [D].



Fontes: A: The Jamaica Observer[35]; B: Batini [36]; C: The Star [37] ; D: Das & Padel [38].

De acordo com as pesquisas de Balestrin *et al.* [39] é fundamental fazer a restauração das áreas destruídas após a mineração de bauxita visando manter ativa a floresta e seus ecossistemas, pois, a restauração ativa atinge um alto acúmulo de carbono ($\sim 58 \text{ mg/ha}$).

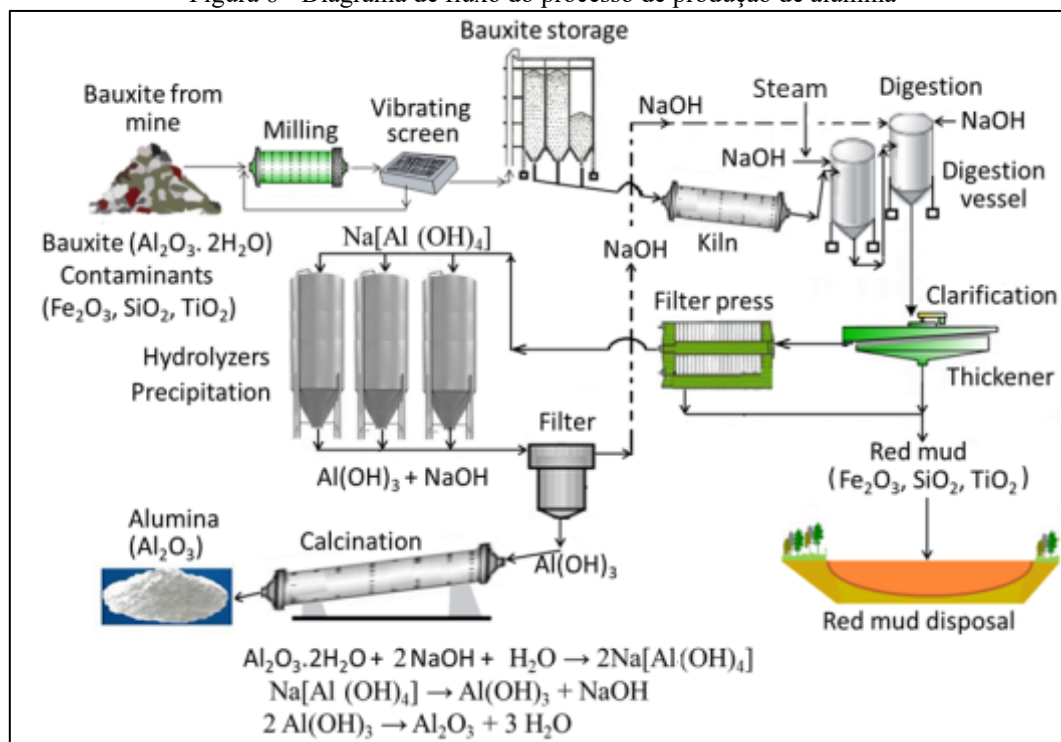
Segundo Lewis & Rosales [40] os informes da exploração mineral da bauxita na Guiana que resultaram nos desmatamentos e na degradação do solo são desconhecidas e bem semelhantes aos de outros países produtores de bauxita na América do Sul. Tais fatos mostram a necessidade de pesquisas visando o conhecimento dessas terras degradadas e a necessidade de programas de restaurações desses ecossistemas.

Pesquisas realizadas por Martins *et al.* [41] mostraram que o plantio de várias espécies após 8 anos foram bastante satisfatórias nas áreas degradadas pela mineração de bauxita na Amazônia Oriental. Os métodos de manejo do solo, que incluíram a subsolagem e a calagem foram eficientes para acelerar a recuperação das áreas degradadas.

A Figura 6, a seguir, apresenta o fluxograma do processo de obtenção da alumina (Al_2O_3) a partir do mineral bauxita até o descarte da lama vermelha nos reservatórios de rejeitos ou barragens de resíduos.

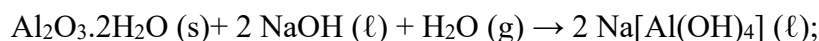
O processo de produção da alumina (Processo Bayer) através do minério de bauxita foi patentado em 3 de agosto de 1887 pelo químico Karl Josef Bayer (1847-1904). Segundo Zhou *et al.* [42] a produção mundial de alumina, em 2021, foi de 135 milhões de toneladas enquanto a lama vermelha descartada alcançou um valor de 200 milhões de toneladas, deixando marcas ambientais profundas.

Figura 6 - Diagrama de fluxo do processo de produção de alumina

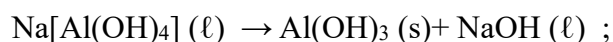


Este processo proposto, conforme mostra a Figura 6 constam as seguintes etapas:

- Moagem e peneiração da bauxita bruta visando adequar o tamanho das partículas as condições do processo;
- Digestão da bauxita em vasos digestores com vapor e hidróxido de sódio (NaOH), na temperatura de 200 °C a 240 °C e na pressão de 20 a 30 atm., representado pela reação:



- Clarificação com espessador e filtro para separar a lama vermelha do aluminato de sódio solúvel - Na[Al(OH)₄];
- O aluminato flui para hidrolizador onde ocorre a precipitação na forma de hidróxido de alumínio conforme a reação:



- Filtração e calcinação em forno rotativo (200°C - 300°C do hidróxido de alumínio conforme a reação:



- Dependendo do processamento e da filtragem a alumina produzida pode ter até 99,9 % de pureza;
- O NaOH recuperado que sai dos filtros retorna para a digestão da bauxita;
- A lama vermelha que sai dos espessadores é enviada ao reservatório de lama vermelha.

A Figura 7 mostra um painel de fotografias de vazamentos de lama vermelha provenientes das empresas produtoras de alumina a partir da bauxita.

Figura 7 - Lama vermelha tóxica do processamento de alumina vaza e contamina rios e cidades [A] e [B] Brasil e [C] e [D] Hungria.



Fonte: A: Rodrigues [43]; B: Marchao [44]; C: NBC News [45]; D: Williams [46].

2.3 PESQUISAS E DESENVOLVIMENTOS DE RECUPERAÇÕES DE METAIS DAS LAMAS VERMELHAS DEPOSITADAS OU REPRESADAS EM BARRAGENS DE LAMA VERMELHA

Atualmente, não restam dúvidas que há uma política de redução gradativa da lama vermelha gerada nos processos de produção de alumina e, ao mesmo tempo, tem aumentado a preocupação e a expectativa ambiental das empresas e das sociedades organizadas com a grande massa de lama vermelha depositada nas barragens de lama vermelha ao longo de todos esses anos. Segundo Zhou *et al.* [42] muitos pesquisadores têm realizados trabalhos visando obter tecnologias mais eficientes para produzir uma lama vermelha ecológica ou reduzir a descarga de lama vermelha original durante o processo de extração de alumina. Outros pesquisadores têm procurado viabilizar o aproveitamento da bauxita ou desenvolver processos inovativos propondo a recuperação de metais comuns como o ferro, o alumínio e o titânio, metais raros e metais preciosos existentes na lama vermelha.

