



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ WILSON DA CRUZ REIS

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO AGREGADO OBTIDO A PARTIR
DA LAMA VERMELHA DO PROCESSO BAYER**

BELÉM
2014

ANDRÉ WILSON DA CRUZ REIS

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO AGREGADO OBTIDO A PARTIR
DA LAMA VERMELHA DO PROCESSO BAYER**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Marlice Cruz Martelli

Coorientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves

Belém

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Reis, André Wilson da Cruz

Caracterização mineralógica do agregado obtido a partir da lama vermelha do processo Bayer/ André Wilson da Cruz Reis.- 2014.

Orientadora: Marlice Cruz Martelli;

Coorientador: Roberto de Feitas Neves

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014

1.Agregados (materiais de construção) 2. Resíduos industriais- reaproveitamento 3. Processo Bayer I.
Título

CDD 22.ed.553.62

ANDRÉ WILSON DA CRUZ REIS

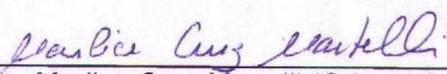
**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO AGREGADO OBTIDO A PARTIR
DA LAMA VERMELHA DO PROCESSO BAYER**

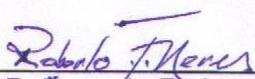
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

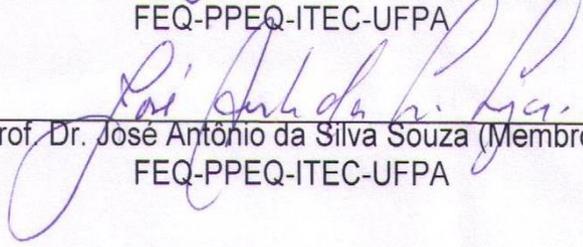
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos

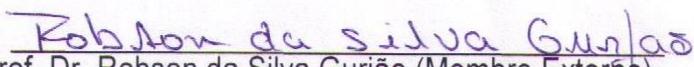
Aprovada em: 27/12/2013

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dra. Marlice Cruz Martelli (Orientadora)
FEQ-PPEQ-ITEC-UFPA


Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (Coorientador)
FEQ-PPEQ-ITEC-UFPA


Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza (Membro)
FEQ-PPEQ-ITEC-UFPA


Prof. Dr. Robson da Silva Gurjão (Membro Externo)
FAUNI/Fac.M. de Nassau/PA

**Dedico esse trabalho
Aos meus pais
Por todo amor, dedicação, educação
e esforço na minha formação.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nos proporcionar um tempo de crescimento e amadurecimento tanto para a pesquisa científica quanto para a nossa formação como ser humano, aprendemos muito, nunca esquecendo que tudo é dele, para ele e por ele. Obrigado amigo fiel e companheiro.

Aos meus professores orientadores pela ajuda, suporte e cuidado no direcionamento deste trabalho.

Ao Coordenador do PPEQ Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado por estar sempre nos ajudando e nos auxiliando.

A CAPES pela ajuda financeira, dando esse suporte que facilitou muito nosso trabalho de pesquisa.

A minha família pelo apoio necessário e único que tive. Esse trabalho também tem uma parcela deles, uma parcela de força, ânimo, carinho, cumplicidade. Muito obrigado mesmo, ao meu pai, minha mãe, minha irmã, ao marido da minha irmã como também os familiares dele e ao meu avô.

Aos amigos: Rafael Sena, Danielly Quaresma, Cristiane Moraes, Diego Hildebrando, Fernando Aracati pela ajuda nesse trabalho e também pela amizade, companheirismo e cumplicidade.

A meu amigo e irmão Paulo Vitor pela ajuda, parceria e cumplicidade, esse trabalho também tem uma parcela dele.

A todos que de qualquer forma direto ou indiretamente ajudou nessa empreitada e interferiu de forma positiva no decorrer de toda nossa pesquisa e conclusão do nosso trabalho, obrigado de coração a todos.

RESUMO

As atividades industriais cada vez mais geram uma grande quantidade de resíduos e subprodutos, sendo armazenados no meio ambiente, apresentando características físico-químicas que podem na maioria das vezes serem reutilizadas. A lama vermelha, resíduo do processo Bayer, vem sendo estudada para o uso na produção de agregados sintéticos, que tem como finalidade substituir os agregados naturais utilizados na construção civil. Este trabalho estuda as características físico-químicas e mineralógicas dos agregados sintetizados a partir da mistura da lama vermelha, argila, areia e carvão vegetal em 4 composições, variando as quantidades de lama vermelha e argila. As matérias primas foram pré-tratadas e analisadas por fluorescência de Raios-X, difração de Raios-X, Análise térmica e granulométrica. As amostras foram calcinadas a 1200°C por 4 horas. Em seguida submetidas a análises por difratometria de Raios-X, fluorescência de Raios-X, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura para caracterização e testes físicos. Para o estudo da observação de mullita no agregado sintético foram confeccionados corpos de prova embutidos em resina e adição de HF a 5% por 3 e 4 minutos. O material após a sinterização apresentou, massa específica aparente média abaixo de 2 g/cm³, fases cristalinas principais por DRX quartzo e hematita e pode ser observada a presença de mullita a partir do tratamento com HF.

Palavras-chaves: lama vermelha, agregado sintético, fases cristalinas.

ABSTRACT

The industrial activities increasingly generate a lot of waste and by-products being stored in the environment, with physicochemical characteristics which can most often be reused. The red mud residue from the Bayer process, is being studied for use in the production of synthetic aggregates, which aims to replace natural aggregates used in construction. This work studies the physical, chemical and mineralogical characteristics of the aggregates synthesized from a mixture of red mud, clay, sand and charcoal in 4 compositions, varying amounts of red mud and clay. The raw materials were pretreated and analyzed by X-ray fluorescence, X - ray diffraction, thermal and particle size analysis. The samples were calcined at 1200 °C for 4 hours. Then subjected to analysis by X-ray diffraction, X- ray fluorescence, differential thermal analysis and scanning for characterization and physical tests electron microscopy. For the study of the observation of synthetic mullite aggregate specimens embedded in resin, and adding 5% HF for 3 to 4 minutes were made. The material presented after sintering, apparent specific gravity average below 2 g\cm³ main crystalline phases by XRD quartz and hematite and the presence of mullite from the HF treatment can be observed.

Keywords: red mud, synthetic aggregates, crystalline phases.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fluxograma	01 -	Etapas do processo Bayer	15
Imagem	01 -	Forma e textura típica de areia de jazida tipo leito de rio	22
Imagem	02 -	Micrografia eletrônica de varredura da formação do pescoço entre partículas esféricas induzidas por sinterização	24
Figura	01 -	Caminhos para transporte de massa durante a sinterização.	25
Figura	02 -	Formação e crescimento do pescoço entre partículas, onde X representa o diâmetro do pescoço entre partículas e D é o diâmetro das partículas.	26
Figura	03 -	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.	26
Gráfico	01 -	Polimorfos mais comuns da sílica e temperaturas de inversão.	28
Imagem	03 -	Microestrutura de um material cerâmico sinterizado após a retirada da camada amorfa, evidenciando fases como a mulita e o quartzo.	30
Gráfico	02 -	A fase estável de mulita (mulita secundária de morfologia acicula), pode ser observada sempre na presença de Al_2O_3 ou na presença de SiO_2 .	31
Figura	04 -	Mostra a sequência de (a) ate (d) com a redução de volume e esfericidade dos poros.	31
Imagem	04 -	Transformação de Mulita primaria (metacaulinita) em mulita secundária de morfologia acicula.	32
Gráfico	03 -	Difratogramas dos corpos de prova de caulim sinterizados a 1050°C.	33

Gráfico	04 -	Análise Térmica DTA-TGA do resíduo de caulim.	34
Gráfico	05 -	Associa a quantidade de mulita formada com a redução do teor de quartzo, para vários teores de Al_2O_3 representado no gráfico pela pirofilita.	36
Gráfico	06 -	Mostra o aumento de Mulita diretamente ligado ao aumento de resistência a flexão.	37
Fotografia	01 -	Lama vermelha.	42
Fotografia	02 -	Argila	43
Fotografia	03 -	Areia.	44
Fotografia	04 -	Carvão vegetal (Biomassa).	45
Fluxograma	02 -	Etapas do processo de produção do agregado sintético.	46
Gráfico	07 -	Escalas granulométricas adotadas.	48
Fotografia	05 -	Mistura antes da conformação.	49
Gráfico	08 -	ATD e TG na amostra Lv-50, taxa de 20 °C/min.	58
Gráfico	09 -	ATD e TG na amostra Lv-45, taxa de 10°C/min.	59
Gráfico	10 -	ATD e TG na amostra Lv-40, taxa de 10°C/min.	60
Gráfico	11 -	Análise granulométrica da amostra Lv-50.	61
Gráfico	12 -	Porcentagem acumulada e passante.	61
Fotografia	06 -	Agregado sintético.	62
Gráfico	13 -	DRX da argila	63
Gráfico	14 -	DRX da lama vermelha.	64
Gráfico	15 -	DRX do carvão vegetal.	65
Gráfico	16 -	DRX das amostras Lv-40, Lv-45, Lv-50 e Lv-60 antes da sinterização.	67
Gráfico	17 -	DRX das amostras Lv-60, Lv-50, Lv-45, Lv-40 após sinterização.	69
Fotografia	07 -	Corpo de prova embutido após o preparo com politriz.	70
Micrografia	01 -	MEV da amostra Lv-50 sem ataque químico.	71
Micrografia	02 -	MEV da amostra Lv-40, após 3 minutos no HF a 5%.	72
Micrografia	03 -	MEV da amostra Lv-45, após 3 minutos no HF a 5%.	73
Micrografia	04 -	MEV da amostra Lv-50, após 4 minutos no HF a 5%.	73
Micrografia	05 -	MEV da amostra Lv-60 após 4 minutos no HF a 5%.	74
Gráfico	18 -	Representação da relação da massa específica com a porosidade.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 –	Composição química da lama vermelha em diferentes fontes.	17
Tabela 02 –	Composição química da LV procedente do processo Bayer da Alunorte, sem tratamento e tratada termicamente a 500°C.	17
Tabela 03 –	Limite da distribuição granulométrica do agregado miúdo.	20
Tabela 04 –	Limites da composição granulométrica do agregado graúdo.	20
Tabela 05 –	Polimorfismo da sílica em função da temperatura e das variações volumétricas.	29
Tabela 06–	Composição das amostras para agregado sintético.	49
Tabela 07 –	Condições operacionais no ATD.	51
Tabela 08 –	Análise química da argila da beira do rio.	54
Tabela 09 –	Análise química da lama vermelha.	55
Tabela 10 –	Análise química da amostra Lv-50.	56
Tabela 11 –	Perda de massa.	57
Tabela 12 –	Médias dos testes físicos dos agregados sintéticos.	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Lama vermelha	15
2.2	Agregado	17
2.2.1	Classificação dos agregados na construção civil	18
2.2.2	Caracterização dos agregados	19
2.3	Reação de sinterização	23
2.4	Transformação de fase	27
2.5	Transformação de Fases nos Materiais Cerâmicos e Reações Características de Sinterização.	29
2.6	Agregados produzidos a partir de lama vermelha.	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Matérias-primas	41
3.2	Equipamentos	41
3.3	Métodos	42
3.3.1	Lama vermelha	42
3.3.2	Argila	43
3.3.3	Areia	44
3.3.4	Carvão vegetal	45
3.3.5	Processo de produção do agregado sintético.	45
3.3.6	Análise química por fluorescência de Raios-X	47
3.3.7	Metodologia para o cálculo da perda de massa (areia e carvão)	48
3.3.8	Metodologia para o cálculo da quantidade de areia na argila	48
3.3.9	Produção dos corpos de prova	49
3.3.10	Sinterização dos corpos de prova	50
3.3.11	Análise de difratometria de Raios-X nos corpos de prova	50
3.3.12	Análise térmica diferencial e termogravimétrica nas amostras	50
3.3.13	Análise granulométrica da mistura	51
3.3.14	Metodologia de preparação para o MEV	51
3.3.15	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52

3.3.16	Metodologia dos testes físicos	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Análise química por fluorescência de raios-x	54
4.2	Areia presente na argila	56
4.3	Perda de massa (areia e carvão)	57
4.4	Análises térmicas	58
4.5	Análise granulométrica	61
4.6	Sinterização do agregado	62
4.7	Análises de difratometria de raios-x	63
4.8	Embutimento das amostras	70
4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	70
4.10	Testes físicos	74
5	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	77

1INTRODUÇÃO

As atividades industriais com os inúmeros processos de transformação e tratamento vêm cada vez mais gerando uma grande quantidade de subprodutos, o que na maioria das vezes agride o meio ambiente. Baseando-se nesse fato, existe uma preocupação em se avançar nos estudos para o aproveitamento destes resíduos, ou seja, desenvolver tecnologias viáveis visando uma melhor utilização dessa quantidade elevada de resíduo industrial.

A lama vermelha, que é o resíduo do processo Bayer e é considerado um problema a nível ambiental, vem sendo estudada para ser usada em aplicações, uma delas é o uso como constituinte principal na mistura para produção de agregado sintético, material este que tem como finalidade substituir os agregados naturais utilizados na construção civil. Estes agregados naturais tem esse nome por que são retirados da natureza, acabando por também agredirem o meio ambiente, pois as jazidas encontram-se normalmente nas margens dos rios ou nos leitos destes.

O agregado sintético pode ser produzido a partir da mistura da lama vermelha, resíduo da Hydro Alunorte, empresa localizada em Barcarena no estado do Pará, da argila das margens do rio Guamá no Pará, de areia comercializada na região e de carvão vegetal também comercializado na região. Todos esses componentes misturados em determinadas proporções e calcinados a uma temperatura elevada, apresenta como produto final um agregado sintético com características importantes, a de massa específica aparente abaixo de 2 g/cm^3 tornando o produto final viável para aplicação em construção civil.

As etapas do estudo referem-se à caracterização das matérias-primas como os pré-tratamentos, as análises tanto dos materiais que compõem a mistura como as análises da própria mistura, as do agregado obtido, a identificação por DRX, das fases cristalinas formadas, as transformações térmicas no processo de síntese no momento de queima e análise da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura.

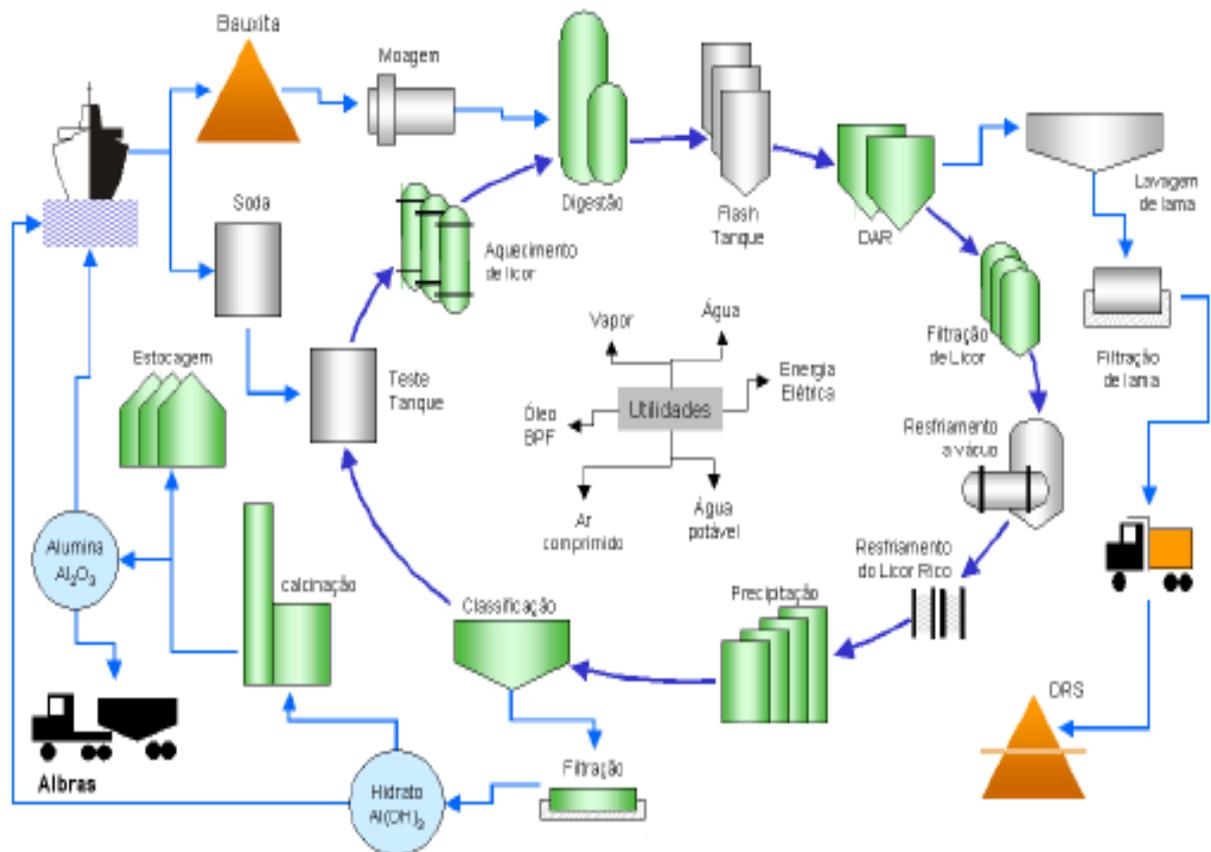
O objetivo deste trabalho é o de produzir um agregado sintético a partir da lama vermelha do processo Bayer, estudando propriedades físicas e características mineralógicas visando à observação de formação de mullita no agregado obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lama vermelha

A lama vermelha é o resíduo insolúvel proveniente da etapa de digestão do ciclo Bayer e apresenta-se como um problema crescente de origem técnica, econômica e ambiental. O fluxograma 01 ilustra todas as etapas do processo Bayer e dentre elas a que gera o resíduo.

Fluxograma 01- Etapas do processo Bayer



Fonte: QUARESMA, 2012.

O U.S.EPA não classifica este resíduo insolúvel como perigoso, entretanto é considerado um problema ambiental devido à quantidade produzida por uma típica fábrica de alumina e também pela causticidade. As características principais deste resíduo é a granulométrica (cerca de 95% < 44 μ m, 325#), a área superficial (entre 13-22 m².g⁻¹) e principalmente a alcalinidade (pH entre 10-13) (OEBERG, 1996; PRADHAN et al., 1996; HIND et al., 1999 apud MAGALHÃES, 2008).

Observados os trabalhos publicados, não há valores exatos da quantidade gerada de lama vermelha por quantidade de alumina produzida. No entanto

baseados nas referências, podemos afirmar que em uma típica fábrica de alumina, a produção pode ficar em torno de 1 a 2 toneladas do resíduo por tonelada de produto (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007; HIND; BHARGAVA; GROCOTT, 1999; BRUNORT et. al., 2005 Apud MACÊDO et. al. 2011).

No Brasil, anualmente são descartados cerca de 10,6 milhões de toneladas de lama vermelha nos últimos anos, com relação à produção mundial este valor vai para mais de 117 milhões de toneladas por ano. Para estocagem desta grande quantidade gerada de resíduo é necessária uma enorme área para a disposição, cerca de 1 km² por 5 anos, para uma fábrica que produza 1 Mton de alumina por ano. Essas áreas de disposição e o manejo da lama vermelha, como também, a manutenção deste processo requer custos elevados para as empresa produtoras, gerando problemas a nível econômico também (RIBEIRO, LABRINCHA, MORELLI, 2012).

Quando não há uma forma adequada de se descartar o resíduo do processo Bayer, pode ocorrer a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, contaminação do solo, danos a flora e a fauna e a corrosão de equipamentos metálicos (SILVA FILHO, 2008).

