



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

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUOS DO PROCESSO
BAYER COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE
AGREGADOS SINTÉTICOS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL**

José Antonio da Silva Souza

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

Orientador: João Nazareno Nonato Quaresma

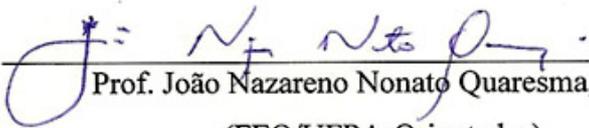
Belém
Março de 2010

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUOS DO PROCESSO BAYER
COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE AGREGADOS SINTÉTICOS
PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL**

José Antonio da Silva Souza

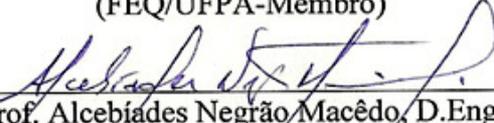
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

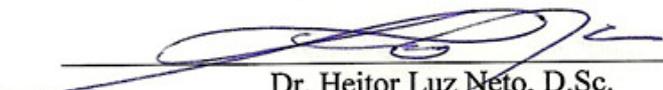
Aprovada por:

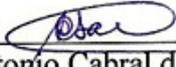

Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.
(FEQ/UFPA-Orientador)


Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. Roberto de Freitas Neves, D.Eng.
(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. Alcebades Negrão Macêdo, D.Eng.
(FEC/UFPA-Membro)


Dr. Heitor Luz Neto, D.Sc.
(INT/MCT-Membro)


Prof. Carlos Antonio Cabral dos Santos, D.Eng.
(DEM/UFPB-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

MARÇO DE 2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Instituto de Tecnologia/Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

Souza, José Antonio da Silva

Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil/José Antonio da Silva Souza; orientador, João Nazareno Nonato Quaresma. - Belém, 2010

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2010

1. Processo Bayer 2. Agregados (materiais de construção)
3. Concreto 4. Resíduos industriais - reaproveitamento I. Título
CDD 22. ed. 660.28

Este trabalho é dedicado aos amigos e colegas que sempre apoiaram, incentivaram e de alguma forma contribuíram para a elaboração do mesmo. Em particular à minha esposa pelo incentivo e perseverança.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo Professor João Nazareno Nonato Quaresma pela orientação, incentivo e ajuda na elaboração e composição do trabalho.

Ao colega e amigo Professor Emanuel Negrão Macêdo pela ajuda, incentivo e colaboração para o trabalho.

Ao colega e amigo Professor Roberto de Freitas Neves pela ajuda e parceria nos experimentos e discussão técnica.

Aos colegas do PRODERNA pelo incentivo e colaboração.

Aos técnicos da Usina de Materiais pela dedicação e ajuda nos experimentos.

Aos alunos de Trabalho de Conclusão de Curso e Bolsistas de Iniciação Científica, que de alguma forma contribuíram com informações e dados para a elaboração do trabalho.

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

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUOS DO PROCESSO BAYER
COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE AGREGADOS SINTÉTICOS
PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL**

José Antonio da Silva Souza

Março/2010

Orientador: João Nazareno Nonato Quaresma

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

A grande quantidade de resíduos sólidos, oriundos da indústria de mineração e metalurgia, constitui um sério problema sócio-ambiental. As características físico-químicas destes resíduos despertam grande interesse para outras indústrias. A indústria cerâmica pode ser uma interessante consumidora da maioria deste material, para suprir a grande escassez das reservas de matérias-primas atual. Neste contexto, este trabalho mostra os estudos realizados para a reciclagem da lama vermelha, como matéria-prima na produção de agregado sintético, visando à construção civil. A lama vermelha, principal rejeito industrial da fabricação de alumina, mostrou-se um insumo de grande interesse na fabricação de diferentes tipos de agregado para ser utilizado na produção de concreto, para a construção civil. Pelas suas características físico-químicas e a grande quantidade que é produzida anualmente (cerca de 10.000.000 t em duas fábricas, só no Norte do Brasil). Estudos realizados neste trabalho mostram a possibilidade de fabricação de agregados, com diferentes propriedades e possibilidades de aplicação, na indústria da construção civil. Estas propriedades dependem do controle de parâmetros, como o teor de sílica livre e argila, a granulometria e a temperatura de sinterização. Tais variáveis permitem controlar perfeitamente a formação de fase vítrea que é a responsável pelas propriedades dos agregados como: porosidade, resistência mecânica e densidade. Este material pode ser utilizado em concreto convencional ou em concretos especiais, para atender a demanda da construção civil.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPB as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**USE OF RESIDUES FROM THE BAYER PROCESS AS RAW MATERIAL IN
THE PRODUCTION OF SYNTHETIC AGGREGATES FOR THE CIVIL
CONSTRUCTION INDUSTRY**