No entanto, o que fazer quando um grande reservatório de lama vermelha colapsa e inunda uma área de 40 km², englobando as cidades de Devecser, Kolontar and Somlovasarhely, na Hungria? A

Figura 7C [45], a Figura 7D [46] e a Figura 8 [47-50] atestam como cerca de um milhão de metros cúbicos de lama vermelha tóxica afetaram a vida nas cidades.

O vazamento dessa lama vermelha com alta alcalinidade (pH entre 10 a 12), proveniente desta unidade de produção de alumina, resultou em grande degradação ambiental e, nessa ação desastrosa, ocorreram 200 pessoas feridas e 10 mortes. Infelizmente, só foi possível atender aos feridos e reconstruir as áreas degradadas.

Figura 8 - Colapso de reservatório de lama vermelha inunda cidade na Hungria



Fonte: E: The Sydney Morning Herald [47]; F :Everts [48]; G:Jahn et al. [49]; H:Thorpe[50].

As composições químicas dessas lamas vermelhas dependem das regiões mineradoras, das formações geológicas e das condições operacionais de cada indústria geradora da lama vermelha. Na escala percentual da bauxita se destacam as principais impurezas que são o Fe_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 e na escala ppm (partes por milhão) se destacam os elementos, gálio, vanádio, manganês, cromo, escândio, ítrio, tungstênio, etc.

Com base no foco educacional de desenvolver conhecimentos em processos químicos, são selecionadas e discutidas, a seguir, algumas pesquisas tecnológicas inovativas visando à recuperação do ferro e escândio em lamas vermelhas.

2.3.1 Recuperação de ferro em lamas vermelhas

A Tabela 1, a seguir, apresenta os teores dos elementos Fe, Al, Si, Ti, Ca e Na e na Tabela 2 mostra os elementos traços encontrados em diversas lamas vermelhas com alta alcalinidade (pH 10-13) baseado nas pesquisas efetuadas por Liu & Naidu [51].

Table 1 - Concentration of major elements found in various red mud

Major elements	Concentration (%)
Iron	4.52 -50.6
Aluminum	4.42-16.06
Silicon	2.16-14.86
Sodium	0.98-7.79
Calcium	0.39-16.72
Titanium	0.98-5.34

Source: Liu & Naidu [51].

Table 2 - Concentration of minor elements found in various red mud

Minor elements	Concentration (mg/kg)
Gallium (Ga)	60-80
Scandium (Sc)	60-120
Yttrium (Y)	60-150
Manganese (Mn)	85
Chromium (Cr)	497
Vanadium (V)	730
Zirconium (Zr)	1230

Source: Liu & Naidu [51].

Na visão de Pan *et al.*[52], é fundamental desenvolver tecnologias eficientes, com viabilidade econômica e industrial, com baixo consumo de energia e zero poluição secundária, direcionadas às lamas vermelhas no processamento da bauxita visando à redução da própria lama vermelha e a recuperação de metais comuns, preciosos e raros.

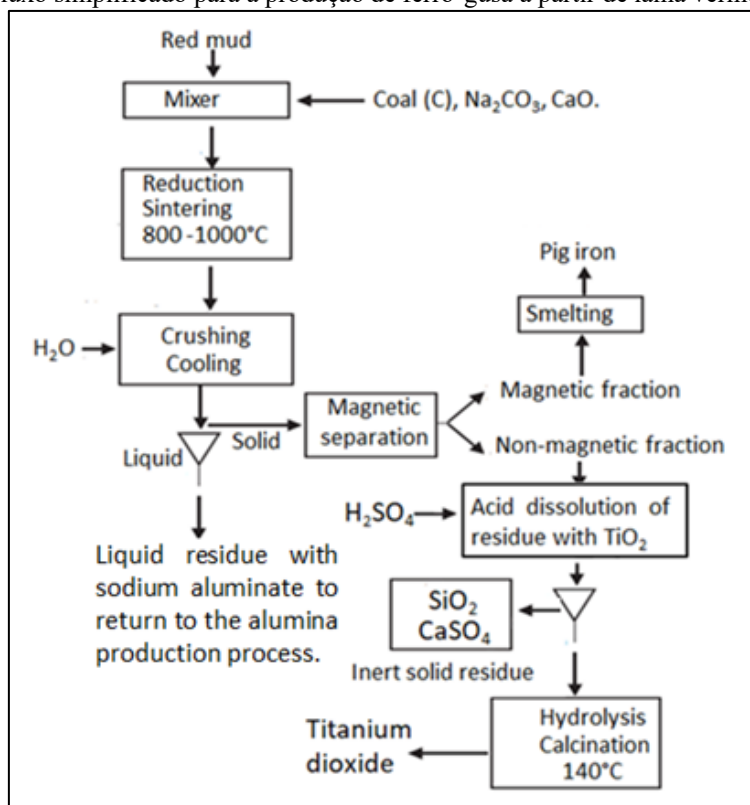
Em relação ao aproveitamento do ferro na forma sólida fundida (pequenos lingotes), só terá viabilidade se os teores de ferro forem altos e o elemento ferro estiver na forma de óxidos de ferro que possam ser reduzidos e/ou sinterizados a ferro metálico para serem usados na fabricação de ferro fundido ou aços.

A recuperação pirometalúrgica do ferro presente na lama vermelha é um dos processos mais investigados na literatura consultada. O fluxograma simplificado apresentado na Figura 9, a seguir, representa a junção de várias técnicas fundamentadas na redução da massa líquida, redução térmica, separação magnética, entre outras, baseadas nos artigos referenciados [51, 53-56].

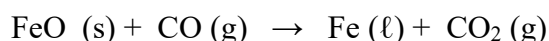
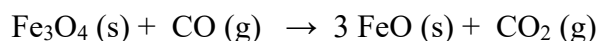
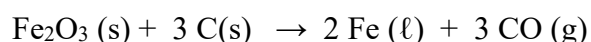
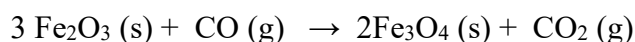
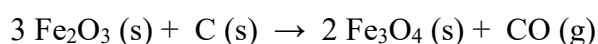
Neste processo proposto, conforme mostra a Figura 9, constam as seguintes etapas:

- A lama vermelha úmida para ter viabilidade industrial o teor de ferro existente nos minérios deve ser superior a 60 % (em massa);
- Os minérios contendo ferro são: Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), Magnetita (Fe_3O_4) e Ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$);
- No misturador visando à redução e à sinterização da lama vermelha são adicionados percentuais em relação ao teor de ferro, de coque (C), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e óxido de cálcio (CaO);

Figura 9 - Diagrama de fluxo simplificado para a produção de ferro-gusa a partir de lama vermelha com alto teor de ferro.



- A adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) na lama vermelha visa aumentar a alcalinidade propiciando a formação do aluminato de sódio que é inteiramente solúvel, ou seja, evitando a precipitação de hidróxido de alumínio e óxido de alumínio (Al_2O_3);
- As várias reações de redução que ocorreram na etapa de redução ($800^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$) com as espécies mineralógicas ferrosas [57] presentes na lama vermelha são:



- O separador magnético separa o material magnético do material não magnético. O material magnético rico em ferro metálico vai para o forno de fusão para produzir o pig iron.
- O material não magnético, rico em ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) vai ser processado para formar o dióxido de titânio (TiO_2).
- Os resíduos líquidos, ricos em aluminado de sódio com pH variando entre 10 -13 retornam ao processamento de produção de alumina.