O desenvolvimento de tecnologias que contribuem para a reutilização da lama vermelha passa a ser uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção desse resíduo. Com isso, um número muito grande de esforços tem sido feito para se encontrar aplicações tanto ambientalmente como economicamente viáveis para este resíduo, dentre as quais temos: a lama vermelha como adsorvente para remoção de cádmio, zinco, arsênio, flúor, chumbo e cromo; como componente de materiais de construção tais como tijolos, cerâmicas e telhas; na composição de esmaltes; como compósitos de bases poliméricas para substituir a madeira, cimentos ricos em ferro; como fundentes abaixando a temperatura de fusão de massas cerâmicas; recuperação de metais de valor; a lama vermelha também tem o potencial de diminuir a acidez de águas de drenagem de minas, águas contaminadas e solos contaminados por metais pesados; e etc (SOUZA, ANTUNES, 2011; RIBEIRO et. al., 2011; HILDEBRANDO, SOUZA e NEVES, 1999; MERCURY, MORAES, MONTEIRO, 2001; CUNHA, CORREA, 2011).

Outra proposta para dar um novo destino a esse resíduo é a utilização no processo de sinterização de agregados sintéticos, devido a intensa presença de

óxidos de ferro e de sódio. O que por sua vez facilita a substituição dos agregados utilizados na construção civil, que são retirados da natureza (SANTOS,2011).

Nas tabelas 01 e 02 são apresentadas as composições de lama vermelha (LV) procedentes de várias localidades.

Tabela01 – Composição química da lama vermelha em diferentes fontes.

Determinação	LV*	Austrália	Guine	Jamaica	Turquia	Espanha
Fe ₂ O ₃	31,22	34,05	48,48	51,50	35,04	31,80
Al ₂ O ₃	20,77	25,45	26,60	15,00	20,20	20,10
SiO ₂	14,37	17,06	5,50	1,70	13,50	6,12
TiO ₂	4,55	4,90	2,80	6,70	4,00	22,60
Na ₂ O	9,87	2,74	-	6,97	9,40	4,70
K ₂ O	0,20	-	-	-	0,39	0,03
MgO	3,92	1,86	0,90	-	0,33	0,20
CaO	2,49	3,69	1,20	7,00	4,30	4,78
PF	12,61	-	14,60	9,30	8,44	-

*-BRASIL (ALUMAR)

Fonte: MERCURY, 2010.

Tabela 02 – Composição química da LV procedente do processo Bayer da Alunorte, sem tratamento e tratada termicamente a 500°C.

	(LV) lama vermelha sem tratamento térmico (%)	(LV500) lama vermelha calcinada a 500°C (%)
Al ₂ O ₃	22,87	24,32
Fe ₂ O ₃	27,04	28,97
SiO ₂	19,19	20,76
TiO ₂	2,98	3,22
CaO	2,17	2,33
Na ₂ O	8,01	7,97
MnO	0,16	0,17
MgO	0,04	0,04

Fonte: ANTUNES *et.al.* 2011.

2.2 Agregado

É conceituado como um material granular que não possui definição de forma e nem de volume, e na maioria das vezes são inertes, com propriedades e dimensões bem estabelecidas para uso em obras de engenharia. Estabelecendo o uso em um caso particular, ou seja, aplicado em concretos, os agregados têm importantes funções, por exemplo, do ponto de vista técnico, eles apresentam maior estabilidade dimensional e também uma maior durabilidade, mais do que a pasta de

cimento puro; com relação ao ponto de vista econômico, eles também diminuem o volume ocupado pela pasta de cimento puro, isto significa um menor custo, já que em via de regra estes agregados são mais baratos que o cimento (SOUZA, 2010).

Um ponto importante é a granulometria e também o fator água/cimentos que exercem influência direta na trabalhabilidade dos concretos, por isso devem ser analisados em conjunto. Pois, quanto menor a granulometria do agregado maior será a quantidade necessária de água para envolvê-los, formando assim uma película d'água com influência direta em uma boa trabalhabilidade (MORAVIA, 2006).

2.2.1 Classificação dos agregados na construção civil

Quanto à origem dos agregados, estes são classificados em:

Naturais - pois são encontrados depositados em jazidas nas condições de emprego imediato, como as areias e seixos retirados dos leitos dos rios (SOUZA, 2010);

Artificiais - são os que sofreram alterações da maneira de como foram depositados, sem qualquer mudança na composição mineralógica, como a pedra britada e a argila expandida (SOUZA, 2010);

Industrializados - passam por intervenções de maneira que alterem as composições mineralógicas, como as escórias de alto-forno (SOUZA, 2010);

Reciclados – são os resíduos industriais granulares que se adequam nas características de agregados a partir das propriedades destes. Os agregados reciclados podem ser também dos rejeitos de construção e demolição, ou seja, os RCD's que são selecionados para esta determinada finalidade. Exemplos de reciclados têm: entulhos de construção/demolição, resíduos cerâmicos de olarias (ROSÁRIO, 2013).

Quanto às dimensões das partículas, a classificação é estabelecida pela ABNT 7211:2009, onde os agregados podem ser:

Miúdos - nesse caso os grãos passam na peneira de abertura de 4,75 mm;

Graúdos - que passam na peneira de abertura 75 mm e ficam retidos na peneira de abertura 4,75mm.

De um modo geral os agregados utilizados na construção civil podem ser usados como agregados graúdos na fabricação de concretos leves, tendo como característica principal a redução do peso próprio das estruturas (MORAVIA, 2006).

Para uma adequada classificação das dimensões dos agregados é necessário uma produção em grande quantidade para se ter a média dessas dimensões.

2.2.2 Caracterização dos agregados

Há várias importantes características que possuem os agregados e a partir delas eles serão avaliados e qualificados para o uso em concretos. A seguir apresentaremos algumas (ROSÁRIO, 2013):

Granulometria do agregado

É possível verificar a distribuição de grãos nos agregados por intermédio da granulometria, essa propriedade é expressa em porcentagens individuais ou acumuladas retidas em série de peneiras estabelecidas pela norma NBR 7211 (2009). Para avaliar a granulometria também se usa como referência o módulo de finura e a dimensão máxima característica. Pela norma citada, a soma das porcentagens retidas acumuladas, em massa de um agregado, nas peneiras em série normal, dividida por 100 é chamada de módulo de finura. Já a dimensão máxima característica está relacionada à distribuição granulométrica de um agregado onde a abertura nominal, em milímetros, da peneira da série normal ou intermediária obtém uma porcentagem retida acumulada igual ou inferior a 5% em massa de agregado (ROSÁRIO, 2013).

Dentro do estudo da granulometria se observa que não há distribuição de grão ideal, e sim, uma junção de estudos físicos e econômicos, pois areias muito finas necessitam de um aumento expressivo de consumo de água o que leva a um aumento também no cimento pela relação água/cimento e conseqüentemente um maior custo, já areias muito grossa tornam os concretos muito ásperos e com baixa trabalhabilidade. No equilíbrio da granulometria se produzirão concretos mais econômicos, trabalháveis e misturas mais fechadas que diminuirão o volume de vazios e também reduziram os espaços por onde atacariam os agentes agressivos (PASSUELA, 2011. Apud ROSÁRIO, 2013).

As tabelas 03 e 04 a seguir mostram os limites das distribuições granulométricas para os agregados graúdos e miúdos estabelecidos pela norma NBR 7211 (2009) (ROSÁRIO, 2013).

Tabela 03 – Limite da distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISSO 3310-1)	Porcentagem, em massa, retida acumulada.			
	Limites inferiores		Limites superiores	
	Zona utilizável	Zona ótima	Zona ótima	Zona utilizável
9,5 mm	0	0	0	0
6,3 mm	0	0	0	7
4,75 mm	0	0	5	10
2,36 mm	0	10	20	25
1,18 mm	5	20	30	50
600 µm	15	35	55	70
300 µm	50	65	85	95
150 µm	85	90	95	100

NOTA 1 O módulo de finura da zona ótima varia de 2,20 a 2,90.

NOTA 2 O módulo de finura da zona utilizável inferior varia de 1,55 a 2,20.

NOTA 3 O módulo de finura da zona utilizável superior varia de 2,90 a 3,50.

Fonte: ROSÁRIO, 2013.

Tabela 04 – Limites da composição granulométrica do agregado graúdo.

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISSO 3310-1)	Porcentagem, em massa, retida acumulada.				
	Zona granulométrica				
	d/D ^a				
	4,75/12,50	9,5/25	19/31,5	25/50	37,5/75
75 mm	-	-	-	-	0 – 5
63 mm	-	-	-	-	5 – 30
50 mm	-	-	-	-	75 – 100
37,5 mm	-	-	-	0 – 5	90 – 100
31,5 mm	-	-	0 – 5	5 – 30	95 – 100
25 mm	-	0 – 5	4 – 25	75 – 100	-
19 mm	-	2 – 15 ^b	65 ^b – 95	87 – 100	-
12,5 mm	0 – 5	40 ^b – 65 ^b	92 – 100	95 – 100	-
9,5 mm	2 – 15 ^b	80 ^b – 100	95 – 100	-	-
6,3 mm	40 ^b – 65 ^b	92 – 100	-	-	-
4,75 mm	80 ^b – 100	95 – 100	-	-	-
2,36 mm	95 – 100	-	-	-	-

^a Zona granulométrica correspondente à menor (d) e a maior (D) dimensões do agregado graúdo.

^b Em cada zona granulométrica deve ser aceita uma variação de no máximo cinco unidades percentuais em apenas um dos limites marcados com (2). Esta variação pode também estar distribuída em vários desses limites.

Fonte: ROSÁRIO, 2013.

Forma e textura superficial

A forma das partículas e a textura superficial têm uma influência muito grande nas propriedades do concreto e essa interferência é muito maior no estado fresco do que no estado endurecido. Para a forma das partículas, temos as características geométricas como as achatadas, as arredondadas, as alongadas ou as angulosas (ROSÁRIO, 2013).

A textura superficial que classifica o grau com que a superfície de um agregado seja lisa ou áspera é basicamente uma avaliação visual e está diretamente ligada ao tamanho de grão, a dureza, a porosidade da rocha matriz e a exposição à força de atrito (MEHTA e MONTEIRO, 2008 Apud ROSÁRIO 2013). Comparando partículas com textura alongadas, ásperas e angulosas com as arredondadas e lisas, as primeiras consomem mais pasta de cimento para obter uma mistura mais trabalhável, acarretando um maior custo (ROSÁRIO, 2013).

Um dos aspectos determinantes na resistência do concreto é a compacidade que por sua vez se refere ao volume de vazios decorrente da acomodação dos agregados (SOUZA, 2010). A forma geométrica também tem influência, pois partículas mais arredondadas em geral tem um espaço intersticial menor o que leva a uma mistura mais compacta e sendo assim um maior potencial de se obter concretos com elevados valores de resistência (ROSÁRIO, 2013).

A aderência do agregado a pasta de cimento sofre influência direta da textura superficial do grão, por exemplo, texturas mais ásperas tem como resultado maiores forças de aderência das partículas com a matriz de cimento resultando em um aumento da resistência mecânica principalmente à flexão (NEVILLE, 1997 Apud SOUZA, 2010). Na imagem 01 a seguir é ilustrada a forma e a textura superficial característica das jazidas do tipo leito de rio.

Imagem 01- Forma e textura típica de areia de jazida tipo leito de rio.



Fonte: PASSUELO, 2011 Apud ROSÁRIO, 2013.

Resistência mecânica

Um dos fatores que limita a resistência do concreto é a resistência mecânica. Como as tensões intersticiais nas partículas podem ser bem maiores do que a tensão nominal aplicada, os agregados precisam obter uma resistência bem mais elevada do que a pretendida pelos concretos. Para uma avaliação de um agregado de desempenho desconhecido, principalmente na suspeita de resistência baixa, o teste de esmagamento segundo a ABNT NBR 9938:1987 é uma boa orientação (SOUZA, 2010).

Porosidade, permeabilidade e absorção.

Existe uma interligação nessas propriedades e elas têm influência no desempenho do concreto, principalmente quando se interfere diretamente na resistência a abrasão, na estabilidade química e na aderência entre a pasta de cimento e o agregado. Somado a isso temos a porosidade do agregado que contribui muito na porosidade global do concreto, pois o agregado representa cerca de $\frac{3}{4}$ do volume do concreto. A porosidade superficial da partícula interfere na aderência entre a pasta de cimento e o agregado, isto é, interfere também na resistência mecânica. Para partículas com superfícies polidas podem ocorrer pouca aderência entre o agregado e a pasta de cimento (SOUZA, 2010).

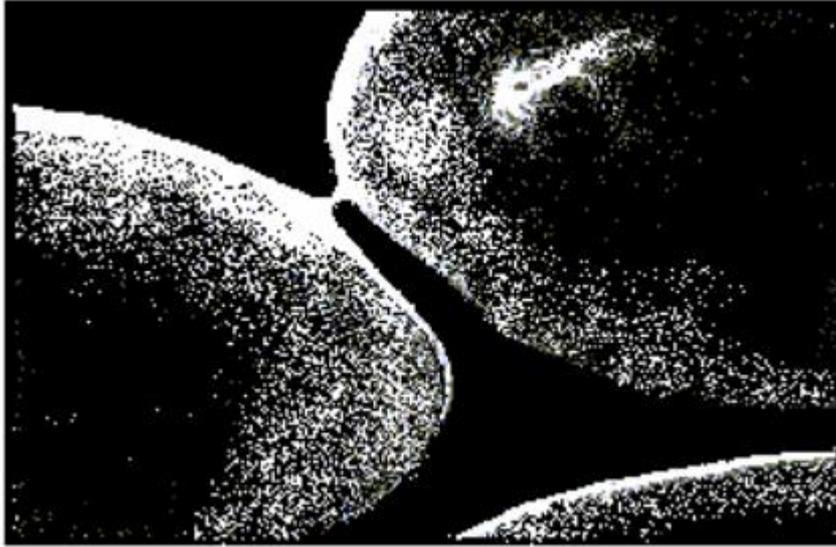
A permeabilidade é uma propriedade ligada à continuidade dos poros internos de um agregado. Fazendo referência ao concreto poroso, este tem mais chance de ser permeável, e isso pode o levar a uma maior vulnerabilidade a ataques de agente externos agressivos (SANTOS, 2011).

2.3 Reação de sinterização

Para obter um material resistente e denso, onde as pequenas partículas se ligam por difusão no estado sólido é necessário passá-lo por um processo chamado de sinterização, onde a temperatura de processamento é menor que a temperatura de fusão do material. Conforme estas partículas vão crescendo com o tempo de sinterização, também a porosidade dos compactados diminui, atingindo um tamanho de grão de equilíbrio. A etapa de sinterização juntamente com a eficiência das reações de estado sólido e o crescimento da resistência mecânica para compostos cerâmicos são itens responsáveis pela formação de fase não cristalina (vidro) da mullita. Para estas transformações há quatro formas de controlá-las: pela granulometria da matéria-prima, pela composição da mistura, pela temperatura de queima e pelo tempo de queima, além disso, o produto dessa etapa pode ainda apresentar uma piro-expansão que é uma expansão do material sintético produzindo uma estrutura celular apropriada para a produção de agregado de alta qualidade com massa específica $< 1,5 \text{ g/cm}^3$ (SANTOS, 2011).

A sinterização se estabelece como sendo um processo de transformação física e química a nível permanente, sendo acompanhada de uma diminuição da porosidade do material pelo sistema de crescimento de grão e contorno de grão. A temperatura de sinterização depende do tipo de material que está sendo sinterizado. O processo de sinterização ocorre nas ligações entre partículas que estão unidas e aquecidas a temperaturas elevadas. Em nível de escala micro estrutural esta ligação aparece como um crescimento de um pescoço coesivo nos micro pontos de contato das partículas como ilustrado na imagem 02. (REMMEY, 1994; apud MARTELLI, 2006; GERMAN, 1991; apud HERCULANO, 2007).

Imagem 02- Micrografia eletrônica de varredura da formação do pescoço entre partículas esféricas induzidas por sinterização.



Fonte: HERCULANO, 2007.

Nas superfícies das partículas, a energia por unidade de volume é inversamente proporcional ao tamanho das mesmas, isto é, as menores partículas têm maiores energias e sofrem mais rápido o processo de sinterização, se comparadas com as maiores partículas. Para a redução da energia superficial ocorrem movimentos atômicos, ou seja, se estabelece o transporte de massa na direção do pescoço coesivo. Um modelo possível para o mecanismo desse transporte de massa é indicado na figura 01, que visualiza de maneira compreensiva modos conhecidos dos movimentos dos átomos. Na etapa de sinterização vários potenciais de transporte de massa podem ser ativados. Os transportes em volume e em superfície têm consequências diferentes na sinterização, pois em volume tem contribuição na densificação e em superfície tem uma contribuição entre partículas sem a densificação (HERCULANO, 2007).

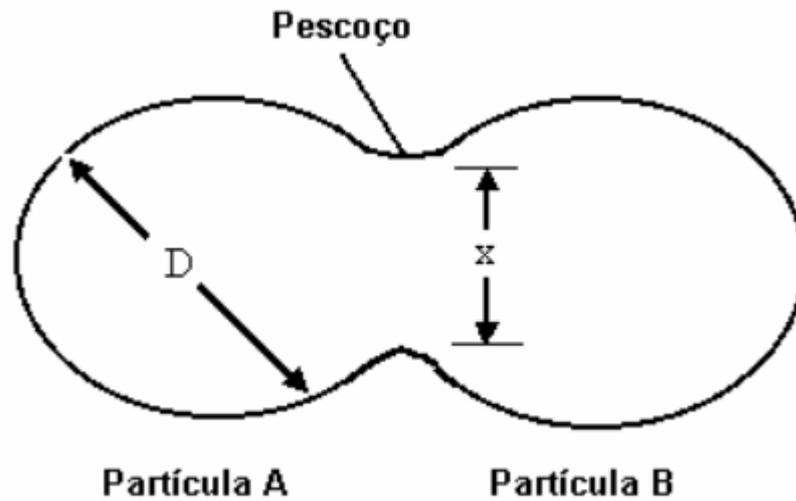
Figura 01- Caminhos para transporte de massa durante a sinterização.



Fonte: HERCULANO, 2007.

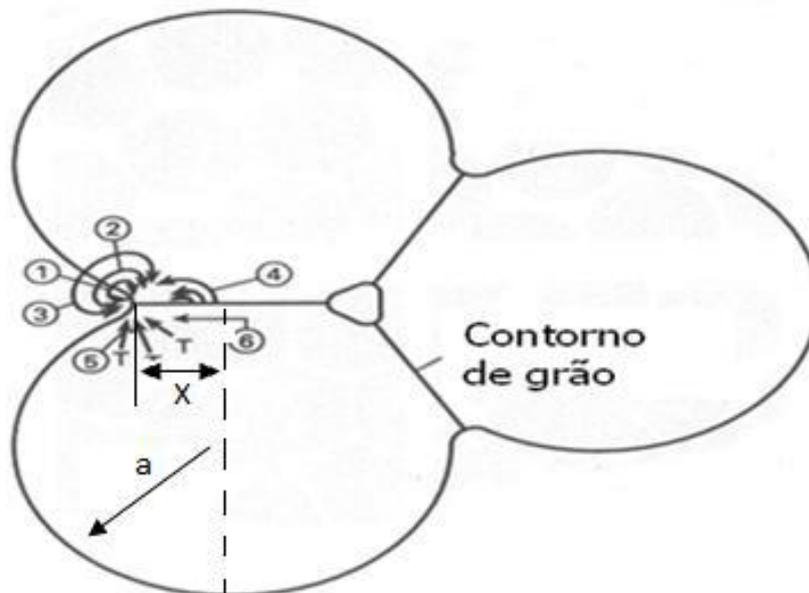
As diversas possibilidades dos mecanismos de transporte deixam dependentes as mudanças na estrutura que ocorrem no período de crescimento de pescoço. Dentre essas várias possibilidades a maioria é por causa da difusão atômica que é ativada termicamente, isto é, há uma mínima energia para o movimento atômico ou iônico. Para se medir a taxa de sinterização é necessário calcular a razão entre o tamanho relativo do pescoço, X , e o diâmetro da partícula como mostra a figura 02(HERCULANO, 2007). A figura 03 mostra um modelo de sinterização destacando um mecanismo de difusão.