José Antonio da Silva Souza

March/2010

Advisor: João Nazareno Nonato Quaresma

Research Area: Transformation of Natural Resources

The large amount of solid waste coming from mines and metallurgical industries became a serious social-environmental problem. The physical and chemical features of this material can raise a great interest in other industries. The ceramic industry might be a great customer for most of this material, since it can supply the current lack of raw material. The red mud, main industrial residue of the alumina manufacturing, has been a very interesting input for several kinds of aggregates manufacturing used for the concrete production in civil engineering. In this context, this paper deals with studies concerning the red mud recycling to be applied as raw material for the synthetic light aggregate production to be used as an alternative material in the civil construction industry. This is because of its physical-chemical features and the large amount annually produced (around 10 million tons within two factories in the North of Brazil). The studies completed in this work show the feasibility of aggregates manufacturing, with different properties and possibilities. These properties depend on the parameters control such as content of free silica and clay, and the sintering temperature. Such variables allow to perfectly controlling the glassy phase formation which is responsible for the aggregate properties such as: porosity, mechanical resistance and density. This material can be used for conventional or special concretes to supply the civil engineering needs.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	6
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA NA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	8
2.1 - A QUESTÃO AMBIENTAL E OS PROJETOS DE MINERAÇÃO.....	8
2.2 - RECICLAGEM DE RESÍDUOS E SUA IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL.....	10
2.3 - POTENCIAL DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA.....	17
2.3.1 - Resíduos da Indústria do Alumínio.....	20
2.4 - O PROCESSO BAYER E A GERAÇÃO DE LAMA VERMELHA.....	24
2.5 - ESTUDOS REALIZADOS COM SINTERIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA EM RECICLAGEM NA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	28
2.6 - PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS E ESPECIFICAÇÕES DE MATERIAIS.....	31
2.6.1 - Processamentos de Resíduos em Fornos Rotativos.....	31
2.6.1.1 - Histórico do Co-Processamento.....	31
2.6.1.2 - Normatização do Co-Processamento.....	32
2.6.1.3 - Impacto do Uso de Resíduo na Normatização do Co-Processamento....	34
2.7 - POSSIBILIDADE DE RECICLAGEM DE RESÍDUO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO.....	37
2.8 - CIMENTO: PROCESSO DE FABRICAÇÃO E PROPRIEDADES.....	38
2.9 - AGREGADOS PARA CONCRETO.....	41
2.9.1 - Classificação dos Agregados.....	41
2.9.2 - Propriedades dos Agregados.....	42
2.9.3 - Agregado Sintético.....	49
2.9.4 - Extração de Agregado na Amazônia.....	50
2.10 - FABRICAÇÃO DE CONCRETOS.....	51
2.10.1 - Fatores que Influenciam na Qualidade do Concreto.....	52
2.10.2 - Classificação dos Concretos.....	52
2.11 - PROPRIEDADES DO CONCRETO.....	53
2.11.1 - Peso Específico.....	53
2.11.2 - Resistência.....	53
2.11.3 - Durabilidade.....	55
2.12 - SINTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	56
2.12.1 - Processo de Sinterização.....	56

2.12.2 - Transformação de Fases nos Materiais Cerâmicos e Reações Características de Sinterização.....	59
2.13 - PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DA MULITA.....	66
2.14 - ESTABILIDADE DO QUARTZO E SUA INFLUÊNCIA EM TRANSFORMAÇÕES NA SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	67
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.1 - SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS UTILIZANDO LAMA VERMELHA.....	69
3.2 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS.....	71
3.2.1 - Lama Vermelha.....	71
3.2.2 - Argila Caulinítica.....	72
3.2.3 - Sílica.....	72
3.3 - ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO.....	73
3.4 - CARACTERÍSTICAS DA LAMA VERMELHA.....	73
3.4.1 - Análise Química.....	73
3.4.2 - Difração de Raios-x.....	74
3.4.3 - Análise Térmica Diferencial.....	74
3.5 - FABRICAÇÃO DO AGREGADO.....	75
3.5.1 - Conformação e Produção dos Corpos de Prova.....	76
3.5.2 - Secagem do Agregado Fabricado.....	77
3.5.3 - Queima e Ensaio dos Agregados.....	79
3.6 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS.....	80
3.6.1 - Porosidade Aparente.....	80
3.6.2 - Absorção de Água.....	81
3.6.3 - Massa Específica Aparente.....	81
CAPÍTULO 4 - SINTERIZAÇÃO, REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO E PROPRIEDADES DO AGREGADO.....	83
4.1 - REAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.....	83
4.1.1 - Reações de Vitrificação.....	84
4.1.2 - Reações de Formação de Mulita.....	86
4.1.3 - Influência do Teor de Sílica nas Reações de Sinterização.....	88
4.2 - MEDIDAS DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DO AGREGADO.....	90
4.2.1 - Variação da Porosidade.....	90
4.2.2 - Variação da Massa Específica.....	92
4.3 - ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	94
4.4 - CONTROLE DE QUALIDADE AMBIENTAL.....	96
CAPÍTULO 5 - UTILIZAÇÃO DE AGREGADO NA PRODUÇÃO DE CONCRETOS.....	98
5.1 - PRODUÇÃO DE CONCRETO CONVENCIONAL.....	98
5.2 - RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES.....	100