Por outro lado, vários pesquisadores têm desenvolvidos trabalhos utilizando o ácido sulfúrico na recuperação hidrometalúrgica para reaver o ferro e outros elementos existentes na lama vermelha, embora os processos pirometalúrgicos para o ferro sejam os mais empregados [58,59].

2.3.2 Recuperação de escândio e óxido de escândio em lamas vermelhas

De acordo com Yagmurlu *et al.* [60] e Riva *et al.* [61] o escândio é atualmente um metal valioso e importante em diversos setores industriais. No entanto, apesar de seu alto preço, a demanda de escândio está aumentando em todo o mundo devido aos recentes desenvolvimentos de uma ampla gama de aplicações promissoras. As novas ligas alumínio-escândio visam principalmente às indústrias aeronáuticas e de transporte, equipamentos esportivos e demanda militar. Como exemplo, as ligas especiais de escândio têm sido utilizadas em estruturas primárias de satélites, tanques criogênicos, substratos de painéis solares, bicos e propulsores de foguetes. O escândio é leve, tem maior resistência térmica e alta resistência mecânica. Em comparação com o alumínio, o ponto de fusão do alumínio é de 660,2 °C enquanto o ponto de fusão do escândio é de 1540°C.

O pó de óxido de escândio (Sc_2O_3) é usado na indústria eletrônica, laser e materiais supercondutores, aditivos de ligas, células de combustível e vários aditivos de revestimento catódico.

Considerando os vários graus de pureza do escândio (Sc 90% a 99,999 %) o preço pode variar de US\$ 5000 a US\$ 15000 por quilograma, enquanto o óxido de escândio (Sc_2O_3) dependendo da sua pureza pode variar de US\$ 3000 a US\$ 7000 por quilograma.

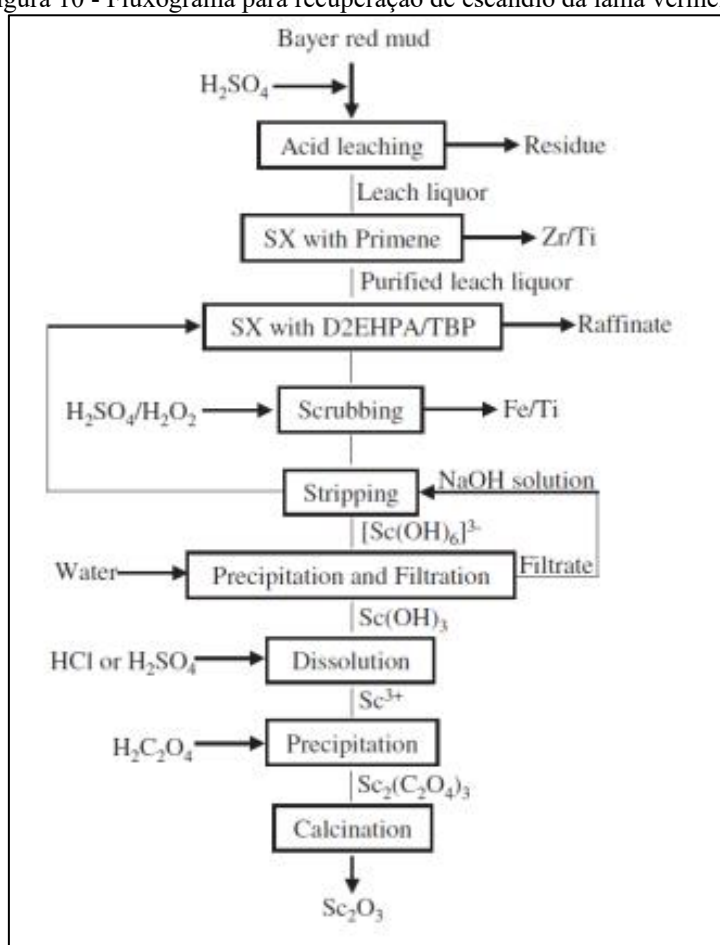
Segundo Ding *et al.* [62,63], o escândio na natureza está largamente disperso em vários minerais de silicato e raramente forma um depósito de mineral importante em relação a sua concentração mineral. Isso torna complicado e impraticável extrair escândio de minério bruto com composição complexa e teores extremamente baixos. Portanto, ele será fornecido principalmente a partir da recuperação de escândio de fontes secundárias como é o caso das lamas vermelhas provenientes das plantas de produção de alumina. A Tabela 2, mostra que a concentração de escândio é 60 a 120 mg/kg de lama vermelha proveniente das plantas de produção de alumina.

Conforme referido, anteriormente, a lama vermelha vem se tornando uma fonte de escândio com base na recuperação hidrometalúrgica. Considerando a escassez do escândio como fonte mineral e o alto custo do escândio e/ou do óxido de escândio, várias pesquisas têm sido propostas com esse objetivo [62-69]. As principais pesquisas estão centradas na lixiviação com ácido sulfúrico seguido com extração de solventes orgânicos específicos; calcinação, lixiviação ácida e recuperação com resinas trocadoras de íons, entre outros.

O processo de recuperação hidrometalúrgica proposta por Wang *et al.* [64] e apresentado no fluxograma simplificado, a seguir, na figura 10, constando as seguintes etapas:

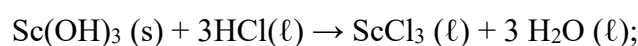
- A lama vermelha é lixiviada com ácido sulfúrico diluído e os resíduos insolúveis são filtrados e descartados ;
- A solução filtrada é tratada primeiramente com o extratante Primene JMT para extrair o titânio e o zircônio. Em seguida, à extração do escândio dos outros metais é existente na solução é feita com o extratante D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid);
- No Scrubbing é injetado uma solução H_2SO_4 e H_2O_2 para eliminar a presença de íons Fe^{3+} e Ti^{4+} na solução;
- Solução concentrada de NaOH é aplicada para retirar o escândio em uma solução aquosa, que é diluída para precipitar o escândio como concentrado de $\text{Sc}(\text{OH})_3$;

Figura 10 - Fluxograma para recuperação de escândio da lama vermelha.

