



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**INFLUÊNCIA DA SÍLICA E TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS
DOS AGREGADOS SINTÉTICOS PRODUZIDOS COM RESÍDUO DO
PROCESSO BAYER**

DIEGO HILDEBRANDO DOS SANTOS

Proposta de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva

**Belém-PA
Março-2019**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA SÍLICA E TEMPERATURA NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AGREGADOS SINTÉTICOS PRODUZIDOS
COM RESÍDUO DO PROCESSO BAYER**

DIEGO HILDEBRANDO DOS SANTOS

PROPOSTA DE TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO CORPO
DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS

Avaliada por:

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PRODERNA/FEQ/UFPA – Orientador)

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
(PRODERNA/FEQ/UFPA – Membro Interno)

Prof. Dr. Alan Cavalcanti da Cunha
(PPGBIO-UNIFAP/IEPA/EMBRAPA-AP/CI – Membro externo)

Prof. Dra. Maria Lucia Pereira Antunes Silva
(Instituto de Ciência e Tecnologia/UNESP/Sorocaba – Membro externo)

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro externo)

BELÉM, PA – BRASIL
MARÇO DE 2019

Dedico este trabalho a minha família, pai, mãe e minha irmã por todo apoio e ensinamentos nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me iluminado com sua sabedoria e sua imensa bondade.

Aos meus pais Luis Antonio e Ana Maria e minha irmã Diane por toda compreensão e apoio para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Antônio da Silva Sousa pela orientação e dedicação durante este trabalho.

A Capes pelo auxílio financeiro

Ao Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando pela dedicação, amizade e apoio.

A minha namorada Stéphanie Geisa, pelo apoio, companheirismo e compreensão.

Aos técnicos do laboratório Augusto Freitas e Lianne Magalhães

Aos amigos da Usina de materiais André Reis, Danielly Quaresma, Luana Santana, Fernando Aracati, Alacid Neves, Luis Felipe, Dilson Cardoso, Clesianu Lima e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA SÍLICA E TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AGREGADOS SINTÉTICOS PRODUZIDOS COM RESÍDUO DO PROCESSO BAYER

Diego Hildebrando dos Santos

Março/2019

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

A utilização de resíduos da indústria de mineração e metalurgia tornou-se indispensável, para que este segmento industrial se insira no conceito de desenvolvimento sustentável. O trabalho mostra uma aplicação para o resíduo gerado pelo processo de produção da alumina metalúrgica (lama vermelha) que, em mistura com outros materiais como sílica e argila, produzem um material com resistência mecânica e massa específica, que pode ser comparada aos agregados naturais utilizados pela indústria de construção civil. Nesta pesquisa as matérias-primas foram submetidas à análise difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX) e o produto final sinterizado foi caracterizado utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e as fases constituintes determinadas por DRX. Os agregados sintéticos produzidos apresentaram resultados satisfatórios nos corpos de prova sinterizados a 1300 °C, obtendo agregados pesados com 10 % de sílica e agregados com valores abaixo de 2,0 g/cm³ com as amostras de 20 % e 30 % de sílica, caracterizando assim o agregado como leve, indicando desta forma que o teor de sílica, a quantidade de argila e os óxidos presentes na lama vermelha reagem de forma satisfatória para a formação de uma fase vítrea que dará aos agregados características importantes como a porosidade e a resistência mecânica.

Palavras chaves: Lama vermelha, Agregado sintético, Sílica

Abstract of qualification of Thesis presented to PRODENA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering of the Amazon.

STUDY OF THE INFLUENCE OF SILICONE AND TEMPERATURE IN THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE SYNTHETIC AGGREGATES PRODUCED WITH RESIDUE OF THE BAYER PROCESS

Diego Hildebrando dos Santos

March/2019

Advisor: José Antônio da Silva Souza

Research Area: Transformation of Natural Resources

The use of waste from the mining and metallurgy industry has become indispensable, so that this industrial segment is inserted in the concept of sustainable development. The work shows an application for red mud that, in combination with other materials such as silica and clay, produces a material with mechanical resistance and specific mass, which can be compared to the natural aggregates used by the civil construction industry. In the work all the raw materials and the final sintered product were submitted to x-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy. Red mud and clay were also analyzed by x-ray fluorescence. The synthetic aggregates were produced with the intention of studying the relationship between the amount of silica used and the apparent specific mass, which had satisfactory results on sintered specimens at 1300 ° C, obtaining heavy aggregates with 10% silica and aggregates with values below 2 g/cm³ with 20% and 30% silica samples, characterizing so the aggregate as light. Therefore, the silica content, the amount of clay used together with the oxides present in the red mud, together with the ideal granulometry of these materials and the temperature, form a glassy phase that will give the aggregates important characteristics such as porosity, mechanical strength and apparent specific mass.

Palavras chaves: Red Mud, Sintetic Aggregates, Silica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	12
INTRODUÇÃO	12
1.1 MOTIVAÇÃO.....	12
1.2 OBJETIVO GERAL.....	15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	15
CAPÍTULO 2	17
REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 MINERAÇÃO E A QUESTÃO AMBIENTAL.....	17
2.2 PROCESSO BAYER.....	19
2.3 LAMA VERMELHA.....	24
2.3.1 Deposição e estocagem	26
2.3.2 Reciclagem da lama vermelha	29
2.3.3 Composição química da lama vermelha	32
2.3.4 Trabalhos desenvolvidos no Pará, utilizando a lama vermelha	33
2.4 AGREGADO SINTÉTICO.....	344
2.4.1 Classificação dos agregados	37
2.4.2 Propriedades dos Agregados	38
2.4.3 Aplicação	42
2.4.4 Vantagens do uso do agregado leve	43
2.5 SÍLICA.....	43
2.6 REAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.....	445
2.7 REAÇÕES DE VITRIFICAÇÃO.....	47
2.8 REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE MULITA.....	49
2.9 SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PRODUZIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA.....	50
2.10 INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA NAS REAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.....	50
2.11 MULITA.....	53
CAPÍTULO 3	55
MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	55
3.1.1 Lama vermelha.....	56
3.1.2 Sílica.....	56
3.1.3 Argila.....	57
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	57
3.2.1 Especificação das matérias-primas.....	59
3.2.2 Conformação dos corpos de prova.....	59
3.2.3 Queima dos corpos de prova.....	61
3.2.4 Análise Química.....	62
3.2.5 Análise de difração de raio x.....	62
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
3.2.7 Determinação das propriedades cerâmicas.....	63
3.2.8 Processo de produção dos concretos.....	65
CAPÍTULO 4.....	69
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DOS AGREGADOS SINTÉTICOS.....	69
4.1.1 Difração de raios x.....	69
4.1.2 Análise Química.....	71
4.2 PROPRIEDADES CERÂMICAS DOS AGREGADOS SINTÉTICOS.....	72
4.2.1 Massa específica aparente (MEA).....	72
4.2.2 Porosidade aparente (PA).....	73
4.2.3 Absorção de água (AA).....	74
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	77
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	78
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS QUE CONSTITUEM O CONCRETO.....	81
4.5.1 Seixo rolado.....	81
4.5.2 Agregados sintéticos utilizados no concreto.....	81
4.5.3 Propriedades cerâmicas e medida de resistência a compressão axial simples.....	82
CAPÍTULO 5.....	86
CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
CPÍTULO 6.....	87

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
BIBLIOGRAFIA.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo Bayer durante os anos	20
Figura 2.2 – Moinho de bolas industrial.....	21
Figura 2.3 – Digestores	21
Figura 2.4 – Decantadores	22
Figura 2.5 - Precipitadores	22
Figura 2.6 – Calcinadores	23
Figura 2.7 – Evolução dos valores de geração de alumina, alumínio e lama vermelha nos anos de 2010 a 2016	25
Figura 2.8 – Lagoa de disposição de lama vermelha da ALUMAR.	26
Figura 2.9 - Evolução dos métodos de armazenamento em 17 refinarias, representando 44% da produção mundial cujas informações são disponíveis no período 1965–2007	28
Figura 2.10 – Depósito de resíduo sólido (DRS) da Alunorte Barcarena – PA ano de 2006	30
Figura 2.11 - Depósito de resíduo sólido (DRS) da Alunorte Barcarena – PA ano de 2018.....	30
Figura 2.12 – Acidente com a barragem de lama vermelha na Hungria.....	31
Figura 2.13 – Aplicações dadas a lama vermelha	31
Figura 2.14 - Modelo representativo das etapas relativas às reações de vitrificação na sinterização de materiais cerâmicos em temperaturas crescentes de (a) a (d), com conseqüente redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial;(c) estágio intermediário; (d) estágio final.....	47
Figura 2.15 - Imagem da microestrutura do agregado sintético enfatizando a grande quantidade de fase vítrea retirada e a conseqüente formação de mulita secundária devido à baixa viscosidade alcançada nesta região.	48
Figura 2.16 - Modelo de sinterização destacando o mecanismo de difusão em material policristalino: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica; (3) evaporação-condensação; (4) difusão volumétrica; (5) difusão volumétrica na fronteira de grão; (6) difusão no contorno de grão. Onde: a = raio da partícula e x = raio do pescoço.	48

Figura 2.17 - Fase cristobalita estabilizada pela possível presença de ferro no interior da estrutura do quartzo, produzindo uma coloração amarela intensa, com sinterização a 1250 °C	51
Figura 2.18 - Fase cristobalita estabilizada pela possível presença de ferro no interior da estrutura do quartzo, produzindo uma coloração amarela intensa, com sinterização a 1250°C.....	51
Figura 2.19 - Difratoograma mostrando a presença de mulita (amostra 4) na produção de ladrilhos utilizando lama vermelha.....	54
Figura 2.20 - Micrografia de mulitas com microestrutura na forma de "agulhas"	54
Figura 3.1 – (a) Lama vermelha, (b) sílica e (c) argila	55
Figura 3.2 – Fluxograma de toda produção dos agregados sintéticos desde a escolha das matérias-primas até sua utilização na produção de concretos	58
Figura 3.3 – Pelotas sendo formadas dentro do tambor rotativo	60
Figura 3.4 – Pelotas formadas que foram levadas a estufa	60
Figura 3.5 – Disposição do material dentro do forno	62
Figura 3.6 – Material após a sinterização	62
Figura 3.7 - Massa seca.....	65
Figura 3.8 - Aparato para obter a massa imersa.....	65
Figura 3.9 - (a) cimento, (b) areia, (c) agregado sintético, (d) seixo rolado.....	66
Figura 3.10 - corpos de prova de concreto.....	68
Figura 4.1 – Análise de raios x da lama vermelha (LV) utilizada nas amostras	70
Figura 4.2 – Análise de raios x da argila utilizada nas amostras	70
Figura 4.3 - Gráficos da relação entre porosidade aparente e massa específica (a e b) e entre a relação de absorção de água e massa específica (c e d).....	76
Figura 4.4.a – Difração de raios x para amostras com 10% de sílica.....	79
Figura 4.4.b – Difração de raios x para amostras com 30% de sílica.....	79
Figura 4.5.a – Imagem mais aproximada das mulitas secundárias	80
Figura 4.5.b – Imagem mais distante, mostrando vários sítios de mulita	80
Figura 4.6 - Análise granulométrica do seixo rolado.....	80
Figura 4.7 - Análise granulométrica do agregado M-10.....	81
Figura 4.8 - Análise granulométrica do agregado M-30.....	81
Figura 4.9 - Ruptura do concreto.....	83

Figura 4.10 - Ampliação da ruptura do concreto.....	83
Figura 4.11 (a) - Interface cimento-agregado (M-10).....	84
Figura 4.11 (b) - Interface cimento-agregado (M-30).....	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Principais destinos dados a lama vermelha	26
TABELA 2.2 – Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita	33
Tabela 2.3 – Propriedades da Mulita.....	53
TABELA 3.1 – Composição química da lama vermelha, no qual a segunda coluna se refere a HILDEBRANDO et. al. (1998) e a terceira à análise feita no Laboratório de Análises Químicas da Universidade federal do Pará	56
TABELA 3.2 – Composição Percentual das matérias-primas	59
TABELA 3.3 – Exigências físicas e mecânicas do cimento.....	67
TABELA 3.4 – Nomenclatura para os concretos produzidos.....	67
TABELA 4.1 – Composição química da lama vermelha	71
TABELA 4.2 – Composição química da argila	71
TABELA 4.3 – Resultados da massa específica aparente (MEA)	72
TABELA 4.4 – Resultados da porosidade aparente (PA)	73
TABELA 4.5 – Resultados da absorção de água (AA).....	74
TABELA 4.7 – Valores das propriedades cerâmicas do seixo rolado.....	80
TABELA 4.8 – Propriedades cerâmicas e resistência a compressão dos concretos.....	82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A indústria, com suas várias atividades, cada vez mais vêm gerando uma imensa quantidade de subprodutos, que muitas vezes, representam resíduos que prejudicam o meio ambiente. Devido a isso há uma grande preocupação em avançar os estudos na reciclagem e reaproveitamento de muitos desses detritos e rejeitos provenientes da atividade industrial.

Cada dia, a sociedade vem cobrando dos setores públicos e privados que um mercado globalizado e competitivo tenha legislações cada vez mais exigentes e com uma preocupação em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável. É pensando nisso que deve haver uma mudança na forma e no desenvolvimento até então empregados e também a adoção de programas ou sistemas de gerenciamento que atinjam e demonstrem um desempenho ambiental adequado, controlando os impactos das atividades industriais, produtos e serviços no meio ambiente. (MORO *et. al.*, 2016)

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, reciclagem é o conjunto das técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e rejeitos e reintroduzi-los no ciclo de produção. A vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora. Este conceito de reciclagem pode ser aplicado quando falamos em aproveitar resíduos gerados pela cadeia de produção do alumínio.

Dentro do processo de produção de alumínio no Pará, existe uma etapa de geração de alumina a partir do beneficiamento da bauxita. A diluição da alumina da bauxita, que é feito através do processo Bayer, gera um resíduo comumente chamado lama vermelha, que possui este nome pela sua coloração caracterizada pela presença de um alto teor de óxido de ferro.

A cadeia de produção e comercialização do alumínio se encontra completa no estado do Pará, onde está localizada a Hydro ALUNORTE, criada

para produzir e comercializar alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3). A Hydro ALUNORTE junto com a Mineradora Rio do Norte S/A (MRN), Alumínio Brasileiro S/A (ALBRAS) e Usina Hidrelétrica de Tucuruí completam o ciclo de produção do alumínio no estado.

O processo Bayer consiste basicamente na extração da alumina através da digestão da bauxita em soda cáustica, em elevada temperatura e pressão (RAI *et. al.*, 2012). Neste processamento é gerado em grande quantidade um resíduo insolúvel conhecido como lama vermelha.

Segundo Carter *et al.* (2008), a produção de 1 ton de alumina gera em torno de 2 ton de lama vermelha e 1 ton de CO_2 . Somando todos os países produtores de alumina, podemos encontrar uma quantidade de resíduos gerados em torno de 150 milhões de toneladas (Mt) de lama vermelha por ano, das quais cerca de 2 a 3% são reutilizadas ou recicladas de forma produtiva (EVANS, 2016). Apesar de não ser particularmente tóxico, o resíduo de bauxita apresenta riscos ao meio ambiente devido ao grande volume e a sua reatividade. De acordo com a tecnologia mais recente parte de sua umidade é removida e ele é empilhado em depósitos impermeáveis especialmente construídos. (BOTELHO, 2017)

Em 2012, a refinaria Hydro Alunorte, situada no município de Barcarena, produziu cerca de 5,8 Mt de alumina, gerando uma quantidade de resíduo superior a 6Mt por ano (HYDRO ALUNORTE, 2012). Segundo dados da ABAL (Associação Brasileira do Alumínio), em 2016, esta refinaria, produziu cerca de 6.340,9 Mt de alumina, o que proporciona uma geração de lama vermelha ainda maior.

Esta lama não possui valor comercial, devido a isto é interessante o estudo para amenizar seu impacto ambiental e sua valorização econômica. Além disso, deve-se destacar que a utilização desse rejeito tende a minimizar os problemas ambientais, pois o mesmo tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) causando elevados custos.

Dentro do contexto do reaproveitamento de resíduos para serem utilizados nas indústrias de cerâmica vermelha, destaca-se a incorporação destes, inclusive a lama vermelha, na produção de agregados sintéticos para serem aplicados na construção civil. (QUARESMA *et. al.*, 2017)

A utilização da lama vermelha em agregados sintéticos, é um dos principais destinos que se pode dar a este resíduo, até mesmo porque, quando falamos da região amazônica, mais precisamente durante toda a calha do Rio Amazonas e sua bacia de formação, pela sua formação geológica de origem sedimentar, não dispõe de rochas de fácil acesso para uso na construção civil; principalmente nas proximidades dos maiores centros consumidores como Belém, Manaus e Santarém.

Devido a isto, o seixo rolado é obtido da dragagem do leito dos rios ou extraído a partir de escavações próximas das margens, sendo o seixo o agregado graúdo comercialmente mais utilizado para a produção de concreto. É, portanto, de extrema importância, qualquer possibilidade de fabricação de agregado sintético para substituir parte do agregado natural, consumido pela construção civil.

É por isso que se desenvolveu um material que pretende substituir estes agregados naturais evitando assim a degradação ambiental. Os agregados sintéticos pretendem dar uma nova alternativa para a construção civil, além de diminuir o impacto ambiental causado nos leitos dos rios, provocado pela extração predatória do seixo rolado, que causa assoreamento de suas margens, também irão dar um novo destino ao resíduo do processo Bayer material nocivo ao meio ambiente.

Souza (2010) fez um estudo desta lama vermelha e a incorporou como matéria-prima para a produção de agregados sintéticos, onde, a partir das características físico-químicas geradas pela sinterização destes materiais, obteve resultados satisfatórios no que diz respeito a resistência mecânica do material, quando comparado a agregados naturais. Quaresma (2018) produziu agregados sintéticos utilizando cinza volante, argila e carvão, mas para isso utilizou um reator em leito fixo.

O presente trabalho, pretende mostrar que a produção dos agregados sintéticos com diferentes características, físicas e mecânicas, dependem diretamente da presença de sílica utilizada na mistura e da temperatura.

Para a preparação de agregado sintético, é necessário a utilização, além da lama vermelha e de outros materiais como a argila e a sílica, pois estes materiais possuem propriedades importantes na preparação das misturas como dureza e plasticidade.

A mistura desses três materiais sinterizados a temperaturas superiores a 1000°C são primordiais para as reações em estado sólido entre estes aluminossilicatos, principalmente na formação de uma fase chamada de mulita secundária que por possuir morfologia acicular, dá ao material uma boa resistência mecânica. (BRINDLEY E NAKAHIRA, 1958).

1.2 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho é demonstrar que a variação do teor de sílica, entre 10 %, 20 % e 30 % em peso, e da temperatura, variando entre 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C podemos obter de agregados sintéticos com diversas características, obtendo tanto agregados caracterizados como pesados e leves.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as melhores composições da mistura lama vermelha-sílica, para a produção de agregados de baixa massa específica e boa resistência.
- Obter uma relação entre a temperatura e a mistura lama vermelha-sílica, fazendo uma relação com as características físicas dos agregados.
- Investigar as reações em estado sólido que acontecem nas temperaturas realizadas no trabalho, estudando a formação de mulita secundária com a ajuda da difração de raios x e da microscopia eletrônica de varredura.
- Estudar como a mulita secundária pode interferir nas características físicas dos agregados e na resistência mecânica dos agregados incorporados ao concreto.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 1 apresenta as motivações que levaram a utilização da lama vermelha como matéria-prima principal para a utilização na produção de agregados sintéticos. Também neste capítulo são apresentados os objetivos que norteiam este trabalho neste trabalho.

No capítulo 2 está toda a revisão da literatura que mostrará as etapas do processo Bayer e de que etapa é obtida a lama vermelha. Mostra também as características da lama vermelha, sua composição química nos diversos países onde é encontrada e o seu método de estocagem. Por fim este capítulo cita as características da sílica, reações em estado sólido e mostra uma visão geral dos agregados, suas classificações e utilizações.

No capítulo 3 demonstra a metodologia empregada no presente trabalho e descrição de todas as matérias-primas utilizadas, de forma detalhada.

O capítulo 4 traz todos os resultados e discussões obtidas no trabalho. As caracterizações químicas e físicas de todas as matérias-primas e também dos agregados sintéticos produzidos após o processo de sinterização, além da aplicação dos agregados ao concreto.

No capítulo 5 são abordadas todas as conclusões que podemos retirar a respeito da produção de agregados sintéticos com diferentes teores de sílica.

O capítulo 6 traz sugestões que poderão ser realizadas em trabalhos que eventualmente possam ser desenvolvidos a partir dos resultados obtidos nesta tese.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MINERAÇÃO E A QUESTÃO AMBIENTAL

A mineração é uma atividade industrial importante e necessária, embora possa produzir impactos ambientais nas fases de extração, beneficiamento, refino e fechamento de mina.

A geração de resíduo na indústria de mineração na Amazônia preocupa a sociedade como um todo, em face de crescente implantação de grandes projetos de mineração em municípios próximos aos grandes centros urbanos, e as implicações ambientais inerentes aos descartes de imensas massas de resíduo gerado nos processos de produção da indústria minero-metalúrgica.

Até o final do século XX havia uma dicotomia em que cientistas e ambientalistas postulavam a necessidade de aproveitar ao máximo os recursos minerais extraídos da natureza enquanto as empresas preferiam armazenar os resíduos devido ao menor custo. Hoje em dia é consensual a necessidade de reduzir a geração de resíduos. Por outro lado há necessidade de avaliar as alternativas de reutilização sob a ótica da quantidade de energia que será despendida no processo e quanto haverá de emissão de gases do efeito estufa (efetuando uma análise do ciclo de vida dos projetos) (VENÂNCIO, 2013).

Foi visando o não comprometimento da indústria da mineração que as empresas, hoje têm grande preocupação com o meio ambiente. A maioria das empresas em atividade dispõe de Estudos de Impacto Ambiental e Planos de Controle Ambiental que tem permitido uma minimização dos impactos ao meio ambiente (DNPM, 2001; LOVELOCK, 2006).