5.3 - ENSAIO À ABRASÃO.....	104
5.4 - MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	108
5.5 - TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL.....	109
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	111
6.1 - CONCLUSÕES.....	111
6.2 - SUGESTÕES.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
APÊNDICE I - CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS MINERAIS.....	126
APÊNDICE II - OUTRAS FONTES DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA.....	129
II.1 - Resíduos da Indústria do Caulim.....	129
II.2 - Resíduos da Indústria do Cobre.....	132
II.3 - Resíduos da Indústria Siderúrgica.....	135
APÊNDICE III - ETAPAS DO PROCESSO BAYER.....	138
III.1 - Etapa Vermelha.....	138
III.2 - Etapa Branca.....	141
III.3 - Variáveis de Controle do Processo Bayer.....	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Foto aérea da fábrica da ALUNORTE em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer. Fonte: SOUZA <i>et al.</i> (2006).....	5
Figura 2.1	Desenvolvimento da lavra de carvão (esquerda centro) na Mina do Recreio, RS, processo de recuperação em andamento (direita e plano inferior) e área reflorestada (esquerda topo). Fonte: FERNANDES <i>et al.</i> (2007).....	10
Figura 2.2	Ilustração do ciclo produtivo e de consumo, mostrando que o que não é reciclado ou reaproveitado volta a integrar os recursos naturais.....	17
Figura 2.3	Fluxograma do processo Bayer.....	25
Figura 2.4	Textura da bauxita de Paragominas. Fonte: FRANÇA e COUTO (2007).....	26
Figura 2.5	Casa construída com resíduo do processo Bayer. Fonte: SOUZA <i>et al.</i> (2006).....	28
Figura 2.6	Resistência do concreto e a relação água-cimento. Fonte: NEVILLE (1997).....	54
Figura 2.7	Influência da relação água-cimento sobre a evolução da resistência do concreto. Fonte: NEVILLE (1997).....	55
Figura 2.8	Estágio inicial de sinterização com a formação do “pescoço”....	58
Figura 2.9	Microestrutura de um material cerâmico sinterizado após a retirada da camada amorfa, evidenciando fases como a mulita e o quartzo. Fonte: CALLISTER (2008).....	60
Figura 2.10	A fase estável de mulita (mulita secundária de morfologia acicular) pode ser observada sempre na presença de Al ₂ O ₃ ou na presença de SiO ₂ . Fonte: NORTON (1973).....	61
Figura 2.11	Sequência de (a) a (d) da sinterização de materiais cerâmicos com a redução de volume e esfericidade dos poros. Fonte: SOUZA e NEVES (1995).....	61

Figura 2.12	Transformação de mulita primária (metacaulinita) em mulita secundária de morfologia acicular. Fonte: MÖRTEL (1978).....	62
Figura 2.13	Difratogramas dos corpos de prova de caulim sinterizados a 1050°C. Fonte: BORLINI <i>et al.</i> (2006).....	63
Figura 2.14	Análise térmica DTA-TGA do resíduo de caulim. Fonte: CAVALCANTE <i>et al.</i> (2006).....	64
Figura 2.15	Quantidade de mulita formada com a redução do teor de quartzo para vários teores de Al ₂ O ₃ representados pelo conteúdo de pirofilita. Fonte: MUKHOPADHYAY <i>et al.</i> (2009).....	65
Figura 2.16	Aumento de mulita diretamente ligado ao aumento de resistência à flexão. Fonte: MUKHOPADHYAY <i>et al.</i> (2009)..	66
Figura 2.17	Aplicação de materiais fabricados com mulita estabilizada.....	67
Figura 2.18	Influência do teor de ferro na estabilidade de cristobalita, evidenciando que a chance de estabilidade depende do aumento do teor de Fe. Fonte: PRIM <i>et al.</i> (2009).....	68
Figura 3.1	Difração de raios-x da lama vermelha e da argila utilizadas.....	74
Figura 3.2	Análise térmica diferencial da argila e da lama vermelha utilizadas.....	75
Figura 3.3	Extrusora e betoneira utilizadas para dar a forma geométrica e produzir o agregado sintético.....	77
Figura 3.4	Forma de disposição do material no forno elétrico após a conformação.....	77
Figura 3.5	Vista frontal do secador tipo túnel com convecção forçada de leito estacionário.....	78
Figura 3.6	Visualização global do sistema. Fonte: SOUZA (2007).....	78
Figura 3.7	Agregado após a queima. Esquerda: produzido pela extrusora; direita: produzido pelo tambor rotativo.....	80
Figura 3.8	Fluxograma da metodologia empregada para fabricação do agregado.....	82