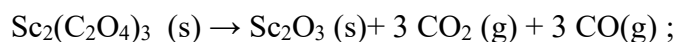
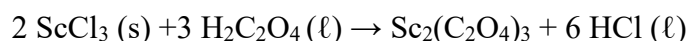


Fonte: Wang et al. [64]

- O $\text{Sc}(\text{OH})_3$ é atacado pela solução de HCl formando o cloreto de escândio solúvel conforme mostra a reação:



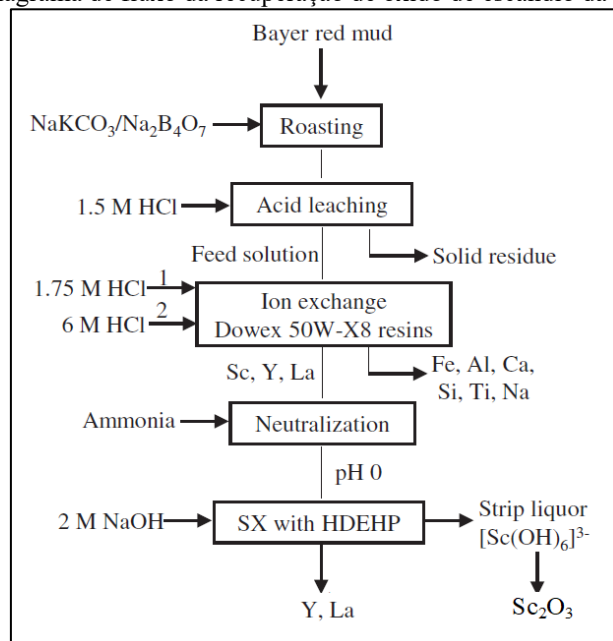
- A seguir, o ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) reage com o ScCl_3 precipitando o oxalato de escândio - $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ - que calcinado produz o óxido de escândio conforme as reações:



Outro processo avaliado com base na recuperação hidrometalúrgica é proposta por Ochsenkühn-Petropulu *et al.* [65, 55] e apresentado no fluxograma simplificado, a seguir, na figura 11, constando das seguintes etapas:

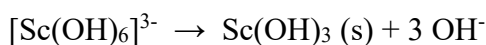
- A lama vermelha é misturada com NaKCO_3 e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e introduzida no calcinador a temperatura de 1100°C durante 20 minutos. Em seguida, o resíduo sinterizado é solubilizado com 1,5 M de HCl. A solução ácida lixiviada é enviada para as resinas trocadores de íons e o resíduo sólido insolúvel é descartado;
- A resina trocadora de íons Dowex-X8 recupera da solução ácida os íons Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} enquanto os outros íons são descartados;

Figura 11 - Diagrama de fluxo da recuperação de óxido de escândio da lama vermelha.



Fonte: Ochsenkühn-Petropulu *et al.*[66]; Liu & Li [68].

- A solução rica em íons Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} é neutralizada com amônia e os íons Y^{3+} e La^{3+} são extraídos com o solvente di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP), enquanto, os íons Sc^{3+} são liberados sob forma de $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- A solução rica em $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ é acidificada para formar o hidróxido de escândio que, a seguir, é calcinado e transformado em óxido de escândio com base nas reações:



- A solução rica em íons Y^{3+} e La^{3+} recuperada, geralmente, é neutralizada com NaOH e disposta sob a forma dos óxidos Y_2O_3 e La_2O_3 .

O escândio e suas ligas especiais têm sido utilizados em diversos projetos, equipamentos e diapositivos visando às indústrias aeronáuticas e aeroespaciais. Para fins industriais a pureza do escândio varia de Sc 99,9 % a Sc 99,999%. Quanto maior a pureza do metal, maior será o custo e conseqüentemente serão necessários inúmeros processos de refino. A matéria prima principal é o óxido de escândio (Sc_2O_3) e sua pureza depende dos processos de recuperação e das fontes secundárias.

A Tabela 3, a seguir, apresenta os teores de contaminantes presentes em óxidos de escândio usados como padrões de matéria prima na obtenção de escândio metálico [70].

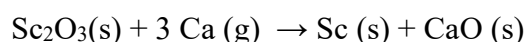
Tabela 3 - Requisitos técnicos para o óxido de escândio

Indicator name	Norm	
	Sc ₂ O ₃ 99.9	Sc ₂ O ₃ 99.0
Outward appearance	White	White
Sc ₂ O ₃ , content, however, %	99.9	99.0
Impurities, calculated as oxide, however, %	0.005	--
Iron (Fe ₂ O ₃), %	0.003	0.05
Aluminum, (Al ₂ O ₃), %	0.01	0.01
Calcium (CaO), %	0.03	0.05
Copper (CuO), zirconium (ZrO ₂), %	0.01	0.01
Silica (SiO ₂), %	0.03	0.05
Manganese (MnO ₂), magnesium (MgO), %	0.005	0.05
Yttrium (Y ₂ O ₃), ytterbium (Yb ₂ O ₃), %	0.01	0.05
Phosphorus (P ₂ O ₅), %		0.02

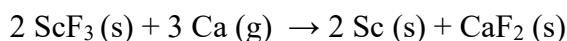
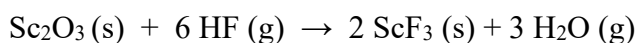
Fonte: Mukhachov et al.[70]

O escândio pode ser obtido, diretamente, da redução cálcio-térmica do Sc_2O_3 com cálcio metálico ou da conversão do Sc_2O_3 em fluoreto de escândio (ScF_3) através da reação direta com gás fluoreto de hidrogênio (HF) seguido da redução cálcio-térmica.

A redução cálcio-térmica do óxido de escândio é realizada a 1000°C em cadinho de tântalo, segundo reação:

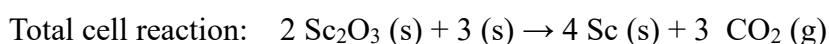
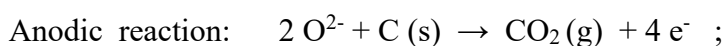
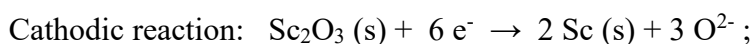


A obtenção do escândio por fluoração consta de duas fases: a primeira compreende o ataque do Sc_2O_3 com fluoreto de hidrogênio a 500°C para formar o fluoreto de escândio. Posteriormente, o fluoreto de escândio reage com o cálcio a temperatura de 1600 °C, segundo as reações:



A obtenção do escândio também pode ser feita pelo processo eletrolítico em alta temperatura utilizando como eletrólito o óxido de escândio fundido ou o fluoreto de escândio fundido. O processo consiste na utilização de um cátodo de óxido sólido constituído de Sc_2O_3 , visando a produção de escândio que introduzido numa célula eletrolítica contendo um eletrólito fundido à base de CaCl_2 podendo solubilizar o Sc_2O_3 na temperatura de cerca de 900°C . Os íons dos óxidos liberados durante a reação catódica difundir-se-ão no eletrólito do sal fundido, sendo então descarregados no ânodo. A reação eletrolítica produz no anodo de grafite (C) o oxigênio que na temperatura de 900°C ao reagir com o carbono gera CO_2 . Entretanto, os processos são mais complexos quando se deseja a pureza do escândio [70-75].

As reações catódica, anódica e a total são apresentadas a seguir:



É importante ressaltar que os processos apresentados fazem parte de uma política de recuperar os resíduos industriais que não estejam na contramão da sustentabilidade ambiental, preservando o homem e o ambiente.

2.4 AS DIVERSAS FACES DO DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) NO SISTEMA INDUSTRIAL E NO AMBIENTE

O dióxido de carbono (CO_2) é conhecido sob três formas, a primeira como uma matéria prima importante na produção, direta ou indireta, de vários produtos que proporcionam uma série de vantagens na produção de bens para a humanidade. Entretanto, na outra ponta o CO_2 aparece como um vilão seja do meio ambiente, como um causador do aquecimento do globo terrestre ou quando dissociado na água e na névoa salina transforma-se num agente corrosivo aos equipamentos industriais [76].