A mineração tem sido vista como um dos grandes vilões do meio ambiente. A imagem de que a lavra destrói o ambiente, promovendo desmatamento, alterações topográficas, erosão e poluição dos rios, ar e solo, foi transmitida nas últimas décadas e influenciou tremendamente a opinião pública a esse respeito, tanto no Brasil quanto no exterior. Por consequência,

os órgãos ambientais passaram a fazer uma fiscalização rigorosa das empresas de mineração, situação bastante diferente, por exemplo, do comportamento dos mesmos órgãos frente a poluidores tradicionais, como agricultura e prefeituras municipais. As restrições foram de tal ordem que, em muitos países, praticamente inviabilizaram a atividade de mineração. A Europa foi duramente atingida e hoje poucos países ainda têm mineração significativa. Na Austrália muitas áreas foram isoladas como reservas ecológicas onerando grandes reservas de bens minerais, o mesmo ocorrendo nos EUA (CPRM, 2002).

É importante salientar que a reciclagem de resíduos é um importante capítulo para amenizar os impactos ambientais e este estudo tem se intensificado nas últimas décadas pelo mundo, pois é visto como um mercado interessante e rentável para a iniciativa privada. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo (SANTOS, 2011).

No Brasil, diversos pesquisadores tem se dedicado ao estudo desse tema. Menezes *et. al.* (2002), mostram em seu trabalho que a reciclagem ainda não faz parte da cultura dos empresários e cidadãos. A reciclagem de resíduos industriais ainda possui índices insignificantes frente ao montante produzido e, a cada dia esses rejeitos agridem mais o meio ambiente, em virtude da falta de tratamentos adequados e de uma melhor fiscalização. Ocorre também uma desinformação de como manipular e descartar esses rejeitos.

O aproveitamento dos rejeitos industriais, para uso como material alternativo não é novo e tem dado certo em vários países do Primeiro Mundo, sendo três as principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais. Primeiro, o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis; segundo, o crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço e degradam os recursos naturais e, terceiro, a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo (SOUZA, 2010).

Para os resíduos industriais inúmeras propostas de aplicação são desenvolvidas, visando sempre à reciclagem ou utilização destes resíduos, na tentativa de minimizar os efeitos de armazenagem dos mesmos. A indústria do alumínio tornou-se particularmente conhecida pela grande geração de resíduo

(HILDEBRANDO *et. al.*, 1999), pois, é necessário a lavra de 8 toneladas de minério (bauxita) para a produção de 1 tonelada de alumínio primário.

2.2 PROCESSO BAYER

Existem muitos minérios contendo alumínio (cerca de 250) como as argilas caulínicas, nefelina, alunita, entretanto o mineral mais utilizado, para sua extração é a bauxita. Para a produção de alumínio há dois processos que são utilizados que é o processo de Le Chatelier e o processo Bayer. Sendo o processo Bayer, descoberto e patenteado pelo químico soviético Karl Josef Bayer, o principal processo referente à bauxitas gibbsíticos. (SOUZA SANTOS, 1989).

O processo Bayer representa um marco na história da metalurgia, sendo considerado, ao lado do processo de cianetação para tratamento de ouro e prata, o marco do nascimento da hidrometalurgia moderna (HABASHI, 2005). Os pontos básicos essenciais do processo Bayer segundo Barrant e Gadeau (1967) são os seguintes:

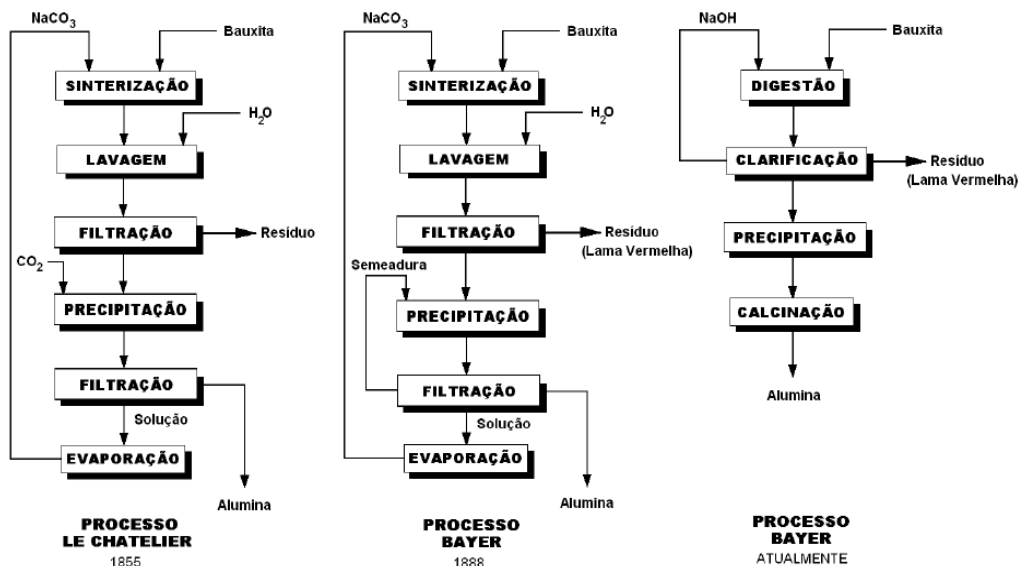
- Dissolução da alumina da bauxita a alta temperatura, e baixa pressão, mediante lixívia de soda concentrada.
- Depois da separação dos resíduos insolúveis, a precipitação parcial da alumina em solução, se processa mediante o abaixamento da temperatura e a dissolução da lixívia de alumínio de sódio.

O processo Bayer foi originalmente desenvolvido para atender uma demanda da indústria têxtil, que utiliza o Al_2O_3 como fixador para o tingimento do algodão. Porém somente com a sua associação ao processo eletrolítico de obtenção do alumínio metálico, processo Hall-Heroult (1886), ganhou importância na metalurgia.

Segundo Silva Filho *et. al.* (2007), anteriormente ao surgimento do processo Bayer, o beneficiamento da bauxita era realizado através do processo Le Chatelier, desenvolvido cerca de 30 anos antes por Louis Le Chatelier. Esse método consiste no aquecimento da bauxita com Na_2CO_3 a $1200^\circ C$, remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do $Al(OH)_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $Al(OH)_3$ formado é filtrado, seco e limpo.

O processo Bayer sofreu algumas modificações durante os anos, entretanto hoje ele é basicamente dividido em quatro etapas: Digestão, Clarificação, Precipitação e Calcinação (**figura 2.1**).

Figura 2.1: Processo Bayer durante os anos



Fonte: Silva Filho *et. al.*, (2007)

Temos alguns exemplos positivos de aproveitamento dos resíduos dos processos de produção de alumina por sinterização a partir de outros minérios na Rússia e China bem como a utilização de lama vermelha na produção de cimento na Índia, China e Rússia (PANOV, 2012).

O processo Bayer aplicado a bauxitos gibsíticos como é o caso do Brasil, consiste no seguinte: o bauxito britado é moído em moinhos de bolas, a úmido (ver Figura 2.2); a carga do moinho contém bauxito, solução nova de hidróxido de sódio e água-mãe recirculada da cristalização de gibsita; freqüentemente cal virgem é adicionado para aumentar a alcalinidade (teor de NaOH), decompondo o carbonato de sódio porventura presente. A mistura do bauxito moído (diâmetro entre 0,80 mm e 0,06 mm) e solução de hidróxido de sódio são digeridas (ver Figura 2.3) a 160°C e 170°C para dissolver o hidróxido de alumínio formando o aluminato de sódio segundo a reação reversível (reação 2.1) (SOUZA SANTOS, 1989).



Figura 2.2 – Moinho de bolas industrial



Fonte: Área técnica da Hydro ALUNORTE, 2006.

Figura 2.3 – Digestores



Fonte: Área técnica da Hydro ALUNORTE, 2006.

Após a etapa de digestão tem início a clarificação, que é onde ocorre a separação da parte sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). A clarificação consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio. Nesse estágio, a mistura passa através de uma série de tanques *flash* que reduz a pressão até a pressão atmosférica para em seguida promover a separação da lama vermelha em decantadores de rendimento elevado, como pode ser visualizado na Figura 2.4. Nos

decantadores forma-se duas camadas, o sobrenadante que ainda apresenta partículas finas do resíduo sólido e uma camada bem espessa de lama vermelha. A parte bem sólida proveniente dos decantadores passa por um processo de lavagem e posterior filtração para em seguida ser depositado nos chamados depósitos de resíduos sólidos. O sobrenadante conhecido como licor é filtrado para remover as partículas finas de lama vermelha.

Figura 2.4 – Decantadores



Fonte: Área técnica da Hydro ALUNORTE, 2006

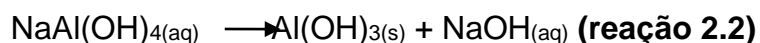
Após a filtração, o licor (solução clarificada) passa a ser chamado de licor rico, e o mesmo é resfriado em trocadores de calor com o intuito de aumentar o grau de supersaturação da alumina dissolvida presente no licor para seguir uma nova etapa, a precipitação, realizada em uma espécie de tanques de larga escala, conforme a Figura 2.5.

Figura 2.5 - Precipitadores



Fonte: Área técnica da Hydro ALUNORTE, 2006

No licor (filtrado), durante a etapa de precipitação, é adicionado quantidades consideráveis de cristais de hidróxido de alumínio para acelerar a precipitação do Al(OH)_3 contido na solução. A presença dos cristais na solução atrai outros cristais e assim formam-se aglomerados, os quais são classificados em materiais maiores e finos. Os aglomerados maiores de cristais de hidróxido de alumínio são filtrados e lavados para remover a solução caustica arrastada (concentrada por evaporação retornando a etapa de digestão) e dar origem ao hidrato de alumínio, como pode ser observado na reação 2.2, enquanto que o material fino é reciclado e utilizado na precipitação.



A maior parte dos aglomerados de hidrato $[\text{Al(OH)}_3]$ são calcinados em fornos rotativos ou em calcinadores do tipo leito fluidizado de acordo com a Figura 2.6, em temperaturas superiores a 960°C para que a água presente tanto na forma livre ou combinada seja eliminada para produzir o óxido de alumínio, ou seja, a alumina (Al_2O_3), conforme a reação 2.3 que descreve a última etapa do processo de obtenção da alumina comercialmente pura. A outra parte (uma pequena fração) do hidróxido de alumínio hidratado é usado como tal e vendido comercialmente.

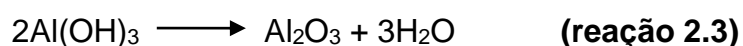


Figura 2.6 – Calcinadores



Fonte: Área técnica da Hydro ALUNORTE, 2006

O resíduo insolúvel formado durante a clarificação, chamado genericamente de lama vermelha pela indústria de refino da alumina, é composto por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços). Alguns autores, observando o processo, fazem distinção entre as partículas grosseiras (areias) e as partículas finas (lamas), devido ao fato de serem geradas em momentos diferentes durante a clarificação. Entretanto, a disposição final dos dois materiais em conjunto (codisposição) ou em separado é uma questão meramente operacional. A lama vermelha sofre uma lavagem, através de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságüe para a recuperação do NaOH.

2.3 LAMA VERMELHA

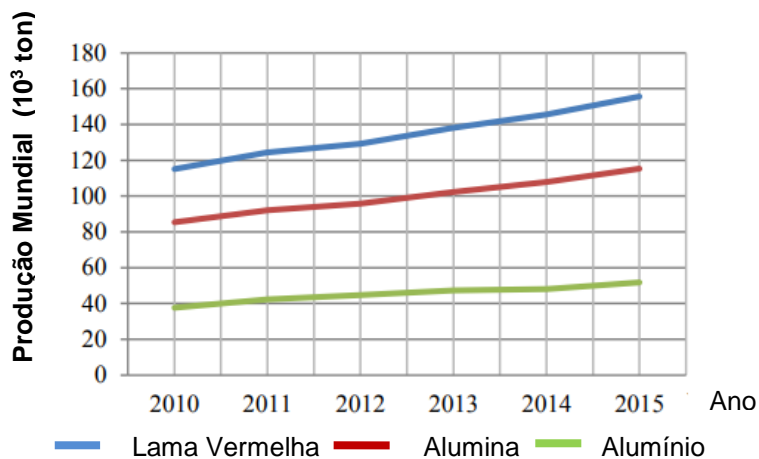
No mundo todo as plantas de produção de alumina, possui rendimentos em termos de geração de lama vermelha de cerca de 1,2 t de lama/t de alumina produzida (TSAKIRIDIS *et. al.*, 2004). Atualmente cerca de 150 milhões de toneladas de lama vermelha são geradas por ano, no qual apenas 2% a 3% é reaproveitada. (EVANS *et. al.*, 2012). Este material possui em media ainda 3% de Al_2O_3 e 40% de Fe_2O_3 , com o restante constituído de silicatos e silico-aluminatos, normalmente na forma de zeólitas conhecidas e um elevado teor de álcali residual, com concentrações de até 6% (SOUZA, 2010). Esta composição fornece características interessantes para a reciclagem deste material em outras indústrias, como principalmente, a indústria cerâmica, onde vários estudos já mostraram a importância da lama vermelha como matéria-prima em mistura com argilas cauliníticas para a fabricação de artefatos para a construção civil. Hildebrando *et. al.* (1999), mostraram que misturas com até 80% de lama vermelha possuem propriedades plásticas características para serem utilizadas na industria de cerâmica vermelha.

Segundo dados do World Aluminium, no ano de 2017, a produção de alumina chegou ao valor de 132.390 mil toneladas métricas e a China foi responsável por 53% da produção de alumina no planeta, seguida pela

Austrália e Brasil, respectivamente com 13% e 9% da produção mundial, o que significa dizer também, que estes países são os maiores geradores de lama vermelha em todo o mundo. No Brasil, no mesmo ano de 2016, segundo dados da ABAL, houve cerca de 10,8 milhões de toneladas de alumina produzida o que acarreta uma geração de resíduo superior a 12 milhões de toneladas.

A Figura 2.7 mostra a evolução da produção de alumina e alumínio pelo mundo, apresenta também o aumento da geração de lama vermelha pelo mundo nos anos de 2010 até 2015.

Figura 2.7 – Evolução dos valores de geração de alumina, alumínio e lama vermelha nos anos de 2010 a 2016



Fonte: Lima *et. al.*, 2016

A lama vermelha gera riscos ao meio ambiente devido o grande volume que é gerado e sua reatividade, entretanto, não é particularmente tóxico. É classificado como resíduo classe II no Brasil (resíduo não inerte) não sendo também classificado como resíduo perigoso pela agência de proteção ambiental dos Estado Unidos (EPA). (VENANCIO, 2013)

A produção de lama vermelha através de fábricas de alumina constitui um problema ambiental de proporções consideráveis, devido às proporções de lama vermelha gerada em uma fabrica de alumina típica e sua causticidade. A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 µm, 325 mesh), apresenta uma área superficial de 13-22 m² g⁻¹ e tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) (PRADHAN *et. al.*, 1996; HIND *et. al.*, 1999).

Em todos os países do mundo, onde ocorre a geração de lama vermelha, com destaque maior para a Grécia, Índia, Austrália, Brasil e principalmente a China, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos, de forma a dar um destino a esse resíduo da bauxita, como podemos ver na tabela 2.1 .

Tabela 2.1 – Principais destinos dados à Lama Vermelha

Principais destinos dados a Lama Vermelha	Total utilizado
Cimento	500.000 – 1.500.000 toneladas
Matéria-prima (aditivo na produção de ferro e aço)	200.000 – 1.500.000 toneladas
Estradas, cobertura de aterro e melhoria do solo	200.000 – 500.000 toneladas
Materiais de construção (tijolos, azulejos, cerâmicas)	100.000 – 300.000 toneladas
Outro (refratário, adsorvente, catalisador)	300.000 toneladas
Total	2 – 4,5 milhões de toneladas

Dados retirados de Evans, 2016

2.3.1 Deposição e estocagem

Figura 2.8 – Lagoa de disposição de lama vermelha da ALUMAR.



Fonte: Silva Filho *et. al.*, (2007).

A disposição de resíduos sólidos é um problema comum em toda planta de processamento Bayer. Em anos anteriores a lama vermelha era

descarregada diretamente no mar, porém, hoje em dia com as exigências ambientais a lama vermelha é armazenada em áreas especiais como lagoas ou lagos de rejeito, onde são mantidos todos os cuidados para se evitar a poluição do solo e vias fluviais circunvizinhas (O'CONNOR, 1988). Os "tailings" caracterizam-se por serem lamas formadas por partículas muito finas (FAHEY *et al.*, 2002).

Os riscos envolvidos no armazenamento envolvem o extravasamento da contenção do material através do rompimento dos diques ou a contaminação do lençol freático pela lixiviação. Além destes fatores há a poeira carregada pelo vento na superfície que afeta plantas e animais vizinhos. (VENANCIO, 2013)

Segundo Nunn (1998), para minimizar os impactos ambientais causados pela disposição de lama vermelha, a indústria da alumina vem buscando ativamente diminuir este efeito e ao longo dos anos, avanços consideráveis foram feitos em:

- 1) Reduzindo o volume de pasta de lama enviado a disposição;
- 2) Reduzindo a quantidade de soda cáustica enviada a disposição;
- 3) Desenvolvimento de técnicas para melhor recuperação e reabilitação das áreas de disposição;
- 4) Minimizando o impacto ambiental potencial.

Com relação a poluição da água, temos que, após o enxaguar e compactar a lama vermelha, ela é normalmente transportada com um conteúdo de 3,5 a 5 chegando até 7% de óxidos de sódio. Determinou-se que a filtração de água com esse conteúdo às vezes eleva a basicidade de água subterrânea de forma que o índice de pH pode ficar maior que 11,5 (SALOPEK e STRAZISAR, 1993).

Onde existe o potencial para a contaminação de lençol freático, devem ser instaladas camadas impermeáveis. A camada pode estar na forma de uma membrana de plástico, ou uma cobertura adequada de argila impermeável, ou de lama vermelha, se a impermeabilidade de lama vermelha for adequada para estabelecer uma selagem satisfatória (NUNN, 1998).

Na China, a partir de 2015, o governo estabeleceu uma meta de reciclagem de 20% para a lama vermelha o que faz com que ela seja usada em diversas aplicações, com crescente sucesso industrial (LIU *et al.*, 2012). Esta

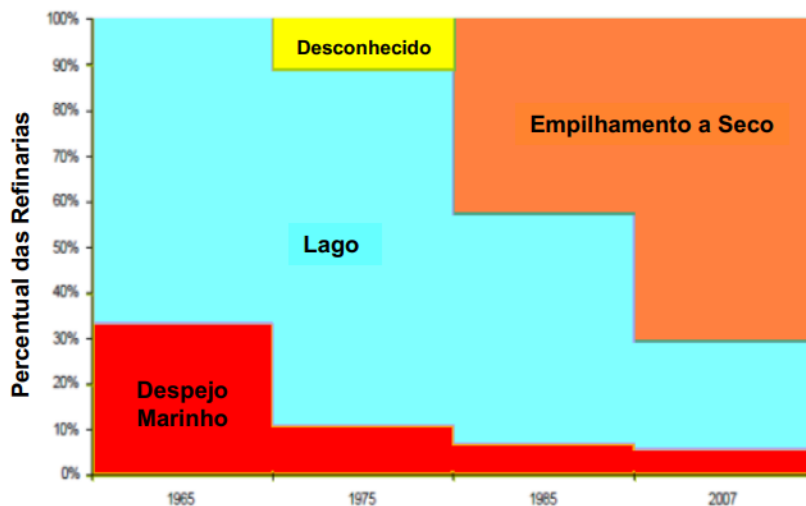
meta já havia sido discutida e colocada como objetivo estratégico, em 2010, no Comitê de Alumina e Bauxita do Instituto Internacional do Alumínio, segundo o qual a maioria das industriais de beneficiamento de bauxita, deve reutilizar a lama vermelha na faixa de 20% até 2025. (ALUMINA TECHNOLOGY ROADMAP, 2010)

Na Hydro Alunorte quando a alumina é extraída da bauxita, o processo gera quantidade igual de resíduo de bauxita. Esta lama, que deve ser tratada adequadamente para proteger o meio ambiente, representa um desafio na produção da alumina (HYDRO ALUNORTE, 2018).

A armazenagem da lama, que antes era feita em lagoas de estocagem, vem sendo substituída pelo método de empilhamento a seco, que é muito mais eficiente e também mais seguro para o meio ambiente, método este que já vem sendo adotado pela Hydro Alunorte (HYDRO ALUNORTE, 2018).

A hydro vem seguindo uma tendência, pois como podemos ver na Figura 2.9, em 2009, a maioria (~65%) dos produtores de alumina utilizava empilhamento a seco dos resíduos de bauxita em áreas terrestres. Um segundo grupo menor utilizava disposição em lagos (com cerca de 20-30%-p sólidos) como seu método de disposição. Ainda mais recentemente este método de estocagem foi proibido na China que produziu, somente em 2011, cerca de 34 Mt de lama que significou 37% da produção global de alumina (SUCHITA *et al.*, 2012).

Figura 2.9 - Evolução dos métodos de armazenamento em 17 refinarias, representando 44% da produção mundial cujas informações são disponíveis no período 1965–2007



Fonte: Power *et al.*, (2009)

A construção do lago de lama vermelha, ainda é um empreendimento relativamente complicado, perigoso e caro. Devido ao dispendioso método de construção, a lucratividade da obtenção de alumina se tornou bastante duvidosa. Para proteger todo o ecossistema que está exposto ao impacto da lama vermelha descarregada é indispensável se acompanhar regularmente a qualidade de águas subterrâneas como indicador mais preciso de confiabilidade do lago.

Devido os elevados custos de construção, monitoramento e recultivação, esforços comuns adicionais de tecnólogos, projetistas e ecologistas para encontrar soluções ecológicas mais favoráveis e também economicamente aceitáveis, são inevitáveis para um ótimo projeto dos lagos de lama vermelha (SALOPEK e STRAZISAR, 1988).