Figura 02- Formação e crescimento do pescoço entre partículas, onde X representa o diâmetro do pescoço entre partículas e D é o diâmetro das partículas.



Fonte: HERCULANO, 2007.

Figura 03 – 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.



Fonte: NORTON, 1973.

A maioria das fases cerâmicas deriva de matérias primas contendo silico-aluminatos, que no equilíbrio a elevada temperatura, esses componentes formam fases compactas, densas e resistentes constituídas principalmente de fase não cristalina caracterizando a estrutura cristalina dos materiais sinterizados. As porcelanas, a cerâmica vermelha apresenta em sua microestrutura uma fase cristalina, o que ajuda a distinguir os contornos de partículas mais refratária a presença de poros e bolhas de gás na fase vítrea. Para alguns autores a influência sobre a resistência dos materiais cerâmicos é a presença de fases como a fase vítrea e a mullita (SANTOS, 2011).

2.4 Transformação de fase

O processo da transformação de fase ocorre dentro da operação de queima, onde estão presentes mudanças químicas e físicas no material cerâmico. Com o avanço dessa etapa há uma diminuição na porosidade do material e conseqüentemente um aumento de densidade. Nos corpos de prova conformados por compactação de pó forma-se uma ligação ou por vitrificação com uma matriz rígida envolvendo a formação de vidro, ou por sinterização podendo ou não estar presente uma fase líquida (REMMEY, 1994; apud MARTELLI, 2006).

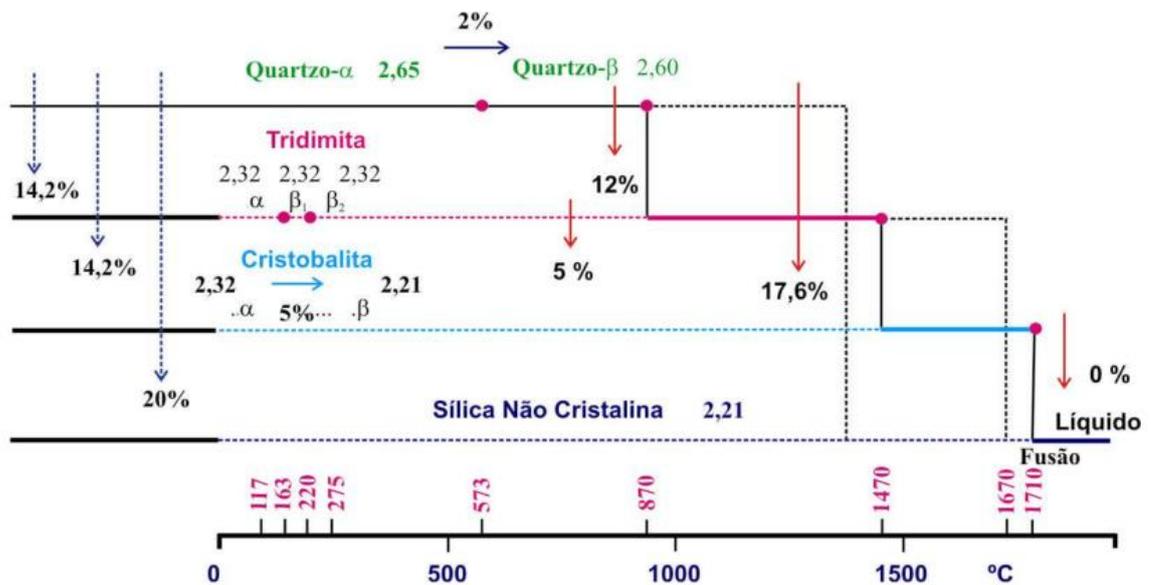
A vitrificação é um processo de eliminação ou diminuição da quantidade de poros em uma mistura cerâmica, com uma conseqüente formação da fase vítrea. Isso ocorre por volta de 1100°C e tende a aumentar com o avanço da temperatura. A quantidade dessa fase varia de material para material e depende das propriedades finais do produto desejado (REMMEY, 1994; apud MARTELLI, 2006).

As transformações em reações de estado sólido se processam quando ocorre uma mudança de fase, por exemplo, partindo de um material composto de substância pura e aplicando condições de temperatura e pressão de forma que se tenha um sistema metaestável, provavelmente ocorrerá uma mudança para uma fase mais estável. Pensar que essa mudança se dá simultaneamente e com movimentos cooperados por todos os átomos do material se tem um análise errada do processo, pois para isso precisaria de uma entropia de ativação negativa e com um valor bastante elevado em módulo. O que se tem na verdade é uma mudança de fase em pequenas escalas. Primeiro aparecem os núcleos da nova fase contendo

algumas centenas de átomos, em seguida ocorre o crescimento destes até que todo o material seja transformado (CAMPOS, 2002).

Para sílica pura que apresenta polimorfismo, que é a capacidade de cristalizar-se em mais de um tipo de estrutura, essas transformações de uma espécie em outra sempre envolve quebra das ligações Si-O-Si passando em seguida por um rearranjo com uma expansão térmica, sendo que essas mudanças são lentas e difíceis. O gráfico 01 e a tabela 05 mostram as mudanças polimórficas da sílica.

Gráfico 01- Polimorfos mais comuns da sílica e temperaturas de inversão.



Fonte: MARTELLI, 2006.

Tabela 05 – Polimorfismo da sílica em função da temperatura e das variações volumétricas.

SiO ₂	T°C	ΔV
Quartzo- α \leftrightarrow Quartzo- β	573	1%
Quartzo- β \leftrightarrow Cristobalita- β	870	14%
Cristobalita- β \leftrightarrow Sílica não cristalina	1760	*
SiO ₂ impura (com Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , CaO)	T°C	ΔV
(1) Quartzo- α \leftrightarrow Quartzo- β	573	1%
Quartzo- α \leftrightarrow Cristobalita- β	>1000	14%
(2) Quartzo- β \leftrightarrow Tridimita- β	*	16%
(3) Cristobalita- β \leftrightarrow Tridimita- β	>1470	*
Tridimita- β \leftrightarrow Sílica não cristalina	>1710	*

* valores não citados.

Fonte: MARTELLI, 2006.

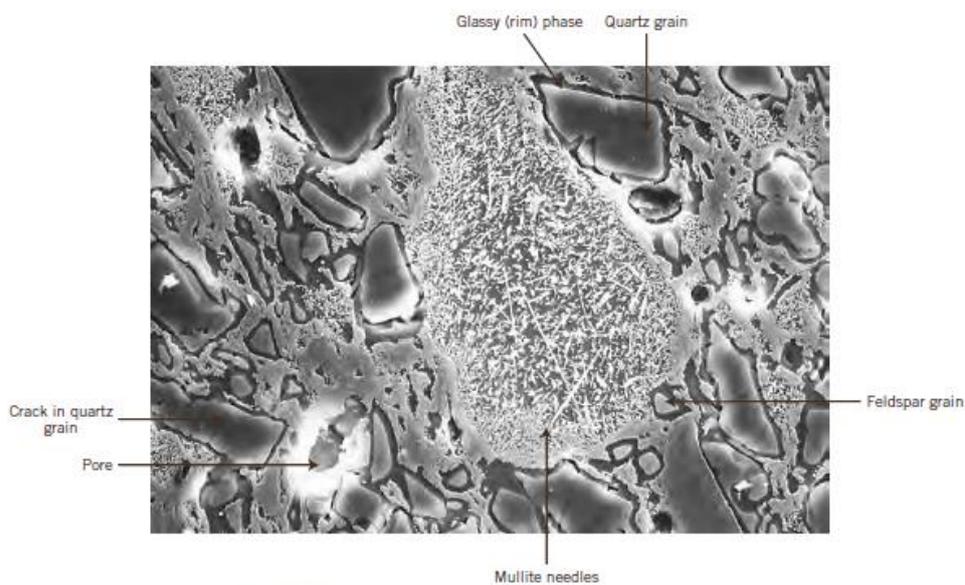
2.5 Transformação de Fases nos Materiais Cerâmicos e Reações Características de Sinterização.

A partir da metade do século passado alguns autores já passam a discutir os vários mecanismos de sinterização em boa parte dos materiais cerâmicos derivados de silico-aluminatos, essas discursões demonstram que uma transformação estável aconteceria em algumas etapas intermediárias com a nucleação e o crescimento das fases metaestáveis intermediárias, das quais dependeria a estabilidade das fases finais (BRINDLEY e NAKAHIRA, 1958 apud SOUZA, 2010). Algum tempo depois foi provado que essas fases metaestáveis apresentam a nucleação e o crescimento ainda ligados em grande parte as impurezas dos materiais silico aluminosos, deste modo às concentrações de ferro, titânio, cálcio dentre outros influenciariam diretamente, promovendo a nucleação e o crescimento de fases cerâmicas em temperaturas menores que as previstas no diagrama de equilíbrio convencional (MORTELL e SCHULLER, 1978 apud SOUZA, 2010). Vários artigos foram publicados explicando que a nucleação e o crescimento de fases importante como a mullita, precisam de uma diminuição da viscosidade da fase amorfa para nuclear e crescer (Deutsch Ceramic Gesellschaften (DKG), 1979, 1982, 1988, MÖRTEL e SCHÜLLER, 1978 apud SOUZA, 2010). Apesar de estes artigos estarem de acordo com os trabalhos de BRINDLEY e NAKAHIRA (1958), eles vão

acrescentar uma importante observação que vai explicar o surgimento de fases como a mullita em temperatura abaixo de 1200°C, previsto no diagrama de equilíbrio para os silico-aluminatos (SOUZA, 2010).

A maioria dos compostos cerâmicos apresenta, após a sinterização, uma microestrutura característica como mostra a imagem 03.

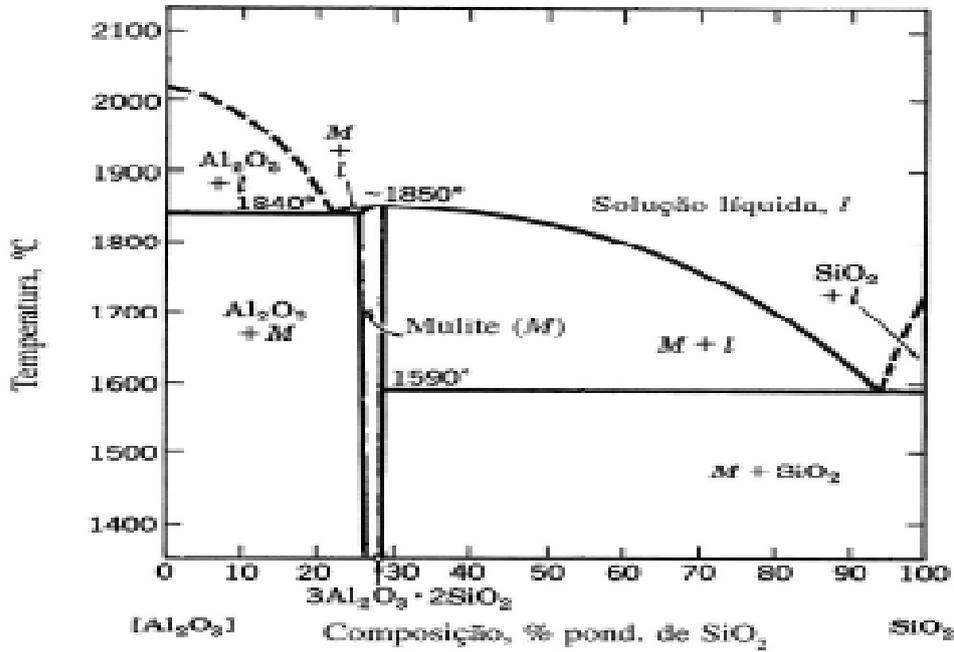
Imagem 03- Microestrutura de um material cerâmico sinterizado após a retirada da camada amorfa, evidenciando fases como a mullita e o quartzo.



Fonte: MÖRTEL, 1988; apud SOUZA, 2010.

Brinkies H. G. da Universidade de Hawtborn descreve a textura dos materiais sinterizados, Victoria Australia (2002) apresenta o resultado do ataque químico por ácido fluorídrico (HF) a 10% em peso, na superfície do material cerâmico, sendo responsável pela retirada de fase amorfa, podendo ser visualizado varias estruturas de quartzo, mostrando que não reagiram em composição com a fase mullita formada de morfologia acicular, sendo possível a visualização desta com a retirada da fase vítrea, assim se observa vários bolsões cristalizados. A mullita será responsável pela resistência mecânica dos materiais cerâmicos a base de silico-aluminatos (SOUZA, 2010). Para estes casos o diagrama de equilíbrio mostra as reações de estado sólido de formação de mullita, acontecendo em temperaturas acima de 1250°C, em casos de compostos puros, se considera a reação $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ somente como apresenta o gráfico 02 (SOUZA, 2010).

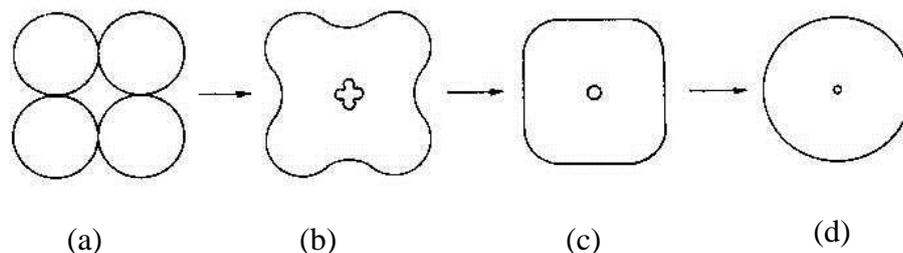
Gráfico 02 – A fase estável de mulita (mulita secundária de morfologia acicular), pode ser observada sempre na presença de Al_2O_3 ou na presença de SiO_2 .



Fonte: Norton, 1973; apud SOUZA, 2010.

A figura 04 ilustra um modelo representativo das etapas relacionadas às reações de formação de fase amorfa na sinterização de materiais cerâmicos em temperaturas crescente do estado (a) até o (d), com uma redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final. Nestas sucessivas etapas a redução de volume acontece acompanhada pela tendência esférica da porosidade com significativa redução de vazios, contando também com uma consequente elevação na massa específica. Este é um comportamento característico da maioria dos materiais cerâmicos a base de silico-aluminatos (SOUZA, 2010).

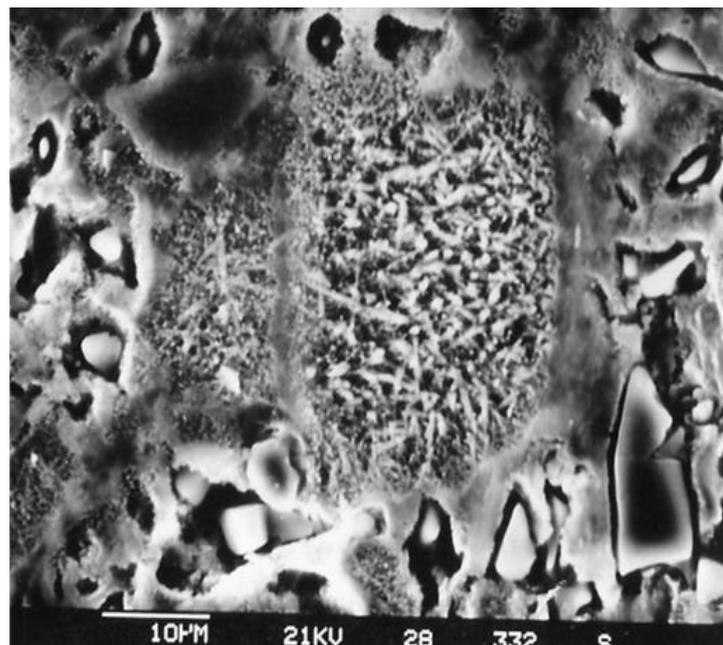
Figura 04 – Mostra a sequência de (a) ate (d) com a redução de volume e esfericidade dos poros.



Fonte: SOUZA, 2010.

A nucleação e crescimento da mullita dependem diretamente da viscosidade da fase vítrea para ser finalizada, também mostra pela viscosidade, diferentes fases amorfas produzidas com vários cátions vitrificantes como o ferro e cálcio, que tem influencia direta no crescimento e nucleação da mullita secundaria de morfologia acicular presentes em grande parte dos processos de sinterizações de silico-aluminatos a partir de 1200°C. Devido este fato se utilizou a wolastonita como matéria-prima para algumas porcelanas, já que ao queima-las em temperaturas mais baixas obtinha-se a mesma resistência mecânica, sendo a quantidade de mullita produzida à mesma para porcelanas sem presença de cálcio (MÖRTEL, 1978 Apud SOUZA, 2010). Todavia essa transformação ocorre em sistemas primários chamados de metacaulita, ou em sistemas metaestáveis como na imagem 04 e também na elevada quantidade de cátions presentes na lama vermelha como o sódio, o ferro e o cálcio que também podem influenciar na formação na síntese de vidro com baixa viscosidade, sendo possível a nucleação e o crescimento da mullita secundaria a partir da primaria (MÖRTEL *et al.*, 1977). As publicações atuais explicam que essas transformações têm influencia direta dos cátions vitrificantes (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

Imagem 04 - Transformação de Mullita primaria (metacaulinita) em mullita secundária de morfologia acicular.

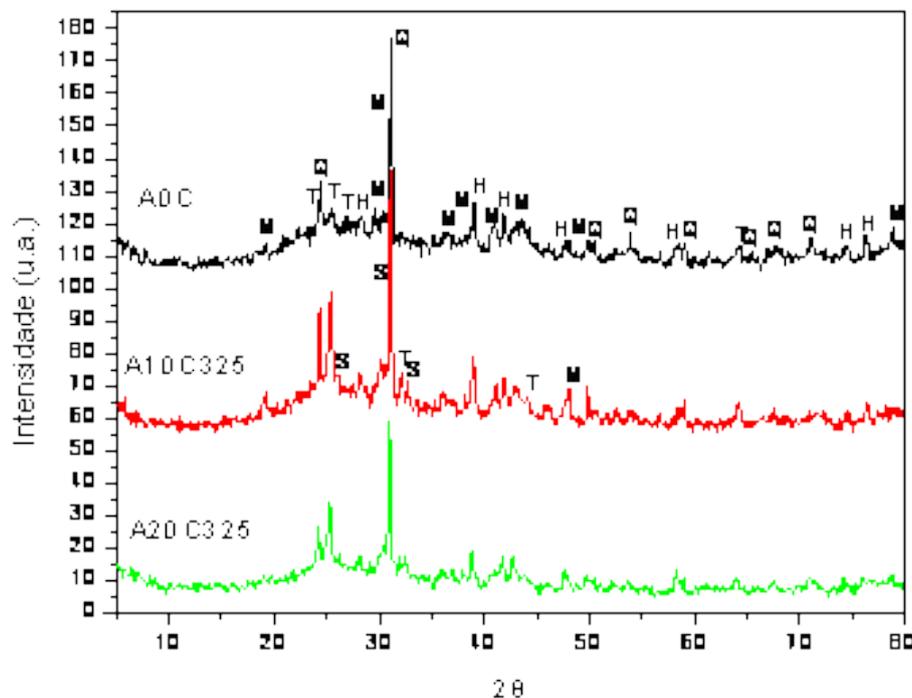


Fonte: MÖRTEL (1988).

Alguns autores explicaram pela difração de raio-X que em misturas de lama vermelha e argila, com elevada quantidade da primeira, existe uma nucleação de mullita secundária para temperaturas a partir de 1200°C. Já outros autores também afirmam que existe mullita até para temperaturas em torno de 1050°C. A existência de mullita nos materiais cerâmicos influencia diretamente a resistência mecânica, que aumenta com a temperatura o que está ligado diretamente com a nucleação e o crescimento de elevada quantidade de mullita secundária de morfologia acicular (SOUZA, 2010).