Em escala industrial, o CO_2 é produzido para atender aos diversos segmentos, sendo fornecido na forma gasosa, líquida e sólida. É utilizado na fabricação, direta ou indireta, de vários produtos, tais como, barrilha (Na_2CO_3), ácido salicílico (fármaco), ureia (fertilizante), metanol, gaseificação de refrigerantes e água mineral, refrigeração e conservação de produtos alimentícios, cargas de extintores de incêndio a base de CO_2 , neutralização de efluentes ácidos, etc.

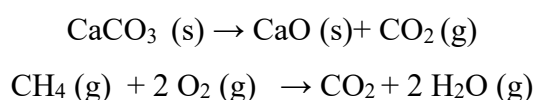
A procedência das matérias primas e as diversas tecnologias industriais adotadas na fabricação do gás carbônico, bem como a recuperação de gases provenientes de uma chaminé ou de outras

procedências, são fatores fundamentais que ditam a qualidade do produto final. O nível e o tipo de contaminante estão inseparavelmente ligados as suas origens e aos processamentos impostos.

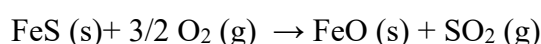
O CO₂, em escala industrial, pode ser classificado sob duas formas: a primeira como uma produção primária e a segunda como uma fonte secundária ou residual.

2.4.1 Fontes primárias

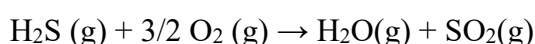
Como exemplos de fontes primárias pode-se considerar a calcinação de um calcário (CaCO₃) nas cimenteiras ou a queima do gás natural (metano – CH₄) nos geradores de energia elétrica, conforme mostram as reações a seguir:



Os contaminantes presentes estão diretamente relacionados à origem das matérias primas. No caso específico do calcário, caso possua sulfeto de ferro (FeS) como contaminante e possível que o produto final venha a se contaminar como o dióxido de enxofre (SO₂) conforme a reação:



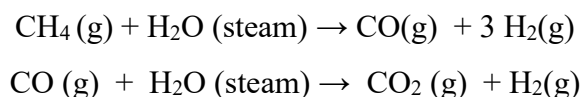
No caso do metano, é comum a ocorrência do contaminante, sulfeto de hidrogênio (H₂S), cuja queima também se transforma no SO₂ segundo a reação:



2.4.2 Fontes secundárias

A seguir, são apresentados alguns exemplos de fontes secundárias com as respectivas considerações a respeito das contaminações:

- 1) Gases provenientes do Processo de Reforma Vapor [77] de hidrocarbonetos visando à produção de hidrogênio e CO₂ consiste, essencialmente, na reação de um hidrocarboneto, como o gás natural, com vapor, na presença de catalisadores de níquel e sob temperatura de 870 °C. As reações do processo são apresentadas a seguir:



A separação do CO₂ do hidrogênio (H₂) é feita através da absorção e regeneração em torres de monoetanolamina (MEA) o que possibilita a contaminação da MEA no produto final, obrigando, a novos processos de remoção de contaminantes.

2) Gases provenientes da queima de combustíveis em fornos e caldeiras

Os óleos combustíveis e outros combustíveis fósseis utilizados em caldeiras e fornos, geralmente possuem compostos de enxofre sob a forma de H₂S (sulfeto de hidrogênio), R-SH (mercaptanas), R-S-R (sulfeto orgânicos), R-S-S-R (dissulfeto orgânicos), que quando queimados com ar geram SO₂ e SO₃, respectivamente, na proporção de 90 e 10 %. Já os compostos nitrogenados, dependendo da função química e das condições de queima, podem formar N₂ e NO_x (NO, N₂O, NO₂). Isto significa que a produção do CO₂ de boa qualidade justifica a necessidade de um sistema eficiente para remoção destes contaminantes.

3) Gás carbônico proveniente das indústrias de fermentação

A corrente de CO₂ proveniente das indústrias de fermentação (açúcar/álcool) geralmente propicia um gás carbônico de excelente qualidade, embora seja necessário um sistema de absorção para remover alguns contaminantes que acompanham o processamento fermentativo, como traços de álcool, acetona e ácido acético. Este é um dos processos mais confiáveis quanto à qualidade tendo em vista a procedência e o conhecimento das matérias primas empregadas e dos processos envolvidos.

2.4.3 A qualidade do CO₂ para utilização na gaseificação de refrigerantes e água mineral

Para exemplificar um parâmetro de ensino de tecnologia química pode ser destacada a qualidade do CO₂ para utilização na gaseificação de refrigerantes e água mineral, tomando por base a Tabela 3, referente aos índices de contaminantes permitidos para esta finalidade.

Segundo Steen & Ashurst[77] conforme é apresentado na Tabela 3, este é um padrão mínimo que todo o dióxido de carbono precisa ser entregue aos fabricantes de refrigerantes e água mineral gaseificada. É fundamental que todos os fornecimentos de CO₂ para este fim devem possuir certificados de conformidade para cada lote específico. Por outro lado o usuário deve tomar muito cuidado ao usar dióxido de carbono para garantir que ele seja adequado para a finalidade. A cadeia de suprimentos deve ser regularmente auditada, incluindo a planta de fabricação do dióxido de carbono real, armazenamento e distribuição para o local.

Outro ponto que deve ser destacado são os teores de alguns contaminantes tóxicos, tais como metanol, fosfina, cianeto de hidrogênio, benzeno e monóxido de carbono que podem estar presentes no CO₂. Teores acima dos permitidos podem causar problemas de contaminação no caso dessas bebidas gaseificadas. Além disso, dependendo do método de produção do dióxido de carbono conforme apresentado anteriormente, o certificado de conformação deve incluir controles analíticos para cada lote produzido, bem como a identificação do processo e das procedências das matérias primas.

Table 3 - Commodity specification for carbon dioxide

Component	Concentration
Assay	99.9% v/v, min.
Ammonia	2.5 ppm, v/v, max;
Oxygen	30 ppm, v/v, max.
Oxides of nitrogen (NO/NO ₂)	2.5 ppm, v/v, max. each
Non-volatile residue (particulates)	10 ppm, w/w, max.
Non-volatile organic residue (oil and grease)	5 ppm w/w, max.
Phosphene	≤ 0.3 ppm, v/v
Acetaldehyde	0.2 ppm, v/v, max.
Benzene	0.02 ppm, v/v, max.
Carbon monoxide	10 ppm, v/v, max.
Methanol	10 ppm, v/v, max.
Hydrogen cyanide (HCN)	<0.5 ppm, v/v
Total sulphur (as sulphur)	0.1 ppm, v/v, max.
Taste and odour in water	No foreign taste or odour

Source: Steen & Ashurst [78]; AIGA [79].

A análise crítica com base na Tabela 3 revela que alguns contaminantes são permitidos em função dos processos existentes, entretanto, dependendo da rota de produção de alguns processos jamais poderão ser usados para gaseificação de refrigerantes.

Desta forma, o questionamento é uma ferramenta importante na formação da consciência técnica crítica na seleção de processos e de produtos.