2.3.2 Reciclagem da lama vermelha

No mundo, há uma grande preocupação com a reciclagem e reutilização da lama vermelha do processo Bayer, devido às características físico-químicas deste material. (CUNHA, 2015). Atualmente este assunto ganhou novamente as manchetes de jornais devido o ocorrido no município de Barcarena, no Pará, onde, grande quantidade de lama vermelha vazou, devido o transbordamento das barragens ocasionado pelas chuvas, sempre presentes na região. Há uma grande preocupação na região, pois é perceptível o crescimento da barragem de rejeitos como podemos ver através das figuras 2.10 e 2.11, onde Souza (2006), mostra uma imagem superficial da área da fábrica e lagoa de rejeitos, contrastando com a imagem retirada nos dias atuais do mesmo local respectivamente.

Figura 2.10 – Depósito de resíduo sólido (DRS) da Alunorte Barcarena – PA ano de 2006



Fonte: SOUZA et al. (2006)

Figura 2.11 - Depósito de resíduo sólido (DRS) da Alunorte Barcarena – PA ano de 2018



Fonte: autor, via Google Earth (julho, 2018)

Por isso, é necessário iniciar os estudos na reciclagem de lama vermelha e evitar o que aconteceu na Hungria, em outubro de 2010, quando houve o transbordamento de cerca de 1 milhão de m³ de suspensão de lama vermelha (Figura 2.12) ou o que aconteceu também em agosto de 2016, onde duas aldeias na província de Henan, na China, foram cobertas com lama vermelha após o colapso de uma barragem liberando 2 milhões de m³ de resíduo (ALUMINIUM INSIDER, 2019).

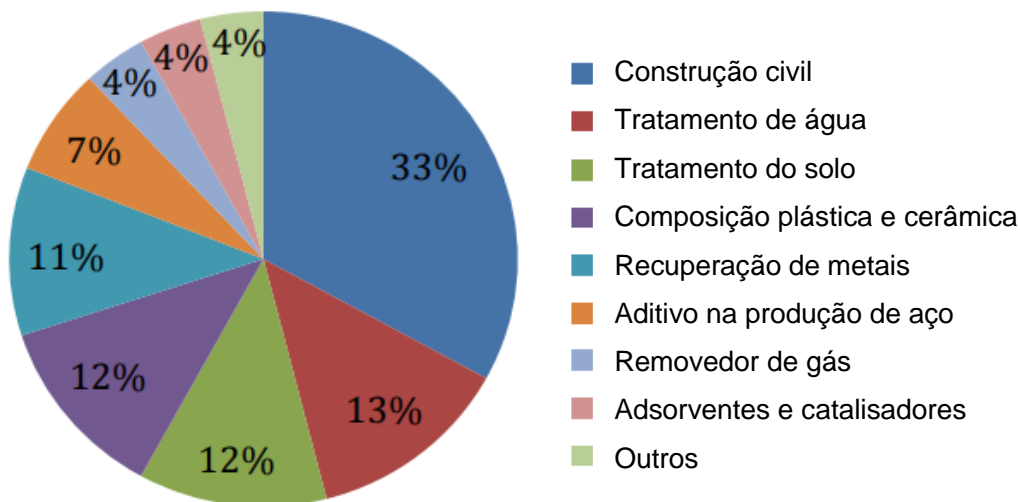
Figura 2.12 – Acidente com a barragem de lama vermelha na Hungria.



Fonte: The Guardian (2014)

Durante muito tempo a lama vermelha foi considerada um resíduo inaproveitável, entretanto, os custos econômicos e os riscos ambientais associados à disposição desta lama têm motivado companhias e pesquisadores na busca por alternativas ambientalmente mais seguras, que possibilitem a redução do volume de resíduo encaminhado para a disposição final (SGLAVO *et. al.* 2000). De acordo com Shinomiya (2015), entre os anos de 1964 e 2008, houve 734 patentes em aplicações dadas a lama vermelha e suas principais aplicações podem ser vistas na Figura 2.13.

Figura 2.13 – Aplicações dadas a lama vermelha



Fonte: Shinomyia, 2015

As principais aplicações resumem-se nas seguintes: utilização como matéria-prima na indústria de cimento realizado pela Mitsui Alumina (SHIMANO e KOGA, 1979), fabricação de materiais de construção (FERNADEZ *et. al.*, 1996), cobertura para aterramento e um adsorvente desenvolvido pela Kaise Aluminum e Chemical Co. (KIRKPATRICK, 1996). A lama vermelha também foi utilizada como pigmento na fabricação de ladrilhos cerâmicos de piso (SOUZA SANTOS e PUCCI, 1962). Na Universidade Federal do Pará, estudou-se a influência dos íons vitrificantes: Fe, Na e Ti, na produção de cerâmica vermelha (SOUZA *et. al.*, 1995); outras pesquisas foram realizadas no sentido de se recuperar metais de valor como o cromo, titânio, vanádio, ferro e alumínio (PRADHAN *et. al.*, 1996) e entre outras aplicações da lama vermelha incluem-se blocos para pavimentação de estradas, aditivos de terra, etc. (O'CONNOR, 1988). Há propostas mais atuais que utilizam a lama vermelha para a recuperação de terras raras, que pode ser obtida, por exemplo, pelo método de digestão a seco seguido de lixiviação com água (RIVERA *et. al.*, 2018)

2.3.3 Composição química da lama vermelha

A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (REESE e CUNDIFF, 1955; MCCONCHIE *et. al.*, 2002). Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traço (PRADHAN *et. al.*, 1996). As fases minerais mais comuns são a hematita (α -Fe₂O₃), a goetita (α -FeOOH), a magnetita (Fe₃O₄), a boemita (γ -AlOOH), o quartzo (SiO₂), a sodalita (Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl) e a gipsita (CaSO₄.2H₂O), com menor presença de calcita (CaCO₃) e gibisita (Al(OH)₃) (BRUNORI *et. al.*, 2005; PRADHAN *et. al.*, 1996; YALÇIN *et. al.*, 2000).

Em todo o mundo, há hoje uma grande preocupação com a reciclagem e reutilização do resíduo de bauxita, devido às características físico-químicas

deste material. A composição química das mais importantes fontes de geração de lama vermelha está na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita

Composto	ALUNORTE	ALCOA	CBA	ALCAN Canadá	ALCOA Austrália	ALCAN África
Al ₂ O ₃	35,5	35,67	36,7	37,6	25,45	26,60
Fe ₂ O ₃	37,16	33,78	29,89	32,45	34,50	48,40
SiO ₂	2,34	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
TiO ₂	6,18	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
Na ₂ O	8,49	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
CaO	1,233	2,34	1,20	3,45	3,69	-
MgO	-	-	-	-	-	-
P.F. (perda ao fogo)	11,19	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

Fonte: SILVA FILHO *et al.* (2007).

2.3.4 Trabalhos desenvolvidos no Pará, utilizando a lama vermelha

A lama vermelha, já há algum tempo, tem sido objeto de estudos de diversos pesquisadores e na região norte, no estado do Pará, dentro do curso de engenharia química da Universidade Federal do Pará, este resíduo foi utilizado nos trabalhos a seguir:

Hildebrando (1998) desenvolveu uma metodologia para verificar a aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural. Foram confeccionados corpos de prova por prensagem à seco de misturas contendo 50% e 70% respectivamente em peso, de rejeito e argila, submetidos os mesmos a queima em diversas temperaturas e em seguida determinadas suas propriedades cerâmicas comparando os resultados obtidos na literatura

Souza (2010) estudou que o resíduo do processo Bayer pode ser utilizado para a produção de agregados sintéticos viáveis para serem utilizados

na indústria de construção civil e obteve resultados satisfatórios na produção de concretos produzidos com os agregados da mistura lama vermelha-sílica.

Magalhães (2012) em sua tese, Estudo da Extração dos Compostos de Ferro da Lama Vermelha Visando a Concentração e/ou Extração dos compostos de Titânio, avaliou que a lama vermelha pode ser aplicada como fonte de matéria-prima alternativa para a concentração e posterior recuperação de compostos de titânio.

Cunha (2015) utilizou a lama vermelha para a produção de compósitos de poliéster isoftálico e constatou que a lama vermelha e a fibra de curauá podem ser insumos importantes na produção de compósitos de poliéster isoftálico, para a produção de painéis, paredes, divisórias internas e portas para construção civil.

Botelho (2017) estudou a influência da adição de óxido de cálcio e magnésio como forma de neutralizar e estabilizar a alta alcalinidade presente na lama vermelha. Monitorando o pH ao longo do tempo, conseguiu mostrar uma redução substancial na alcalinidade do resíduo do processo Bayer.

2.4 AGREGADO SINTÉTICO

Grande parte dos maciços da região Amazônica foi formada no interior de uma bacia intracratônica, gerando sedimentos inconsolidados de pequena textura, tais como areia, silte e argila. Desta forma, as principais capitais amazônicas, Manaus, Belém e Rio Branco, bem como mais da metade da área do estado do Amazonas, não são cobertas por rochas. Destaca-se, nestas áreas o uso de agregados naturais (seixo rolado ou pedra britada), para serem empregados na construção civil.

Cidades como, Manaus e Belém, capitais dos maiores estados da Amazônia, consomem cada cerca de 600.000 m³ de agregado graúdo anualmente, sendo a metade desse total adquirido pelas centrais dosadoras locais (BACELLAR, 2001). Desse quantitativo, cerca de 90% é de agregado na forma de seixo rolado.

Devido à excessiva utilização de agregados naturais, as jazidas de onde estes materiais são retirados se tornam cada vez mais escassas. A retirada destes materiais além de prejudicar a natureza, também prejudica a

produção e comercialização devido serem processos com custos cada vez mais elevados, pois as jazidas estão cada vez mais distantes.

Entende-se por agregado artificial, aquele proveniente da transformação de solo, folhelho argiloso, resíduo silico-aluminoso ou argila, previamente processado, em um material inerte e com resistência mecânica satisfatória para uma determinada finalidade. Essas características são normalmente obtidas através da queima deste material em temperaturas elevadas. A qualidade do produto acabado depende fundamentalmente da matéria-prima utilizada, da temperatura de queima e do processo de conformação da massa cerâmica como normalmente são chamados os solos argilosos destorroados, misturados, umedecidos, laminados que são a base do processo cerâmico (CABRAL *et. al.*, 2008).

Os agregados com massas específicas menores que 2 g/cm^3 , portanto menores que os agregados convencionais, são chamados de agregados leves, que normalmente também são conhecidos como argila expandida, e o produto obtido pelo aquecimento de argila ou folhelhos argilosos na temperatura em torno de 1200°C (CABRAL *et. al.*, 2008). Próximo desta temperatura, uma parte dos constituintes do material se funde gerando uma massa viscosa, enquanto a outra parte se decompõe quimicamente liberando gases que são incorporados por esta massa sinterizada que é expandida. Os gases retidos no interior do agregado de argila, não podem escapar para seu exterior devido à fase líquida, proporcionada pelos elementos fundentes, que envolvem a partícula. A estrutura celular, ou seja, os vazios internos estão isolados entre si por paredes impermeáveis, que se mantêm após o resfriamento, de modo que a massa específica do agregado resultante torna-se menor do que antes do aquecimento, podendo ser utilizado como agregado graúdo na fabricação de concretos leves, com o objetivo de reduzir o peso próprio das estruturas.

Os agregados sintéticos leves são produzidos a partir do aquecimento da matéria-prima, triturada, ou moída e na maioria das vezes pelotizada, feito geralmente, em forno rotativo. Pode também ser obtido por sinterização contínua. Nesse caso, o material bem umedecido é transportado numa esteira, sob queimadores, de modo que o calor atinge gradualmente toda a espessura da camada.

Agregados sintéticos fabricados pela queima de argila a partir de 800°C oferecem possibilidades bastante interessantes para o uso rodoviário, pois ensaios experimentais mostram que a argila queimada nesta temperatura se desidroxila, podendo fornecer agregados estáveis e aptos para serem usados em condições mais econômicas que o agregado sintético de argila expandida. De acordo com estas experiências, observa-se que praticamente qualquer argila que, depois de molhada e moldada em forma de pelotas, venha a formar grãos duros e secos ao ar, pode servir para a fabricação de agregados de “argila queimada” (CABRAL *et. al.*, 2008). Os concretos produzidos com agregados originários de rochas tem massa específica variando entre 2,2 g/cm³ e 2,6 g/cm³. Concreto com menor massa específica pode resultar em vantagens significativas quanto a elementos estruturais com menor seção transversal e uma correspondente redução das dimensões da fundação. Outra característica importante a ser observada no agregado leve e a boa aderência entre este e a pasta hidratada de cimento que o envolve. Esta aderência ocorre pela textura áspera da superfície do agregado, resultando em um intertravamento mecânico entre o agregado e a pasta (JASS, 2010).

A partir do século XX, mais precisamente em 1919, o americano Stephen J. Hayde registrou o invento de um agregado artificial, nascendo assim à argila expandida. Nesse mesmo ano, em Kansas, uma grande usina começa a operar em escala industrial para produzir o novo material, que passa a ser conhecido por "Haydite". Desde essa época, as propriedades extraordinárias e a grande versatilidade de uso desse agregado, provocaram uma acentuada expansão de demanda, e hoje existem centenas de usinas em operação em todo mundo, e a maioria delas localizada nos Estados Unidos, que faz um uso intensivo dessa matéria-prima na construção civil (SANTIS, 2012)

Os concretos com agregados leves diferem em vários aspectos do concreto convencional. Cada agregado leve, devido as suas características inerentes, confere ao concreto do mesmo nome, propriedades físicas e mecânicas específicas. Quanto a propriedades dos concretos com agregados leves, a resistência à compressão é função do agregado empregado, uma vez que este é normalmente mais fraco que a pasta de cimento. Geralmente a resistência vem associada à densidade do concreto, a qual é definida pelo teor

de agregado leve presente na mistura e constitui-se na principal propriedade destes concretos.

Agregado leve é um material obtido geralmente de argilas, folhelhos ou de outros materiais (resíduos industriais) que possuam propriedades peculiares de se expandirem quando submetidos a processos térmicos adequados; geralmente possuem o formato esférico, com estrutura interna formada por uma espuma cerâmica com microporos e superfície rígida e resistente. Possui estabilidade dimensional e propriedades de isolamento térmico e acústico (CABRAL et. al., 2008)

2.4.1 Classificação dos agregados

Os agregados, quanto a sua origem, podem ser classificados como:

- Agregados naturais – aqueles que se encontram depositados em jazidas nas condições de emprego imediato, como, por exemplo, as areias e os seixos obtidos dos leitos dos rios;
- Agregados artificiais – aqueles em que ocorrem alterações da maneira como se encontram depositados, sem que, no entanto, se verifique qualquer alteração da composição mineralógica das matérias-primas. São exemplos de agregados artificiais, a pedra britada e a argila expandida;
- Agregados industrializados – aqueles que passam a condição de agregado após intervenções que provocam a alteração da composição mineralógica das matérias-primas, como, por exemplo, a escória de alto-forno.

Para produção de concreto os agregados mais amplamente utilizados, particularmente no Brasil, são as areias e seixos naturais e as pedras britadas. No entanto, como a escolha do agregado é condicionada a disponibilidade local, até por uma questão de custo, há uma variedade de outros materiais utilizados para produção de concretos. Cabe ainda complementar, ressaltando que, além dos agregados acima referidos, utilizados para produção de concretos “convencionais”, há ainda agregados específicos, utilizados para produzir concretos com propriedades diferenciadas. Por exemplo, para se produzir os chamados “concretos leves”, é comum o emprego de poliuretano expandido como agregado (GOMES et. al. 2015).

Já do ponto de vista das dimensões de suas partículas, os agregados podem ser classificados, de acordo com a ABNT NBR 7211:1983 (ABNT, 1983), em:

- Agregados miúdos – aqueles cujos grãos passam por uma peneira com abertura de 4,8 mm e ficam retidos na peneira de 0,075 mm;
- Agregados graúdos – aqueles cujos grãos passam por uma peneira com abertura de 152 mm e ficam retidos na peneira de 4,8 mm.

2.4.2 Propriedades dos Agregados

- Forma e Textura

De uma maneira geral estas características externas dos agregados exercem influencia no modo como os grãos se acomodarão na massa de concreto lançada e, também, como será a interação física entre os próprios grãos e entre estes e a pasta de cimento.

Um dos aspectos que determina a resistência do concreto é a sua compacidade, que diz respeito ao volume de vazios decorrentes da acomodação dos agregados. Partículas com formato mais arredondado tendem a gerar menor espaço intersticial e, portanto, misturas mais compactas e com maior potencial de produzir concretos mais resistentes.

Grãos com formato alongado ou lamelar são particularmente impróprios porque tendem a se orientar segundo um plano, sob o qual acumulam água e bolhas de ar, o que pode prejudicar a durabilidade do concreto. A ABNT NBR 7211:2005 estabelece que o índice de forma dos grãos do agregado, definido como a relação média entre a maior e a menor dimensão de certo número de partículas, seja menor ou igual a 3 (ABNT, 2005).

A textura superficial dos grãos, por sua vez, influencia a aderência do agregado a pasta de cimento. Uma textura mais áspera resulta em maiores forças de aderência entre as partículas e a matriz de cimento, o que conduz a uma maior resistência mecânica, principalmente a flexão (NEVILLE, 1997). A forma e a textura do agregado miúdo também tem efeito significativo sobre a trabalhabilidade do concreto, que é uma propriedade que será discutida mais

detidamente adiante, mas que, de uma forma geral, está relacionada a maior ou menor facilidade de se misturar, lançar e adensar o concreto.

Partículas angulosas e ásperas normalmente apresentam maior dificuldade para se misturar e adensar, o que pode conduzir a uma maior demanda de água e de energia de adensamento, como forma de compensar tal dificuldade e, assim, atingir a trabalhabilidade desejada.

- Resistência Mecânica

A resistência mecânica dos agregados é um dos fatores que limita a resistência do concreto. Os agregados devem apresentar resistência significativamente maior que a pretendida para o concreto, porque as tensões na interface das partículas podem ser muito maiores que a tensão nominal aplicada. Quando o desempenho do agregado é desconhecido, em particular quando se precisa uma resistência mais baixa, a avaliação da resistência ao esmagamento, realizada segundo o método estabelecido na ABNT NBR 9938:1987 (ABNT, 1987a), é uma boa orientação.

- Porosidade, Permeabilidade e Absorção

Estas propriedades dos agregados são inter-relacionadas e influenciam o desempenho do concreto, à medida que interferem diretamente em propriedades como: aderência entre o agregado e a pasta de cimento, resistência a abrasão e estabilidade química. Além do mais, como o agregado representa cerca de três quartos do volume do concreto, sua porosidade contribui de forma marcante para a porosidade global do concreto. Os poros da superfície da partícula têm influencia sobre a aderência entre o agregado e a pasta de cimento e, portanto, sobre a resistência mecânica do concreto. Agregados cujas partículas têm superfícies polidas podem desenvolver menos aderência a pasta de cimento.

A permeabilidade está relacionada à continuidade dos poros no interior do concreto. Um concreto poroso tem mais chance de ser mais permeável e, por conseguinte, é mais vulnerável ao ataque dos agentes externos agressivos.

Alguns dos poros do agregado estão completamente no interior do agregado, enquanto outros se abrem para a superfície da partícula. A pasta de

cimento, devido sua viscosidade, não consegue penetrar a uma grande profundidade, a não ser nos poros maiores. No entanto, a água pode entrar nos poros, em quantidade que depende do tamanho, da continuidade e do volume total destes poros. Quando os poros do agregado estão preenchidos, diz-se que ele está saturado e com a superfície seca. Se um agregado nesta condição é exposto ao ar seco, parte desta água evapora e o agregado deixa o estado de saturação e, então, diz-se que está seco ao ar.

Agregados graúdos que apresentam elevada porcentagem de vazios permeáveis devem ser previamente umedecidos, até que se atinja a condição de saturação da superfície seca, para evitar a absorção de parte da água da mistura e conseqüentemente a alteração da relação água/cimento preconizada na dosagem do concreto. A absorção de água da mistura pelos agregados também conduz a um aumento da consistência do concreto fresco, podendo comprometer a trabalhabilidade. Esta observação é particularmente importante em regiões de clima quente e seco. (SOUZA, 2010)

- Granulometria

É a representação da distribuição das dimensões das partículas constituintes de um agregado. A ABNT NBR 5734:1989 (ABNT, 1989) especifica as aberturas, em milímetros, das peneiras que devem ser utilizadas para definir a granulometria de um agregado. A chamada série normal é constituída pelas seguintes peneiras: 0,15 – 0,30 – 0,60 – 1,20 – 2,40 – 4,80 – 9,50 – 19,00 – 38,00 – 76,00 – 152,00.

Além da distribuição das dimensões das partículas, a análise granulométrica permite ainda estabelecer outros dois parâmetros representativos dos agregados:

- A dimensão máxima característica do agregado corresponde à abertura da peneira em que ficam retidos até 5% da amostra, considerando-se que na peneira imediatamente abaixo devem ficar retidos mais de 5%. Para a determinação da dimensão máxima característica são consideradas também as peneiras intermediárias, além das peneiras da série normal.
- O módulo de finura é a soma das percentagens retidas (acumuladas) nas peneiras da série normal dividida por 100. Pode ser considerado como um

indicador do tamanho médio ponderado das partículas. Se, por exemplo, um agregado apresenta um módulo de finura igual a 2, significa que a segunda peneira, contando a partir da mais fina da série normal, representa o tamanho médio do agregado, no caso 0,30 mm.

Não existe uma granulometria ideal para um agregado, o que se procura é compatibilizar requisitos físicos e econômicos (NEVILLE, 1997). Se por um lado, do ponto de vista econômico, não deve haver limites estreitos para as especificações, uma vez que o concreto deve ser produzido com materiais que possam ser obtidos a um baixo custo, por outro, a granulometria deve compatibilizar os diversos requisitos físicos decorrentes das propriedades desejáveis do concreto, tais como: trabalhabilidade, relação água-cimento massa específica, tendência de segregação (separação dos constituintes da mistura) e acabamento superficial.