No gráfico 03 é ilustrado um difratograma de raio-X para misturas com teor de 0%, 10%, 20% em peso de cinza de caldeira e sinterização em torno de 1050°C. As fases identificadas são: mullita, cristobalita, quartzo e hematita. As maiores concentrações de cinza obtêm maiores quantidades de mullita formada, o que é bastante coerente para sinterização de silico-aluminatos. É muito comum encontrar mullita, cristobalita e quartzo para temperaturas maiores que 1200°C, nestes casos a quantidade de mullita aumenta com a temperatura, pois possui uma dependência direta com esta (SOUZA, 2010).

Gráfico 03 - Difratogramas dos corpos de prova de caulim sinterizados a 1050°C.

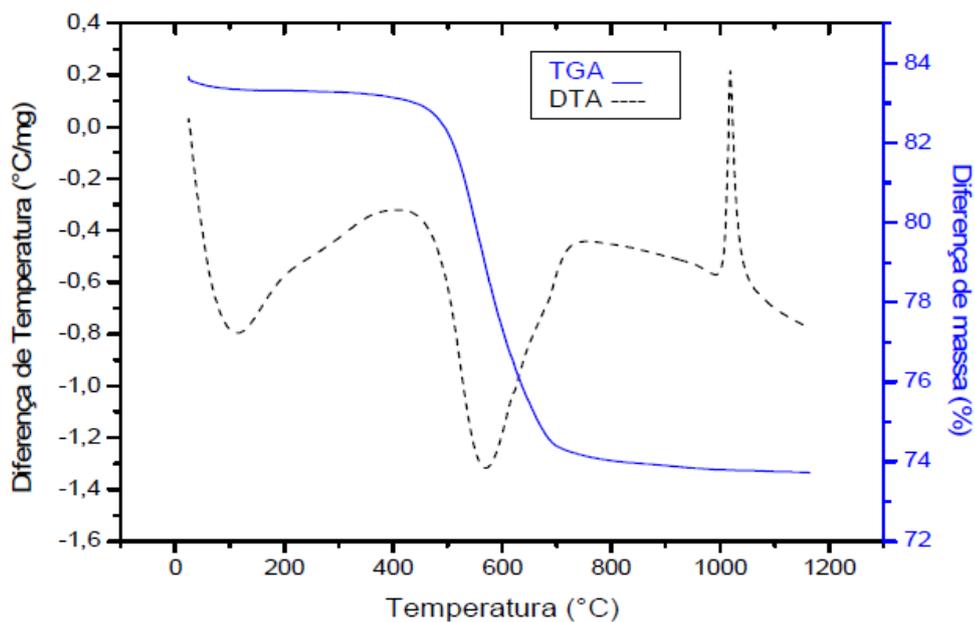


Fonte: BORLINI *et al.*, 2006 citado por SOUZA, 2010.

A formação da mullita secundária, normalmente, é uma reação exotérmica, que, por exemplo, para a caulinita pura ocorre por volta de 1250°C, mas devido a

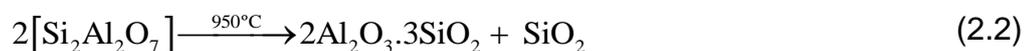
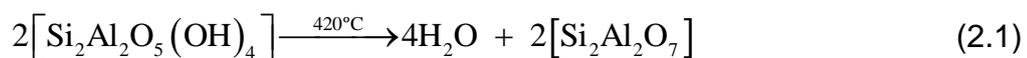
presença de varias impurezas existentes na argila e também o sódio, o cálcio e o ferro pertencentes a lama vermelha, essa formação é bastante antecipada, pois ocorre também a redução da viscosidade da fase vítrea. Os autores NEVES e SOUZA (2002) mostram que grande parte das argilas cauliniticas muito puras como os caulins passam por reações de estado solido exotérmicas caracterizando a formação de mullita em torno de 1200°C, como é ilustrado na análise térmica de uma amostra de caulim com alto grau de pureza (SOUZA, 2010).

Gráfico 04 – Análise Térmica DTA-TGA do resíduo de caulim.



Fonte: CAVALCANTE *et al.*, 2006 citado por SOUZA, 2010.

Em argilas ou em misturas de sílica e alumina a formação de mullita pode ocorrer em temperaturas abaixo de 1250°C, devido à presença de íons principalmente os de ferro, cálcio e sódio (MÖRTEL e SCHÜLLER, 1981 apud SOUZA, 2010). A sequencia das reações que podem formar mullita e cristobalita, também à formação intermediaria de metacaulinita, como é ilustrado nas seguintes reações (SANTOS, 1989):

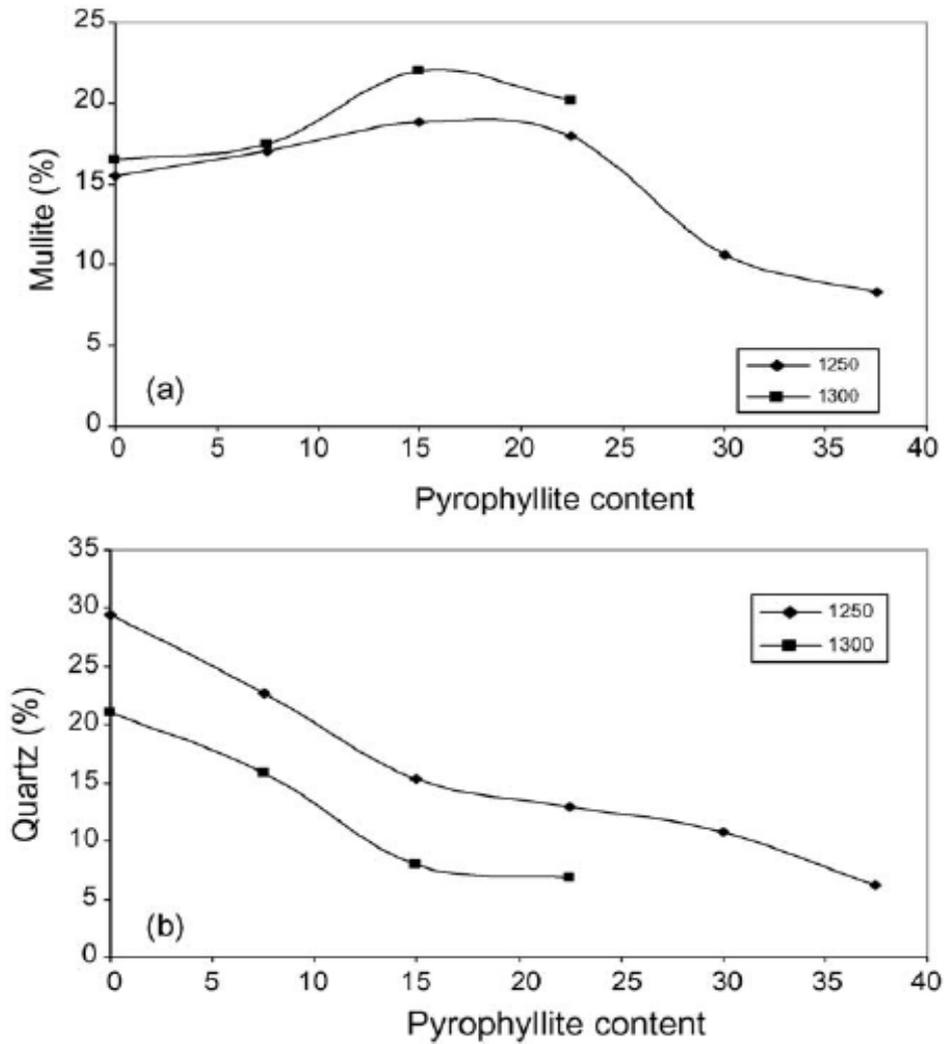


Para as reações acima citadas existe uma relação direta com uma possível redução de viscosidade da fase vítrea, o que permite uma nucleação mais intensa e também um conseqüente crescimento de fases intermediárias que se estabilizando formam a mullita secundária, como é mostrado na relação (2.3), a partir disso se tem liberada mais sílica, contribuindo para um aumento de fase amorfa se estiver presente cátions vitrificantes (SOUZA, 2010).



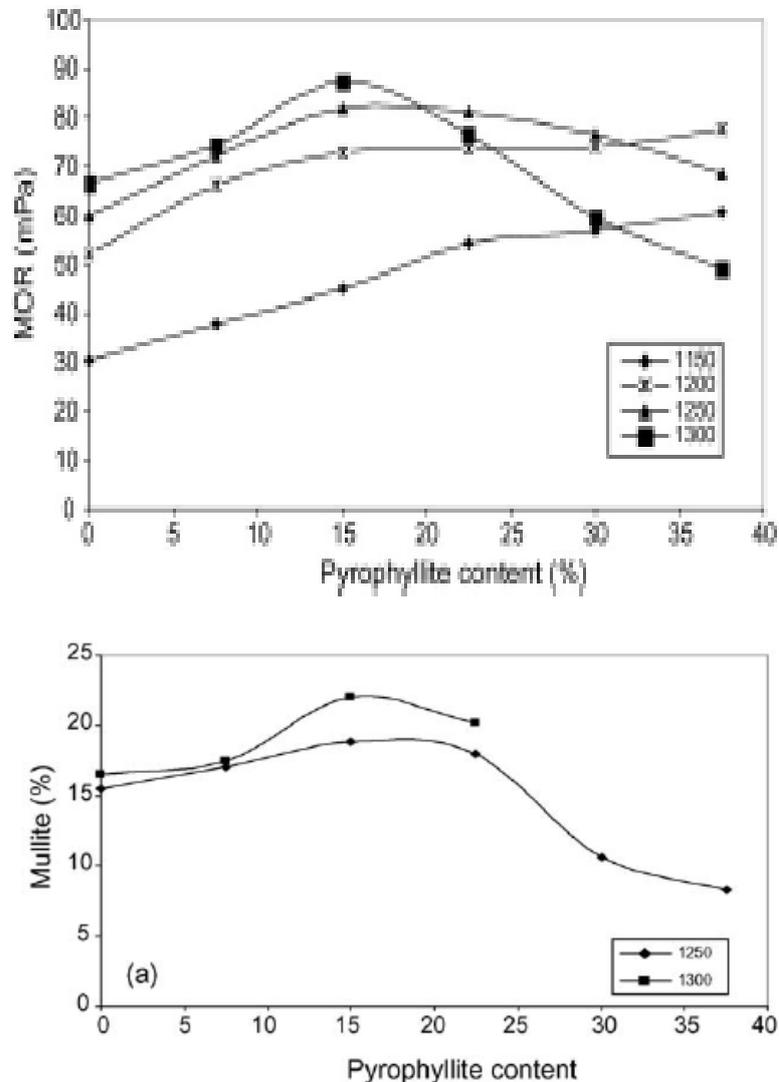
Alguns autores publicaram em trabalho recente que existe uma grande dependência da resistência mecânica nos compostos cerâmicos com a formação da mullita secundária de morfologia acicular (MUKHOPADHYAY *et al.* 2009 apud SOUZA, 2010). A partir de técnica de difratometria quantitativa de raio-X foi mostrado que esta fase de elevada estabilidade termodinâmica, tende a se formar em condições muito favoráveis, como por exemplo a baixa viscosidade da fase vítrea e a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ter uma estequiometria favorável (SOUZA, 2010). O gráfico 05 ilustra a diminuição do teor de quartzo relacionado com o aumento de mullita formada, e o gráfico 06 mostra a relação do aumento da concentração de mullita formada com a resistência mecânica do material.

Gráfico 05 – Associa a quantidade de mulita formada com a redução do teor de quartzo, para vários teores de Al_2O_3 representado no gráfico pela pirofilita.



Fonte: BRAGANÇA, S. R. BERGMANN, 2004.

Gráfico 06 - Mostra o aumento de Mulita diretamente ligado ao aumento de resistência a flexão.



Fonte: BRAGANÇA, S. R. BERGMANN, 2004.

2.6 Agregados produzidos a partir de lama vermelha.

Vários estudos para o aproveitamento de resíduos industriais estão sendo cada vez mais intensificados e isso acontece tanto ao âmbito regional como em escala global. Há países, como os EUA, onde a iniciativa privada vê o mercado de reaproveitamento de resíduos, bastante lucrativo, uma prova disso é que muitos setores tem investido pesado em pesquisas e tecnologias com o objetivo de melhorar a qualidade do produto reciclado. E também proporcionar uma maior eficiência do sistema produtivo (ROSÁRIO, 2013).

Despontando como um material bastante interessante, a lama vermelha passa a ser estudada como constituinte principal em diversas aplicações. Pelo fato desta matéria-prima se apresentar bastante inerte quimicamente, o foco de algumas pesquisas a pôs como resíduo utilizado na indústria cerâmica, tendo então a necessidade de transformá-la, com o objetivo de estabilizar alguns compostos principalmente o sódio, presente na forma de hidróxido (ROSÁRIO, 2013).

A alta concentração de Fe presente na lama vermelha a deixa como uma matéria-prima com propriedades favoráveis a produção de clínquer, ajudando nas reações de estado sólido, na obtenção de vidro em baixas temperaturas e provocando acelerações nas reações de cliquerização, como a formação de silicatos e aluminatos de cálcio e ferro, fazendo com que melhore a qualidade do cimento e também reduzindo os custos de produção (TSAKIRIDIS; LEONARDOU; OUSTADAKIS, 2004 Apud ROSÁRIO, 2013).

No ano de 1960 já se fazia referência à lama vermelha sinterizada (BARRAD e GADEAU, 1967 Apud SAUZA, 2010), porém, só em 1980 que a tendência para o uso deste resíduo na indústria cerâmica foi maior. Em 1990 houve o primeiro convênio entre a UFPA e a HYDRO ALUNORTE (SOUZA et al., 2002 Apud SOUZA, 2010) com isso passou a se desenvolver várias pesquisas utilizando a lama vermelha em uma série de aplicações, no entanto sempre focado na indústria cerâmica, onde todo silico-aluminato presente pode ser sinterizado e também todo hidróxido pode ser convertido em fase não cristalina (SOUZA, 2010).

A seguir alguns trabalhos produzidos sobre agregados sintetizados a partir da lama vermelha:

ROSÁRIO, Katia Alrelha do, 2013: Em sua dissertação de mestrado propõem um concreto com utilização de agregado graúdo sintético produzido a partir da lama vermelha, fazendo um estudo de dosagem, propriedades e microestruturas.

O autor aborda a viabilidade de produção de um concreto com características próprias para o uso como insumo na indústria de construção civil utilizando o agregado sintético a partir da mistura de lama vermelha (60%), areia (20%), argila (10%) e biomassa (10%). O concreto e também os agregados produzidos tiveram suas propriedades analisadas, tendo como objetivo estudar a dosagem e o processo de produção respectivamente.

Para os agregados produzidos o autor realizou as análises de: porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e abrasão. Já para os

concretos o autor estuda a trabalhabilidade, a massa específica no estado fresco e no endurecido, a resistência à compressão axial, a resistência à tração por compressão diametral, tração na flexão, absorção de água e o módulo de elasticidade.

Também o trabalho ressalta a importância da zona de transição pasta/agregado utilizando a análise de microestrutura nos concretos produzidos. Os ensaios realizados foram de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O autor conclui que os resultados das análises dos agregados sintéticos e dos concretos produzidos são satisfatórios, demonstrando um potencial para o uso na indústria da construção civil.

SANTOS, Diego Hildebrando, 2011: Nesta dissertação o autor propõe a utilização do rejeito do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados leves. A lama vermelha juntamente com a argila, sílica e biomassa em 5 composições diferentes, podem produzir agregados com uma resistência mecânica e massa específica apropriada ao uso em concretos, pois uma massa específica elevada produz uma resistência mecânica elevada. Estes materiais podem ser comparados aos agregados utilizados na indústria da construção civil, deste modo o produto sintético pode substituir agregados como o seixo rolado e a brita com a vantagem de não ser extraído da natureza, contribuindo para a preservação ambiental e consumindo o passivo armazenado pela indústria da alumina.

SOUZA, José Antônio da Silva, 2010: Dentro desta tese o autor estuda e avalia o uso do resíduo do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil. No referido trabalho foram produzidos agregados graúdos a partir da mistura de lama vermelha, argila e areia em 9 composições diferentes. Estes agregados sintéticos foram analisados por meio de ensaios como: porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente, e posteriormente foram usados na produção de concretos.

O autor conclui que na mistura de lama vermelha, sílica e argila apresenta grande potencial para o uso na produção de agregados sintéticos, pois as análises realizadas com os concretos produzidos com os agregados obtiveram resultados satisfatórios, principalmente quando se trata de resistência, já que foram realizados os ensaios de resistência a compressão axial simples, módulo de elasticidade, tração por compressão diametral e ensaio á abrasão.

Também o autor expõe que em temperatura superior a 1200 °C e controle adequado da sílica pode-se obter um agregado sintético com massa específica inferior a 1,5g/cm³, ou seja, conseguindo controlar o teor de sílica e a temperatura de queima é possível fixar parâmetros, conseguindo então definir a densidade do produto final.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na produção dos agregados sintéticos foram: lama vermelha, rejeito do processo de produção da alumina, cedida pela HYDRO ALUNORTE S.A.; argila retirada das margens do rio Guamá; areia e carvão vegetal (biomassa) comercializados na região.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados tanto na produção dos agregados como também nas análises de DRX, fluorescência de Raio-X, ATD/TG, microscopia eletrônica de varredura e também no polimento do corpos de prova embutidos foram os seguintes:

- Estufa: Marca MARCONI, modelo-MA 035\5, Nº série: 101000540, USIMATE (Usina de Materiais), Laboratório de Engenharia Química, UFPA.
- Moinho de bolas de ferro: Marca CIMAQ s.a, modelo-Work Index, serie 005, USIMATE (usina de Materiais), Laboratório de Engenharia Química, UFPA.
- Moinho de bolas de alumina: Marca MARCONI, modelo MA 500\CFT, USIMATE (usina de materiais), laboratório de Engenharia Química, UFPA.
- Forno Elétrico redondo modelo SRT_SRTP, USIMATE (usina de materiais), laboratório de Engenharia Química, UFPA.
- Balança analítica: Marca GEHAKA, modelo-BG2000, USIMATE (Usina de Materiais), Laboratório de Engenharia Química, UFPA.
- Difratorômetro de Raios-X modelo X`PERT PRO MPD (PW 3040\60) da Planáltica, com Goniometro PW3050\60 (Theta\Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373\00 com foco fino longo (2200W – 60kV) e filtro Kb de níquel. Laboratório de Geociência, UFPA.
- Espectrômetro WDS sequencial, modelo **Axis Minerals** da marca PANalytical, com tubo de Raios-x cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. Laboratório de Geociência, UFPA.
- Politriz lixadeira metalografica. Marca PLO2 E. Laboratório de Engenharia Química, UFPA.

- Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Marca HITACHI, modelo TM 3000, com alcance de 30000 x e detector EDS. Laboratório de Engenharia Química, UFPA.
- Equipamento de ATD\TG Detector type DTG-60H, detector serial nº C30574700299TK, atmosfera de nitrogênio, gás flow 40[ml\min], amostra padrão alumina, peso da amostra 23, 141 mg.

3.3 Métodos

3.3.1 Lama vermelha

A lama vermelha foi seca em estufa por 24 horas a 100°C, depois desagregada em moinho de bolas de ferro durante 20 minutos. A fotografia 01 ilustra o aspecto da lama vermelha utilizada na mistura.