3 A DISCIPLINA DE TECNOLOGIA QUÍMICA

Isto significa que o Ensino da disciplina de Tecnologia Química deve estar firmemente atrelado ao questionamento crítico, envolvendo todas as etapas do processo industrial, da matéria prima ao produto final. Além disso, é importante a conscientização e a responsabilização do profissional pelo uso do produto nos diversos segmentos de bens colocados a disposição da sociedade. Tais diretrizes objetivam desvelar ao aluno uma nova dimensão dos processos químicos baseados nas vantagens e nas desvantagens destes processos e destes produtos em relação ao homem e o ambiente [80].

Geralmente, a ementa dessas disciplinas na Universidade brasileira é composta dos seguintes temas: processos clássicos e modernos dos seguintes produtos: enxofre e ácido sulfúrico barrilha e soda cáustica, cloro e ácido clorídrico, amônia, ácido nítrico, fertilizante nitrogenados, fósforo, ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados, fertilizantes potássicos; gases industriais: oxigênio, nitrogênio, gás carbônico e hidrogênio.

Estas ementas têm como objetivos:

- identificar e caracterizar os diversos tipos de processos inorgânicos utilizados na obtenção de produtos químicos que por sua vez podem ser usados em vários segmentos industriais;
- reconhecer e estabelecer as relações críticas entre o conhecimento dos processos químicos e o meio ambiente com base na contaminação industrial ou nos tratamentos de efluentes;



- visualizar e consolidar a visão do presente e do futuro com base nos princípios e diretrizes das tecnologias limpas.

A maioria dos processos constantes da ementa referenciada foi concebida no início do século ou na década de 1950, onde os princípios da preservação do homem, do ambiente e da segurança industrial não eram requisitos fundamentais nas implantações destas grandes indústrias de base.

Atualmente, é comum, no mínimo, a existência de três tecnologias competitivas para fabricação de um mesmo produto inorgânico clássico, entretanto, dependendo de sua utilização é fundamental estabelecer critérios diversos para cada processo industrial, por exemplo, os critérios de uma indústria farmacêutica são inteiramente diferentes da indústria petroquímica. Com isso, é importante definir critérios amplos ou detalhados para cada ação industrial.

Em função qualidade e da utilização de produtos químicos bem como a possibilidade de acidentes químicos nos processos industriais, é fundamental conscientizar os profissionais das áreas de química da responsabilidade no uso, direto ou indireto, de um produto químico e das tecnologias correlatas de sua produção [80].

4 CONCLUSÕES

Diante dos fatos expostos, conclui-se da necessidade de:

- desenvolver uma consciência técnico-crítica na sociedade, principalmente, na Universidade, que vise o entendimento das rotas de fabricação dos produtos e dos contaminantes gerados e/ou agregados durante o processamento industrial, com vista à qualidade dos produtos e a preservação ambiental;
- questionar e reavaliar os processos industriais com base em parâmetros ambientais, sociais, ocupacionais, econômicos e políticos visando desenvolver uma metodologia de avaliação e de utilização de produtos químicos;
- desenvolver nos alunos, em função da qualidade e da utilização de produtos químicos, a responsabilidade de produzir e indicar o uso destes produtos em outros segmentos industriais.



REFERÊNCIAS

- [1] Makra, L. (2019). Anthropogenic air pollution in ancient times. In *Toxicology in Antiquity*, 267-287. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815339-0.00018-4>.
- [2] Borsos, E., Makra, L., Béczi, R., Vitányi, B., & Szentpéteri, M. (2003). Anthropogenic air pollution in the ancient times. *Acta climatológica et chorologica*, 36(37), 5-15.
- [3] Fortier, Marc (2021). Hazmat Teams Responding to 5,000 Gallon Sulfuric Acid Leak in Attleboro. 10 Boston. September 3, 2021. <https://www.nbcboston.com/news/local/hazmat-teams-responding-to-5000-gallon-sulfuric-acid-leak-in-attleboro/2483931/>.
- [4] Ervin, Jeremy & Smith, Jackie (2019). Sulfuric acid leaks amid train derailment in tunnel under 10th St. *Times Herald*. June 28, 2019. <https://www.thetimesherald.com/story/news/2019/06/28/train-cars-derail-tunnel-under-10th-street/1593593001/>.
- [5] The guardian (2015). Derailed Queensland train was carrying 800,000 liters of sulphuric acid. 29 December. <https://www.theguardian.com/australia-news/2015/dec/29/derailed-queensland-train-was-carrying-800000-litres-of-sulphuric-acid>.
- [6] RT (2013) Huge sulfuric acid spill in Urals as at least 12 tanks derailed. 17 Feb. 2013, <https://www.rt.com/news/spill-acid-derailed-russia-418/>.
- [7] Kalyabina, V. P., Esimbekova, E. N., Kopylova, K. V., & Kratasyuk, V. A. (2021). Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health, a review. *Toxicology reports*, 8, 1179-1192. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.06.004>.
- [8] Campos, Ana Cristina (2023). Agência Brasil. Registro de novos agrotóxicos segue em alta no Brasil. <https://agenciabrasil.abc.com.br/geral/noticia/2023-12/registro-de-novos-agrotoxicos-segue-em-alta-no-brasil>.
- [9] Newbold, B. T. (1987). Apresentar a química para o cidadão: um empreendimento essencial. In: Conferência Internacional de Educação, 9, 1987, S. Paulo, Anais; São Paulo, Instituto de Química, USP, p.155-173.
- [10] Amado, F. (2017). Direito ambiental. Revista, atualizada e ampliada. São Paulo.
- [11] Borges, L. A. C., Rezende, J. L. P. D., Pereira, J. A. A., Coelho Júnior, L. M., & Barros, D. A. D. (2011). Áreas de preservação permanente na legislação ambiental brasileira. *Ciência Rural*, 41, 1202-1210. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782011000700016>.
- [12] Sarlet, I. W., Machado, P. A. L., & Fensterseifer, T. (2017). Constituição e legislação ambiental comentadas. Saraiva Educação SA.
- [13] Garvão, R. F., & do Nascimento Baia, S. A. L. (2018). Legislação Ambiental: um histórico de desafios e conquistas para as políticas públicas brasileiras. *Nova Revista Amazônica*, 6(2), 93-102. <https://doi.org/10.18542/nra.v6i2.6193>.
- [14] Moreira, K. S., Júnior, J. A. J., de Oliveira Sousa, P. E., Moreira, H. S., & Baliza, D. P. (2021). A evolução da legislação ambiental no contexto histórico brasileiro. *Research, Society and Development*, 10(2). <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12087>.