Figura 4.1	Modelo representativo das etapas relativas às reações de vitrificação na sinterização de materiais cerâmicos em temperaturas elevadas de (a) a (d), com conseqüente redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final. Fonte: NORTON (1973).....	85
Figura 4.2	Imagem da microestrutura do agregado sintético enfatizando a grande quantidade de fase vítrea retirada e a conseqüente formação de mulita secundária devido à baixa viscosidade alcançada nesta região. Fonte MÖRTEL (1978).....	85
Figura 4.3	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 é o raio da partícula e x é o raio do pescoço. Fonte: NORTON (1973).....	86
Figura 4.4	Presença intensa de quartzo não-transformado na formação de mulita secundária de morfologia acicular, que de acordo com a literatura é formada em regiões de menor viscosidade da fase vítrea. Fonte MÖRTEL (1978).....	87
Figura 4.5	Nucleação e crescimento de mulita secundária a partir da estrutura de mulitas primárias. Fonte: MÖRTEL (1978).....	88
Figura 4.6	Fase cristobalita estabilizada pela possível presença de ferro no interior da estrutura do quartzo, produzindo uma coloração amarela intensa, com sinterização a 1250°C.....	89
Figura 4.7	Comportamento da massa específica e da porosidade aparente com o teor de sílica.....	91
Figura 4.8	Comportamento da massa específica com o teor de sílica a diferentes temperaturas de queima.....	93
Figura 4.9	Massa específica em função da temperatura de queima para 20% em peso de sílica e texturas das superfícies para as temperaturas de 1200°C e 1300°C.....	94

Figura 4.10	Análise de difratometria de raios-x no material após a queima.....	96
Figura 5.1	Fluxograma da metodologia empregada para produção do agregado.....	98
Figura 5.2	Agregados antes da queima (à esquerda) e após a queima a 1200°C (à direita).....	99
Figura 5.3	Ensaio de compressão axial simples.....	101
Figura 5.4	Valores experimentais médios para a resistência à compressão axial simples.....	102
Figura 5.5	Detalhe da maioria das roturas dos corpos de prova sem rompimento do agregado.....	102
Figura 5.6	Influência da variação da massa específica na resistência à compressão exibida pelo concreto fabricado com o agregado.....	104
Figura 5.7	Moldagem dos discos para abrasão.....	105
Figura 5.8	Ensaio de abrasão hidráulica.....	105
Figura 5.9	Evolução da altura média de desgaste com o tempo.....	107
Figura 5.10	Evolução do desgaste médio em função do tempo.....	107
Figura 5.11	Aparência na sétima medição.....	108
Figura 5.12	Valores experimentais médios para os três ensaios mecânicos.....	110
Figura II.1	Características do resíduo de caulim da <i>Imerys Rio Capim Caulim</i> descartado em Barcarena-PA mostrando a estrutura típica hexagonal da caulinita ainda preservada.....	129
Figura II.2	Lagos de resíduo de caulim situados no Município de Almeirim, PA.....	130
Figura II.3	Exemplares de corpos de prova com agregado.....	135
Figura III.1	Pátio de estocagem de bauxita. Fonte: ALUNORTE (2008).....	139
Figura III.2	Interior do moinho de bolas em moagem a úmido. Fonte: ALUNORTE (2008).....	139
Figura III.3	Digestores. Fonte: ALUNORTE (2008).....	140
Figura III.4	Decantador. Fonte: ALUNORTE (2008).....	140