A granulometria do agregado, juntamente com a forma e a textura das partículas, o tamanho máximo do agregado e o teor de água da mistura, determinam a trabalhabilidade do concreto. Quanto mais fina a granulometria do agregado, maior será a quantidade de água requerida pela mistura para garantir uma trabalhabilidade adequada (JASS, 2010). Neste caso duas situações podem ocorrer: ou a relação água-cimento será maior, com prejuízo para a resistência mecânica; ou será requerido um maior consumo de cimento para manter uma determinada relação água-cimento e, por conseguinte, alcançar a resistência esperada.

O método de dosagem do concreto proposto pelo *American Concrete Institute* – ACI (ACI, 1996) considera esta relação entre a granulometria e a trabalhabilidade, primeiro no estabelecimento da quantidade de água da mistura, que é definida em função do tamanho máximo do agregado graúdo, e, segundo, no estabelecimento do volume de agregado graúdo por metro cúbico de concreto, que é determinado em função do módulo de finura do agregado miúdo e, também, do tamanho máximo do agregado graúdo.

Quando a granulometria do agregado é tal que as partículas menores preenchem os vazios deixados pelas maiores, de maneira que a quantidade de sólidos em um determinado volume de concreto é maximizada, maior será a massa específica e, portanto, maior será a resistência deste concreto. Por outro lado, agregados com granulometria para proporcionar massa específica

máxima podem resultar em misturas ásperas e pouco trabalháveis. Quanto mais fácil para as partículas de diferentes tamanhos se arrumarem, com as partículas menores passando por entre os vazios das maiores, também mais fácil será para as partículas menores serem expulsas para fora dos vazios, o que pode conduzir a segregação. A granulometria do agregado deve ser capaz de impedir a passagem da argamassa para fora dos vazios do agregado graúdo e separação da pasta de cimento do agregado total.

2.4.3 Aplicação

Os agregados sintéticos possuem normalmente formato esférico, com uma estrutura interna formada por uma espuma cerâmica com microporos e uma superfície rígida e resistente. Este material pode ser utilizado em isolamentos, concretos leves, drenagens, enchimentos entre outras aplicações (SANTOS, 2011):

- Jardinagem: a argila expandida é a única capaz de garantir a umidade adequada da terra, drenar de forma rápida e por igual, além de ser o único material disponível a garantir total sucesso na cultura hidropônica. O uso da argila expandida em jardinagem é um hábito europeu muito antigo, que agora está crescendo, de forma acelerada, também no Brasil.
- Decoração: a argila expandida vem sendo cada dia mais usado em projetos paisagísticos, não só com o objetivo de criar as condições necessárias para um bom desenvolvimento das plantas, mas também com o intuito de decorar, uma vez que sua cor e formato constituem uma composição harmônica em qualquer ambiente.
- Regularização de lajes em geral: inclinação para escoamento.
- Pavimentos: calçados painéis para fechamento de galerias.
- Uso em concretos: com o uso do agregado leve no concreto com cimento, areia e água em proporções e numa sequência específica de mistura, pode-se obter concreto leve com densidade aparente de 350 a 1800 kg/m³. Este tipo de concreto pode substituir a exigência por uma resistência a grandes esforços, esse tipo de concreto pode ser usado com grande redução de peso em elementos das edificações. Além do baixo

peso, suas qualidades isolantes ampliam sua utilização dando um grande passo a caminho da industrialização de componentes da construção civil.

2.4.4 Vantagens do uso do agregado leve

- Alto isolamento térmico: aliando as qualidades de isolamento térmico, resistência mecânica e preço, o agregado leve possibilita excelentes aplicações técnicas e vantagens econômicas no campo do isolamento térmico.
- Baixa Densidade: a massa específica da argila expandida, seca e no estado solto, na média é de 550 kg/m^3 – aproximadamente 2,5 vezes menor que agregados normais de areia e pedra.
- Durabilidade: mecanicamente consistente, durável e quimicamente estável, a argila expandida é um material prático, que pode ser estocado sem dificuldade em qualquer obra, por um longo período de tempo.
- Isolamento Acústico: ensaios realizados em outros países com agregados leves recomendam sua aplicação nesse campo.
- Quimicamente Inerte: a argila expandida é livre de qualquer substância que possa ter efeito adverso no cimento ou nas ferragens do concreto.
- Redução de Custo: economia no concreto e nas cargas de fundações.
- Resistência a Altas Temperaturas: Uma vez que a argila expandida é produzida em temperaturas de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, ela é indicada para concretos refratários e como isolante térmico, até $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 SÍLICA

Descobriu-se, em 1900, que a sílica existe em três principais formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita, sendo assim um material polimorfo. Chamamos de polimorfo o sistema que apresenta duas ou mais formas cristalinas, apesar de possuírem composições químicas idênticas e

propriedades físicas e químicas diferentes (EITEL, 1954). Um dos principais motivos da indústria cerâmica ter sido desenvolvida a partir da sílica e dos silicatos foi em função da facilidade de sua exploração, já que é um dos materiais mais abundantes na crosta terrestre, correspondente a 2/3 de sua composição (GREEN e STEWART, 1953)

A formação da sílica, um dos materiais mais puros que se encontra, é o resultado da combinação de silício e oxigênio, originando a segunda molécula mais abundante na terra (SiO_2 constitui 60 % da crosta terrestre). A forma mais comum de sílica é o quartzo, porém outras formas são encontradas na natureza, tais como tridimita, cristobalita, sílica vítrea, formas criptocristalinas, sílicas hidratadas e diatomitas. Comercialmente é fonte do elemento silício e é usada em grandes quantidades como constituinte de materiais de construção.

A sílica é um material muito importante para a indústria cerâmica, pois é o insumo principal usado nos vidros, esmaltes e abrasivos. Seu uso extensivo é devido a dureza, seu ponto de fusão, ao baixo custo e na habilidade de formar vidros.

A temperatura ambiente à sílica é quimicamente resistente a muitos reagentes comuns, entretanto, ela sofre uma grande variedade de transformações químicas sob condições apropriadas, especialmente a elevadas temperaturas. Existem basicamente dois tipos de transformações de fase, transformações displacivas (ou martensíticas) e reconstrutivas. Nas transformações reconstrutivas, a estrutura é desintegrada em unidades menores que devem ser reconstruídas em estruturas α . Ela se dá pela quebra das ligações Si-O-Si seguida pelo rearranjo do tetraedro SiO_4 . Essas transformações são lentas e requerem uma grande quantidade de energia para mudar a rede cristalina; geralmente não são reversíveis ou muito pouco reversíveis a uma atmosfera de pressão e são transformações difusionais.

Outro tipo clássico de transformação de fase é a displaciva ou martensítica, que é mais fácil de ocorrer. Ligações de primeira coordenação não são quebradas, ocorrendo apenas pequenas alterações na direção e no comprimento o que resulta em transformações praticamente instantâneas. Esse tipo de transformação pode ser caracterizada pela baixa barreira de energia entre as fases. A reatividade depende exclusivamente da forma, pré-

tratamento e estado de subdivisão das amostras investigadas. Finamente dividida a sílica amorfa é consideravelmente mais reativa que a sílica cristalina (MAGALHÃES, 2012).

2.6 REAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Sinterização é um processo no qual a temperatura de processamento é sempre menor que a sua temperatura de fusão, na qual as pequenas partículas do material se ligam entre si por difusão no estado sólido, transformando o material compacto poroso num produto resistente e denso. À medida que as partículas se tornam maiores com o tempo de sinterização, a porosidade do compactados diminui, com isso atingindo-se um tamanho de grão de equilíbrio (NORTON, 1973). A grande maioria das fases cerâmicas deriva de matérias-primas com estrutura de silico-aluminatos (misturas de estruturas de sílica SiO_2 e Al_2O_3). Estas estruturas formam no equilíbrio à elevadas temperaturas, fases compactas densas e resistentes, principalmente constituídas de fase amorfa (vidro e mulita estável), que juntas formam a estrutura cristalina da maioria dos materiais sinterizados derivados de silico-aluminatos. As argilas são reconhecidamente os mais importantes silico-aluminatos e consistem essencialmente em alumino-silicatos hidratados (Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O), com pequenas quantidades de outros óxidos, tais como TiO_2 , FeO , MgO , Na_2O e K_2O . Outras matérias-primas a base de silico-aluminatos também podem ser utilizadas como: Feldspatos (fundentes), Pirofilitas (refratários) e sílica (NORTON, 1973).

Alguns autores (OEL, 1985, MÖRTEL e HEIMSTADT, 1994) associam as condições necessárias, para a sinterização (fechamento dos poros) juntamente com o aumento na resistência mecânica, no caso dos materiais cerâmicos, com a eficiência das reações de estado sólido, que acontecem no interior do material responsável pela formação de mulita e pela fase amorfa (vidro). Estas transformações podem ser controladas de quatro formas: pela composição da mistura, pela granulometria da matéria-prima, pela temperatura de queima e pelo tempo de exposição a esta temperatura. O material pode ainda apresentar piro-expansão, ou seja, na temperatura de queima, a expansão deste material sintético produz uma estrutura celular, essencial para

a fabricação de agregado leve de alta qualidade com massa específica $<1,5 \text{ g/cm}^3$.

A microestrutura dos materiais cerâmicos sintetizados a partir de sílico-aluminatos, como as porcelanas, cerâmica vermelha, etc, caracteriza-se pela presença de fases cristalinas, onde se podem distinguir os contornos das partículas mais refratárias, envolvidas por uma matriz vítrea, que atua como um ligante aglutinando todas as partículas. Não raro, nota-se também a presença de poros e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea. Essa microestrutura vai ser fortemente influenciada pela temperatura de queima, pelo diâmetro de partícula e pela natureza das matérias-primas, como a sua composição química, por exemplo, o teor de óxidos alcalinos na lama vermelha e o teor de sílica livre. Alguns autores como MÖRTEL *et. al.* (2000) sugerem que a maior influência para a resistência destes materiais é a presença de fases tipo quartzo, mulita e a fase vítrea.

A mulita pode ser observada na maioria dos materiais cerâmicos como as porcelanas, por exemplo, na forma de escama e de agulhas. Por originar-se de fases compostas como a alumina e a sílica do caulim, a mulita na forma de escama é denominada primária (MÖRTEL e BOUBACAR, 1977). A mulita que cristaliza a partir de fases fundidas ou similares com viscosidade baixa apresenta a forma de agulhas, facilmente identificável, denominada secundária. Schüller (1979), mostra que a mulita, a partir da caulinita, apresenta a forma de agulhas em temperaturas acima ou a partir de 1200°C dependendo do nível de impurezas presentes ou auxiliada pela presença de fases fundidas como o feldspato ou fases ricas em Na e K.

O trabalho de Schüller (1964) salienta a influência da temperatura de queima e do tamanho de partícula do quartzo sobre a microestrutura. A queima a partir de 1200°C resulta em mulita na forma de agulhas na microestrutura, enquanto que a 1400°C a maior parte da mulita secundária é dissolvida. Quando se utiliza quartzo de granulometria grosseira, encontra-se presente a mulita secundária, mas ao se utilizar quartzo de partículas mais finas, o autor observou novamente que a mulita secundária é dissolvida.

Iqbal e Lee (1999) utilizando microscópio eletrônico de varredura com EDX, demonstraram que a composição química da mulita primária ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2$) é diferente da mulita secundária ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,5$).

2.7 REAÇÕES DE VITRIFICAÇÃO

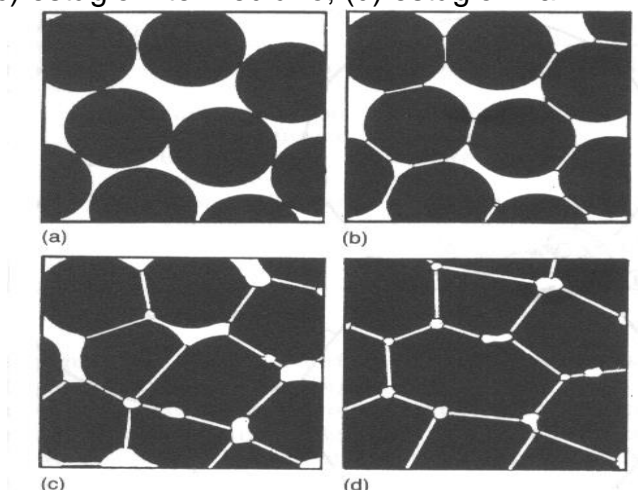
O material na sinterização deve possuir um teor de vidro suficiente em baixa viscosidade na temperatura de formação, com o intuito de preencher a maioria dos poros e reter os gases formados; a presença do NaOH na lama vermelha é responsável pela maioria da fase vítrea formada, através das reação de vitrificação, como mostrado na reação 2.4 (formação de fase amorfa) (BRINDLEY e NAKAHIRA, 1958).



As reações de vitrificação são responsáveis pela redução dos poros na estrutura dos materiais cerâmicos. Esta etapa da transformação de fase nestes materiais segundo Mörtel e Heimstadt (1994) é influenciada diretamente pela redução da viscosidade da fase vítrea, que é favorecida pela presença de metais alcalinos como o sódio e o potássio. A Figura 2.14 ilustra um modelo representativo das etapas de sinterização, com a formação da fase vítrea e consequente redução da viscosidade da mesma, a qual é responsável pela ocupação do vazio da estrutura, gerando a redução na porosidade e como consequência um aumento na resistência mecânica do material.

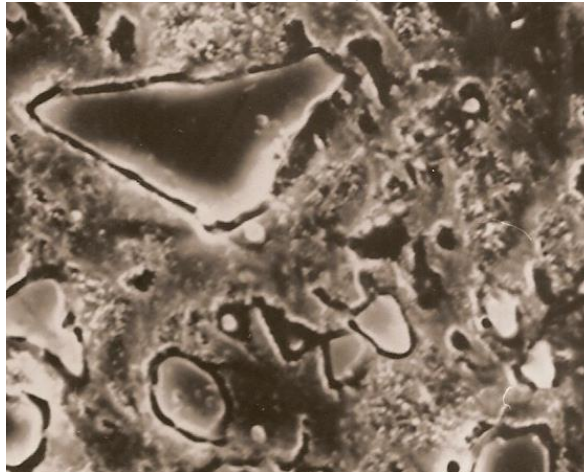
A microestrutura do material após a remoção da camada vítrea é mostrada na Figura 2.15, na qual se evidencia a formação de grande quantidade de fase vítrea, principalmente para temperatura acima de 1200°C, de acordo com Mörtel e Heimstadt (1994).

Figura 2.14 - Modelo representativo das etapas relativas às reações de vitrificação na sinterização de materiais cerâmicos em temperaturas crescentes de (a) a (d), com consequente redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final.



Fonte: MÖRTEL e HEIMSTADT (1994)

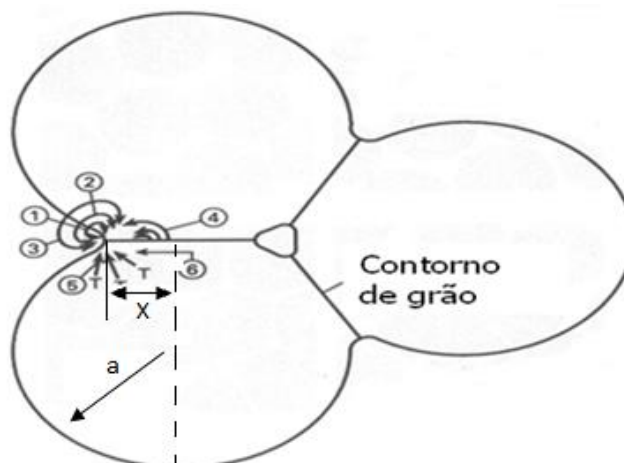
Figura 2.15 - Imagem da microestrutura do agregado sintético enfatizando a grande quantidade de fase vítrea retirada e a conseqüente formação de mulita secundária devido à baixa viscosidade alcançada nesta região.



Fonte: MÖRTEL e HEIMSTADT (1994)

O modelo de sinterização utilizado possui como mecanismo principal: a transferência de massa como função da difusão no estado sólido, que pode ocorrer através de diferentes mecanismos como mostra a Figura 2.16. O modelo resume a questão, através de um modelo clássico de transferência de massa onde a temperatura é fator preponderante para a difusão. Tal mecanismo pode ser estendido para a sinterização de materiais cerâmicos.

Figura 2.16 - Modelo de sinterização destacando o mecanismo de difusão em material policristalino: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica; (3) evaporação-condensação; (4) difusão volumétrica; (5) difusão volumétrica na fronteira de grão; (6) difusão no contorno de grão. Onde: a = raio da partícula e x = raio do pescoço.



2.8 REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE MULITA

A formação de mulita é fundamental para a resistência mecânica do material cerâmico. A reação 2.5 é responsável pela formação de mulita secundária (de morfologia acicular). Esta fase é a grande responsável pela melhoria nas propriedades mecânicas do material cerâmico que juntamente com a fase amorfa irão determinar as características mecânicas do mesmo.



A mulita secundária se forma normalmente em uma reação exotérmica (que para o caso da caulinita acontece a 1250°C), porém, as impurezas presentes na argila e, principalmente, o Na, K e o Fe na lama vermelha podem antecipar bastante a formação deste componente. Para o caso das misturas utilizadas, estas transformações deverão acontecer entre 1050 e 1250 °C.

A transformação de mulita primária em mulita secundária de morfologia acicular também pode ser observada como descrita por Brindley e Nakahira (1958). Esta reação de estado sólido também necessita da fase vítrea para se completar e a grande quantidade de fase vítrea encontrada a partir de cátions presentes na lama vermelha como o Na e Fe que produzem vidro com baixa viscosidade, torna possível a nucleação e crescimento de mulita secundária de morfologia acicular a partir da estrutura da mulita primária como descrevem Mörtel e Boubacar (1977).

Para a produção de agregado de densidades mais baixa, a mistura deve conter também uma quantidade adequada de substâncias capazes de produzir gases, tanto na combustão espontânea como na decomposição em temperaturas elevadas, para produzir o grau de expansão suficiente de ocupação dos poros, de tal forma a expandir a massa amorfa com viscosidade reduzida, produzindo um material com massa específica aparente desejada; as condições produtoras de gás devem liberar uma quantidade adequada, em

uma velocidade adequada dos componentes voláteis, numa temperatura e momento que coincidam com as condições piro-plásticas ótimas da fase vítrea do material.

2.9 SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PRODUZIDOS A PARTIR DA LAMA VERMELHA

Na década de 1960 já se pode encontrar referências ao uso de lama vermelha (LV) sinterizada (BARRAD e GADEAU, 1967). No entanto, a partir do início da década de 1980 houve uma tendência maior ao uso de lama vermelha como matéria-prima cerâmica. No Brasil no início da década de 1990, a partir de um primeiro convênio entre a UFPA e a ALUNORTE (SOUZA & NEVES, 2000), se desenvolveu uma série de projetos de pesquisa visando à utilização de lama vermelha para diferentes aplicações. Porém, sempre voltado para a indústria cerâmica, onde os sílico-aluminatos presentes podem ser sinterizados e todo o hidróxido remanescente pode se transformarem fase amorfa.

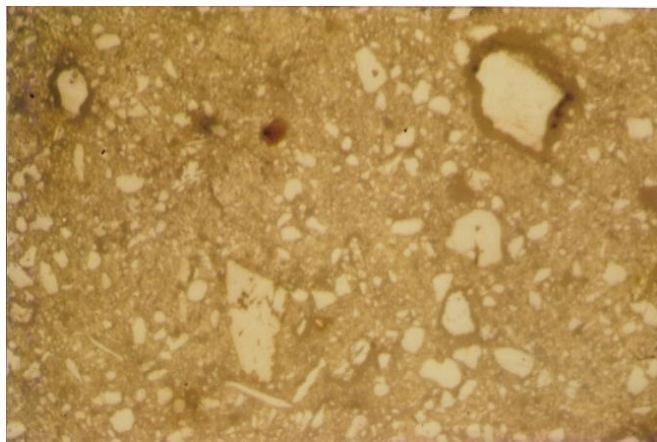
Hildebrando *et. al.* (1998) mostraram que a lama vermelha possui um grande potencial como matéria-prima na indústria cerâmica, porém havia algumas restrições. A baixa plasticidade e a elevada contração térmica, mais tarde atribuída à decomposição térmica das zeólitas mostrada por Tsakiridis *et al.* (2004).

Foram estudadas várias composições e misturas entre argilas diferentes e lama vermelha, com a intenção de utilização de LV na indústria de cerâmica vermelha para que o foco principal fosse a redução da extração de argila, combinada com a redução do armazenamento de LV nos depósitos de resíduos sólidos, chamados de DRS (Depósito de Rejeitos Sólidos). Este estudo mostrou segundo Hildebrando *et al.* (1999) que a LV se mostra uma excelente matéria-prima para a produção de peças cerâmicas vermelhas, que são insumos básicos para a construção civil. Realizaram-se vários ensaios industriais mostrando a possibilidade de fabricação de insumos de cerâmica vermelha a partir de misturas com LV.

2.10 INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÍLICA NAS REAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

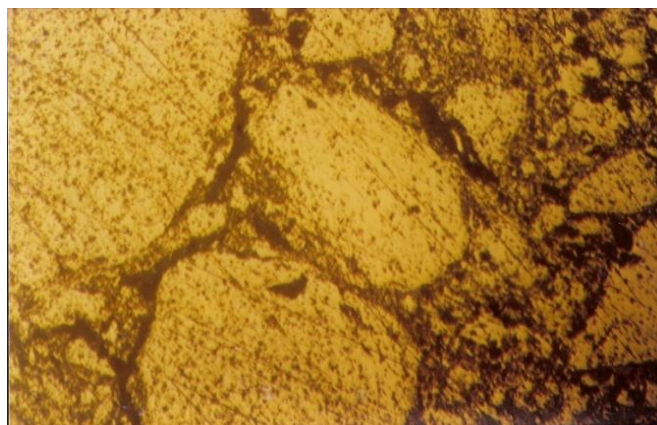
Mörtel e Heimstadt (1994) em trabalho sobre sinterização de materiais cerâmicos citam que as reações de transformação do quartzo podem ser estabilizadas com a presença de metais pesados como Cd, Fe, V, Nb, Zr, Ti, etc. Portanto, podendo haver cristobalita e tridimita remanescentes destas transformações (talvez com estabilidade devido à presença dos cátions mencionados). Porém, as transformações do quartzo necessitam de maior atenção por ocasião do resfriamento, pois a variação de volume observada para a transformação de cristobalita em quartzo necessita de uma baixa taxa de retirada de calor para evitar o aparecimento de trincas no resfriamento. A estabilidade do quartzo como cristobalita (Figuras 2.17 e 2.18) melhora a retração térmica e diminui a possibilidade do aparecimento de trincas devido à contração térmica.