Fotografia 01– Lama vermelha.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.3.2 Argila

A argila foi primeiramente beneficiada, através da retirada de pedaços de galhos, folhas, raízes e outros detritos. Depois foi seca em estufa por 24 horas a 100°C e em seguida passou por um moinho de bolas para a desagregação por 20 minutos. A argila é responsável em dar ao agregado sintético uma maior plasticidade (SANTOS, 2011). A fotografia 02 mostra a argila utilizada nas misturas.

Fotografia 02– Argila.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.3.3 Areia

A areia (sílica) utilizada na composição é a comercializada na região, e também passou pela estufa em um período de 24 horas a 100°C. Para uma maior adequação na conformação dos corpos de prova a granulometria deste material foi controlada, ou seja, a maior parte ficou abaixo dos 100# (149 µm) em peneira Tyler. Outro fato é que abaixo de 100# a sílica passa a ter uma alta área superficial e uma morfologia quase que totalmente esférica contribuindo para um desempenho melhor durante o processo de sinterização, diminuindo as influências da granulometria da sílica nas reações de estado sólido (SANTOS, 2011). A fotografia 03 mostra a areia utilizada nas misturas das amostras.

Fotografia 03- Areia.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.3.4 Carvão vegetal

A biomassa utilizada é o carvão vegetal e é o comercializado na região. Esse material passou pelo processo de moagem em moinho de bolas de ferro por um tempo de 30 minutos, em seguida passou em peneira 65# (210 μm), este material foi utilizado na mistura para a produção de agregado sintético (SANTOS, 2011). A fotografia 04 ilustra o aspecto da biomassa utilizada nas misturas das amostras.

Fotografia 04– Carvão vegetal (Biomassa).

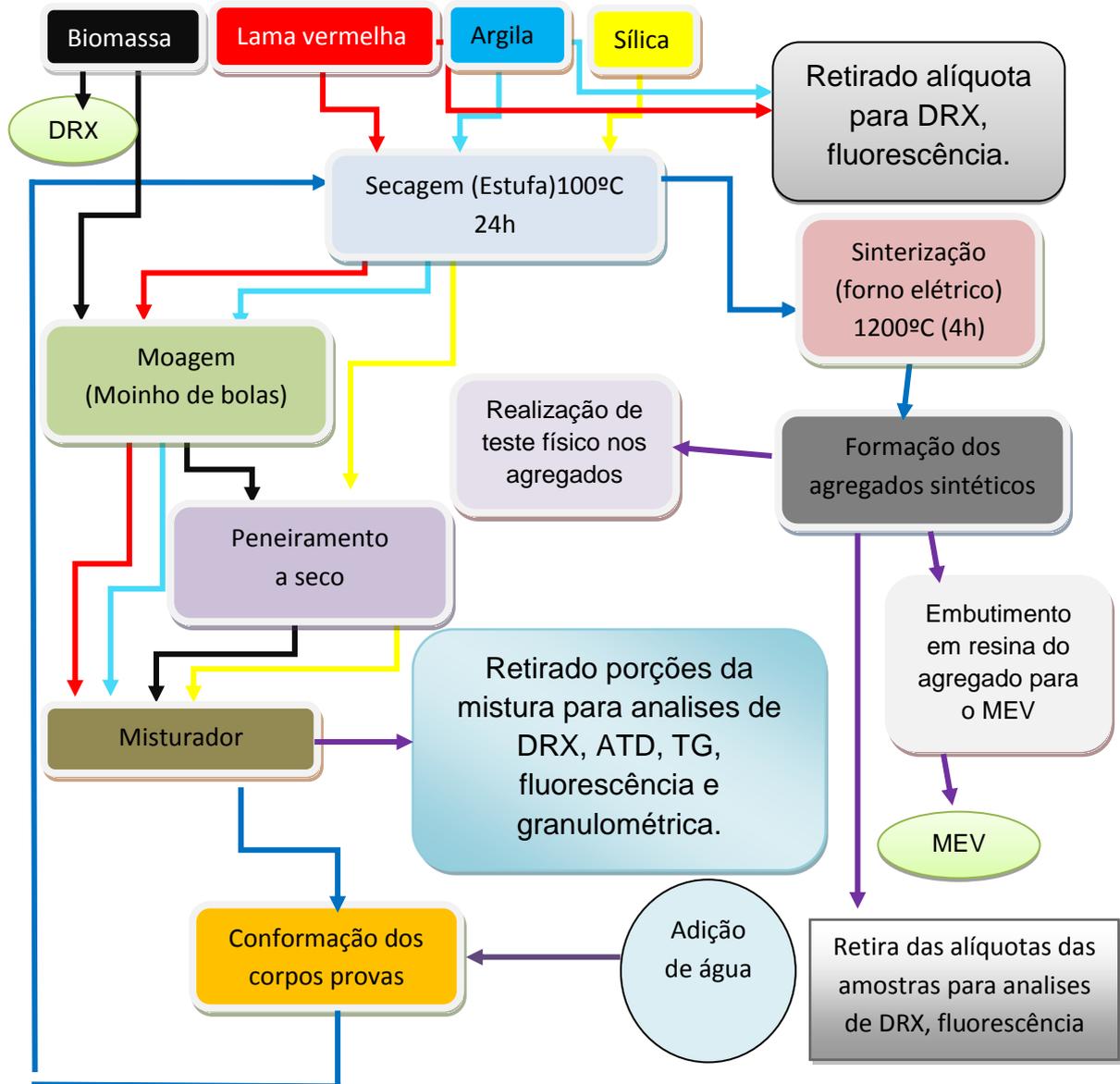


Fonte: AUTOR, 2013.

3.3.5 Processo de produção do agregado sintético.

O fluxograma 02 mostra de forma ilustrativa o diagrama de blocos do processo de síntese de agregado, o pré-tratamento que passaram todas as matérias-primas usadas na produção de agregado, a mistura, conformação dos corpos de prova e a etapa de queima, também ilustra os pontos de retirada das alíquotas para as análises de caracterização e testes físicos.

Fluxograma 02– Etapas do processo de produção do agregado sintético.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.3.6 Análise química por fluorescência de Raios-X

A lama vermelha, argila, mistura para sinterização do agregado e o produto após a queima foram analisados por fluorescência de Raios-X, com o intuito de se obter as composições tanto das matérias primas como também da mistura e do produto pós- sinterização.

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.

A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

Na preparação do disco de vidro foi utilizado 1 grama de amostra, para 8 gramas do fundente Tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Essa técnica não é destrutiva, permitindo não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mais também semiquantitativa, estabelecendo a proporção em que cada elemento se encontra na amostra em questão.

Na fluorescência de Raios-X utilizou-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.

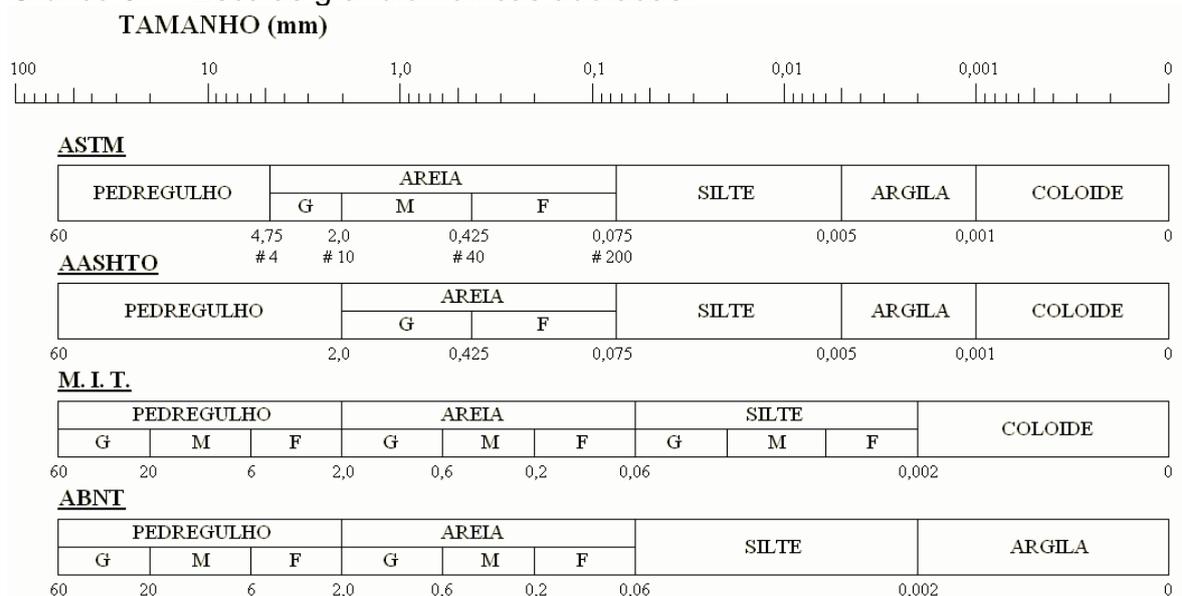
3.3.7 Metodologia para o cálculo da perda de massa (areia e carvão)

O cálculo da perda de massa foi realizado tanto para a areia de construção como também para o carvão vegetal. Para se obter os dados foram realizadas duas queimas, uma para a areia de construção, onde se utilizou 900°C, com tempo de queima em torno 2 horas e a outra para o carvão vegetal, utilizando 700°C, em torno de 2 horas. As queimas foram feitas em forno elétrico e os materiais analisados foram postos em cadinhos de porcelana. As massas foram medidas do cadinho vazio, com os materiais antes da queima e também depois da queima obtendo assim, os valores para o cálculo da perda de massa.

3.3.8 Metodologia para o cálculo da quantidade de areia na argila

Para o cálculo dessa quantidade foi medida a massa de 10g de argila e feita uma barbotina com 30% de sólido, em seguida foi passada na peneira de 325# (44 µm). Em seguida a peneira foi colocada na estufa por 24 horas com o material retido para secagem e posterior medida da massa em balança analítica. A massa obtida é a de areia na argila. O gráfico 07 ilustra as escalas granulométricas adotadas para identificar por tamanho de partícula, as argilas e areias.

Gráfico 07 – Escalas granulométricas adotadas.



Fonte: ABNT/NBR 6502 (1995).

3.3.9 Produção dos corpos de prova

Após o pré-tratamento de cada matéria-prima realizou-se a mistura dos materiais para a conformação dos corpos de prova. A fotografia 05 mostra o aspecto da mistura antes da conformação. A tabela 06 ilustra as proporções das quatro misturas, permanecendo a biomassa e a areia constante para todas as misturas.

Fotografia 05– Mistura antes da conformação.



Fonte: AUTOR, 2013.

Tabela 06– Composição das amostras para agregado sintético.

Amostras	Lama vermelha (%)	Argila (%)	Areia (%)	Biomassa (%)
Lv-40	40	25	25	10
Lv-45	45	20	25	10
Lv-50	50	15	25	10
Lv-60	60	5	25	10

Fonte: AUTOR, 2013.

Os corpos de provas foram confeccionados com as quatro composições de misturas. O processo de produção dos corpos iniciou com a adição de água até obtenção de uma massa com boa trabalhabilidade para a conformação manual, produzindo-se pequenas pelotas. Foram conformados 13 corpos de prova para cada mistura, estes foram identificados e levados à estufa por 24 horas a 105°C.

3.3.10 Sinterização dos corpos de prova

Após serem retiradas da estufa as amostras foram levadas ao forno, para a etapa de sinterização que foi realizada à 1200°C por 4 horas em forno elétrico.

3.3.11 Análise de difratometria de Raios-X nos corpos de prova

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 sínteses.

Os corpos de prova foram retirados do forno, resfriados e selecionados de cada composição sendo quebrados, pulverizados e separados por peneira 80# (177 μm) (Tyler).

As análises foram realizadas em um Difratômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W- 60kV) e filtro $K\beta$ de níquel. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (Real Time MultipleScanning), atuando no modo Scanning e com um activelength de 2,122°.

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5° a 75° em 2θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,017° em 2θ e 10,34s o tempo/passo; fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

O software usado para o processamento 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.

3.3.12 Análise térmica diferencial e termogravimétrica nas amostras

Foi retirada de cada composição, uma pequena parcela para análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), pois, a partir dos dados destas análises é possível realizar um estudo das transformações térmicas nas amostras de agregado sintético. A tabela 07 ilustra as condições operacionais no ATD aplicadas para cada amostra.

Tabela 07 – Condições operacionais no ATD.

Amostra	Taxa (°C/min)	Temperatura máxima (°C)
Lv-50	20	1200
Lv-45	10	1200
Lv-40	10	1050

Fonte: AUTOR, 2013.

3.3.13 Análise granulométrica da mistura

A porção que foi retirada da mistura antes da conformação dos corpos de prova para queima, foi utilizada para o estudo do particulado, fazendo uma análise granulométrica a úmido.

Os métodos utilizados de determinação de tamanho de partículas e de separação foi o de peneiramento convencional e pôde ser aplicado em escala de laboratório e piloto. Em casos mais críticos podem ser usados métodos de sedimentação para partículas abaixo de 30 μm e métodos instrumentais (como: Microscopia e Sedígrafo de Raios-X).

A análise granulométrica foi realizada a úmido, pois o material era muito fino, evitando com isso perdas de amostra. Primeiramente foi preparada uma barbotina com 40g da amostra Lv-50e 133,3 ml de água, ou seja, a barbotina a 30% de sólido, para que as partículas ficassem em suspensão foi adicionado como defloculante, o hexametáfosfato de sódio. A solução foi agitada por 10 minutos e em seguida realizada a separação em uma série de 5 peneiras (100#, 150#, 270#, 400#, 500#) durante 15 minutos com agitação e água corrente.

3.3.14 Metodologia de preparação para o MEV

Uma das técnicas de preparação de amostras para o MEV é a de embutimento do material em uma resina de poliéster e após essa etapa, se tem uma sequência de tratamento do material embutido para melhor adequá-lo visando ótimas resoluções de imagens.

a) Embutimento da amostra para análise em MEV.

As amostras foram imersas em resina de poliéster isofitálico utilizando-se 1,5% em volume de octoato de cobalto e como catalizador 1,5% em volume de peróxido de metil etil cetona.

b) Preparação metalográfica do material embutido.

As amostras embutidas foram submetidas a uma sequência de etapas utilizando a politriz lixadeira metalográfica, conforme sequência a seguir:

1- Desbastar: utilizando as lixas nº 80 e 120.

2- Lixar: utilizando as lixas nº 320 e 600.

Em cada mudança de lixa foi necessário realizar um giro de 90° nos corpos de prova para melhor uniformização.

3- Polir: utilizando um feltro e algumas gotas de alumina hidratada.

4- Ataque químico: os corpos de prova foram imersos em HF a 5% por 3 e 4 minutos.

3.3.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise de MEV foram utilizados quatro corpos de prova embutidos, ou seja, um de cada composição. O procedimento para análise foi realizado, fixando o corpo de prova embutido em uma fita adesiva dupla face colada na área central da base do suporte do porta amostra. Em seguida o porta amostra foi levado para um medidor de altura, medindo em torno de 1mm a distância entre o corpo de prova e a altura máxima desse medidor. Visando priorizar a melhor captação de imagem. Depois, colocou-se o porta amostra dentro do equipamento para fazer a análise. Para observação das imagens utilizou o software do Hitch TM3000, iniciando com um aumento de 100x seguindo para 7000x, 8000x e 10000x.

3.3.16 Metodologia dos testes físicos

Os testes físicos são considerados de grande importância para os materiais cerâmicos e suas propriedades, pois, através destes que se observa a qualidade do material. Os testes realizados foram: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, através das equações citadas por (SANTOS, 1989).

M_s – massa do corpo de prova seco em “g”.

M_u – massa do corpo de prova úmido em “g”.

M_i – peso imerso do corpo de prova em “g”.

A_a – Absorção de água.

P_a – Porosidade aparente.

Mea – Massa específica aparente.

$$A_a = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100\%$$

$$P_a = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100\%$$

$$Mea = \frac{P_a}{A_a}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise química por fluorescência de raios-x

Na tabela 08 está apresentado o resultado da análise semiquantitativa por fluorescência de Raios-X da argila, observando que existe uma elevada concentração de óxido de silício, óxido de alumínio e em menor quantidade óxido de ferro, óxido de titânio e óxido de potássio, considerando que essas concentrações de silício tem sua importância na formação de uma fase vítrea e também nas fases cristalinas e que influência diretamente na resistência mecânica do agregado.

Tabela 08 – Análise química da argila da beira do rio.

Composto	Concentração (%)
SiO ₂	64,95
TiO ₂	1,05
Al ₂ O ₃	17,19
Fe ₂ O ₃	4,87
CaO	0,22
Na ₂ O	0,56
MgO	0,74
K ₂ O	1,75
P ₂ O ₅	0,10
PF	8,56

Fonte: AUTOR, 2013.

A tabela 09 apresenta a análise semiquantitativa por fluorescência de Raios-X da lama vermelha pré-tratada, observando que os maiores teores de óxidos são os de ferro, de alumínio, de silício e de sódio e valores menores para os de titânio e de cálcio. Os óxidos em maior concentração tem contribuição importante nas reações de estado sólido e favorecem a formação da fase vítrea e da mullita nos agregados sintéticos tendo uma relação direta com a resistência mecânica destes agregados e o sódio proveniente da NAOH do processo é um dos principais fundentes.

Tabela 09 – Análise química da lama vermelha.

Composto	Concentração (%)
SiO ₂	17, 12
TiO ₂	4, 19
Al ₂ O ₃	24, 10
Fe ₂ O ₃	27, 05
CaO	1, 26
Na ₂ O	13, 68
ZrO ₂	0, 50
PF	11, 95
Outros	0, 16

Fonte: AUTOR, 2013.

Ilustrado na tabela 10 está à análise semiquantitativa por fluorescência de Raios-X da composição do agregado, constituído por argila, lama vermelha, areia e carvão vegetal nas devidas proporções da amostra **Lv-50**. Os constituintes majoritários da mistura contribuem nas reações de estado sólido para formação da fase vítrea e da mullita nos agregados sintéticos influenciando diretamente na resistência mecânica.

Tabela 10 – Análise química da amostra Lv-50.

Composto	Concentração (%)
SiO ₂	40, 15
TiO ₂	2, 30
Al ₂ O ₃	14, 09
Fe ₂ O ₃	12, 47
CaO	0, 79
Na ₂ O	6, 83
K ₂ O	0, 23
ZrO ₂	0, 23
P ₂ O ₅	2, 05
PF	20, 73
Outros	0, 11

Fonte: AUTOR, 2013.

4.2 Areia presente na argila

Para uma quantidade de 10g de argila da beira do rio analisada obteve-se 16% de areia. Indicando que os teores altos de silício na argila são provenientes desta quantidade de areia presente na argila.

4.3 Perda de massa (areia e carvão)

Na tabela 11 é ilustrada a perda de massa da areia utilizada na mistura para a produção dos agregados sintéticos, como também a perda de massa do carvão vegetal (biomassa utilizada na produção dos agregados). Observando e comparando os dois resultados evidencia a pouca perda de massa da areia em relação a elevada perda de massa do carvão, podendo ter alguma influências nas reações de estado sólido e uma pequena parcela de interação na expansão do agregado sintético pela reação de combustão na etapa de sinterização.

Tabela 11 – Perda de massa.