Figura III.5	Filtros para separação da lama vermelha. Fonte: ALUNORTE (2008).....	141
Figura III.6	Precipitadores de hidrato de alumínio. Fonte: ALUNORTE (2008).....	142
Figura III.7	Calcinadores de alumina alfa. Fonte: ALUNORTE (2008).....	143
Figura III.8	Expedição da alumina no Porto de Vila do Conde em Barcarena. Fonte: ALUNORTE (2008).....	143
Figura III.9	Relação da precipitação com a área superficial. Fonte: CARNEIRO e MACFIE (1993).....	145
Figura III.10	Cristalizador. Fonte: MULLIN (2001).....	146
Figura III.11	Relação da concentração com o tempo na cristalização do hidrato. Fonte: HOSTOMSKY <i>et al.</i> (2001).....	147
Figura III.12	Cristal de trihidrato de alumina. Fonte: LIVERSIDGE e CUNDY (1995).....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Resumo dos resíduos gerados pela indústria minero-metalúrgica.....	19
Tabela 2.2	Diferenças no tratamento entre diversos tipos de bauxitos no processo Bayer. Fonte: SANTOS (1989).....	26
Tabela 2.3	Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita. Fonte: SILVA FILHO <i>et al.</i> (2007).....	27
Tabela 2.4	Distribuição do parque industrial de cerâmica vermelha no Estado do Pará.....	30
Tabela 2.5	Limites de emissão da norma de co-processamento. Fonte: CONAMA (1999).....	34
Tabela 2.6	Limites granulométricos para agregados miúdos estabelecidos na norma ABNT NBR 7211:1983.....	48
Tabela 2.7	Limites granulométricos para agregados graúdos estabelecidos na norma ABNT NBR 7211:1983.....	49
Tabela 2.8	Características dos três estágios de sinterização. Fonte: ROCHA (1981).....	59
Tabela 3.1	Composição química da lama vermelha.....	72
Tabela 3.2	Análise química da argila utilizada.....	72
Tabela 3.3	Composição química média da lama vermelha utilizada.....	74
Tabela 3.4	Proporções dos componentes em cada mistura.....	76
Tabela 4.1	Valores de porosidade aparente a diferentes temperaturas e tempo de queima de 180 minutos.....	90
Tabela 4.2	Valores da massa específica obtidos a diferentes temperaturas de queima.....	92
Tabela 4.3	Resultados dos ensaios de lixiviação de acordo com a norma ABNT NBR 10005:2004 (ABNT, 2004b).....	96
Tabela 4.4	Resultados dos ensaios de solubilização de acordo com a norma ABNT NBR 10006:2004 (ABNT, 2004c).....	97
Tabela 5.1	Quantidade e dimensões dos corpos de prova nos ensaios.....	100
Tabela 5.2	Resultados dos ensaios para a resistência à compressão axial simples.....	101

Tabela 5.3	Comportamento da resistência à compressão do concreto fabricado com agregado sintético.....	103
Tabela 5.4	Resultados dos ensaios para módulo de elasticidade.....	108
Tabela 5.5	Resultados dos ensaios para resistência à tração por compressão diametral.....	109
Tabela I.1	Grupo dos minerais físicos. Fonte: FERNANDES et al. (2007)...	126
Tabela I.2	Grupo dos minerais químicos. Fonte: FERNANDES et al. (2007).....	127
Tabela I.3	Propriedades minerais funcionais.....	128
Tabela II.1	Composição química do rejeito do beneficiamento do cobre.....	134

NOMENCLATURA

AA	Absorção de Água
ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ACI	AMERICAN CONCRETE INSTITUTE
ALBRAS	ALUMÍNIO BRASILEIRO S.A.
ALCAN	RIO TINTO ALCAN
ALCOA	ALCOA ALUMÍNIO S.A.
ALUNORTE	ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
CBA	COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO
CETEM	CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL
CETESB	COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
CPRM	COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS
CPs	Corpos de Prova
CVRD	COMPANHIA VALE DO RIO DOCE
DNPM	DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL
DRS	Depósito de Rejeitos Sólidos
FEAM	FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE
FUNTAC	FUNDAÇÃO DE TECNOLOGIA DO ESTADO DO ACRE
f_c	Resistência à Compressão
IBGE	INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA
IEL	INSTITUTO EVALDO LODI
LV	Lama Vermelha
MEA	Massa Específica Aparente
PA	Porosidade Aparente
RGC	Rejeito Gasto de Cubas
SEBRAE	SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS

LETRAS GREGAS

γ	Peso Específico
ρ_L	Massa Específica da Água

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Em seu último livro, *A Vingança de Gaia*, LOVELOCK (2006) faz uma dura crítica ao modelo de desenvolvimento adotado pela nossa sociedade e ao mesmo tempo a sua alternativa: o desenvolvimento sustentável. Na visão do autor mesmo a política do desenvolvimento sustentável levará o planeta a uma probabilidade de mudança desastrosa. Até certo ponto e de maneira pessimista, é defendida no livro a idéia de que já foi ultrapassado o limite do qual seria possível retroceder e impedir as catástrofes provocadas pelo aquecimento global. Mesmo medidas ambientalistas como a busca por fontes de energias renováveis são inócuas, quando não agravam ainda mais o processo de aquecimento global. O livro de maneira polêmica trata o planeta Terra como um ente provido de vida: a teoria Gaia. Essa teoria, muito criticada pelo meio científico, vê a Terra como um sistema completo entre suas partes animadas e inanimadas. A definição de Gaia nas palavras do autor seria um invólucro esférico fino de matéria que cerca o interior incandescente. Começa onde as rochas crustais encontram o magma do interior quente da Terra, em média, a uns 160 quilômetros abaixo da superfície, e avança outros 160 quilômetros para fora através do oceano e ar até a ainda mais quente termosfera, na fronteira com o espaço. Inclui a biosfera e é um sistema fisiológico dinâmico que vem mantendo o planeta apto para a vida há mais de 3 bilhões de anos. Desta forma o autor chama Gaia de um sistema fisiológico porque parece dotada do objetivo inconsciente de regular o clima e a química em um estado confortável para a vida.

Em todas as atividades humanas, do início do século XXI é marcado pela busca de um equilíbrio entre o retirar e o repor, quando se trata de recursos naturais, porém o conceito de sustentabilidade é dúbio quando estiver relacionado com bens naturais não renováveis, em destaque os minerais, ou seja, ou descobre-se e coloca-se em prática maneiras mais racionais do uso dos recursos naturais, ou se terá cada vez mais desequilíbrios climáticos, poluição do ar, das águas e dos solos e uma consequente

baixa da qualidade de vida de um número cada vez maior de pessoas. Apesar do esforço para a utilização com racionalidade dos recursos naturais disponíveis, a teoria de Gaia (LOVELOCK, 1979) contrapõe-se totalmente a este princípio e defende de forma mais radical a redução total do desperdício e a reciclagem de todos os materiais já extraídos da natureza, isto seria segundo LOVELOCK (1979) a única forma de iniciar um processo de recuperação e melhoria da qualidade do sistema que foi depredado ao longo da civilização.

Neste foco está o extrativismo mineral, que como bem não renovável, precisa ser mais bem explorado e utilizado, demandando novas leis de tributação e uma política de extração destes bens, que possam trazer mais retorno para as populações mais afetadas e diretamente ligadas aos pólos de extração mineral. Estes projetos no século XXI precisam estar direcionados por políticas que possam obter mais retorno econômico e social para as populações afetadas, priorizando a questão ambiental, mitigando os danos aos ecossistemas, principalmente reestruturando a cadeia produtiva com a verticalização industrial, sempre que possível com instalações industriais nos próprios municípios de origem ou vizinhanças, melhorando a qualidade de vida das cidades envolvidas com o extrativismo mineral (IBGE, 2007).

Desde o século XVI, quando os portugueses chegaram ao Brasil, a busca e o aproveitamento de recursos minerais têm contribuído para a economia nacional e determinado parte da ocupação do território. A indústria mineral no Brasil é responsável por um produto interno bruto de US\$ 54 bilhões (excetuando-se petróleo e gás), que responde por US\$ 24 bilhões (20%) na pauta de exportações, sob a forma de bens primários, manufaturados e compostos químicos, correspondentes a 34% do saldo da balança comercial. A mão-de-obra direta ocupada na indústria extrativa mineral atinge segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE um total de 246 mil pessoas (IBGE, 2007).

O subsolo brasileiro possui importantes depósitos minerais e produz atualmente cerca de 70 substâncias, sendo 21 do grupo de minerais metálicos, 45 dos não-metálicos e quatro dos energéticos. O setor mineral é composto por 95% de pequenas e médias minerações. Cerca de 4% das minas ficam na região Norte, 8% no Centro-Oeste, 13% no Nordeste, 21% no Sul e 54% no Sudeste.

A mineração é uma atividade industrial importante e necessária, embora possa produzir impactos ambientais nas fases de extração, beneficiamento, refino e fechamento de mina. Ela tem sido considerada uma atividade que tem causado problemas de poluição sonora, da água e do ar, erosão e subsidência do terreno. Também têm sido associadas à mineração questões sociais, como: conflitos pelo uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano. No contexto urbano, os impactos da mineração são agravados pela proximidade entre áreas mineradas e aquelas habitadas. É o caso das vibrações, ruídos e dos impactos visuais causados pelos altos volumes de rocha e terra movimentadas.