Figura 2.17 - Fase cristobalita estabilizada pela possível presença de ferro no interior da estrutura do quartzo, produzindo uma coloração amarela intensa, com sinterização a 1250 °C.



Fonte: Mortel e Heimstadt (1994)

Figura 2.18 - Fase cristobalita estabilizada pela possível presença de ferro no interior da estrutura do quartzo, produzindo uma coloração amarela intensa, com sinterização a 1250°C.

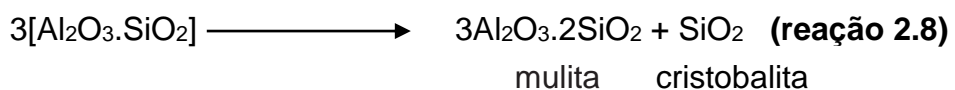
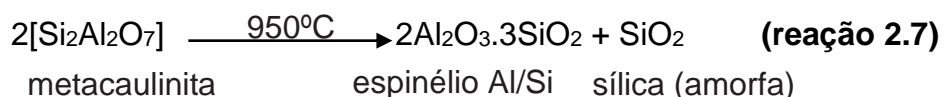
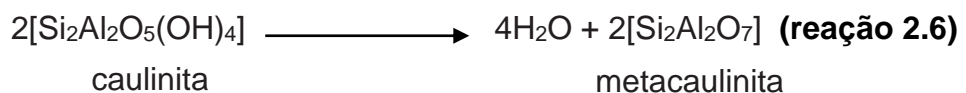


Fonte: Mortel e Heimstadt (1994)

Nas análises feitas por Mortel e Heimstadt (1994) a partir das fases cristalinas identificadas pela difração de raios X podem possibilitar a obtenção de dados referentes à quantidade de quartzo estabilizada na forma de cristobalita. O quartzo, presente em todas as amostras, pode estar relacionado à temperatura e ao tempo de sinterização, que pode não ter sido suficiente para a transformação se completar.

Outra possibilidade seria a formação do quartzo durante o resfriamento, no caso da temperatura de queima ter ultrapassado a temperatura de transformação do quartzo em cristobalita, porém não haveria concentração de cátions suficiente para estabilizar a fase metaestável do quartzo (cristobalita a 1270°C).

Provavelmente, a origem da cristobalita, presente em determinadas regiões das amostras, esteja ligada à formação da mulita, através das reações que ocorrem com os argilominerais em um contínuo aumento de temperatura devido à presença principalmente de ferro. Kirsch (1972) explica que a formação de mulita pode ocorrer a partir dos argilominerais caulinita, montmorilonita e illita. Na sucessão de reações que podem dar origem à formação de mulita com cristobalita, ocorre a formação intermediária de metacaulinita e espinélio artificial $420^{\circ}\text{C} > \text{Si}$, o que é proposto por Souza Santos (1989) da seguinte maneira:



Estas reações que antecedem a formação de mulita segundo Mörtel *et al.* (2000) estão sempre relacionadas com a possibilidade da redução da

viscosidade da fase vítrea, que permite a nucleação e crescimento destas fases intermediárias e que se estabilizam como mulita secundária.

2.11 MULITA

A mulita de composição $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, possui este nome por ter sido descoberta na ilha de Mull, na Escócia, onde pode ter se formado devido a atividades vulcânicas, no qual, minerais argilosos em contato com o magma, à uma alta temperatura, pode ter formada este mineral (AKSAY *et. al.*, 1991).

O mineral mulita é um composto de grande importância na produção de cerâmicas convencionais, pois é o principal constituinte de cerâmicas sanitárias, porcelanas e produtos estruturais de argila como: tijolo, telhas, ladrilhos e azulejos (HERCULANO, 2007). Essa importância da mulita, na produção de diversos compostos cerâmicos, se dá devido suas propriedades, que podem ser visualizadas na tabela 2.2

Tabela 2.3 – Propriedades da Mulita

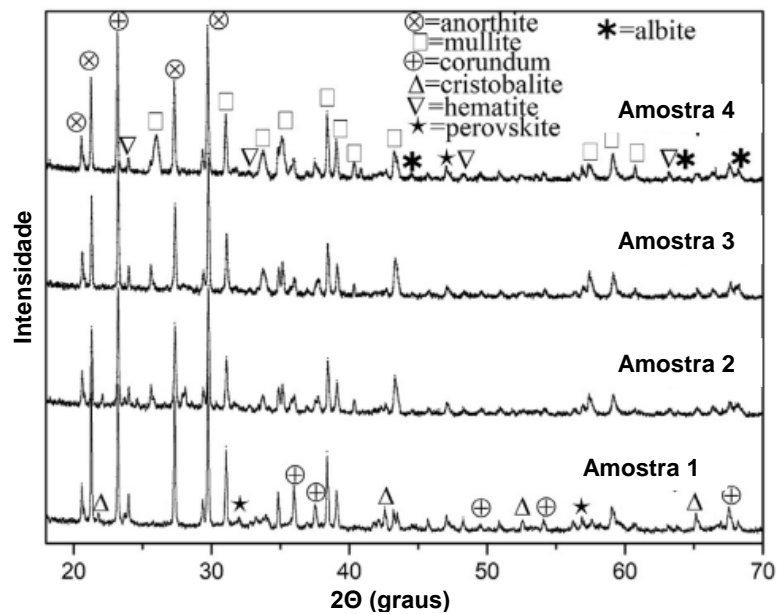
Propriedades		
Grandezas físicas	Unidades	Valores
Ponto de fusão (incongruente)	°C	1800
Coeficiente de expansão térmica	°C ⁻¹	4,5 – 5,6 x 10 ⁻⁶
Densidade real	g/cm ³	3,16 – 3,22
Constante dielétrica		4,5 – 6,7
Módulo de elasticidade	GPa	13,8 – 34,5
Condutividade térmica	W/(cm.K)	0,06
Resistência a flexão	MPa	300 - 400

Fonte: RAJENDRAN *et. al.*(1990); KANKA *et.al.* (1994); JAYMES *et. al.* (1996)

Wang *et. al.* (2018), desenvolveu, em seu trabalho, ladrilhos cerâmicos com uma baixa massa específica a partir da utilização de lama vermelha e caulim, na presença de um catalisador, o MoO₃ (óxido de molibdênio). As amostras foram sinterizadas a uma temperatura de 1150 °C e há presença da fase mulita. Esta fase pode ser verificada através do difratograma presente na figura 2.19, retirada do trabalho, onde na parte superior, é mostrada a amostra

4 com um teor de, em peso, de 65,8 % de lama vermelha, 28,2 % de caulim e 6 % de óxido de molibdênio.

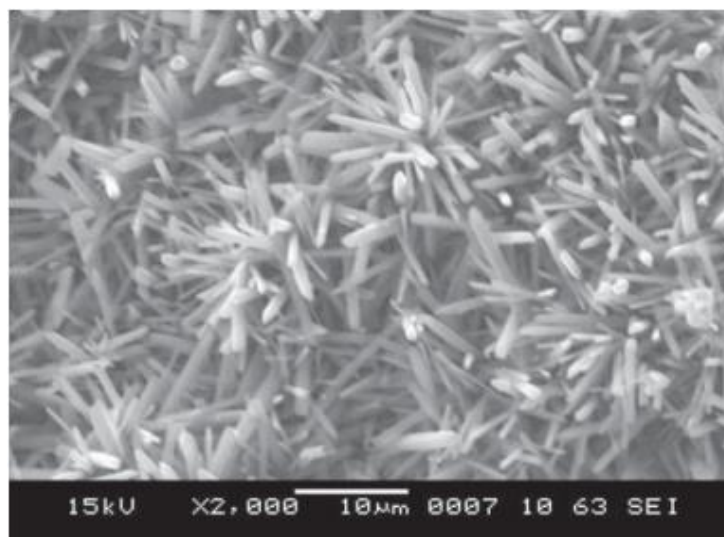
Figura 2.19 – Difratoograma mostrando a presença de mulita (amostra 4) na produção de ladrilhos utilizando a lama vermelha



Fonte: WANG *et. al.* (2018)

Monteiro *et. al.* (2001), em seu estudo para preparação de mulita, utilizou, como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , o topázio incolor e imperial ($\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F}_x(\text{OH})_{1-x}]_2$). No trabalho, sinterizou o material a 1300 °C e obteve mulita com microestrutura na forma de “agulhas”, como podemos ver na figura 2.19.

Figura 2.20 – Micrografia de mulitas com microestrutura na forma de agulhas



CAPÍTULO 3

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas no trabalho foram a lama vermelha, oriunda do processo de produção de alumina, que foi cedida pela Hydro Alunorte. A sílica, que é comercializada pela região. A argila que foi retirada das margens do rio Guamá. Estes três materiais podem ser visualizados na figura 3.1.

Figura 3.1 – (a) Lama vermelha, (b) sílica e (c) argila



3.1.a – Lama Vermelha



3.1.b – Sílica



3.1.c – Argila

3.1.1 Lama vermelha

A lama vermelha que foi obtida junto a Hydro Alunorte passou pelo processo de secagem em estufa durante 24 h a uma temperatura de 100 °C e posteriormente sofreu uma desagregação em moinho de bolas durante 20 min. Esta lama vermelha tem grande importância no que diz respeito a expansão pirolástica do agregado leve, por possuir um elevado teor de ferro, alumínio e silício, quando colocados a uma temperatura de 1300 °C. (TAKAHASHI E MUCCILLO, 2007). A presença de um alto teor desses três matérias na lama está descrita na Tabela 3.1 onde podemos visualizar a análise química feita por Hildebrando et al. (1998) e a análise, atualizada, realizada para esta tese, no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal do Pará.

Tabela 3.1 – Composição química da lama vermelha, no qual a segunda coluna se refere a HILDEBRANDO et al. (1998) e a terceira a análise feita no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal do Pará.

Constituintes(%)	Lama Vermelha*	Lama Vermelha
Fe ₂ O ₃	38,00	34,00
TiO ₂	3,83	5,00
CaO	0,87	1,30
SiO ₂	19,90	18,30
Al ₂ O ₃	19,00	22,00
Na ₂ O	8,58	9,00
V ₂ O ₅	-	0,28
K ₂ O	0,12	-
MgO	0,04	-
Perda ao Fogo	11,30	10,92

Fonte: HILDEBRANDO et al. (1998)*

3.1.2 Sílica

A sílica, que é a mesma comercializada na região, foi seca em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 24h e para uma maior adequação na

conformação dos corpos de prova a sua granulometria foi controlada, sendo que, toda a sílica (areia) utilizada neste trabalho ficou abaixo da peneira de malha 100 mesh Tyler (abertura de 149 μm), pois abaixo desta malha, a areia possui uma morfologia totalmente esférica e alta área superficial, propiciando um melhor desempenho durante o processo de sinterização, minimizando os efeitos da granulometria da sílica nas reações de estado sólido.

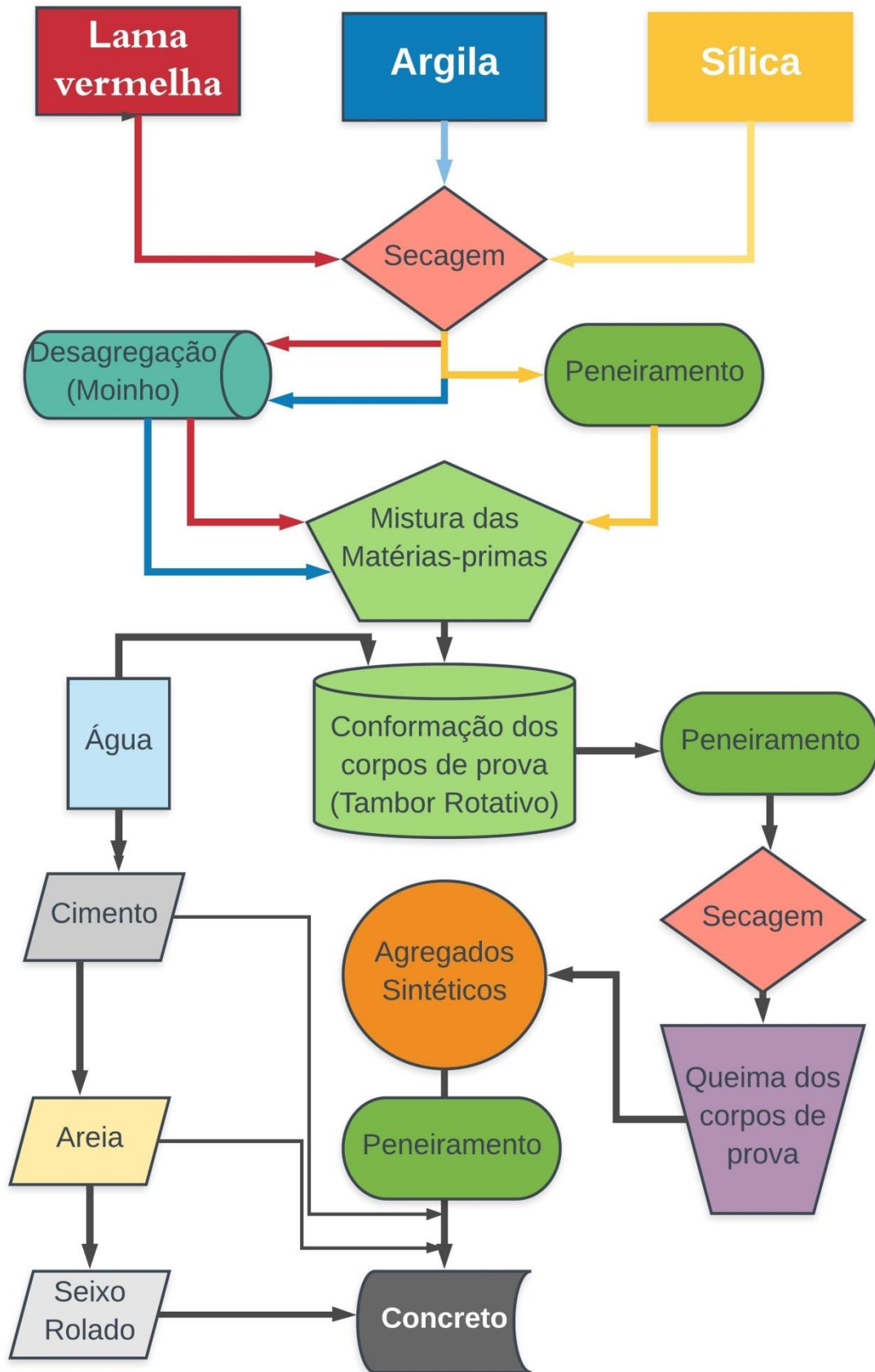
3.1.3 Argila

A argila, que foi retirada das margens do rio Guamá, nas proximidades da Universidade Federal do Pará, ao chegar ao laboratório, possui uma umidade elevada, por esse motivo, é seca em estufa durante 24 h a 100 °C e depois foi desagregada em moinho de bolas (Marca: CIMAQ S.A., Modelo: Work Index – Usina de materiais – Laboratório de Engenharia Química, UFPA) durante 20 min. A argila possui uma característica de dar ao material trabalhado uma melhor plasticidade.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Através da figura 3.2, que mostra o fluxograma completo da metodologia aplicada no processo de produção dos agregados sintéticos, podemos visualizar etapa por etapa, desde a escolha das matérias-primas e utilização dos referidos equipamentos para o tratamento destes materiais, posteriormente a mistura destes e homogeneização até a etapa de sinterização dos corpos de prova nas temperaturas especificadas e utilização destes agregados incorporados a massa do concreto.

Figura 3.2 – Fluxograma de toda produção dos agregados sintéticos desde a escolha das matérias-primas até sua utilização na produção de concretos



3.2.1 Especificação das matérias-primas

Na metodologia utilizada para a preparação dos corpos de prova, depois do tratamento recebido pelas matérias-primas, já descrito anteriormente (item 3.1), estas foram divididas de formas percentuais segundo a tabela 3.2. Na literatura, é de fundamental importância, na produção de compostos cerâmicos e seguindo os diagramas ternários, a utilização de três matérias-primas principais. A sílica, a argila e um fundente, papel esse empregado pela lama vermelha, que possui uma grande quantidade de óxidos em sua composição. De posse desse conhecimento a fixação de proporções destas materiais também se deu pela observação de outros trabalhos realizados anteriormente como o de Souza (2010). Então para isso, empregou-se a lama vermelha, a sílica e a argila em tais proporções e esses valores percentuais seriam suficientes para o estudo das características físicas e análises químicas posteriores da produção dos agregados sintéticos deste trabalho.

Tabela 3.2 – Composição percentual das matérias-primas

Mistura	Lama Vermelha (% massa)	Sílica (% massa)	Argila (% massa)
M-10	80	10	10
M-20	70	20	10
M-30	60	30	10

3.2.2 Conformação dos corpos de prova

Para a conformação dos corpos de prova, decidiu-se trabalhar com 3 tipos de amostras já citadas na Tabela 3.2. Esta metodologia e técnica aplicada foi realizada através pelo autor através de experimentos anteriores, cuja todas as matérias-primas foram pesadas e posteriormente homogeneizadas, tal homogeneização foi feita no moinho de bolas (Marca: CIMAQ S.A., Modelo: Work Index – Usina De materiais – Laboratório de Engenharia Química, UFPA) durante 30 minutos.

O produto gerado do moinho de bolas foi transferido para um tambor rotativo (Marca: FISCHER – Usina de Materiais – Laboratório de Engenharia Química, UFPA) onde os corpos de prova (pelotas) foram produzidos, como podemos visualizar na figura 3.2. Com a movimentação do tambor rotativo as

pelotas eram formadas com a ajuda de borrifos de água. A quantidade de água utilizada foi de cerca de 300 ml para cada 1000 g da mistura que estava dentro do tambor rotativo. As pelotas, já formadas, estão na figura 3.3

Figura 3.3 – Pelotas sendo formadas dentro do tambor rotativo

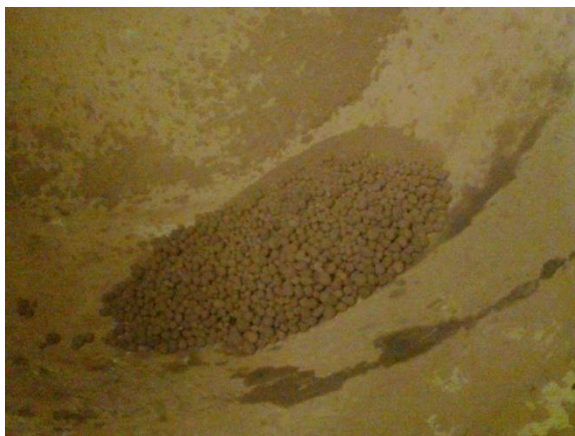


Figura 3.4 – Pelotas formadas que foram levadas a estufa



Logo após a formação das pelotas no tambor rotativo, posteriormente todas passaram pela peneira de $\frac{3}{4}$ mesh, na qual todas aquelas que conseguiram ficar retidas foram utilizadas, aquelas que passaram pela peneira voltaram para o tambor rotativo para melhorar o rendimento do processo, o qual gira em torno de 90 a 95 %. Todos os corpos foram colocados em estufa (Marca: Marconi, Modelo: MA 035/5 – Usina De materiais – Laboratório de Engenharia Química, UFPA) na temperatura de 100 °C durante 24 h.

3.2.3 Queima dos corpos de prova

Após a secagem dos corpos de prova, houve a sinterização das pelotas em forno (Marca QUIMIS – Usina de Materiais – Laboratório de Engenharia Química, UFPA). As temperaturas utilizadas e fixadas após estudos anteriores foram de 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C com 3 horas de patamar cada uma, foram fixadas através de estudos feitos anteriormente. A disposição das pelotas dentro do forno está demonstrada na figura 3.4 e as pelotas após sinterização estão sendo demonstradas na figura 3.5.

Figura 3.5 – Disposição do material dentro do forno



Figura 3.6 – Material após a sinterização



3.2.4 Análise Química

As análises químicas da lama vermelha e da argila foram realizadas através da fluorescência de raios-X. Essa técnica não é destrutiva, permitindo não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mais também quantitativa, estabelecendo a proporção em que cada elemento se encontra na amostra em questão.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons-gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais externos K ou L. Quando o átomo perde sua excitação, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios X em disco de vidro e pastilha prensada para elementos maiores e traços, utilizando o espectrômetro seqüencial *AxiosMinerals*, tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh de 2,4kW, PANalytical.

3.2.5 Análise de difração de Raios-X

A técnica de difração de raios X é um dos métodos mais utilizados na determinação de fases cristalinas nos mais diversos tipos de materiais, sejam eles de origem natural ou sintéticos. Neste trabalho, essa técnica foi realizada através do método do pó e foi empregada na identificação mineralógica da matéria-prima, assim como na identificação de fases formadas nos produtos obtidos das sinterizações. Para a preparação das amostras na forma de pó, os materiais foram pulverizados utilizando prensa hidráulica e posteriormente grau e pistilo. Para a padronização desses materiais, os materiais pulverizados passaram por peneira de 200 mesh.

Os materiais que utilizam o método-pó são preparados utilizando-se um suporte de amostras, o qual é constituído por dois discos acoplados entre

si, mas independentes, de aço inoxidável de cerca de 3 cm de diâmetro, com uma espessura de 0,5 cm. Um desses discos é acoplado à base, aquele que possui uma abertura circular, para então ocorrer o preenchimento da amostra. Um bastão e uma lâmina auxiliam para uma melhor compactação da amostra no círculo. A etapa seguinte consiste em encaixar a outra parte do porta-amostra na base, que sofre uma rotação de 180° e então os dois discos são retirados da base e colocadas no suporte de amostras.