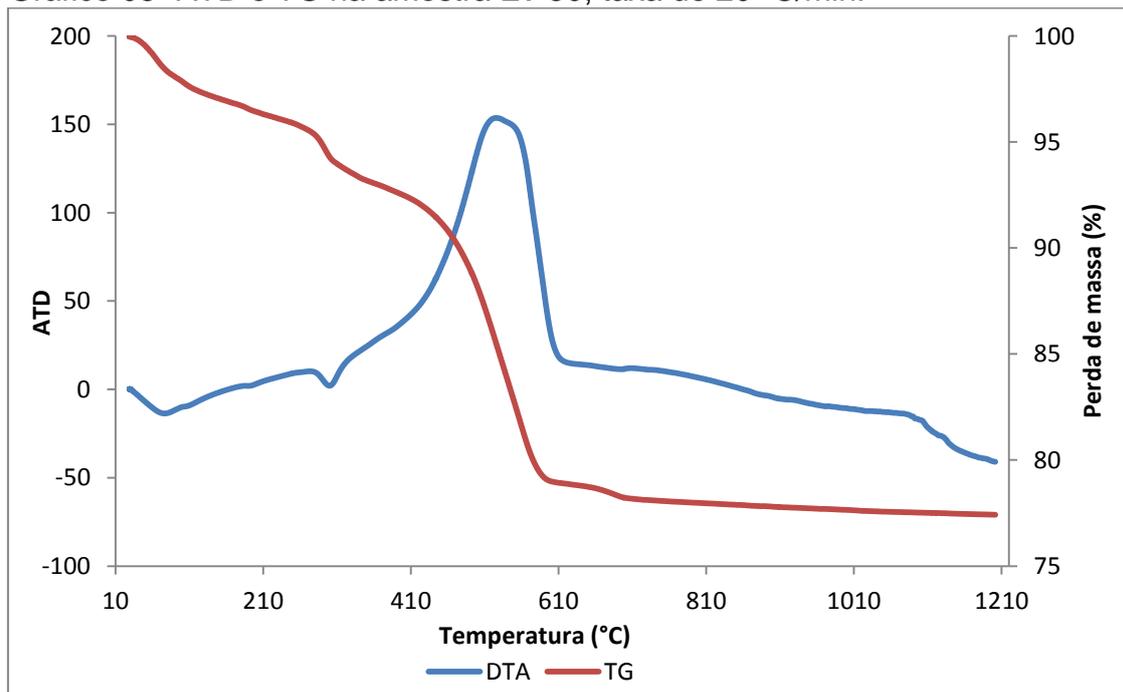
Material	Perda de massa	Temperatura (°C)	Tempo
Areia de construção	0,42%	900	2h15mn
Carvão vegetal	97,26%	700	2h35min

Fonte: AUTOR, 2013.

4.4 Análises térmicas

O gráfico 08 mostra o resultado da análise térmica diferencial e termogravimétrica na amostra **Lv-50**. A ATD para esta amostra foi realizada nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 20 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 1200°C, obtendo-se a curva em destaque azul, como mostra a legenda, e que, os desvios para baixo da linha zero representam picos endotérmicos e para cima os exotérmicos. No gráfico aparece a presença de um pico endotérmico em torno de 100°C, o que representa a perda de água superficial caracterizando uma desumidificação, outro pico endotérmico aparece em torno de 300°C o que caracteriza a decomposição do hidróxido de alumínio presente na lama vermelha, na temperatura em torno de 525°C aparece um pico exotérmico, que nesse caso, é decorrente de uma reação de combustão pelo fato da mistura apresentar compostos como argilominerais, carvão vegetal dentre outros materiais que podem liberar gases. Como o pico é muito elevado está ocorrendo uma grande liberação de energia, o que pode influenciar na expansão do corpo com o aumento da temperatura. Observa-se no final a tendência da curva para baixo da linha zero, a mistura está entrando em processo de fusão. Para o TG o gráfico em destaques vermelho mostra as perdas de massa do material com o aumento da temperatura, observando para esta curva apresenta uma perda de massa em torno de 20%.

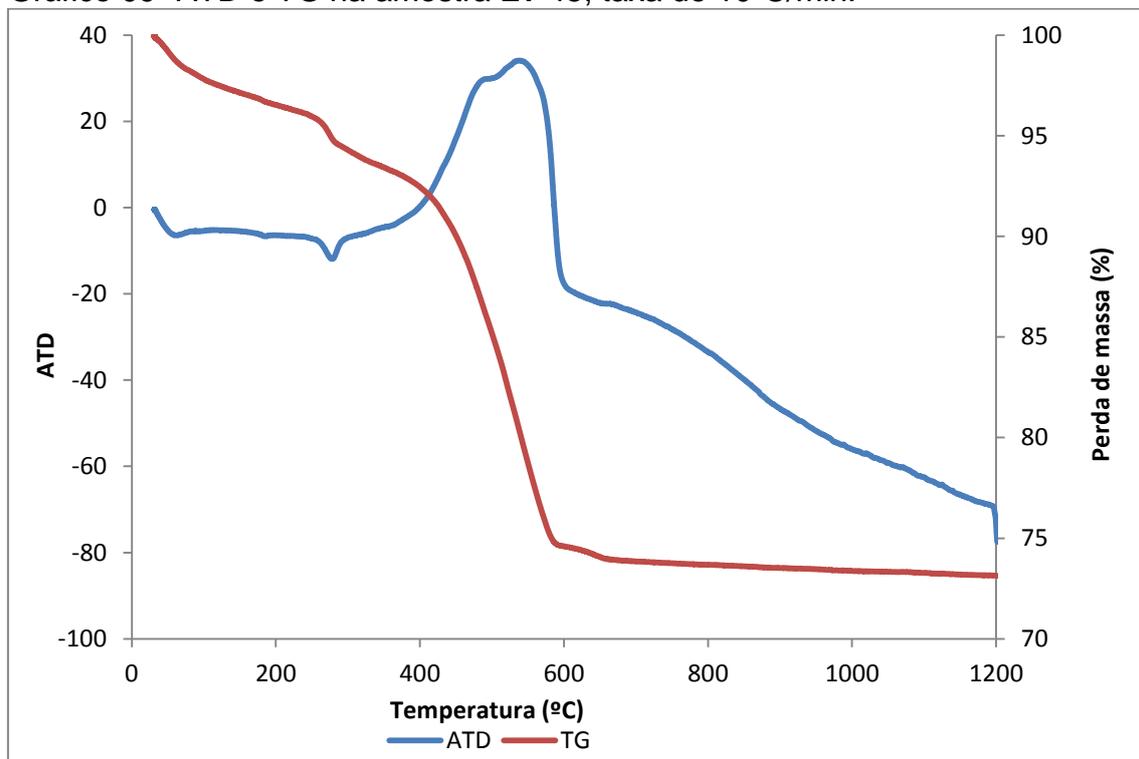
Gráfico 08- ATD e TG na amostra **Lv-50**, taxa de 20 °C/min.



Fonte: AUTOR, 2013.

O gráfico 09 representa o resultado da análise térmica diferencial e da termogravimétrica na amostra **Lv-45**, para mistura de agregado. Para o ATD foi realizado com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ partindo da temperatura ambiente até atingir 1200°C , tendo como resultado a curva em azul. As reações endotérmicas estão representadas em torno de 100°C , ou seja, liberação de água superficial e em torno de 300°C caracterizado pela decomposição do hidróxido de alumínio presente na lama vermelha. A reação exotérmica representada por um elevado pico em $539,9^{\circ}\text{C}$ referente a uma reação com uma grande liberação de energia referente a composição da mistura que tem argilominerais, carvão vegetal dentre outros materiais que apresentam liberação de gases. Com relação a curva TG que está em vermelho, representa a perda de massa do material de 25%.

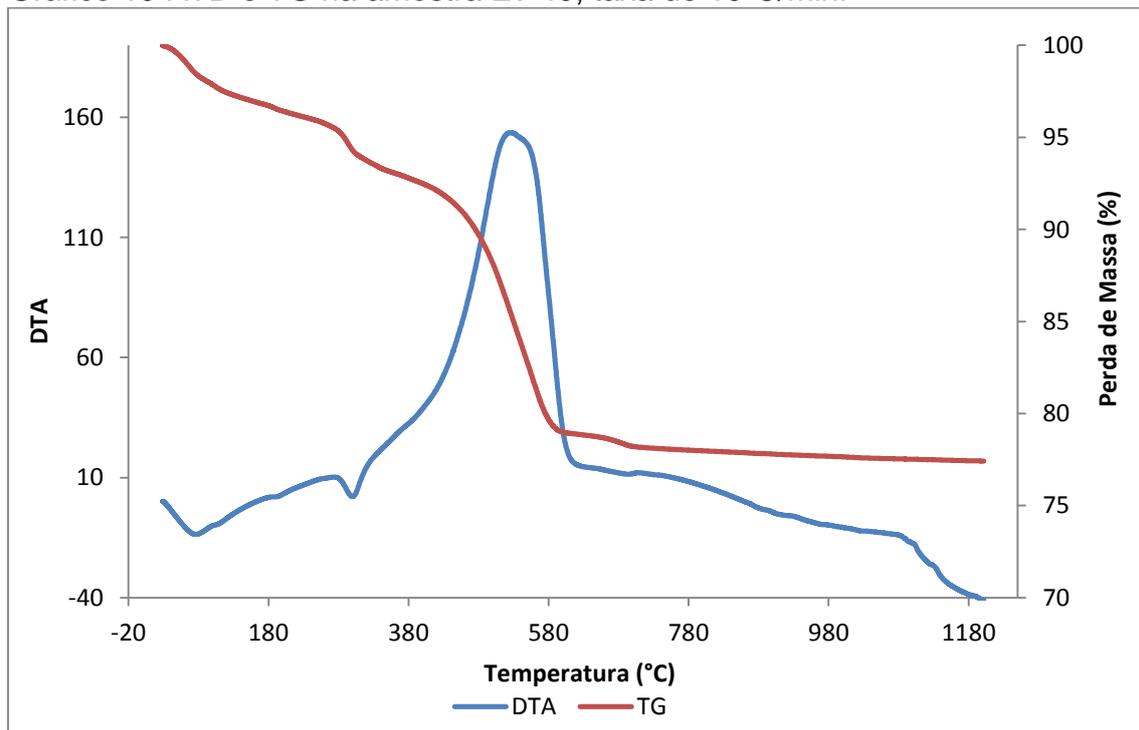
Gráfico 09- ATD e TG na amostra **Lv-45**, taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Fonte: AUTOR, 2013.

O gráfico 10 mostra o resultado da análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra **Lv-40**. A ATD foi realizada em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e partindo-se da temperatura ambiente e atingindo a temperatura máxima de 1050°C para essa amostra. A curva de ATD representada em azul como mostra a legenda. Os picos endotérmicos são em torno de 100°C referente a liberação de água superficial e em torno de 300°C que é característica da decomposição do hidróxido de alumínio presente na lama vermelha. E aproximadamente a 525°C há a reação exotérmica com uma elevada liberação de energia devido aos componentes da mistura que liberam gases. Para a termogravimétrica (TG) representada pela curva em vermelho. Para a amostra **Lv-40** observa-se uma perda de massa de 20,6%.

Gráfico 10-ATD e TG na amostra **Lv-40**, taxa de 10°C/min.

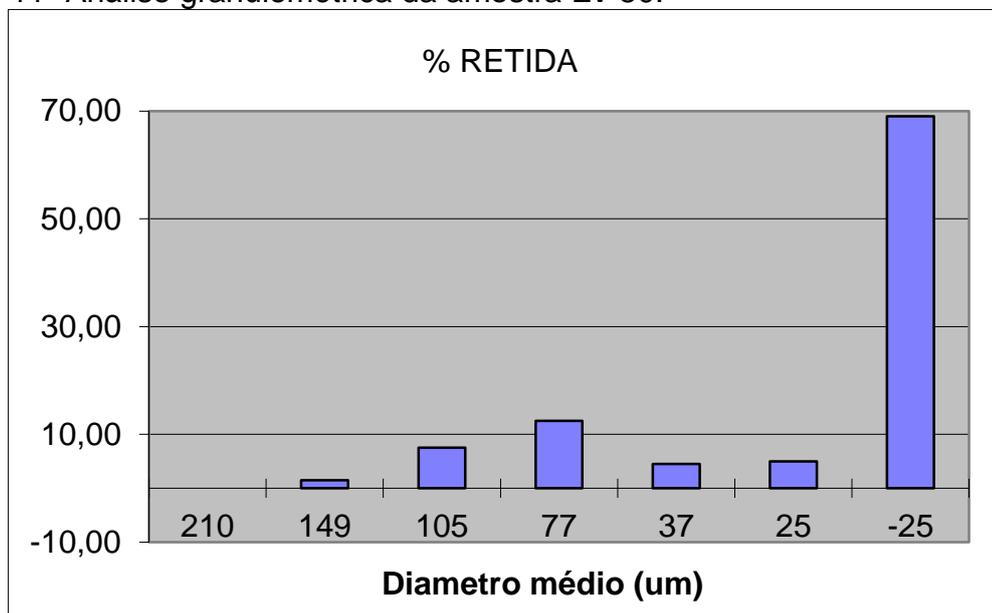


Fonte: AUTOR, 2013.

4.5 Análise granulométrica

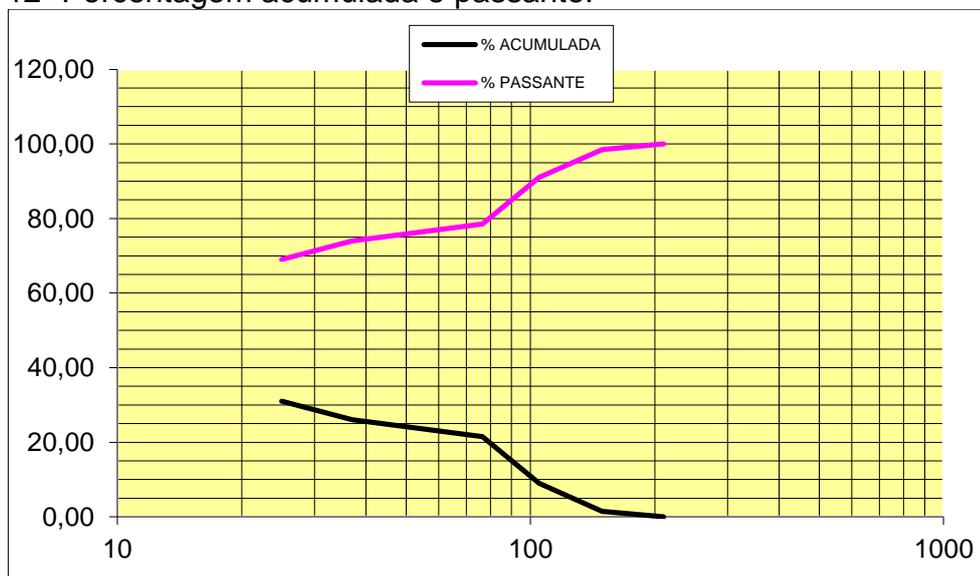
Retirou-se uma porção de 40 g da amostra **Lv-50** para a realização desse estudo granulométrico. Observa-se que essa mistura é caracterizada por apresentar 69% de suas partículas abaixo de 500# (25 μ m), o que significa uma amostra com granulometria muito fina, conseqüentemente uma área superficial elevada, isto facilita as reações de estado sólido para a produção do agregado sintético. O gráfico 11 ilustra a análise granulométrica da amostra **Lv-50** antes da sinterização e o gráfico 12 representa a quantidade do material em acumulado retido e passante.

Gráfico 11- Análise granulométrica da amostra **Lv-50**.



Fonte: AUTOR, 2013.

Gráfico 12- Porcentagem acumulada e passante.



Fonte: AUTOR, 2013.

4.6 Sinterização do agregado

A fotografia 06 ilustra o resultado do material sinterizado a 1200°C durante 4h em forno elétrico. O agregado apresenta um aspecto vítreo, ou seja, houve a formação de uma camada vítrea, observando que visualmente o agregado apresenta um aspecto poroso, além da cor escura decorrente do elevado teor de Fe na amostra. Como não se produziu os agregados em grande quantidade, o valor das dimensões encontrado não é adequado. Porém como resultado o agregado da fotografia 06 apresenta um diâmetro em torno de 1,9 cm e esta dentro da classificação de gráudo.

Fotografia 06 – Agregado sintético.

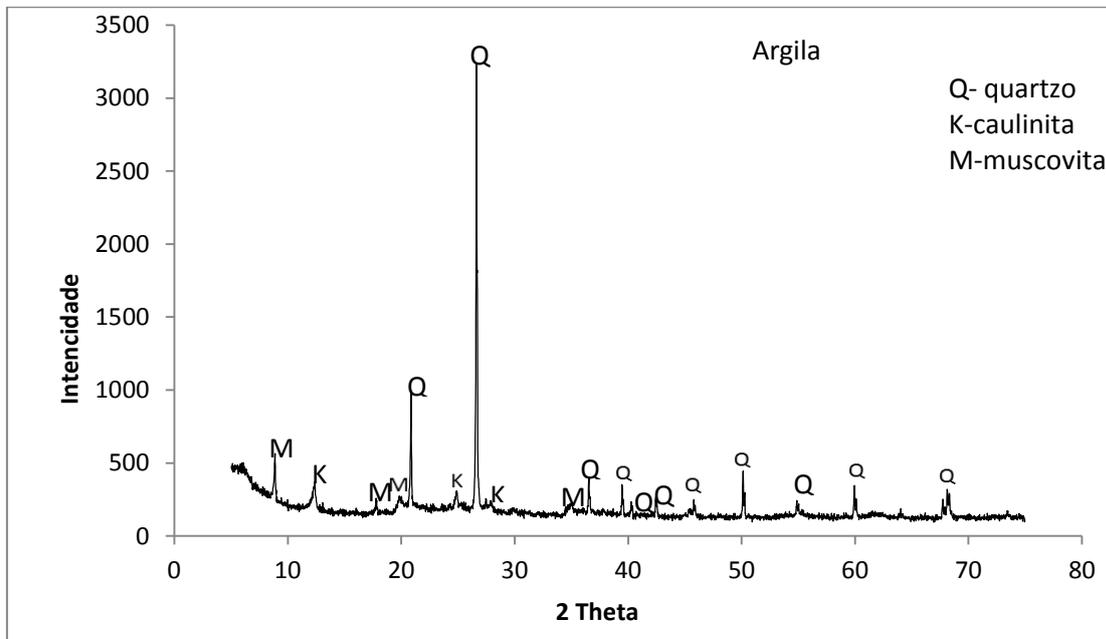


Fonte: AUTOR, 2013.

4.7 Análises de difratometria de raios-x

O gráfico 13 mostra o resultado da análise de difração de Raios-X da argila. Observando a presença de quartzo, a caulinita e a muscovita, onde o quartzo aparece como componente majoritário, caracterizando a argila como muito arenosa. A argila da beira do rio com a presença da caulinita em poucas quantidades e o elevado teor de quartzo tem uma parcela importante na formação das fases cristalinas e não cristalinas no agregado sintético. Considerando também que parte desse quartzo detectado é proveniente da areia presente na argila.