Em termos gerais, os maiores problemas ambientais não se devem à mineração moderna, que dispõe de meios técnicos e recursos para manter a situação sob controle, de acordo com as legislações ambientais e atendendo às expectativas e reivindicações das populações locais. Uma parcela significativa dos problemas vividos atualmente foi herdada do passado, em forma de passivo ambiental. Os rejeitos das minas contêm substâncias nocivas ao ambiente e ao homem, que continuam a causar problemas mesmo depois do fim do ciclo minerário.

Segundo MEIRELES FILHO (2007), ao escrever *O Livro de Ouro da Amazônia*, mostra que a Amazônia brasileira abriga um terço das espécies vivas do planeta. A biodiversidade é tão intensa que, em algumas regiões, em apenas um hectare de floresta foram catalogados 300 diferentes tipos de árvores. O subsolo é igualmente rico: seu estoque de minério foi estimado por especialistas em 7,2 trilhões de dólares. Existem grandes jazidas de ouro, cobre, cassiterita, titânio, estanho, chumbo, tântalo, zinco, columbita, urânio e nióbio. A prática corrente das grandes mineradoras é obter o máximo de lucro possível e pouco contribui com as comunidades. Ou, pior ainda, causar graves problemas sociais e ambientais.

A sequência da ordem de prioridades a ser atendida pelos projetos a serem implantados deveria ter uma ordem de avaliação muito mais criteriosa e o ser humano deve se conscientizar que a ordem de avaliação dos projetos precisa ser invertida e definida como:

- 1 - Ambientalmente correto.
- 2 - Socialmente justo.
- 3 - Finalmente, economicamente viável.

Os investimentos, em todos os setores, estariam priorizando certamente o homem e o meio ambiente, como um conjunto, cujo futuro e coexistência devem estar muito acima de interesses comerciais.

Todos os bens de consumo de alguma forma saíram do meio ambiente, cabe aos responsáveis por esta extração, trabalharem no sentido de que este processo, comece a ser o menos danoso possível, “Ambientalmente correto”, o que significa priorizar métodos de extração menos danosos e mais racionais, mas, sobretudo, retirar da natureza somente o necessário, maximizando a eficiência dos processos de produção e principalmente definindo uma busca incessante na utilização dos resíduos industriais, para que estes voltem como matéria-prima para o processo produtivo.

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

Os hábitos de consumo da sociedade moderna, a definição de regulamentações específicas para a indústria de mineração e metalurgia, a implementação de centros de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias adequadas, constituem pauta de ações específicas de setores governamentais e empresariais na reciclagem de resíduos da indústria de mineração. Há trinta anos o Estado do Pará iniciou sua atividade na direção da produção de alumínio, com o início da extração de bauxita na região de Trombetas com a Mineração Rio do Norte. No ano de 2010, o Estado do Pará irá produzir 25.000.000 de toneladas de Bauxita (PINTO, 2009), dos quais 60% serão transformados em alumina, em plantas no Pará pela ALUNORTE e no Maranhão pela ALCOA, gerando cerca de 9.000.000 de toneladas de resíduo conhecido como Lama Vermelha. Particularmente a indústria de alumínio primário, na transformação da bauxita em alumina através do processo Bayer, na fábrica da ALUNORTE do Grupo Vale, situada no Município de Barcarena no Estado do Pará, a 45 km de Belém, a geração de resíduo é da ordem de 4,5 milhões de toneladas/ano de lama vermelha, a qual é armazenada em reservatórios especiais, revestidos com manta de PVC (cloreto de polivinila), e ocupa uma área de cerca de 4 km² como mostrado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Foto aérea da fábrica da ALUNORTE em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS) onde é estocada a lama vermelha proveniente do processo Bayer. Fonte: SOUZA *et al.* (2006).

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a estudar de acordo com o programa de VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO E METALURGIA, as características de resíduos ricos em sílico-aluminatos, como a lama vermelha do processo Bayer com a intensa presença de óxidos, como ferro e sódio, que facilitam os processos de sinterização, na fabricação de agregado sintético. Resíduos como a lama vermelha, gerados em grande quantidade pela indústria de alumina e com características físico-químicas importantes para a sinterização destes materiais, com resistência mecânica superior a agregados naturais, podem substituir facilmente do ponto de vista técnico, estes agregados extraídos diretamente da natureza e que são utilizados na construção civil, evitando a lavra predatória deste material das reservas naturais. Aplicando definitivamente o conceito de auto-sustentabilidade à indústria de mineração e metalurgia.