Estando as amostras devidamente preparadas para as análises por DRX, foi utilizado um difratômetro D8 Advance da Bruker, com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye, e as seguintes condições de análise: Tubo de Cu, fonte de radiação de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 40 kV, corrente do tubo de 40 mA, fenda divergente de 0,6 mm, fenda Soller de 2,5°, filtro $K\beta$ de Ni e faixa angular (2θ) variando de 5 a 75° e tempo total de coleta 1786s. Localizado no Laboratório da Faculdade de Física da Universidade Federal do Pará.

O software usado para análise de dados da análise foi o X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o software usado na identificação de fases cristalinas foi o X'Pert High Score versão 2.1b, ambos da PAnalytical.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para observar a morfologia da fase mulita formada foi utilizado um MEV da marca Philips, modelo XL30. A preparação da amostra se deu pelo embutimento onde o material foi submerso em resina acrílica e líquido acrílico autopolimerizável. A amostra de agregado sintético possui uma grossa camada vítrea, devido a isso, as amostras embutidas são atacadas, em uma de suas superfícies por ácido fluorídrico a 10% por 60s.

3.2.7 Determinação das propriedades cerâmicas

Após a sinterização os corpos foram submetidos a ensaios para determinar suas propriedades cerâmicas. Estas propriedades determinadas foram: a) Porosidade Aparente (%PA); b) Absorção de Água (%AA); c) Massa

Específica Aparente **Figura 3.7 – Massa seca** (MEA g/cm³). O
 método adotado para medir tais
 propriedades foram os citados por Souza Santos (1989) e ASTM (2001).

- Porosidade Aparente – PA (%)

A medida da porosidade foi definida através da equação 1:

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (\text{equação 3.1})$$

- Absorção de Água – AA (%)

A medida de absorção de água foi efetuada através da equação 3.2:

$$AA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{equação 3.2})$$

- Massa Específica Aparente – MEA (g/cm³)

A

$$MEA \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_{H_2O} \quad (\text{equação 3.3})$$

massa

específica aparente foi calculada através da equação 3.3:

onde: M_U é a massa úmida (g), M_s é a massa seca (g), e M_i é a massa imersa (g) e ρ_{H₂O} é a massa específica da substância padrão em g/cm³.

Estes ensaios de Porosidade, Absorção e Massa Específica foram realizados da seguinte forma:

I - Após a sinterização dos corpos de prova nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300° os mesmo foram pesados na balança de precisão assim definido-se a massa de sólido seco dos corpos de prova (figura 3.6).

II - Em seguida mergulharam-se os corpos de prova em um recipiente contendo água por 24 horas. Após este período, foi determinada a massa úmida, entretanto, para isso, deve-se retirar a água em excesso da parte externa do corpo de prova.

III - Em seguida, colocou-se a balança em um aparato de madeira e através de uma haste feita de alumínio, fixa por sobre a balança, conseguiu-se medir a massa imersa dos corpos através da parte inferior desta haste, que fica submersa em água (figura 3.7)

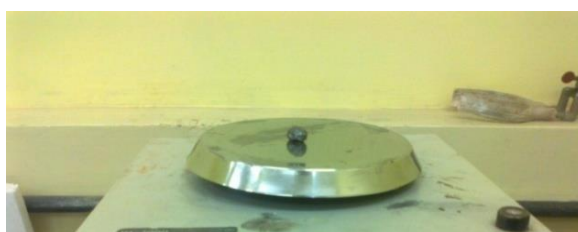


Figura 3.8 – Aparato para obter a massa imersa



3.2.8 Processo de produção dos concretos

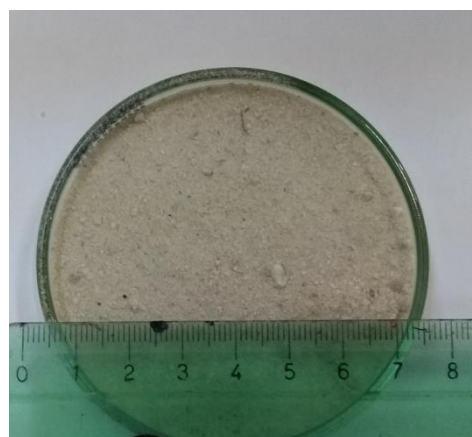
Os agregados sintéticos produzidos, posteriormente foram aplicados na produção de concretos. Os agregados utilizados nesta etapa foram os sinterizados a 1300 °C com 10 % de sílica e 30 % de sílica, pois nesta temperatura podemos observar a diferença nos valores de resistência entre agregados considerados pesados, como a M-10 e agregados considerados leves como a M-30.

Na elaboração dos concretos foram utilizados além dos agregados sintéticos, o cimento, a areia e o seixo rolado, estes materiais empregados estão apresentados na figura 3.8.

Figura 3.9 – (a) cimento, (b) areia, (c) agregado sintético e (d) o seixo rolado



(a)



(b)



(c)



(d)

Todos os materiais encontravam-se no Laboratório de Engenharia química da Universidade Federal do Pará. O cimento utilizado foi o CP II-E-32, tanto a areia como o seixo rolado são os mesmos comercializados na região e o agregado sintético utilizado é o mesmo obtido neste trabalho.

Segundo a norma da ABNT NBR 11578:1991, o cimento Portland composto CP II-E-32 é um tipo de cimento caracterizado por não possuir nenhuma adição de material pozzolânico e através desta norma, podemos retirar as exigências físicas e mecânicas deste tipo de cimento, como pode ser observado através da tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Exigências físicas e mecânicas do cimento

Característica e propriedades		Unidade	Limite
Finura	Resíduo na peneira 75 µm	%	≤ 12
	Área específica	m ² /Kg	≥ 260
Tempo de início de pega		h	≥ 1
Expansibilidade a quente		mm	≤ 5
Resistência à compressão		MPa	≥ 32

Fonte: ABNT NBR 11578:1991

Na produção dos concretos fez-se primeiramente a caracterização dos agregados sintéticos e do seixo rolado obtidas através de análises granulométricas de acordo com a norma referente a ABNT NBR 7211:2009. Para a determinação do diâmetro médio de partículas utilizou-se a equação 3.4. Este método foi realizado por peneiramento utilizando o Ro-tap presente no laboratório de Engenharia Química da UFPA.

$$D_{\text{médio}} = \sum X_i \cdot \bar{D} \quad \text{(equação 3.4)}$$

$D_{\text{médio}}$: diâmetro médio da amostra

X_i : fração de massa retida nas peneiras

\bar{D} : diâmetro médio das malhas das peneiras

Após estas análises foram produzidos os concretos com 100 % do seixo rolado, para servir de referência e amostras utilizando 100 % dos agregados sintéticos. A nomenclatura adotada para os concretos produzidos podem ser visualizados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Nomenclatura para os concretos produzidos

Agregado utilizado	Nomenclatura
100% seixo rolado	CSR
100% M-10 (1300 °C)	CSM10
100% M-30 (1300 °C)	CSM30

Para a produção dos concretos foi utilizado um traço de 1:2,31:2,94:0,71 em massa para todos os grupos de materiais utilizados. Foi adaptado do Método Brasileiro para dosagem de concretos, onde a relação água/cimento (a/c) foi fixada em 0,71. Com o traço estabelecidos, todos os materiais foram misturados e a massa obtida, posteriormente, colocada em moldes com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro, de acordo com a norma da ABNT NBR 5738:2003.

Os corpos de prova de concreto foram retirados dos moldes 24h após sua produção e iniciou-se o processo de cura por um período de 28 dias a temperatura ambiente, onde, com ajuda de um borrifador, foi adicionado água aos corpos de prova até completar a idade de vinte oito dias. Os corpos de prova produzidos podem ser visualizados na figura 3.9.

Figura 3.10 – Corpos de prova de concreto



Após o tempo de cura, todas os corpos de prova foram submetidos a análise de resistência à compressão axial simples, no laboratório de engenharia civil da UFPA, posteriormente foi calculada as propriedades cerâmicas dos corpos de concretos e também a visualização da fratura em microscopia.

Para a visualização desta fratura e aderência do agregado a massa de concreto foi utilizado microscópio estereoscópio com sistema óptico, da marca LEICA ES2 do laboratório do curso de Biotecnologia da UFPA.

CAPÍTULO 4

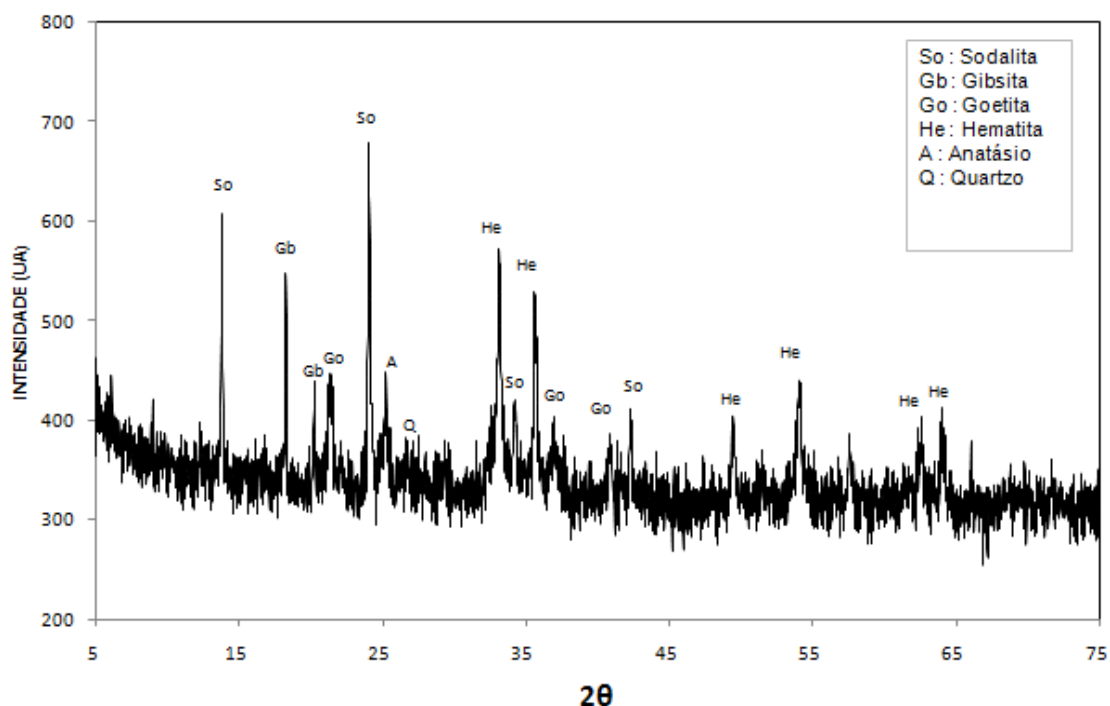
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DOS AGREGADOS SINTÉTICOS

4.1.1 Difração de raios x

Na análise de difração de raios X da lama vermelha (Figura 4.1), da mesma forma que em trabalhos anteriores de autores como Hildebrando, 1998 e Souza, 2010 os quais também estudaram e utilizaram a lama vermelha proveniente de bauxito gibsítico, à amostra tem a presença de compostos ligados diretamente a bauxita como a gibsita, hematita, goetita, anatásio, quartzo. Há também a presença do composto sodalita, que é formada durante o processo Bayer, tal fase mineral também foi observada por difratometria de raios X.

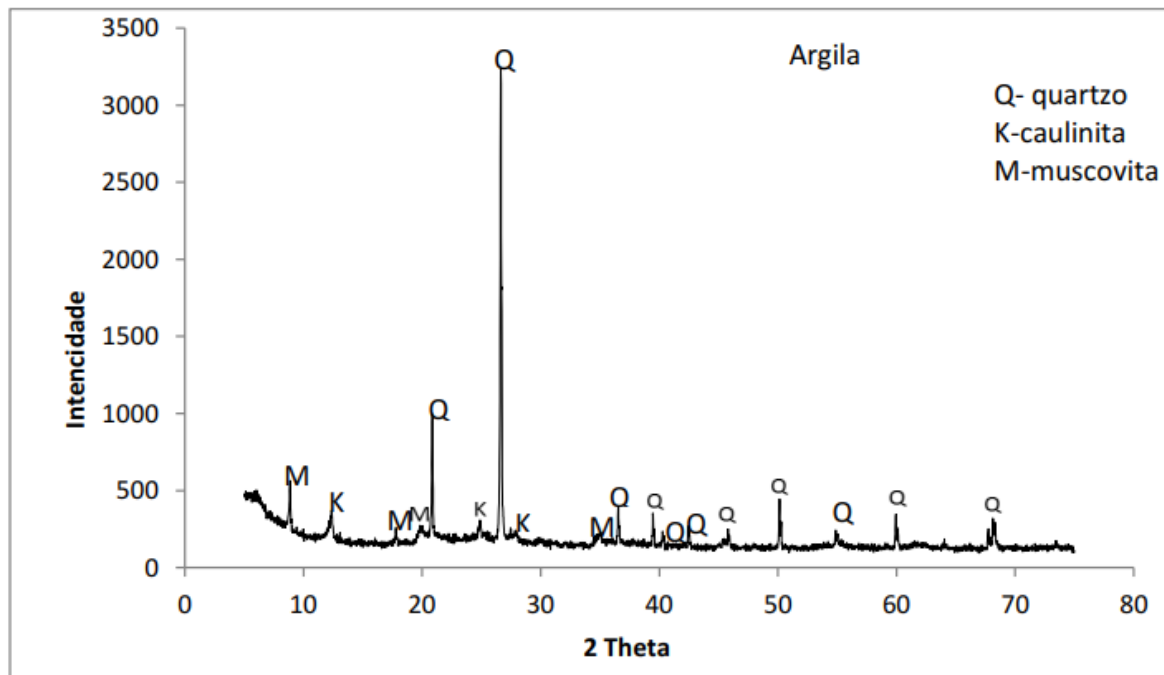
Figura 4.1 – Análise de raios x da lama vermelha (LV) utilizada nas amostras



A Figura 4.2, mostra o resultado de difração da argila utilizada na conformação dos agregados, onde se observa a presença significativa da fase quartzo. Tal mineral, em formulações cerâmicas, participa de forma efetiva das

reações em estado sólido, favorecendo as reações de vitrificação, assim como pode auxiliar na formação de fase mulítica. Verifica-se também a presença de caulinita e muscovita, constituintes argilominerais muito comuns em argilas da região, os quais favorecem na conformação do agregado.

Figura 4.2 – Análise de raios x da argila utilizada nas amostras



4.1.2 Análise Química

Podemos observar na Tabela 4.1 a composição química da lama vermelha que apresenta como componentes majoritários o óxido de ferro, silício e alumínio. Tais óxidos estão relacionados as fases minerais Hematita (Fe_2O_3), Goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), Quartzo (SiO_2) e Alumina (Al_2O_3) conforme observado no difratômetro da lama vermelha. Há de considerar também outros óxidos presentes como os de sódio, cálcio e potássio, que em formulações cerâmicas atuam como fundentes, diminuindo a temperatura de sinterização e facilitando a produção de camada vítrea.

Tabela 4.1 – Composição química da lama vermelha (LV)

Constituintes da LV	(%) peso
Fe ₂ O ₃	29, 538
SiO ₂	17, 283
CaO	1, 082
Al ₂ O ₃	22, 539
TiO ₂	4,56
Na ₂ O	12, 508
V ₂ O ₅	0,28
MgO	0, 148
K ₂ O	0, 027
P.F. (perda ao fogo)	12, 035

Na tabela 4.2 verifica-se que a argila possui uma grande quantidade de óxido de silício (64,95%) que está relacionado à fase mineral quartzo (SiO₂) e a presença de sílica livre existente na constituição dos argilominerais conforme observado na difração de raios X que indicou a presença de caulinita e muscovita que em suas composições químicas apresentam óxido de alumínio, o qual também poderá ser visualizado na composição química da argila. Tais argilominerais participam diretamente na formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), fase que favorece um aumento na resistência mecânica do material.

Tabela 4.2 – Composição química da argila

Constituintes da argila	(%) peso
Fe ₂ O ₃	4,87
SiO ₂	64,95
CaO	0,22
Al ₂ O ₃	17,19
TiO ₂	1,05
Na ₂ O	0,56
P ₂ O ₅	0,10
MgO	0,74
K ₂ O	1,75
P.F. (perda ao fogo)	8.56

.4.2 PROPRIEDADES CERÂMICAS DOS AGREGADOS SINTÉTICOS

4.2.1 Massa específica aparente (MEA)

Para o agregado ser considerado leve é necessário que ele possua uma pequena densidade (SOUZA SANTOS, 1989).

A Tabela 4.3 mostra os valores médios da massa específica aparente (MEA, em g/cm^3), apresentada pelos corpos de prova M-10, M-20 e M-30, após a sinterização a 1200°C , 1250°C e 1300°C .

Tabela 4.3 – Resultados da Massa Específica Aparente (MEA)

Temperature ($^\circ\text{C}$)	M-10 (g/cm^3)	M-20 (g/cm^3)	M-30 (g/cm^3)
1200	2,40	2,37	2,31
1250	2,23	2,21	1,98
1300	2,16	1,84	1,44

Com os resultados mostrados na Tabela 4 podemos perceber que quando aumentamos o teor de sílica presente nas amostras de M-10 a M-30, para uma mesma faixa de temperatura, verificamos que sua massa específica aparente diminui, o mesmo acontece quando aumentamos a temperatura. Isso se deve pois, a 1200°C , a temperatura não favorece a expansão pirolástica do corpo de prova, o que induz a uma massa específica aparente maior. O aumento desta temperatura favorece as reações em estado sólido e a diminuição da viscosidade gerando conseqüentemente um aumento de formação de fase vítrea do material. A formação da fase vítrea é facilitada pela presença de soda residual que é encontrada na lama vermelha. Esta fase vítrea produz uma camada espessa externa ao agregado, que faz com que os gases provenientes da queima sejam parcialmente retidos, facilitando a expansão, criando vazios e ocasionando a diminuição na massa específica dos agregados sintéticos.

Podemos verificar que quando aumentamos a temperatura, fixando uma única porcentagem de sílica, como exemplo a amostra M-10, há um

decréscimo de 10% no seu valor de massa específica, enquanto que na amostra M-30, há um decréscimo de mais de 37,5%. O que pode ser explicado pela quantidade de sílica presente na amostra, a qual, quando passa a possuir teores superiores a 20% e a temperatura favorável, gera a redissolução da fase mulita, já explicada no parágrafo anterior.

Podemos ver essas características nos difratogramas de raios x que veremos posteriormente.

4.2.2 Porosidade aparente (PA)

Segundo Norton (1973) é importante ter conhecimento desta propriedade, pois serve como excelente medida de “grau de maturação ou desinterização” em função da temperatura de queima.

A Tabela 4.4 mostra os valores das médias percentuais de porosidade aparente (PA), apresentada pelos corpos de prova M-10, M-20 e M-30, após a sinterização a 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C.

Tabela 4.4 – Resultados da Porosidade Aparente (PA)

Temperature (°C)	M-10 (%)	M-20 (%)	M-30 (%)
1200	2,00	2,08	2,88
1250	1,38	1,44	1,99
1300	0,76	0,79	1,64

Os dados obtidos mostram que a porosidade aumenta com o aumento da concentração de sílica para a mesma faixa de temperatura. O que está de acordo com a literatura (SOUZA SANTOS, 1989), pois na medida que se diminui os valores de massa específica aparente os resultados da porosidade tendem a aumentar. É o que acontece, por exemplo, com a amostra a 1300 °C, que teve os valores de 2,16 g/cm³, 1,84 g/cm³ e 1,44 g/cm³ para valores respectivos a 10 %, 20 % e 30 % de sílica o que gerou um aumento na

porosidade de 2,0 %, 2,08 % e 2,88 % também para os mesmos respectivos teores de sílica.

Já com os valores da porosidade, quando aumentamos a temperatura, desde 1200°C até 1300°C, ocorre a diminuição da porosidade, diferente do que encontramos na literatura. Este fato pode ser explicado pela formação da fase vítrea no material, facilitada pelo aumento da temperatura. Esta fase vítrea forma uma camada de vidro externamente as amostras, obstruindo assim os poros presentes no corpo de prova. Para os agregados, isso mostra uma característica importante, pois para uma conformação em concreto, os agregados devem possuir uma baixa massa específica, conseguida pelo aumento da temperatura e um valor de porosidade ideal, afim de que não haja um valor de porosidade nulo nem muito alto, para não prejudicar a aderência dos agregados em uma massa de concreto, que causaria um valor de resistência mecânica baixa.

4.2.3 Absorção de água (AA)

Durante a sinterização de um material, as partículas se unem em um maior contato, reduzindo a porosidade e com isto dificultando a absorção de água pelo mesmo (VAN VLACK, 1973).

A Tabela 4.5 mostra os valores das médias percentuais de absorção de água, apresentado pelos corpos de prova M-10, M-20 e M-30, após a sinterização a 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C.

Tabela 4.5 – Resultados da Absorção de Água (AA)

Temperature (°C)	M-10 (%)	M-20 (%)	M-30 (%)
1200	0,89	0,91	1,63
1250	0,61	0,65	1,37
1300	0,35	0,42	1,14

Para corroborar com os dados das tabelas elaborou-se gráficos em que relacionou-se a porosidade aparente (PA) com a massa específica aparente

(MEA). Também foi feito gráficos onde relacionou-se a absorção de água (AA) e a massa específica aparente (MEA).

A Figura 4.3.a mostra a relação da PA x MEA, na qual se manteve a fixo a faixa de temperatura e variou-se os teores de sílica, ou seja, cada curva representa uma temperatura (1200 °C, 1250 °C e 1300 °C) com pontos variáveis de 10%, 20% e 30% de teores de sílica.