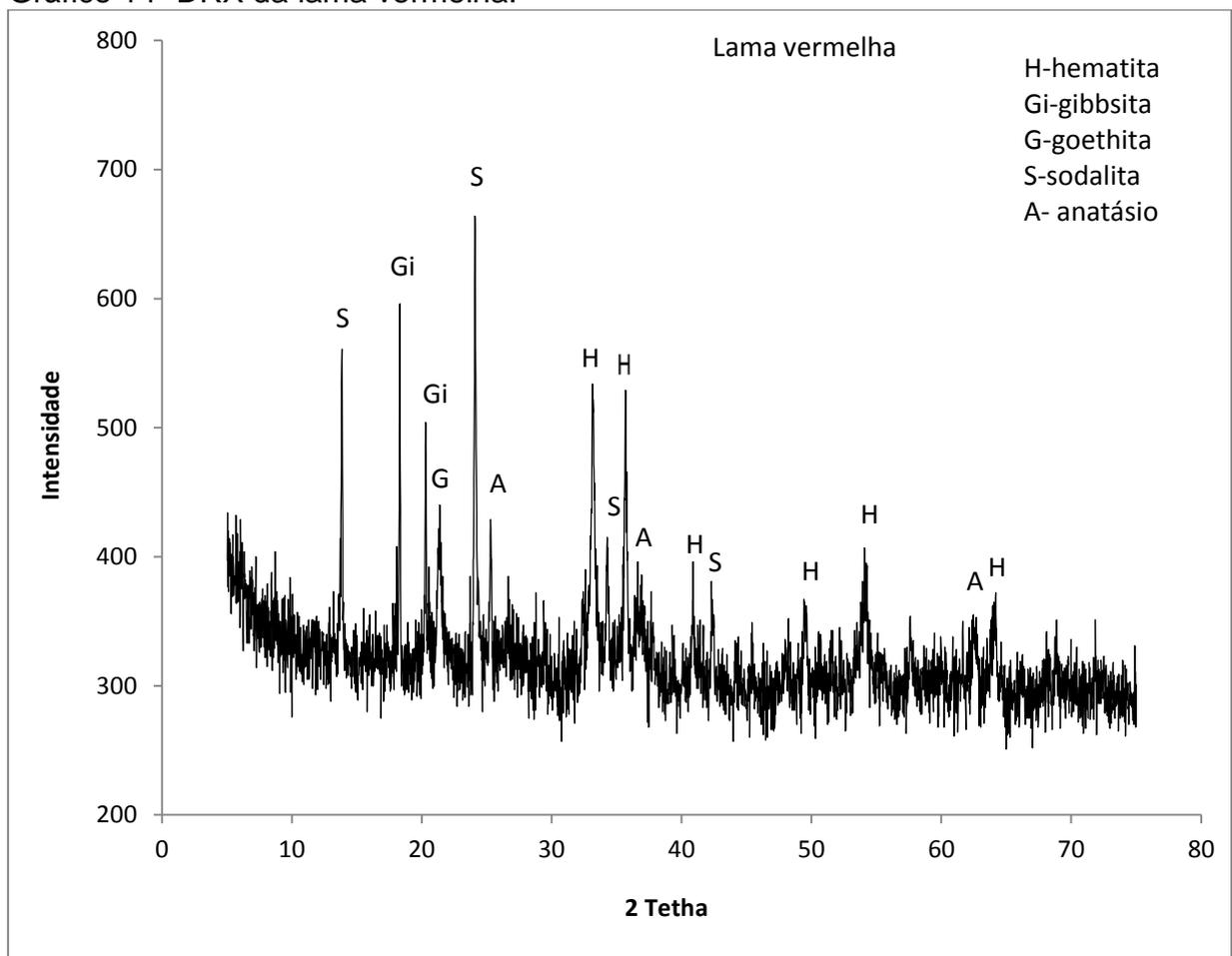
Gráfico 13- DRX da argila



Fonte: AUTOR, 2013.

O gráfico 14 ilustra o resultado da difração de Raios-X da lama vermelha, onde aparece como componentes a hematita, a gibbsita, a goethita, a sodalita e o anatásio, além da quantidade presente de fase não cristalina. Os constituintes detectados na lama são provenientes de reações recorrentes do processo Bayer. Os materiais constituintes como a hematita e a goethita que tem o Fe, podem influenciar muito as reações de estado sólido na etapa de sinterização do agregado sintético, pois atuam como contaminantes fundentes abaixando a temperatura de formação de fases como a mullita que tem influência direta na resistência mecânica, já a sodalita pode contribuir com a presença do Na que também é um dos principais fundentes.

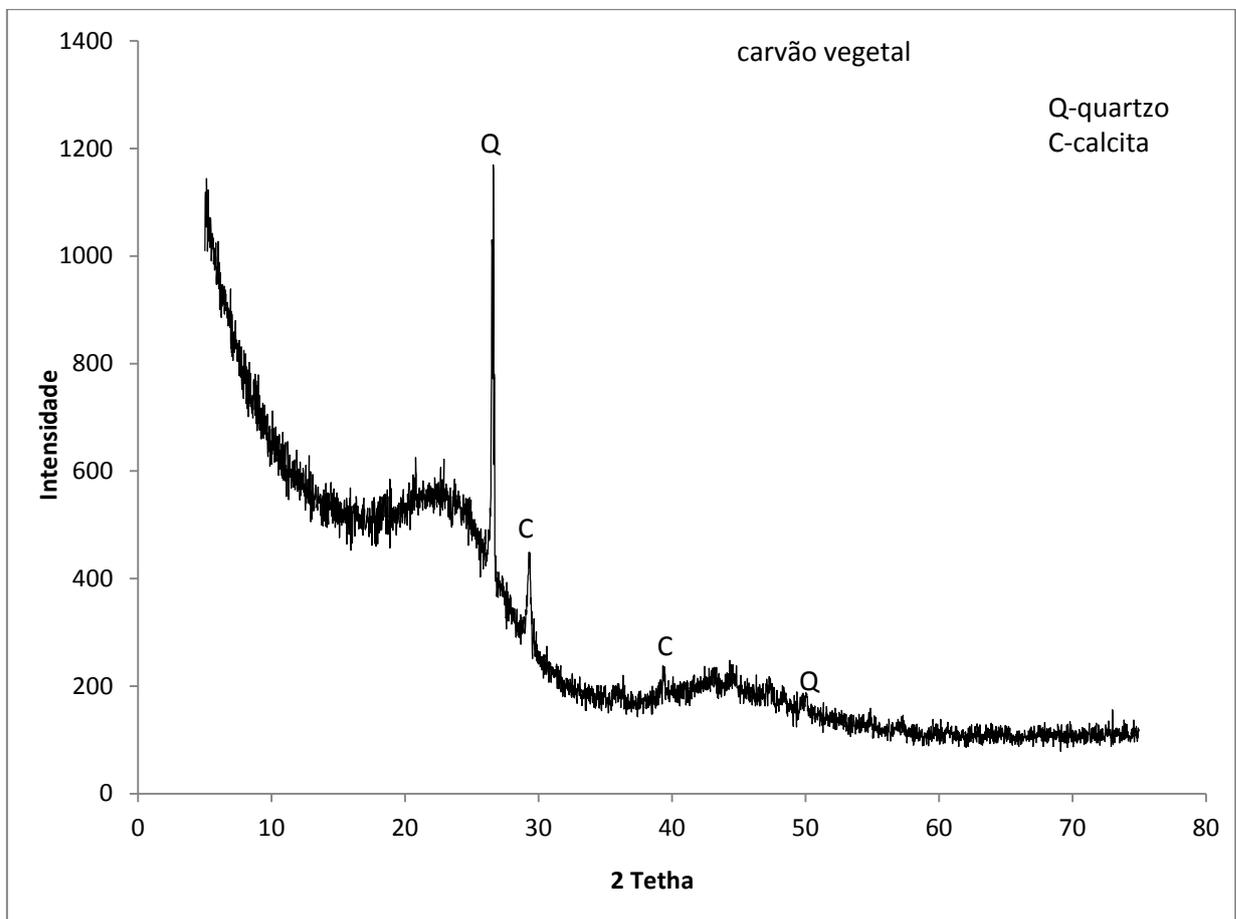
Gráfico 14- DRX da lama vermelha.



Fonte: AUTOR, 2013.

O gráfico 15 representa o resultado da difração de Raios-X do carvão vegetal (biomassa) apresentando as fases quartzo e calcita. O pico elevado do quartzo demonstra que ele aparece em grande quantidade dentro do material, enquanto que o pico reduzido da calcita mostra que pode ter ocorrido alguma pequena contaminação (sujeira) no carvão.

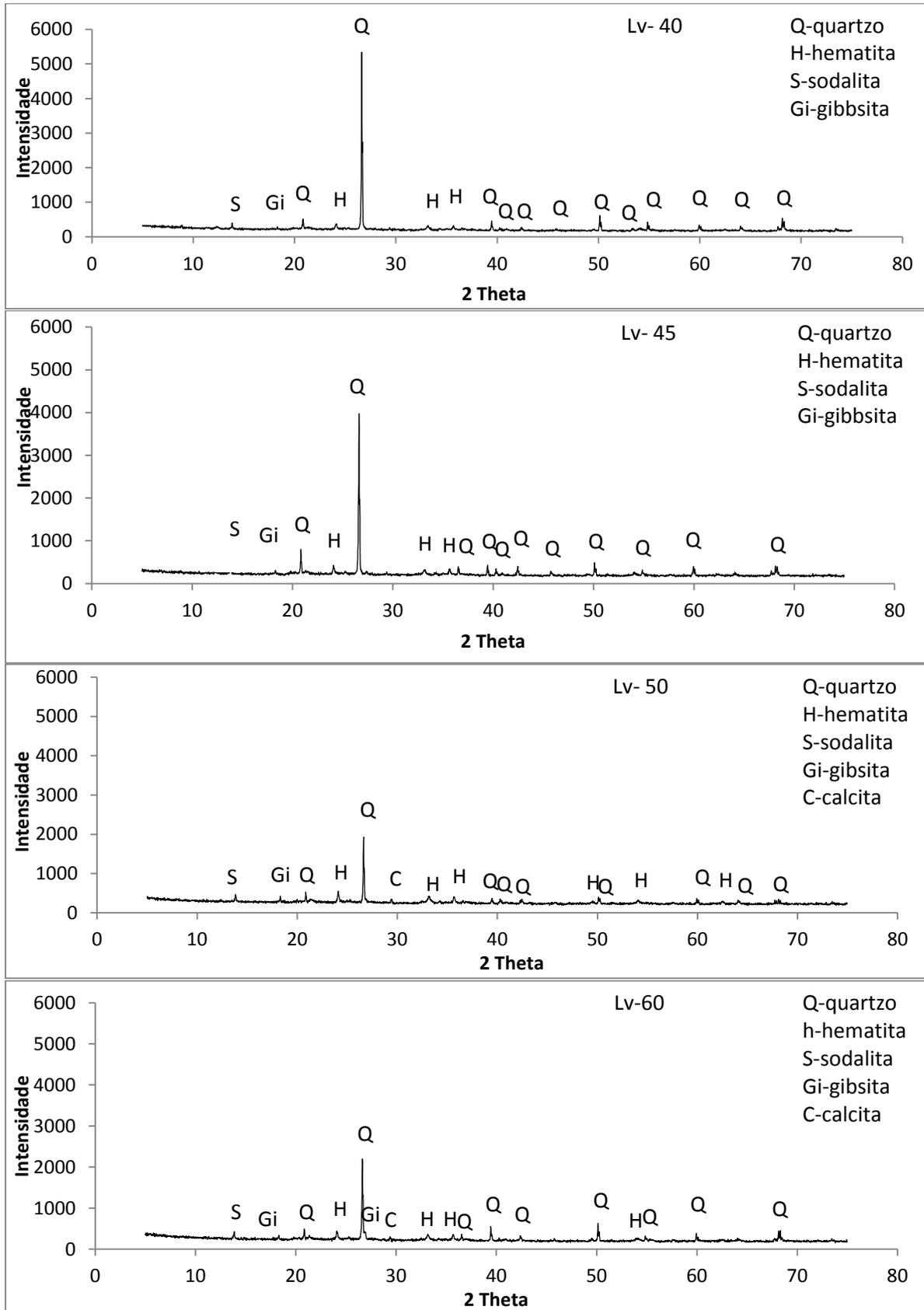
Gráfico 15- DRX do carvão vegetal.



Fonte: AUTOR, 2013.

O gráfico 16 mostra os resultados da difração de Raios-X das misturas Lv-40, Lv-45, Lv-50 e Lv-60 antes da sinterização. Os principais picos são de quartzo, hematita, sodalita, gibbsita, e calcita. Comparando os quatro difratogramas observa-se uma diminuição do principal pico característico do quartzo quando se diminui a concentração de argila na mistura, também aparecem os picos característicos da hematita, sodalita e gibbsita em menores intensidades, já para a calcita só foi detectado em dois dos quatro gráficos o pico característico, só que, em menor intensidade, o que deve ter mascarado a detecção desse material foi a pouca quantidade nas outras duas análises que a calcita não aparece.

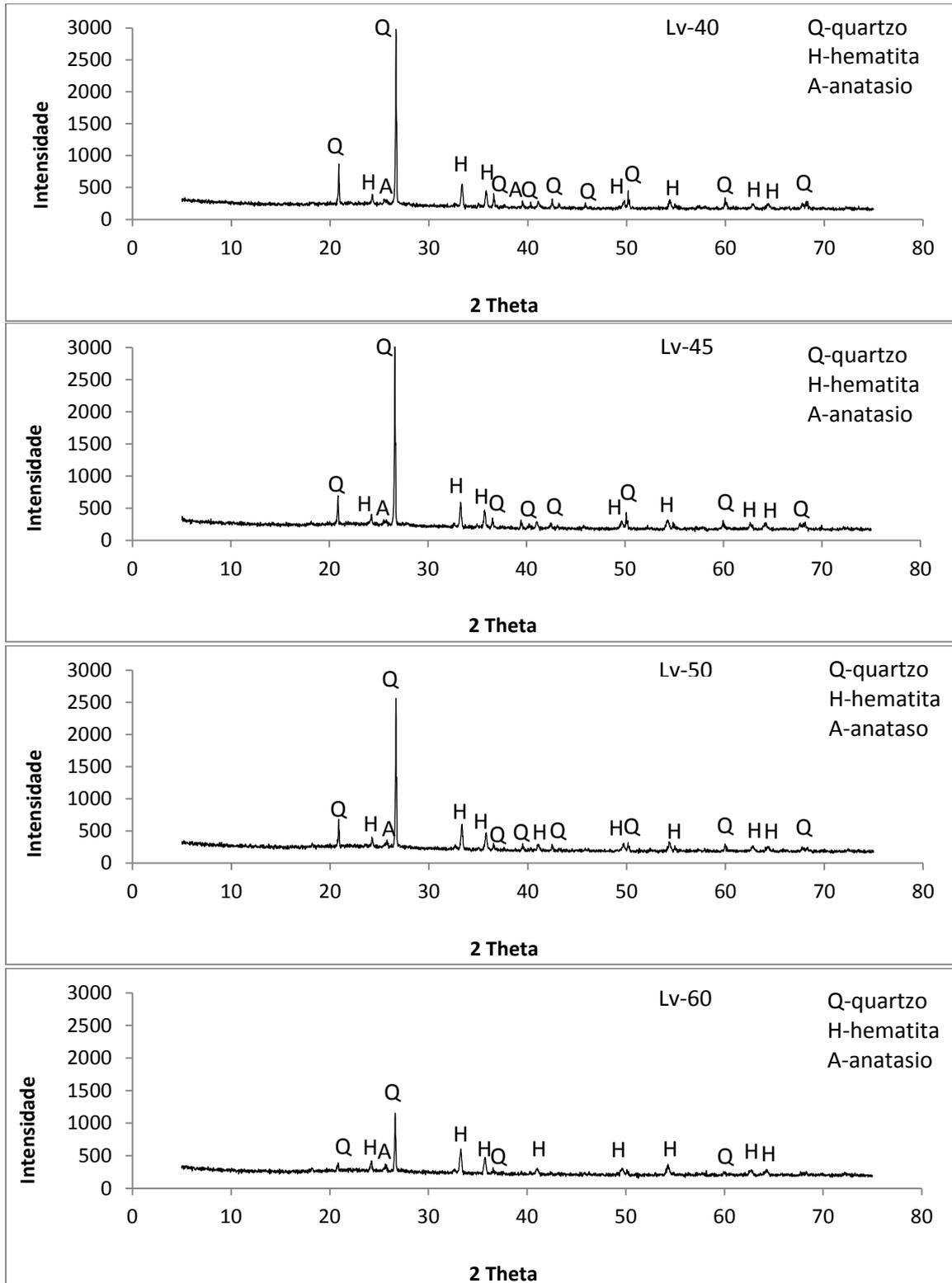
Gráfico 16- DRX das amostras Lv-40, Lv-45, Lv-50 e Lv-60 antes da sinterização.



Fonte: AUTOR, 2013.

O gráfico 17 ilustra as análises de DRX feitas nas 4 amostras de agregado sintético. Observando os gráficos foram detectados picos característicos de quartzo, hematita. Também foi detectada a presença de material não cristalino. Nos 4 difratogramas observa-se uma diminuição na intensidade do pico característico de quartzo quando se diminuí a concentração de argila dentro da mistura, esse fato também ocorre antes da sinterização, como foi verificado nos gráficos anteriores. Isso ocorre porque a argila é muito arenosa e parte desse quartzo é da areia contida na argila.

Gráfico 17- DRX das amostras Lv-60, Lv-50, Lv-45, Lv-40 após sinterização.



Fonte: AUTOR, 2013.

Pela quantidade de fase não cristalina presente nas análises de DRX do agregado obtido e a dificuldade de se detectar a mullita formada nas amostras foi necessário recorrer à técnica de eletrônica de varredura (MEV) para a observação da morfologia das partículas de mullita formada, mas para isso foi preciso embutir as amostras dos agregados antes da análise de microscopia.

4.8 Embutimento das amostras

A fotografia 07 mostra o resultado do embutimento em resina poliéster isofitálico dos corpos de prova após o preparo deste material para o MEV. O embutimento ocorreu para melhor obter as imagens, ou seja, procurar a melhor resolução possível com o objetivo de perceber a morfologia das fases cristalinas formadas a partir das reações de estado sólido presentes na etapa de sinterização dos agregados sintéticos.

Fotografia 07- Corpo de prova embutido após o preparo com politriz.

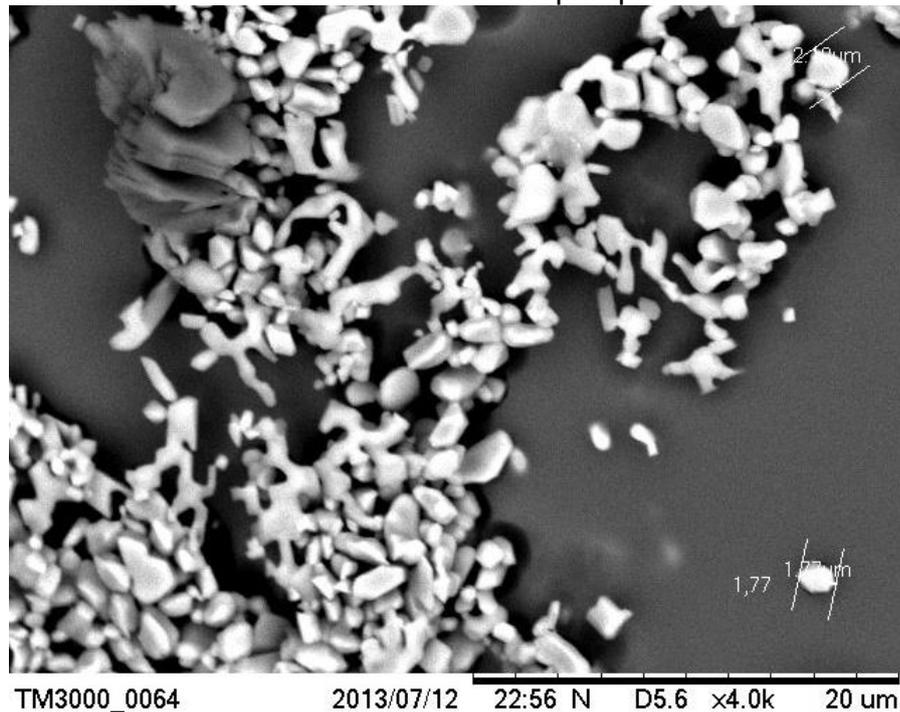


Fonte: AUTOR, 2013.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A micrografia 01 representa o resultado da microscopia eletrônica de varredura da amostra Lv-50 sem o ataque químico do HF, observando que não é possível a visualização da fase mullita, pois a camada vítrea pode estar impedindo a esta visualização.

Micrografia 01 – MEV da amostra Lv-50 sem ataque químico.