- [15] Prates, R. C., & Bacha, C. J. C. (2011). Os processos de desenvolvimento e desmatamento da Amazônia. *Economia e Sociedade*, 20, 601-636. <https://doi.org/10.1590/S0104-06182011000300006>.
- [16] Rocha, G. F., Ferreira Junior, L. G., Ferreira, N. C., & Ferreira, M. E. (2011). Detecção de desmatamentos no bioma Cerrado entre 2002 e 2009: padrões, tendências e impactos. <http://repositorio.bc.ufg.br/handle/ri/17174>.
- [17] Goers, L., Lawson, J., & Garen, E. (2012). Economic drivers of tropical deforestation for agriculture. *Managing forest carbon in a changing climate*, 305-320. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2232-3_14.
- [18] Lawrence, D., & Vandecar, K. (2015). Effects of tropical deforestation on climate and agriculture. *Nature climate change*, 5(1), 27-36. <https://doi.org/10.1038/nclimate2430>.
- [19] Korman, Carolyn (2019). Deforestation, Agriculture, and Diet Are Fuelling the Climate Crisis, <https://www.newyorker.com/news/news-desk/deforestation-agriculture-and-diet-are-fuelling-the-climate-crisis>.
- [20] Hamlett, Claire (2022). What Are the Causes and Effects of Deforestation?. <https://sentientmedia.org/effects-of-deforestation/>.
- [21] Davydov, R., Sokolov, M., Hogland, W., Glinushkin, A., & Markaryan, A. (2018). The application of pesticides and mineral fertilizers in agriculture. In *MATEC web of conferences* (Vol. 245, p. 11003). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824511003>.
- [22] Bockman, O. C., Kaarstad, O., Lie, O. H., & Richards, I. (2015). *Agriculture and fertilizers*. Scientific Publishers.
- [23] Divya, S., Rusyn, I., Solorza-Feria, O., & Sathish-Kumar, K. (2023). Sustainable SMART fertilizers in agriculture systems: A review on fundamentals to in-field applications. *Science of The Total Environment*, 166729. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166729>.
- [24] Savci, S. (2012). Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. *Apcebee Procedia*, 1, 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.apcebee.2012.03.047>
- [25] McArthur, J. W., & McCord, G. C. (2017). Fertilizing growth: Agricultural inputs and their effects in economic development. *Journal of development economics*, 127, 133-152. <https://doi.org/10.1016/j.jdeveco.2017.02.007>.
- [26] Junior, A. J., Ribeiro, T. A. P., & de Paula Júnior, D. R. (2010). Eficiência do reuso de águas residuárias na irrigação da cultura do milho. *Irriga*, 15(3), 231-247. <https://doi.org/10.15809/irriga.2010v15n3p231>.
- [27] Shakir, E., Zahraw, Z., & Al-Obaidy, A. H. M. (2017). Environmental and health risks associated with reuse of wastewater for irrigation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.01.003>.
- [28] Bouhoum, K., & Amahmid, O. (2002). Municipal wastewater reuse for irrigation: Productivity and contamination level of irrigated crops by pathogens. In *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, Vol. 7, January, p 7-10.
- [28] Hajjami, K., Ennaji, M. M., Fouad, S., Oubrim, N., & Cohen, N. (2013). Wastewater reuse for irrigation in Morocco: Helminth eggs contamination's level of irrigated crops and sanitary risk (a case

study of Settat and Soualem regions). *Journal Bacteriology and Parasitology*, 4(2). <https://doi.org/10.4172/2155-9597.1000163>.

[29] Bombardi, L. M. (2011). Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado. *Boletim Dataluta*, 45, 1-21.

[30] Santana, V. S., Moura, M. C. P., & Nogueira, F. F. (2013). Mortalidade por intoxicação ocupacional relacionada a agrotóxicos, 2000-2009, Brasil. *Revista de Saúde Pública*, 47, 598-606. <https://doi.org/10.1590/S0034-8910.2013047004306>.

[31] Okuyama, J. H. H., Galvão, T. F., & Silva, M. T. (2020). Intoxicações e fatores associados ao óbito por agrotóxicos: estudo caso controle, Brasil, 2017. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, 23. <https://doi.org/10.1590/1980-549720200024>.

[32] Karunarathne, A., Gunnell, D., Konradsen, F., & Eddleston, M. (2020). How many premature deaths from pesticide suicide have occurred since the agricultural Green Revolution?. *Clinical toxicology*, 58(4), 227-232. <https://doi.org/10.1080/15563650.2019.1662433>.

[33] Eddleston, M., Nagami, H., Lin, C. Y., Davis, M. L., & Chang, S. S. (2022). Pesticide use, agricultural outputs, and pesticide poisoning deaths in Japan. *Clinical toxicology*, 60(8), 933-941. <https://doi.org/10.1080/15563650.2022.2064868>.

[34] Caton, Peter and Lopez, Beatriz (2012). Revealed: the child victims of pesticide poisoning in India. <https://theecologist.org/2012/jan/04/revealed-child-victims-pesticide-poisoning-india>.

[35] The Jamaica Observer (2023) Court ruling sparks concern in bauxite/alumina sector. <https://www.jamaicaobserver.com/2023/01/31/court-ruling-sparks-concern-in-bauxite-alumina-sector/>

[36] Batini, Frank (2023). Big miner stings taxpayers – the impact of bauxite mining on water yield. *Australian Rural & Regional News*. <https://arr.news/2023/05/23/big-miner-stings-taxpayers-the-impact-of-bauxite-mining-on-water-yield-frank-batini/>.

[37] The Star (2019). Malaysia to keep bauxite mining on hold amid environmental impact studies. <https://www.thestar.com.my/business/business-news/2019/03/13/malaysia-to-keep-bauxite-mining-on-hold-amid-environmental-impact-studies>.

[38] Das, Samarendra & Padel, Felix (2011). Battles over Bauxite in East India: The Khondalite Mountains of Khondistan. <http://www.foilvedanta.org/articles/battles-over-bauxite-in-east-india-the-khondalite-mountains-of-khondistan/>.

[39] Balestrin, D., Martins, S. V., & Villa, P. M. (2020). Brazilian Atlantic forest carbon stocks undergoing active restoration after bauxite mining exploration: an approach based on functional attributes. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-20764/v1>.

[40] Lewis, S., & Rosales, J. (2020). Restoration of forested lands under bauxite mining with emphasis on Guyana during the first two decades of the XXI century: A review. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 8(11), 41. <https://doi.org/10.4236/gep.2020.811003>.

[41] Martins, W. B. R., Schwartz, G., Ribeiro, S. S., Ferreira, G. C., de Souza Barbosa, R., de Paula, M. T., ... & de Assis Oliveira, F. (2021). Ecosystem restoration after bauxite mining: favorable indicators for Technosols construction and soil management using liming and subsoiling. *New Forests*, 1-24. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11056-021-09834-5/metrics>.