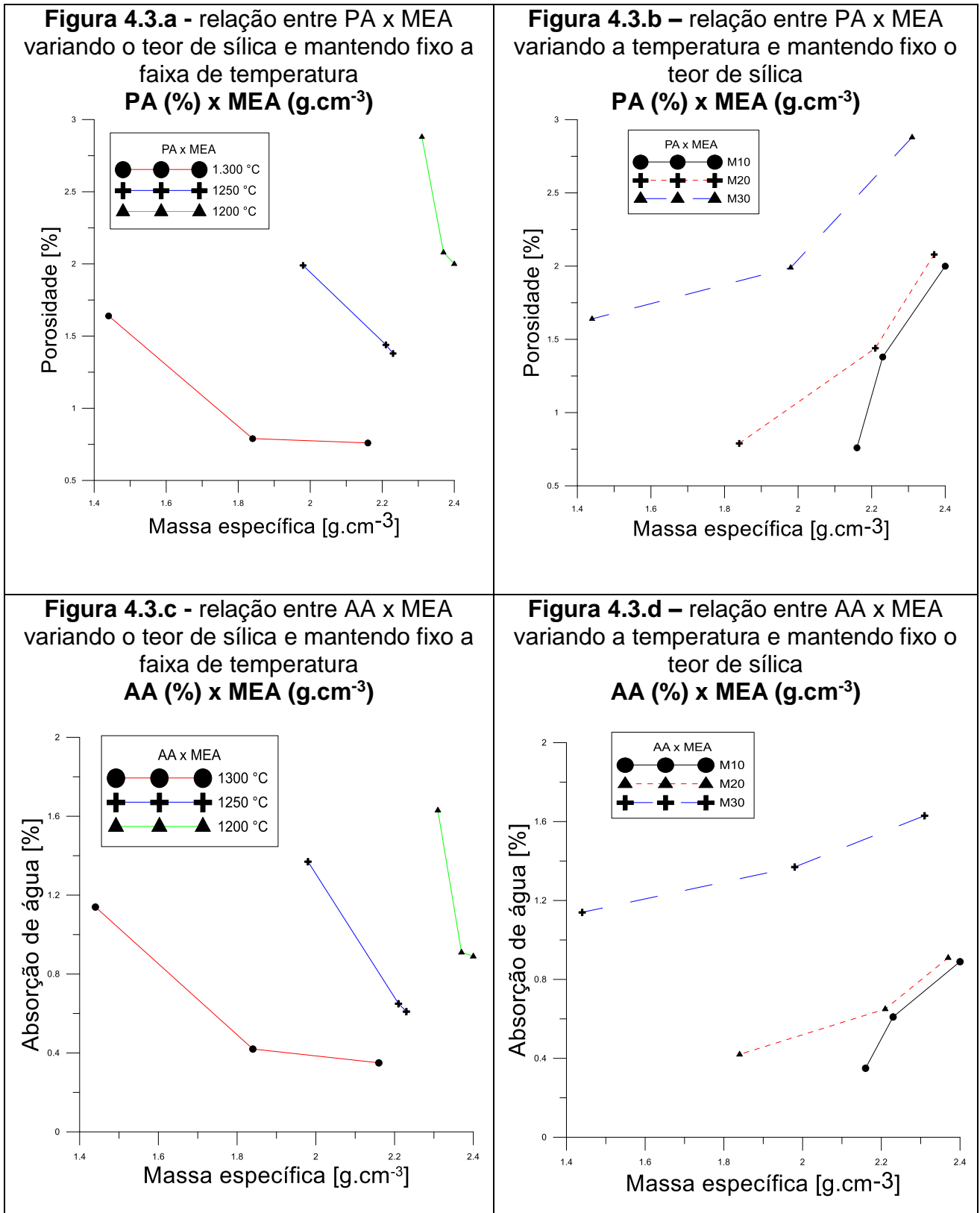
A Figura 4.3.b mostra a relação de PA x MEA, porém manteve-se fixo as faixas de teores de sílica, sendo que cada curva representa um teor (10%, 20% e 30%) e cada ponto do gráfico é uma temperatura diferente (1200 °C, 1250 °C e 1300 °C).

Nestes dois gráficos podemos visualizar os valores das tabelas de massa específica e porosidade, na qual o comportamento dos agregados, quando aumentamos os teores de sílica (figura 4.1.a), a porosidade irá diminuir a medida que a massa específica aumenta. O mesmo não acontece quando aumentamos a temperatura (figura 4.1.b), no qual a porosidade diminuiu a medida que a massa específica diminuiu devido a formação da camada vítrea externa ao agregado.

A Figura 4.3.c mostra a relação da AA x MEA, onde se manteve a fixo a faixa de temperatura e variaram-se os teores de sílica. Já a Figura 4.4.d, mostra a relação AA x MEA, mantendo fixo a faixa dos teores de sílica e variando a temperatura.

A relação entre AA e MEA teve o mesmo comportamento da relação porosidade e massa específica aparente, quando se manteve fixo as faixas de temperatura a absorção de água diminuiu na medida em que a massa específica aparente diminuiu, entretanto, na medida em que fixamos o teor de sílica e variamos a temperatura e AA aumentou na medida que a MEA aumentou.

Figura 4.3 – Gráficos da relação entre porosidade aparente e massa específica (a e b) e entre a relação de absorção de água e massa específica (c e d)



4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios x nos mostrará a presença das fases predominantes nas amostras dos agregados sintéticos. É interessante observar a presença da fase mulita. A difração de raios X foi analisada nas amostras com maiores e menores teores de sílica (10 % e 30 %) a uma temperatura de 1300 °C, justamente para demonstrar a diferença entre a influência do teor de sílica nos agregados.

A figura 4.4 (a e b) mostra os padrões de difração realizados nas amostras M-10 e M-30 a uma temperatura de 1300°C. Pode-se observar as principais fases químicas do agregado feitas com lama vermelha, tais como: presença de Q-quartzo (SiO_2) encontrado em todas as amostras, H-hematita (Fe_2O_3), Ne-Nefelina ($\text{Na}_3\text{K}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$) e Mu-Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Foi comparada a análise de difração de raios X para amostras com 10% e 30% de sílica por peso. A amostra com 10% de sílica (M-10) apresentou, picos característicos indicativos de uma maior formação de fases mulita. Esta fase gera, no que diz respeito a resistência mecânica, valores elevados. Lembrando que a amostra M-10, foi a que apresentou um maior valor de massa específica na faixa de temperatura d 1300 °C igual a 2,16 g/cm³. Em amostras com 30% de sílica (M-30), houve a redissolução da mulita ocasionada pela temperatura alta e uma maior quantidade de sílica no material. Esta redissolução está ligada ao elevado teor de sílica presente na amostra, modificando o equilíbrio nas reações em estado sólido, gerando assim uma maior tendencia a formação de vidro, em detrimento a formação de mulita. A difração de raios X após a queima do material foi muito semelhante para todas as misturas analisadas. Estes resultados demonstram a estabilidade dos compostos de ferro, principalmente a hematita presente nas duas amostras, mas com evidente redução de intensidade, pois estes compostos estão relacionados à formação da fase amorfa. Alguns aluminossilicatos provavelmente sintetizados a partir de compostos de sódio, potássio, alumínio e silício, presentes na lama vermelha, também tendem a desaparecer para níveis mais altos de sílica, indicando sua participação na formação da fase amorfa que se intensifica com o aumento da concentração de sílica.

Figura 4.4.a – Difração de raios x para amostras com 10% de sílica

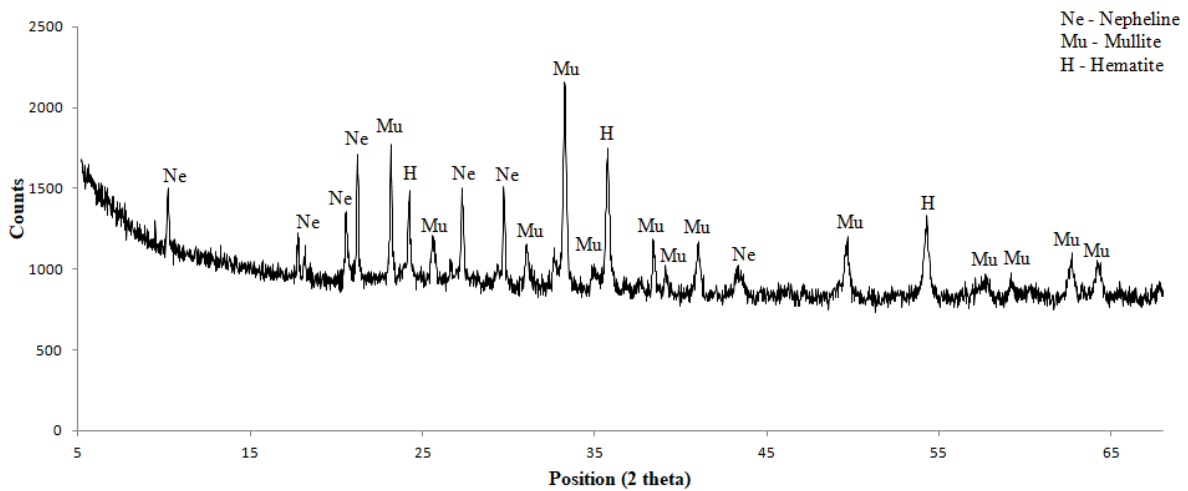
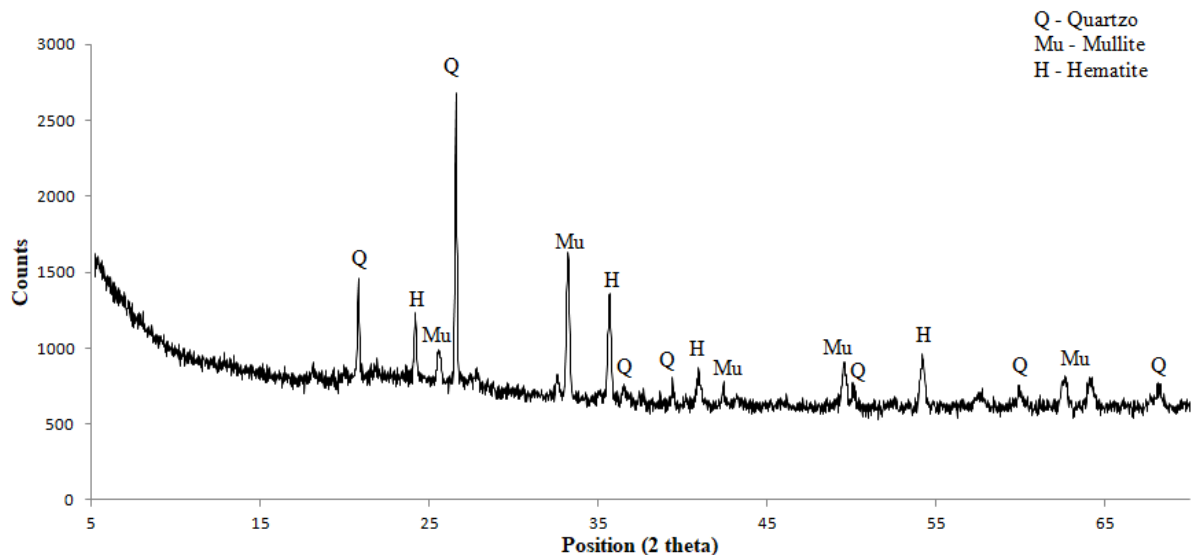


Figura 4.4.b – Difração de raios x para amostras com 30% de sílica



4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a visualização da presença da fase mulita de morfologia acicular, que está presente nas amostras, tomou-se a amostra M-10 a uma temperatura de 1300°C. Na imagem da figura 4.5 (a e b) a seguir, podemos visualizar perfeitamente a presença das “agulhas” de mulita, que devido ter essa morfologia podem gerar altos valores de resistência mecânica.

Na figura 4.3.a, visualizamos uma imagem mais aproximada das mulitas secundárias de morfologia acicular. Já na figura 4.3.b, vemos, em um

menor aumento, os vários sítios de mulita espalhados por toda a amostra de agregado.

Figura 4.5.a – Imagem mais aproximada das mulitas secundárias

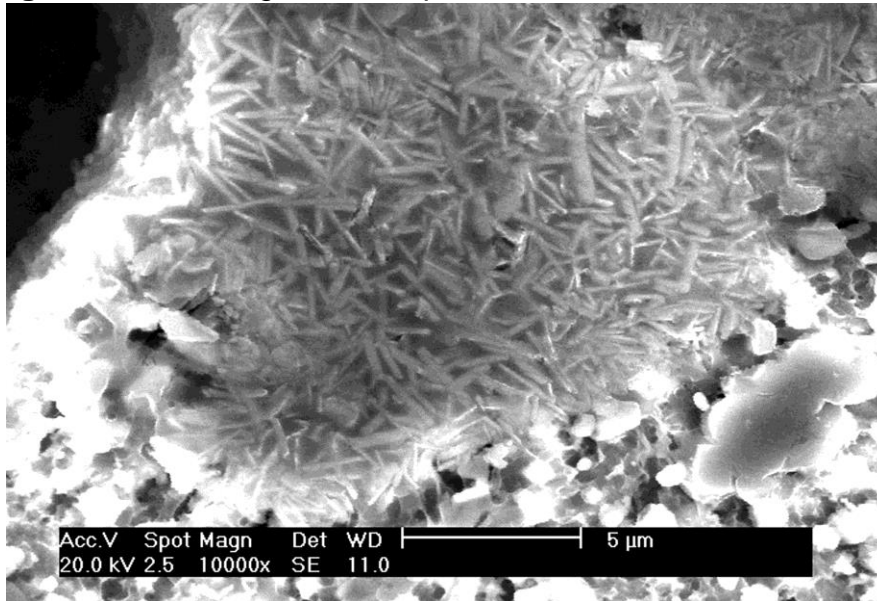
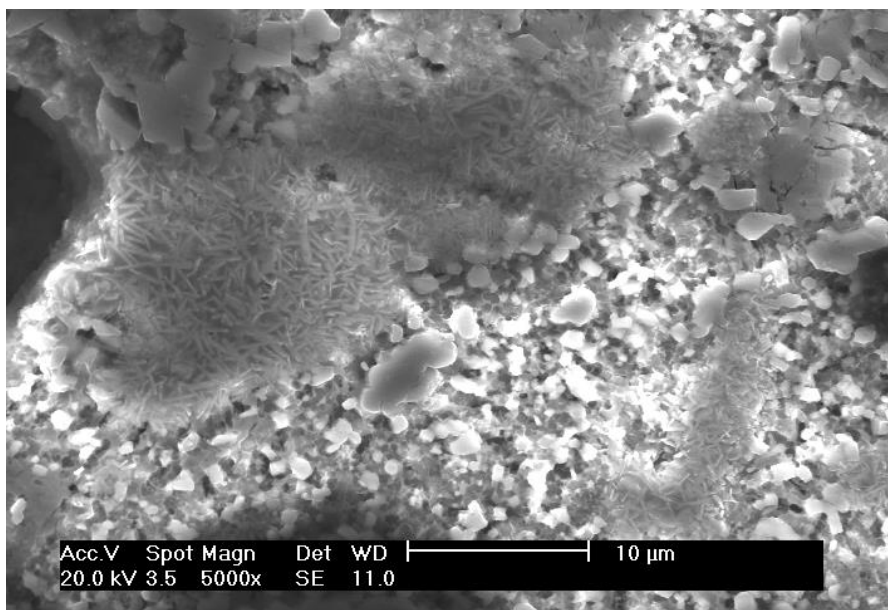


Figura 4.5.b – Imagem mais distante, mostrando vários sítios de mulita



4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS QUE CONSTITUEM O CONCRETO

4.5.1 Seixo rolado

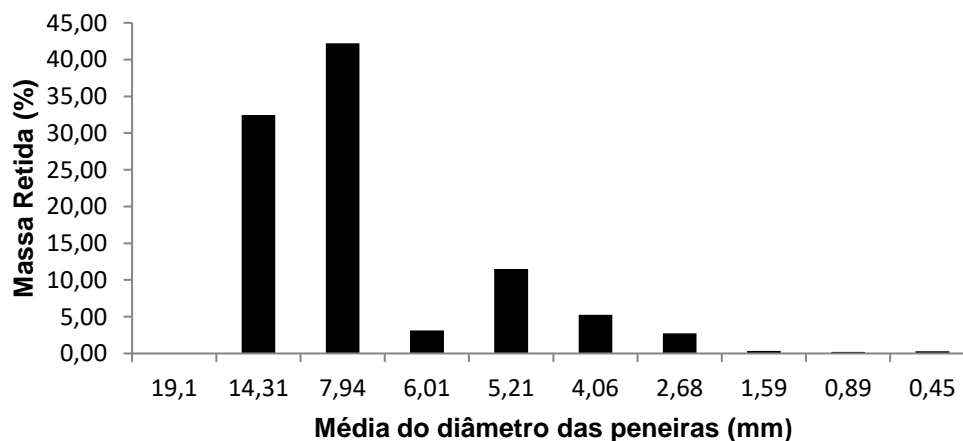
A tabela 4.7, apresenta os resultados das medidas das propriedades cerâmicas do agregado natural (seixo rolado), segundo as equações 1, 2 e 3. Observa-se, pelo resultado obtido no cálculo de sua massa específica aparente, que este agregado é classificado como normal, por possuir um valor acima de 2 g/cm^3 , segundo a norma da ABNT NBR 9935:2011.

Tabela 4.7 – Valores das propriedades cerâmica do seixo rolado

	MEA (g/cm^3)	PA (%)	AA (%)
Seixo rolado	2,53	1,97	0,79

Através da figura 4.7, podemos visualizar a análise granulométrica do seixo rolado, que foi feita utilizando a norma da ABNT NBR 7211:2009. A partir das médias das aberturas das peneiras e a porcentagem retida em cada malha (segundo a equação 4), obteve-se o diâmetro médio do seixo com valor igual a 8,47 mm. A análise granulométrica do seixo rolado pode ser observada através da figura 4.6.

Figura 4.6 - Análise Granulométrica do seixo rolado



4.5.2 Agregados sintéticos utilizados no concreto

As figuras 4.7 e 4.8 mostram as análises granulométricas nos agregados utilizados para a produção do concreto. Foram utilizadas as

amostras M-10 (figura 4.8) e M-30 (figura 4.9), todas sinterizadas a 1300°C, pois se consegue perceber a diferença entre as resistências para um agregado considerado pesado, como é a amostra M-10 (2,16 g/cm³) e um agregado considerado leve como a amostra M-30 (1,44 g/cm³). O diâmetro médio de cada uma das amostras de agregado foi calculado utilizando a equação 4 e o resultado obtido foi de 7,33 mm para a amostra M-10 e 6,98 mm para a amostra M-30. Segundo a norma da ABNT NBR 7211:2009, os agregados sintéticos utilizados são caracterizados, quanto ao seu tamanho, como agregados graúdos.

Figura 4.7 – Análise granulométrica dos agregados M-10

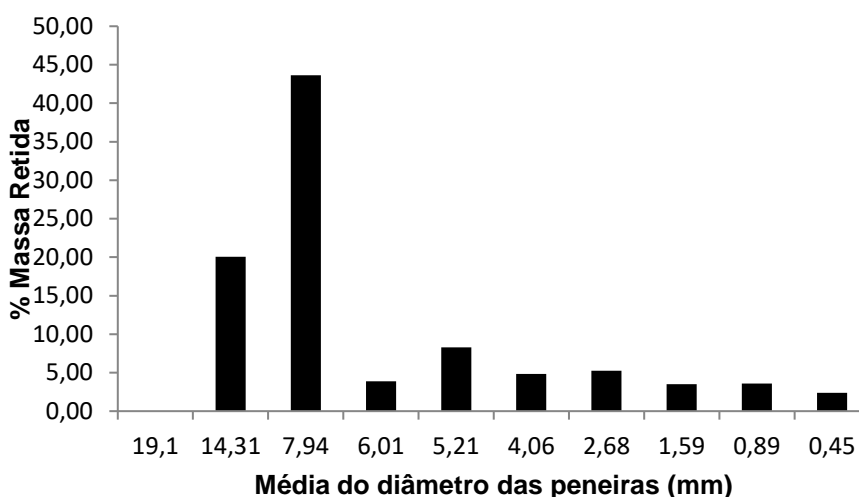
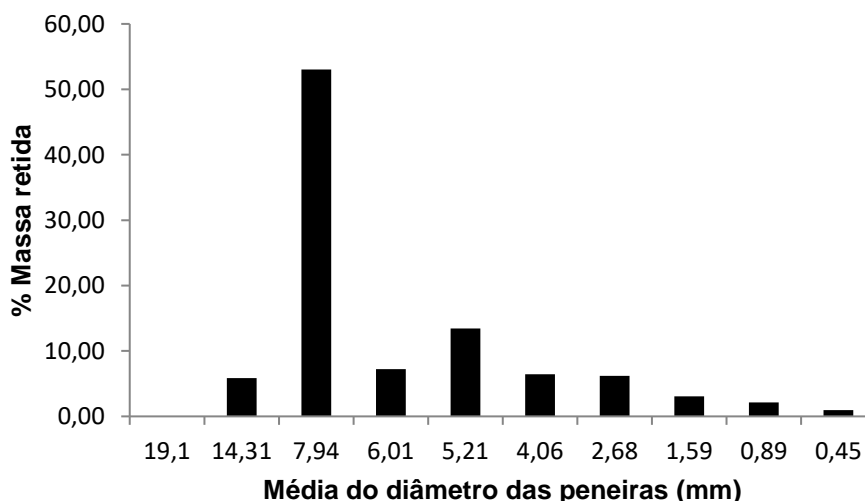


Figura 4.8 – Análise granulométrica dos agregados M-30



4.5.3 Propriedades cerâmicas e medida de resistência a compressão axial simples.

A tabela 4.8 demonstra os resultados das propriedades cerâmicas dos concretos produzidos com uma idade de 28 dias e também a resistência a compressão axial destes mesmos concretos, de acordo com a norma da ABNT NBR 5739:2007. Os resultados da resistência foram obtidos utilizando a Máquina Emic SSH300, Célula Trd 30 e no programa Tesc versão 3.04.

Tabela 4.8 – Propriedades cerâmicas e resistência a compressão dos concretos

	Massa específica (g/cm ³)	Porosidade (%)	Absorção de água (%)	Resistência à compressão (MPa)
CSR	2,13	7,61	3,73	16,68
CSM10	1,99	7,84	3,92	12,38
CSM30	1,96	8,29	4,22	9,85

De acordo com a ABNT NBR 12655:2006, que classifica os concretos produzidos como quanto a sua massa específica, os concretos abaixo de 2 g/cm³, são considerados leves, então os concretos produzidos com as amostras M-10 (CSM10) e M-30 (CSM30), estão dentro dessa classificação. Os concretos produzidos com seixo rolado, segundo a referida norma, são classificados como normais por apresentarem o valor da massa específica superior a 2 g/cm³.