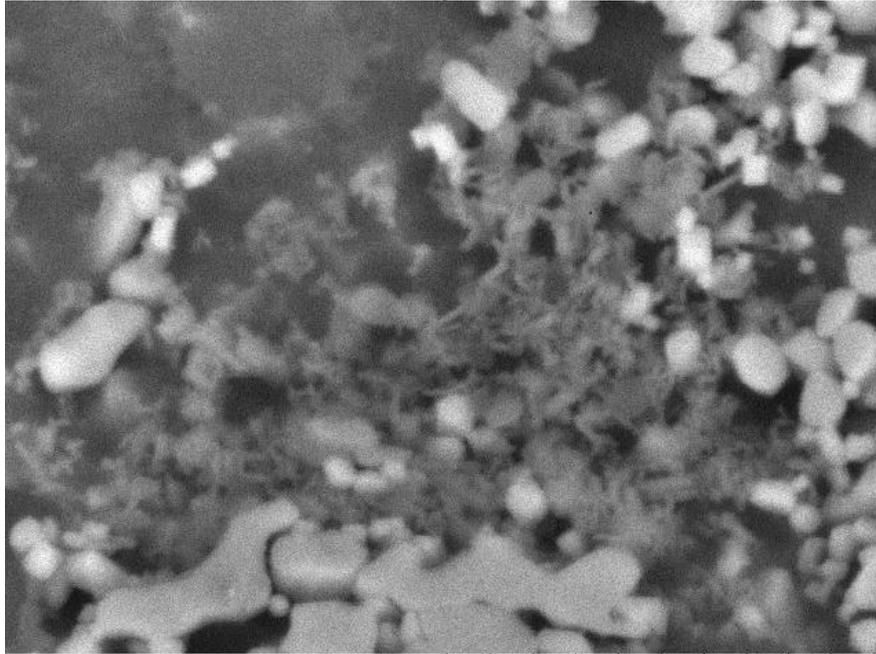
Fonte: AUTOR, 2013.

As micrografias 02, 03, 04 e 05 mostram o resultado do MEV realizado para as amostras Lv-40, Lv-45, feito um ataque químico por 3 minutos no HF a 5% e Lv-50, Lv-60 com 4 minutos no HF a 5% respectivamente. Observando as micrografias foi verificada a formação da mullita secundária de morfologia prismática. Na micrografia 02 é possível verificar que a mullita formada apresenta dimensões um pouco abaixo de 1 μm , já para a micrografia 03 é possível observar que as mullitas formadas apresentam uma dimensão em torno de 1 μm , já na micrografia 04 as mullitas formadas apresentam dimensão em torno de 2 μm e para micrografia 05 não é possível se afirmar a dimensão correta, pois não se tem uma visualização clara das mullitas formadas. A partir disso se observou que com o aumento da concentração de lama vermelha nas composições de agregado, ocorreu um pequeno aumento nas dimensões das mullitas formadas, isso apenas para as amostras Lv-40, Lv-45 e Lv-50.

Nestes casos a transformação de mullita primária para secundária pode ser observada como as descritas por BRINDLEY e NAKAHIRA (1958) citados por SOUZA (2010). As reações de estado sólido também nestes casos precisam da fase vítrea pra se completarem e a maior parte desta fase formada, devido a presença de Na e Fe na lama vermelha, pode produzir vidro com baixa viscosidade o que leva a

formação da mullita secundária a partir das estruturas da primária como é descrito por MÖRTEL e BOUBACAR (1977). As micrografias ilustram a transformação de mullita secundária a partir de mullita primária na microestrutura do agregado, em material sinterizado com temperatura em torno de 1200°C, o que está de acordo com trabalhos mais recentes na literatura (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

Micrografia 02 – MEV da amostra Lv-40, após 3 minutos no HF a 5%.

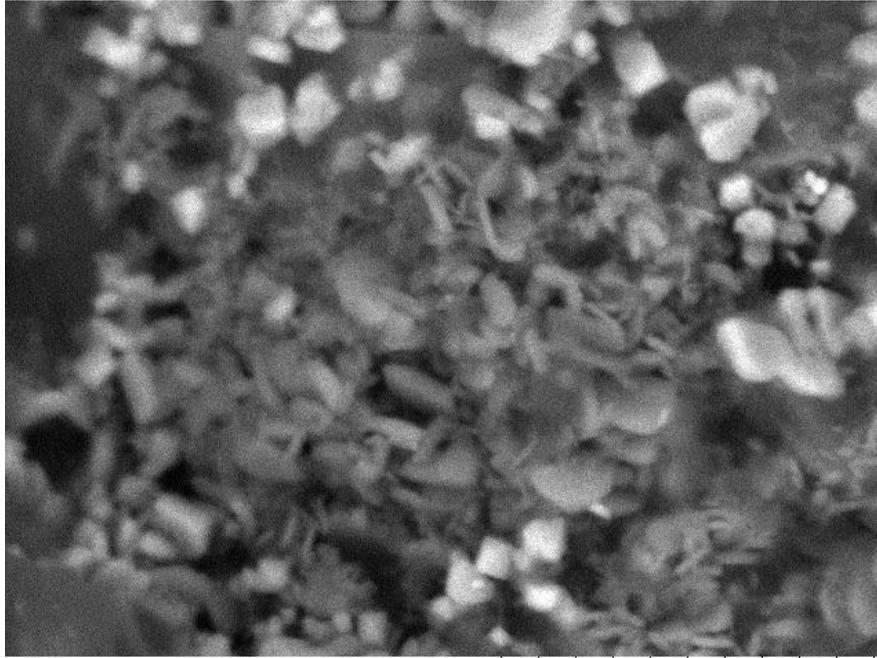


TM3000_1109

2014/02/18 13:56 N D4.4 x8.0k 10 um

Fonte: AUTOR, 2013.

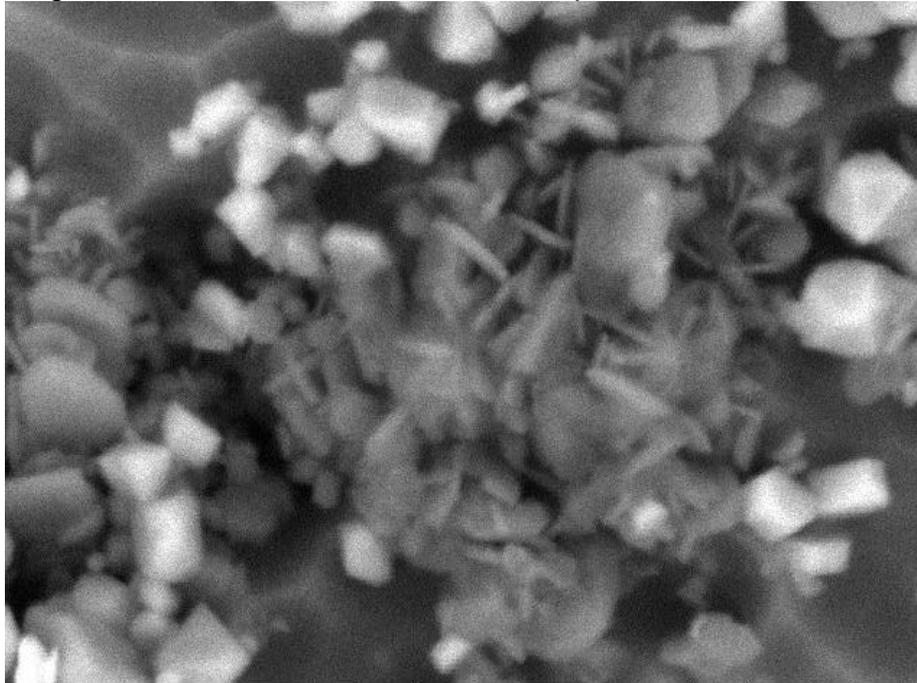
Micrografia 03 – MEV da amostra Lv-45, após 3 minutos no HF a 5%.



TM3000_1113 2014/02/18 14:15 N D4.2 x7.0k 10 um

Fonte: AUTOR, 2013.

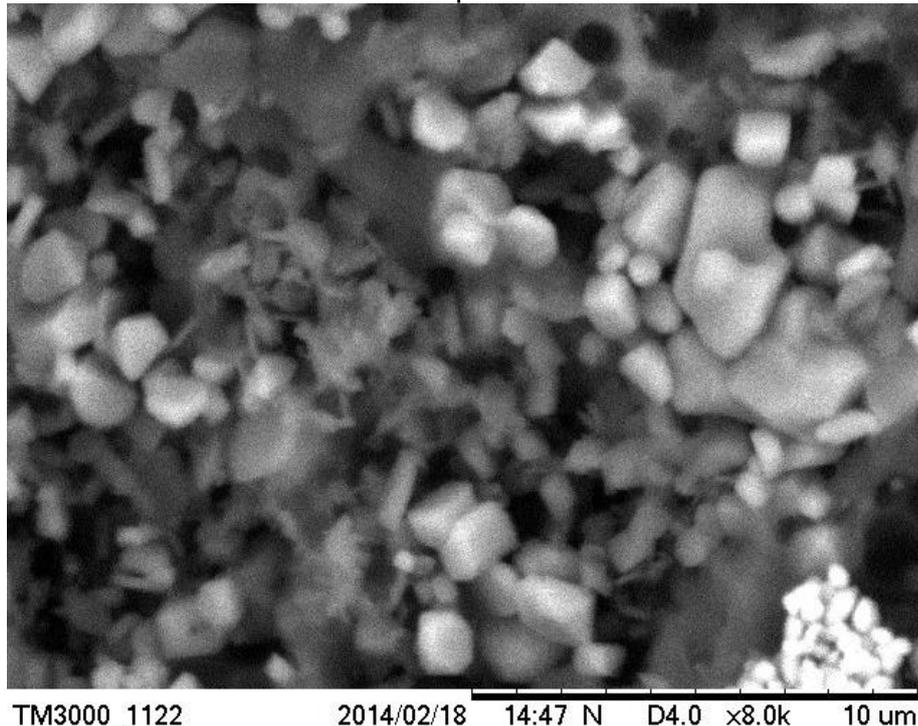
Micrografia 04 – MEV da amostra Lv-50, após 4 minutos no HF a 5%.



TM3000_1117 2014/02/18 14:30 N D3.9 x10k 10 um

Fonte: AUTOR, 2013.

Micrografia 05 – MEV da amostra Lv-60 após 4 minutos no HF a 5%.



Fonte: AUTOR, 2013.

As micrografias mostraram as amostras do agregado sinterizada a 1200°C com uma formulação em 60%, 50%, 45% e 40% de lama vermelha cujos fundentes estão presentes, representados principalmente pela presença de Na e Fe, a partir dos quais se pode observar a região onde a fase vítrea foi removida, evidenciando-se a cristalização da mullita secundária a partir da mullita primária. A superfície em questão foi observada com polimento e com ataque ácido (HF 5% por 3 e 4 minutos). A transformação observada neste caso para a mullita foi a exatamente prevista por SCHÜLLER (1979) e MÖRTEL *et al.* (2000) citado por SOUZA (2010).

4.10 Testes físicos

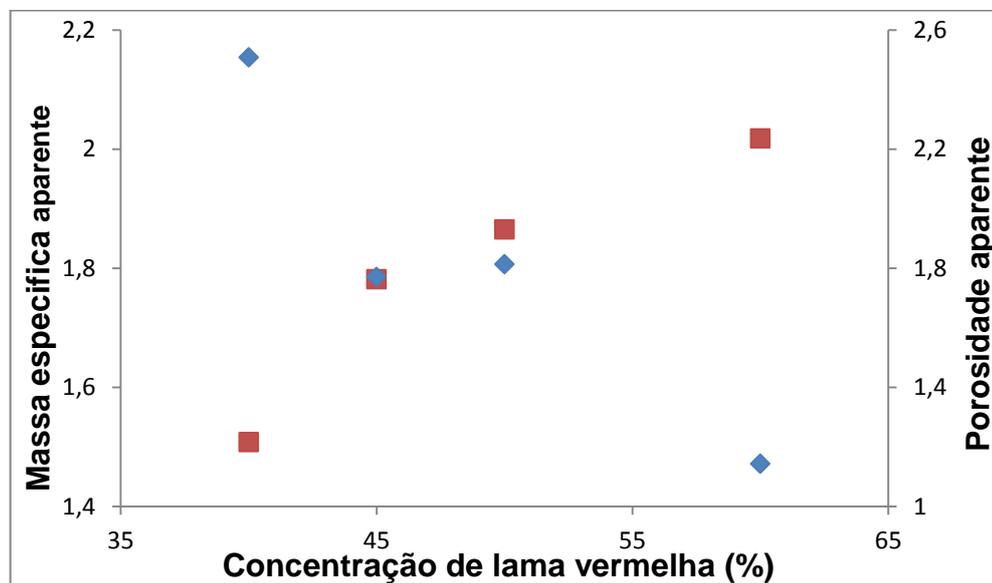
Nesse tópico são ilustrados pela tabela 12 e pelo gráfico 18 os resultados dos testes físicos realizados nos agregados sintéticos, os dados físicos são da média da massa específica aparente (MEA), da média da porosidade aparente (Pa) e da média da absorção de água (Aa) calculados. Pelo gráfico e a tabela observa-se que aumentando a porosidade e a absorção de água ocorre um decréscimo na massa específica e vice-versa.

Tabela 12 – Médias dos testes físicos dos agregados sintéticos.

Concentração de lama vermelha (%)	Média da absorção de água	Média da porosidade aparente	Média da massa específica aparente
40	1,664014	2,507732	1,507705
45	0,994456	1,770424	1,781606
50	0,981015	1,813317	1,865158
60	0,569179	1,143244	2,017694

Fonte: AUTOR, 2013.

Gráfico 18- Representação da relação da massa específica com a porosidade.



Fonte: AUTOR, 2013.

5 CONCLUSÃO

- A mistura apresentou partículas muito finas, sendo 70,5% abaixo dos 500# (25 μm), com isso acarretou o aumento da superfície de contato dos constituintes da mistura facilitando as reações de estado sólido.
- Após a etapa da queima à 1200°C por 4 horas, os agregados formados apresentaram um aspecto vítreo, ou seja, houve formação de uma camada superficial vítrea, houve o processo de sinterização do material.
- Através da análise de Raio-X detectou-se no produto formado das 4 amostras a presença de fases mineralógicas, como o quartzo, a hematita e o anatásio.
- As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que há formação de mullita nos agregados sintéticos, podendo com isso ocorrer um aumento na resistência mecânica do material sinterizado.
- Os agregados formados apresentaram em média uma massa específica abaixo de 2g/cm³, e a média dos valores de absorção de água e porosidade diminuíram comparando com o aumento da massa específica aparente, por isso a produção de agregado a partir de lama vermelha pode ser considerado viável para utilização na construção civil.

REFERÊNCIAS

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, 1995, “NBR 6502: Rochas e solos”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009, “NBR 7211: Agregado para concreto”, Rio de Janeiro.

ANTONIASSI, Juliana Lívi. **A difração de Raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxita de Porto de Trombetas, Pa.** 2010. 111f. Dissertação (Mestre em Ciências). Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. USP. São Paulo, 2010.

ANTUNES, M. L. P.; F. T. da Conceição; G. R. B. Navarro: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 3^a, 2011, São Paulo. **Anais.** São Paulo: ABEPRO, 2011.

BRAGANÇA, S. R., BERGMANN, C. P., 2004, “Microestrutura e propriedades de porcelanas”, **Cerâmica**, v. 50, pp. 291-299.

CAMPOS, André Luiz. **Cinética de cristalização de mullita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada.** 2002. 132f. Dissertação (Mestre em Ciências). Programa de Física e Química de materiais aeroespaciais do curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica. ITA. São José dos Campos, 2002.

CUNHA, M. V. P. O.; CORREA, J. A. M.; In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 57, 2011. **Anais:** ABC, 2011. p.85-93..

Estrutura e Propriedades dos Materiais Cerâmicos: Banco de Dados. Disponível em <<http://www.e-agps.info/angelus/cap6/defeitos.htm>>. Acesso em: 14 Maio 2012.

HERCULANO, Gislayne Elisana Gonçalves Coutinho. **Estudo de soluções sólidas da mullita: fabricação e propriedades.** 2007. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT: UFOP – CETEC – UEMG. Ouro Preto, 2007.

HILDEBRANDO, E. A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F.; In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 43, 1999, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ABC, 1999. p.28101-28111.

LA SERNA, H. A.; REZENDE, M. M. Agregados para a construção civil. **Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM**, 2009.

MACEDO, A. N. et. al. Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila. **Ambiente construído**, Porto Alegre, v. 11, n. 4, p. 25-36, out\dez. 2011. Disponível em <<http://seer.ufrgs.br/ambienteconstruido/article/view/19754/14568>>. Acesso em: 05 nove. 2012.

MAGALHÃES, Edilson Marques. **Estudo da cinética de secagem de agregados produzidos a partir de resíduos do processo Bayer**. 2008. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2008.

MARTELLI, Marlice Cruz. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduo de caulins das regiões do rio capim e do rio Jarí – Brasil**. 2006. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência na área de Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

MORAVIA W. G., et al. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 52, 2006, Florianópolis. **Anais** 193-199. Florianópolis: Abceram, 2006.

MÖRTEL, H., BOUBACAR, C., 1977, “Analyse von hochreintonerden und der einfluss von verunreinigungen auf das sinterverhalten”, **DeutschenKeramischenGesellschaft**, v. 54. n. 8, pp.264-267.

MÖRTEL, H., HEIMSTADT, K., 1994, “Ceramics”, **Werkstoffe und Korrosion-Materials and Corrosion**, v. 45, pp. 128-136. – 1988.

NORTON, F. H., 1973, **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo, Edgar Blucher.

OLIVEIRA, Teresinha Ferreira de. **Análise das incertezas da quantificação**. 2005. 161f. Tese (Doutora em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia industrial. PUC. Rio de Janeiro, 2005.

QUARESMA, Danielly da Silva. **Estudo hidrometalúrgico de composto de titânio proveniente do resíduo do processo Bayer**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2012.

RIBEIRO, D. V; LABRINCHA, J. A; MORELLI, M. R. Análise da difusão de cloretos no concreto contendo lama vermelha. **Revista IBRACON de Estruturais e Materiais**, v. 5, n. 2, PP 137-152, Abril. 2012. Disponível em <<http://www.revistas.ibracon.org.br/index.php/riem/article/viewFile/229/268>> Acesso em: 05 nov. 2012.

RIBEIRO, D. V; LABRINCHA, J. A; MORELLI, M. R. Efeito da adição da lama vermelha na corrosibilidade do concreto armado avaliado por meio de técnicas eletroquímicas. **Revista IBRACON de Estruturais e Materiais**, v. 5, n. 4, PP 451-467, Agost. 2012. Disponível em <<http://www.revistas.ibracon.org.br/index.php/riem/article/viewFile/230/305>> Acesso em: 05 nov. 2012.

RIVAS MERCURY, J. M. et al. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico – mecânicas da lama vermelha. **Revista Matéria**, v. 15, n. 3, PP. 445-460, 2010. Disponível em <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11081>>. Acesso em: 05 nov. 2012.

RIVAS MERCURY, J. M.; MORAES, E. C.; OLIVEIRA MONTEIRO, C. M.; In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 45, 2001, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ABC, 2001. p.0202101-0202107.

ROCHA JUNIOR, Carlos Augusto Ferreira da. **Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}** . 2011. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFPA. Belém, 2011.

ROSÁRIO, Kátia Alrelhia do. **Concreto com utilização de agregado graúdo sintético produzido a partir da lama vermelha: estudos de dosagem, propriedade e microestrutura**. 2013 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SANTOS, Diego Hildebrando. **Utilização do rejeito do processo Bayer como matéria – prima na produção de agregados leves**. 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado profissional em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

SANTOS, P. S., 1989, ***Ciência e Tecnologia de Argilas***. 2ª edição, São Paulo, Edgard Blucher.

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

SILVA FILHO, E. B. et al. **Estudo sobre a utilização da lama vermelha para remoção de corantes em efluentes têxteis**. Química Nova, v. 31, n. 5, PP. 985-989, 2008. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000500008>>. Acesso em: 05 nov. 2012.

SOUZA, José Antônio da Silva. **Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para construção civil**. 2010. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVENCES IN CLEANER PRODUCTION, 3ª, 2011, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABEPRO, 2011.