- [42]Zhou, G. T., Wang, Y. L., Qi, T. G., Zhou, Q. S., Liu, G. H., Peng, Z. H., & Li, X. B. (2023). Toward sustainable green alumina production: a critical review on process discharge reduction from gibbsitic bauxite and large-scale applications of red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 109433. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109433>.
- [43]Rodrigues, Sabrina (2018). Justiça determina que Hydro Alunorte não use depósito de rejeitos. *O Eco*. <https://oeco.org.br/salada-verde/justica-determina-que-hydro-alunorte-nao-use-deposito-de-rejeitos/>.
- [44]Marchao, Talita (2019). Acordo obriga Noruega a distribuir água após acidente ambiental no Pará. *UOL*, São Paulo, 17/08/2019. <https://noticias.uol.com.br/meio-ambiente/ultimas-noticias/redacao/2019/08/17/acordo-obriga-noruega-a-distribuir-agua-em-area-afetada-por-dano-ambiental.htm?cmpid>.
- [45] NBC News (2010). Toxic red sludge floods towns near Budapest.Hungary declares a state of emergency due to a deadly toxic sludge spill. October, 5, 2010, <https://www.nbcnews.com/slideshow/amp/toxic-red-sludge-floods-towns-near-budapest-39514793>.
- [46] Williams, Sean (2014). How the Hungarian town flooded by red toxic sludge went green, 8 January 2014, *The Guardian*, <https://www.theguardian.com/environment/2014/jan/08/devecser-hungary-eco-town>.
- [47]The Sydney Morning Herald (2010). Toxic red mud swamps villages in Hungary. October 6. <https://www.smh.com.au/world/toxic-red-mud-swamps-villages-in-hungary-20101006-166oq.html>.
- [48]Everts, Sarah (2010), Researchers seek ways to recycle the alumina refining waste that caused catastrophe in Hungary. *Science & Technology*, 88, 43, 50-51. <https://doi.org/10.1021/CEN101910122314>.
- [49]Jahn, George; Katz, Greg; Mutler, Alison; Plushnick-Masti, Ramit (2010). Hungary: Toxic red sludge reaches the Danube. *Cap Cod Times*, <https://www.capecodtimes.com/story/news/2010/10/07/hungary-toxic-red-sludge-reaches/51446282007/>.
- [50]Thorpe, Nick (2010). Uncertain future for Hungary sludge victims. *BBC News*. 24 December 2010. <https://www.bbc.com/news/world-europe-12060701>.
- [51]Liu, Y., & Naidu, R. (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste management*, 34(12), 2662-2673. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003>.
- [52]Pan, X., Wu, H., Lv, Z., Yu, H., & Tu, G. (2023). Recovery of valuable metals from red mud: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 166686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166686>.
- [53]Kumar, S., Kumar, R., & Bandopadhyay, A. (2006). Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, conservation and recycling*, 48(4), 301-314. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.03.003>.
- [54]Piga, L., Pochetti, F., & Stoppa, L. (1993). Recovering metals from red mud generated during alumina production. *JOM*, 45, 54-59. <https://doi.org/10.1007/BF03222490>.

- [55] Liu, Z., & Li, H. (2015). Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review. *Hydrometallurgy*, 155, 29-43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
- [56] Zinoveev, D., Pasechnik, L., Fedotov, M., Dyubanov, V., Grudinsky, P., & Alpatov, A. (2021). Extraction of valuable elements from red mud with a focus on using liquid media - a review. *Recycling*, 6(2), 38. <https://doi.org/10.3390/recycling6020038>.
- [57] Swagat, S.R., Archana, P., Jayasankar, K., Ajit, K.M., Kumar, C.S., Partha, S.M., Barada, K.M., (2013). Statistical modeling studies of iron recovery from red mud using thermal plasma. *Plasma Science and Technology*, 15, 459. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/15/5/13>.
- [58] Debadatta, D., & Pramanik, K. (2013). A study on chemical leaching of iron from red mud using sulphuric acid. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 17(7), 50-56.
- [59] Uzun, D., & Gülfen, M. (2007). Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, 14, 263–268.
- [60] Yagmurlu, B., Dittrich, C., & Friedrich, B. (2017). Precipitation trends of scandium in synthetic red mud solutions with different precipitation agents. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(1), 90-98. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0098-9>.
- [61] Riva, S., Yusenko, K. V., Lavery, N. P., Jarvis, D. J., & Brown, S. G. (2016). The scandium effect in multicomponent alloys. *International Materials Reviews*, 61(3), 203-228. <https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1137692>.
- [62] Ding, W., Bao, S., Zhang, Y., & Xiao, J. (2023). Efficient selective extraction of scandium from red mud. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 44(4), 304-312. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2047044>.
- [63] Ding, W., Xiao, J., Yang, P., Si-Yue, S., Tao, C., Kai, Z., & Zhen, W. (2022). Extraction of scandium and iron from red mud. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 43(1), 61-68. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1833195>.
- [64] Wang, W., Pranolo, Y., & Cheng, C. Y. (2013). Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Separation and purification technology*, 108, 96-102. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.001>.
- [65] Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., & Parissakis, G. (1995). Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method. *Analytica Chimica Acta*, 315(1-2), 231-237. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00309-N](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00309-N).
- [67] Zhang, X., Zhou, K., Wu, Y., Lei, Q., Peng, C., & Chen, W. (2020). Separation and recovery of iron and scandium from acid leaching solution of red mud using D201 resin. *Journal of Rare Earths*, 38(12), 1322-1329. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.005>.
- [68] Akcil, A., Akhmadiyeva, N., Abdulvaliyev, R., Abhilash, & Meshram, P. (2018). Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: focus on scandium. *Mineral Processing and Extractive metallurgy review*, 39(3), 145-151. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1288116>.
- [69] Junior, A. B. B., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2021). Selective separation of Sc (III) and Zr (IV) from the leaching of bauxite residue using trialkylphosphine acids, tertiary amine, tri-butyl



phosphate and their mixtures. *Separation and Purification Technology*, 279, 119798. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119798>

[70] Chi, J., Wang, C., Zhou, G., Fu, X., Chen, X., Yin, X., ... & Wang, Y. (2023). A critical review on separation and extraction of scandium from industrial wastes: methods, difficulties, and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 111068. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111068>.

[71] Mukhachov, A. P., Kharitonova, E. A., & Skipochka, D. G. (2016). Scandium and its alloys with aluminum. *Problems of Atomic Science and Technology*, 101, 45-50.

[72] Harata, M., Nakamura, T., Yakushiji, H., & Okabe, T. H. (2008). Production of scandium and Al-Sc alloy by metallothermic reduction. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117(2), 95-99. <https://doi.org/10.1179/174328508X290876>.

[73] Martinez, A. M., Osen, K. S., Gudbrandsen, H., Sommerseth, C., Wang, Z., & Darell, O. (2018). Direct method for producing scandium metal and scandium-aluminium intermetallic compounds from the oxides. In *Light Metals 2018* (pp. 1559-1564). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_203.

[74] Kononov, A., & Polyakov, E. (1998). Cathodic process in halide melts containing scandium. *Electrochimica acta*, 43(16-17), 2537-2542. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10158-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10158-X).

[75] Suzdaltsev, A. V., Filatov, A. A., Nikolaev, A. Y., Pankratov, A. A., Molchanova, N. G., & Zaikov, Y. P. (2018). Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, 133-138. <https://doi.org/10.1134/S0036029518020180>.

[76] Feliciano, F. F., Leta, F. R., & Mainier, F. B. (2015). Texture digital analysis for corrosion monitoring. *Corrosion Science*, 93, 138-147. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.017>.

[77] Meyers, R. A. (2004). *Handbook of petroleum refining processes*. France, osti.gov.

[78] Steen, D., & Ashurst, P. R. (Eds.). (2008). *Carbonated soft drinks: formulation and manufacture*. John Wiley & Sons.

[79] AIGA (2008). *Carbon dioxide. Globally harmonised document*. Asia Industrial Gases Association, Singapore.

[80] Manahan, S. E. (2022). *Environmental chemistry*. CRC press. Eleventh Edition <https://doi.org/10.1201/9781003096238>.