Os resultados apresentados permitem concluir que quanto maior o valor da massa específica do concreto, maior será seu valor de resistência, o que esta em concordância com a literatura. Podemos incluir nesta discussão os valores das massas específicas dos agregados sintéticos utilizados, pois a amostras M-10, com valor de 2,16 g/cm³ obteve, no concreto, um valor de resistência maior que os agregados M-30, com massa específica de 1,44 g/cm³.

Esses resultados já eram esperados, pois como mostrado pelas análises de difração de raios-X e ratificado pela microscopia eletrônica de varredura, as amostras com 10% de sílica apresentaram uma maior presença

de picos característicos da fase mulita, o que acarreta uma maior resistência mecânica, gerando concretos mais resistentes.

Quando falamos dos valores de resistência à compressão, podemos dizer que os concretos produzidos com seixo rolado (CSR), com valor de 16,68 MPa estão dentro das características de concretos estruturais, de acordo com a norma da ABNT NBR 8953:1992, a qual estabelece que, para concretos normais, aqueles que possuem sua resistência entre 10 e 80 MPa, são considerados dentro da classificação de estruturais.

Os concretos produzidos com os agregados sintéticos (CSM10 e CSM30), com valores iguais a 12,38 MPa e 9,85 MPa, são classificados como não estruturais segundo a norma da ABNT NBR NM 35:1995, pois os resultados geraram valores menores que o especificado na referida norma que é de 17 MPa.

Os corpos de prova de concreto com idade de 28 dias, produzidos com os agregados sintéticos, podem ser utilizados em concretos sem função estrutural, pois de acordo com Gomes (2015), com a resistência à compressão aos 28 dias, variando entre 9 MPa e 13 MPa, indicam que tais concretos são aplicáveis a componentes de construtivos de resistência moderada, como em contra pisos por exemplo. Os corpos de prova de concretos obtiveram uma ruptura ocorrida no agregado, como podemos visualizar nas figuras 4.9 e 4.10.

Figura 4.9 – Ruptura do concreto



Figura 4.10 – Ampliação da ruptura do concreto



Zhang e Gjørv (1991) observaram que os concretos produzidos com agregados, que normalmente são menos resistentes que a matriz de cimento, a propagação das fissuras se dá geralmente nos agregados, fazendo com que ocorra um acúmulo de tensões na matriz de cimento, provocando desse modo, uma ruptura brusca no concreto. Portanto, de acordo com a literatura, houve um comportamento esperado dos corpos de prova com agregados sintéticos, pois possuem uma massa específica menor do que os produzidos com seixo rolado.

É importante salientar que os agregados (utilizados para produção do concreto) sinterizados a 1300 °C apresentaram uma porosidade baixa, entretanto, não influenciou a interface cimento/agregado, permitindo uma boa aderência nesta região, como podemos visualizar através de fotografias feitas no microscópio estereoscópio . As fotografias estão sendo mostradas na figura 4.11, onde os corpos mais escuros são os agregados utilizados e a parte mais clara o cimento.

Figura 4.11 – Interface cimento/agregado, (a) amostra M-10, (b) amostra M-30



(a)



(b)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de todos os corpos de prova presentes neste trabalho nos indicam que a variação do teor de sílica está diretamente ligada aos valores de massa específica e porosidade nos agregados. Para a temperatura igual a 1300 °C obteve-se os melhores resultados no que diz respeito à relação entre massa específica e porosidade.

As misturas de lama vermelha-sílica, com uma pequena porcentagem em peso de argila, geram agregados sintéticos de baixa massa específica aparente, especialmente nas amostras M-30 (com 30% de sílica mais 60% de lama vermelha) a uma temperatura de 1300°C, na qual se obteve valores menores que 2 g/cm³, resultados estes, que se enquadram dentro da faixa de agregados leves.

A faixa de temperatura compreendida entre 1200°C e 1300°C se apresentou como boa para as reações em estado sólido, nas quais a fase mulita apresenta-se em todos os corpos de prova. Quanto mais gerada, maior será a resistência dos agregados sintéticos.

Fixando apenas a faixa de temperatura em 1300°C, a amostra M-10 (com 10% em peso de sílica), de acordo com a difração de raios x, apresentou uma formação de mulita secundária com um valor de massa específica aparente de 2,31 g/cm³, a qual, com o aumento do teor de sílica para 30%, amostra M-30, há uma redissolução desta fase, na qual a grande quantidade de sílica e a alta temperatura ajudam nas reações em estado sólido, transformando parte desta mulita em vidro, formando uma camada vítrea, diminuindo assim a sua massa específica para 1,44 g/cm³.

As amostras de concreto com agregados a 10% sílica apresentaram uma resistência maior do que aqueles produzidos com agregados com 30% de sílica, o que já era esperado, confirmando uma presença maior de mulita nos agregados com menos sílica, gerando concretos com resistência maior, igual a 12,38 MPa comparado aos concretos com menos sílica, com resistência igual a 9,85 MPa, a qual podemos ratificar a redissolução da mulita nestas amostras.

A porosidade e a absorção de água estão de acordo com a literatura e atuando de forma inversamente proporcional a massa específica aparente. Entretanto nos agregados a uma temperatura de 1300°C, há uma espessa camada vítrea externamente ao agregado, o que ocasiona o fechamento dos poros, diminuindo assim a porosidade.

Inúmeras aplicações podem ser dadas aos concretos com agregados leves, particularmente na indústria da construção civil, que é grande consumidora de matérias-primas, na produção de contra pisos, confecção de blocos e placas de vedação, peças decorativas, calçadas aplicações que não se exijam resistências elevadas como guias, sarjetas e componentes de drenagem, entre outros elementos de infra-estrutura urbana.

O resíduo do Processo Bayer pode ser utilizado para a produção de novos materiais, no caso deste trabalho, uma boa alternativa é a conformação de agregados sintéticos, pois, variando o teor de sílica, podemos obter diferentes características desses agregados, que poderão ter diversas aplicações para utilização em concretos pesados, leves, estruturais ou não estruturais.

A utilização da lama vermelha na produção de agregados sintéticos pode levar ao uso de uma grande quantidade desse rejeito, pois nas amostras, se propôs a utilizar uma faixa de 60% a 80% em peso, o que indica uma boa proposta para a diminuição deste resíduo que ocasionou problemas na sociedade atual, dando assim um melhor destino à lama vermelha, que é gerada em grandes quantidades.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Projetar um forno contínuo rotativo para a sinterização dos corpos de prova.
- Utilizar uma temperatura superior a de 1300 °C.
- Realizar a produção de agregados sintéticos com misturas de lama vermelha com outros resíduos industriais como a cinza volante de caldeira e o resíduo da lavagem de bauxita da mina.

BIBLIOGRAFIA

ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – 2016.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983, “**NBR 7211: Agregado para concreto**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987a, “**NBR 9938: Agregados – Determinação da resistência ao esmagamento de agregados graúdos**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1989, “**NBR 5734: Peneiras para ensaio com telas de tecido metálico**”, Rio de Janeiro. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991, “**NBR 11578: Cimento Portland comum: Especificação**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, “**NBR 5392: Concretos para fins estruturais – Classificação por grupos de resistência**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, “**NBR 8953: Concreto para fins estruturais – Classificação por grupos de resistência**”, Rio de Janeiro. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995, “**NBR NM 35: agregados leves para concreto estrutural: Especificação**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003, “**NBR 5738: Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005, “**NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006, “**NBR 12655: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle e recebimento - Procedimento**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007, “**NBR 5739: Concreto – ensaios de compressão de corpos de prova cilíndrico**”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011, “**NBR 9935: Agregados - Terminologia**”, Rio de Janeiro.

ACI – AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 1996, “**Manual of Concrete Practice**”.

ALUMINA TECHNOLOGY ROADMAP – 2010: disponível em: <http://www.worldaluminium.org/media/filer_public/2013/01/15/fl0000422.pdf> Acessado em 01/02/2019.

ALUMINIUM INSIDER – 2019: disponível em: <<https://aluminiuminsider.com/red-mud-addressing-the-problem/>> Acessado em 19/05/2019.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001, C 128 – **Standard test method for density, relative density (specific gravity), and absorption of fine aggregate**, USA.

AKSAY, L. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M.; **Mullite for structural, electronic and optical applications**. Journal American Ceramic Society, v. 74, n° 10, p.2343-2358, 1991.

BACELLAR, A. A., 2001, **Competitividade da alvenaria estrutural na cidade de Manaus**. Dissertação (Mestrado), CPG-FT/FAM, Manaus, AM, Brasil.

BARRAND, P. e GADEAU, R. **Produccion Del Alumínio**. Biobao: URMO,

BOTELHO, F. A., **Estudo da influência da adição de óxido de cálcio e óxido de magnésio na neutralização e estabilização da alcalinidade do resíduo de bauxita através da reação com dióxido de carbono**. Tese de doutorado. UFPA, Belém 2017.

BRUNORI, C., CREMISINI, C., MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L., **Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility**, *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.

BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M., 1958, **New concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite**, *Nature*, v. 181, pp. 1333-1334.

CABRAL, E. M., SÁ, R. J., VIEIRA, R. K., VASCONCELOS, R. P., 2008, **Utilização de massas cerâmicas na produção de agregado sintético de argila calcinada para uso em concreto**, *Cerâmica*, v. 54, pp 404-410.

CARTER, C.; VAN DER SLOOT, H.; COOLING, D.; *et al.*, **Characterization of untreated and neutralized bauxite residue for improved waste management**. *Environmental. Engineering. Science.*, 25, (4), pp. 475-488,2008.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2002, **Relatório perspectivas do meio ambiente para o brasil, geo-brasil – 2002: uso do subsolo**, Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial, Brasília.

CUNHA, E. J. S.; **Influência do uso de resíduo do processo bayer nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de base polimérica reforçados com fibra de curauá (*ananas lucidus. mill*)**. Tese de doutorado. UFPA, Belém, 2015.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM, 2001, **O Universo da Mineração Brasileira – 2000. A Produção das 1.862 Minas do Brasil**, publicação realizada pela CDEM do Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília.

EITEL, W. "**The Physical Chemistry of the Silicates**", University of Chicago Press, 1954

EVANS, K., NORDHEIM, E., TSESMELIS, K., "Bauxite Residue Management", **Light Metals 2012**, pp63-66, TMS, Wiley, Orlando, Fev. 2012.

EVANS, K. **Success and challenges in the management and use of bauxite residue**. In: Pontikes Y (ed) Bauxite residue valorisation and best practices conferences, Leuven, Belgium, October 2016, pp 113–128.

FAHEY, M., NEWSON, T. A. FUJIYASU, Y., "**Engineering with tailings**", In: Environmental Geotechnics, v. 2, Balkema, pp. 947-973, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

FERNADEZ, C., GARCÍA, P., DEL CAMPO, J.J., AYALA, J., BLANCO, F. **Use of Red Mud in construction materials**. Light Metals, p.99-106, 1996.

GOMES, P. C. C.; ALENCAR, T. F. F.; SILVA, N. V.; MORAES, K. A. M.; ÂNGULO, S. C; **Obtenção de concreto leve utilizando agregados reciclados**, *Ambiente Construído*, v. 15, n. 3, 2015, pp. 31-46

GREEN, A. T.; STEWART, G. H. **Ceramics - A Symposium**, The British Ceramic Society, 1953.

HABASHI, F. **A short history of hydrometallurgy**. Hydrometallurgy, n.79, pp. 15-22, 2005.

HERCULANO, G. E. G. C.; **Estudo de soluções sólidas de mulita: fabricação e propriedades**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Minas Gerais - UEMG, 2007.

HILDEBRANDO, E.A. **Aplicação do rejeito do processo bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural**. Dissertação de Mestrado – Curso de Mestrado em Engenharia Química – CMEQ/UFPA, defesa em 28/12/1998.

HILDEBRANDO E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1999, **Aplicação do rejeito do processo bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural**. In: Anais do 43º Congresso Brasileiro de

Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul, pp. 28101-28111, Florianópolis, SC, Brasil.

HIND, R. A., BHARGAVA, S. K., GROCCOTT, S. C., “**The surface chemistry of Bayer process solids: a review**”, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, pp.359-374, 1999.

HYDRO ALUNORTE, Alumina do Norte do Brasil S.A.. “Relatório Anual, Barcarena, Pará”, 2012.

HYDRO ALUNORTE, 2018, disponível em: <<https://www.hydro.com/pt-BR/a-hydro-no-brasil/sobre-o-aluminio/ciclo-de-vida-do-aluminio/refino-da-alumina/>> Acessado em: 10/08/2018.

IQBAL, Y., LEE, W. E., 1999, “Fired porcelain microstructures revisited”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, pp. 3584-3590.

JAYMES, L.; DOUY, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, P. J.; **Characterization of mono and diphasic mullite precursor powders prepared aqueous routes 27Al and 29Si MAS_NMR spectroscopy investigations**. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 4581-4589, 1996.

KANKA, B.; SCHNEIDER, H. **Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite**. *Journal of Materials Science*, v. 29, p. 1239-1249, 1994.

KIRKPATRICK, D. E. **Red Mud product development**. *Light Metals*, p.75-80, 1996.

LIMA, M. S. S.; THIVES, L. P.; HARITONOV, V.; BAJARS, K., 2017, **Red Mud Application in Construction Industry: review of benefits and possibilities** *Materials Science and Engineering*, p. 251.

LIU, W.C., Sun, S.Y., Zhang, L., Jahanshahi, S. and Yang, J.K., **Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe**, *Miner. Eng.*, 39(2012), p. 213.

LOVELOCK, J. E., 2006, **A Vingança de Gaia**. Rio de Janeiro, Editora Intrínseca.

KIRSCH, H., 1972, **Mineralogia Aplicada**. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo.

MAGALHÃES, E.M., **Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a extração e/ou recuperação de compostos de titânio**, tese de Doutorado, UFPA, Belém, 2012.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA H. C., 2002, “O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmica alternativa”, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 2, PP. 303-313.

McCONCHIE, D., CLARK, M., DAVIES-McCONCHIE, F., “**New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud)**”, In: *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*, Brisbane, Australia, pp. 327-332, 2002.

MMA – Ministério do Meio Ambiente – disponível em: <<http://www.mma.gov.br/informma/item/7656-reciclagem>> Acesso em: 28 de dezembro de 2018.

MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M.; **Preparação de mulita a partir do mineral topázio**. *Revista Cerâmica*. v. 50. P. 318-323, 2004

MORO, P.; PANDOLFO, A.; MORO, L.; Barbacovi, N. E.; TAGLIARI, L. D.; **Diagnóstico ambiental de indústrias de fabricação de estruturas metálicas e esquadrias de metal de pequeno e médio porte**. *Revista Gestão e Produção*, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 229-237, 2016.

MÖRTEL, H., BOUBACAR, C., 1977, **Analyse von hochreinen tonerden und der einfluss von verunreinigungen auf das sinterverhalten**, Deutschen Keramischen Gesellschaft, v. 54. n. 8, pp. 264-267.

MÖRTEL, H., HEIMSTADT, K., 1994, **Ceramics**, Werkstoffe und Korrosion-Materials and Corrosion, v. 45, pp. 128-136.

MÖRTEL, H., KREBS, S., PHAM-GIA, K., 2000, **Mulliten kristallisierung in der porcelan**, Deutschen Keramischen Gesellschaft, v. 77, pp. 26-35.

NEVILLE, A. M., 1997, **Propriedades do concreto**, São Paulo, Editora Pini Ltda.

NORTON, F. H., 1973, **Introdução a tecnologia cerâmica**. São Paulo, Edgar Blucher.

NUNN, R. F. **Advances in red mud dewatering and disposal technologies**. *Light Metals*, p.107 – 113, 1998.

O’CONNOR, D. J. **Alumina extraction from non bauxite materials**. Aluminum-verlag GmbH. Disseldorf, 1988.

OEL, H. J., 1985, **Sintering of crystalline ceramics**, Fortschritte der Mineralogie, v.63, Supplement 1, pp. 167-167.

PANOV, A.; KLIMENTENOK, G.; PODGORODETSKIY, G.; GORBUNOV, V.; **Directions for large scale utilization of bauxite residue**, In: *Light Metals*, TMS, Orlando, pp 93-98, February, 2012.

POWER, G., GRÄFE, M., KLAUBER, C., **Review of current bauxite residue management, disposal and storage: practices, engineering and science**, CSIRO-Minerals: Waterford p 44. 2009.

PRADHAN, J. DAS, S. N.; DAS, J.; RAO, S. B.; THAKUR. R. S.; **Characterisation of indian red muds and recovery of their metals values.** Light Metals, p. 87 – 92, 1996.

QUARESMA, D. S.; NEVES, A. S. S.; MELO, A. O.; PEREIRA, L. F. S.; BEZERRA, P. T. S.; MACÊDO, E. N.; SOUZA, J. A. S.; **Estudo da sinterização em reator vertical de leito fixo para produção de agregado sintético.** Revista Cerâmica 63 (2017) 169-177.

RAI, S.; WASEWAR, K. L.; LATAYE, D. H.; MISHRA, R. S.; PUTTERWAR, S. P.; CHADDHA, M. J.; MAHINDIRAN, P.; MUKHOPADHYAY, J.; **Neutralization and utilization of red mud for its better waste management.** In: ARCH. ENVIRON. SCI. n. 6, p. 13-33, 2012.

RAJENDRAN, S.; ROSSELL, H. J.; SANDERS, J. V.; **Crystallization of a coprecipitates mullite precursor during heat treatment.** Journal of Materials Science, v. 25, p. 4462 – 4471, 2001.

REESE, K. M. e CUNDIFF, W. H. **Bauxite to alumina. industrial and engineering chemistry,** v. 47, n. 1672, p. 2066-2070. 1955.

RIVERA, R. M.; ULENAERS, U.; OUNOUGHENE, G.; BINNEMANS, K.; GERVEN, T. V.; Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching. Minerals Engineering, v. 199, p. 82-92, 2018.

SALOPEK, S., STRAZISAR, J. **The Influence of red mud impoundments on the environment,** Light Metals, p. 41-44, 1993.

SANTIS, B. C. **Agregado leve de argila calcinada para uso em concreto estrutural: viabilidade da cerâmica vermelha do estado de São Paulo.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Arquitetura e Urbanismo de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 132p .2012

SANTOS, D. H. **Utilização do rejeito do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados leves.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará. 2011

SCHULLER, K. H., 1964, **Reactions between mullite and glassy phase in porcelains,** Transactions of the British Ceramic Society, v. 64, pp. 103 -117.

SCHULLER, K. H., 1979, **Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics.** Verlag Schmidt GmbH Freiburg. Brg.

SGLAVO, V. M.; CAMPOSTRINE, R.; MAURINA, S.; CARTURAN, G.; MONAGHEDDU, M.; BUDRONI, G.; COCCO, G.; **Bauxite “red mud” in the ceramic industry.** Part 1: thermal behavior. Journal of the European Ceramic Society, n. 20, p. 325-244, 2000

SHIMANO, S. e KOGA, T. **Utilization of red mud as raw material for the cement industry.** Light Metals, p.53-68, 1979.

SHINOMIYA, L. D., 2015. **Planejamento de cenários para uso de resíduos industriais: aplicação para lama vermelha.** Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

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

SOUZA, J.A.S., **Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Mar. 2010.

SOUZA, J. A. S., MACÊDO E. N., QUARESMA, J. N. N., 2006, **Reciclagem de Lama vermelha como Matéria-prima para a Indústria de Cerâmica Vermelha.** In: Relatório Técnico, CONVÊNIO UFPA/ALUNORTE.

SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., **Característica do resíduo de lavagem de bauxita de porto trombetas-norte do pará para utilização da indústria cerâmica.** In: 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de São Pedro, SP, Brasil, 31 de maio a 4 de junho 2000.

SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., “**Possibilidade de remoção dos compostos de Fe e Ti em caulins sedimentares do Morro do Felipe no Amapá**”. In: XXXV Congresso Brasileiro de Química, v. 1, p. 23-32, Salvador, BA, Brasil, 1995.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas.** 2.ed. Edgard Blücher, 1989. 408 p. v. 1.

SOUZA SANTOS, P., e PUCCI, J. R. **Estudos sobre a obtenção de zeólitas de sódio e de prata a partir da caulinita.** Ciência e Cultura v. 15, n. 119, p.119-126, 1963.

SUCHITA, R., WASEWAR, K.L., MUKHOPADHYAY, J. *et al.*, **Neutralization and utilization of red mud for its best waste management,** Archives of Environmental Science, Vol. 6, pp.13-33, 2012.

TAKAHASHI, E. A. N.; MUCCILO, E. N. S., **Estudo da Possibilidade de Incorporação de Resíduo da Indústria de Reciclagem de Alumínio em Argila Expandida.** In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, de 3 a 6 de junho de 2007.

THE GUARDIAN; **How the Hungarian town flooded by red toxic sludge went green,** 8/01/2014. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/environment/2014/jan/08/devecser-hungary-eco-town>>. Acesso em: 01/02/2019.

TSAKIRIDIS, P. E., AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTAKADIS, P., **Red mud addition in the raw meal for the production of cement portland clinker**, *Journal of Hazardous Materials B116*, pp. 103-110, 2004.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.

VENÂNCIO, L. C. A., **Desenvolvimento de unidade piloto de transferência de massa gás/líquido: redução da reatividade do resíduo da indústria de alumina através da reação com gases de combustão**. Tese de Doutorado, UFPA, Belém, 2013.

WANG W.; CHEN, W.; LIU, H.; HAN, C., **Recycling of waste red mud for production of ceramic floor tile with high strength and lightweight**. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018.

WORLD ALUMINIUM - **The website of the international aluminium institute** – disponível em: <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>
Acesso em: 01/02/2019.

YALÇIN, N., SEVINÇ, V., **“Utilization of bauxite waste in ceramic glazes”**, *Ceramics International*, n 26, pp. 485-493, 2000.

ZHANG. M. H.; GJORV, O. E.; **Characteristics of lightweight aggregates for highstrenght concrete**. *ACI Materials Journal*, v. 88, n. 2, p. 150-158, 1991.