Mais especificamente, objetiva-se:

- Desenvolver técnicas, a partir de experiências já realizadas anteriormente de sinterização para sílico-aluminatos (lama vermelha), visando à fabricação de agregado sintético à base da mistura lama vermelha-sílica sinterizada.

- Definir a composição mais adequada, em termos principalmente da relação sílica livre e alumina, para a fabricação de agregado sintético, estudando as transformações de fases, responsáveis pela formação de mulita secundária de morfologia acicular (forma de agulhas), para as diferentes temperaturas de sinterização com auxílio de técnicas de microscopia e difratometria de raios-x;
- Estudar a estabilidade das transformações de fases do quartzo, normalmente estabilizadas como cristobalita, devido à presença de impurezas (íons mais pesados) como Fe, Ca e Ti, que propiciam ao agregado propriedades interessantes, como a formação de mulita em temperatura mais baixa e baixa dilatação térmica devido às variações de temperatura;
- Caracterizar a porosidade adquirida, dependente da temperatura e teor de sílica, com auxílio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, definindo parâmetros de porosidade específicos, importantes para a aderência cimento/agregado;
- Estabelecer a influência do teor de sílica e da temperatura, em propriedades importantes do agregado fabricado como: Massa específica, porosidade, retração térmica e resistência mecânica;
- Relacionar propriedades como a massa específica e a porosidade do agregado produzido como função da resistência à compressão do concreto correspondente fabricado com o respectivo agregado.

1.2 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo do aproveitamento da lama vermelha como matéria-prima para fabricação de agregados sintéticos para posterior utilização na indústria da construção civil, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado da arte acerca do emprego de resíduos oriundos das indústrias minero-metalúrgicas como matéria-prima na indústria cerâmica. Também é apresentada uma abordagem do processo Bayer para obtenção da alumina a partir da bauxita, tendo a lama vermelha como sua principal fonte de resíduos. Enfatiza-se ainda, uma abordagem sobre especificações físico-químicas e mecânicas de agregados sintéticos, concretos e cimentos utilizados na indústria de construção civil, bem como se faz uma revisão bibliográfica do fenômeno de sinterização de materiais cerâmicos, principalmente abordando os mecanismos de reações de estado sólido e as transformações envolvendo matérias-primas formadas por alumino-silicatos que é o caso de misturas com a lama vermelha.

O Capítulo 4 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas para a obtenção do agregado sintético a partir da lama vermelha como principal matéria-prima.

As análises dos resultados e suas discussões são apresentadas no Capítulo 5 no que diz respeito à influência do teor de sílica nas reações de estado sólido e propriedades cerâmicas do agregado.

Similarmente ao Capítulo 5, as análises dos resultados e discussões são mostradas no Capítulo 6 no que diz respeito ao emprego do agregado sintético na fabricação de concretos e seus respectivos comportamentos mecânicos.

Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para a continuação do trabalho em etapas posteriores.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA NA INDÚSTRIA CERÂMICA

2.1 - A QUESTÃO AMBIENTAL E OS PROJETOS DE MINERAÇÃO

A mineração tem sido vista como um dos grandes vilões do meio ambiente. A imagem de que a lavra destrói o ambiente, promovendo desmatamento, alterações topográficas, erosão e poluição dos rios, ar e solo, foi transmitida nas últimas décadas e influenciou tremendamente a opinião pública a esse respeito, tanto no Brasil quanto no exterior. Por consequência, os órgãos ambientais passaram a fazer uma fiscalização rigorosa das empresas de mineração, situação bastante diferente, por exemplo, do comportamento dos mesmos órgãos frente a poluidores tradicionais, como agricultura e prefeituras municipais. As restrições foram de tal ordem que, em muitos países, praticamente inviabilizaram a atividade de mineração. A Europa foi duramente atingida e hoje poucos países ainda têm mineração significativa. Na Austrália muitas áreas foram isoladas como reservas ecológicas onerando grandes reservas de bens minerais, o mesmo ocorrendo nos EUA (CPRM, 2002).

Infelizmente essa visão distorcida da mineração e de questões de políticas de governo, aliada à incompetência de técnicos que estão vinculados às instituições de fiscalização do meio ambiente, pode comprometer o desenvolvimento da mineração. Por exemplo, no governo do período 1997-2000, no Rio Grande do Sul, a fundação de proteção ambiental (FEPAM) expediu um mínimo de novas Licenças de Operação (uma para lavra de água mineral e uma para lavra de depósito de argila). Um grande investimento para lavar areias ilmeníticas no litoral gaúcho, em uma região completamente despovoada e inóspita, foi abandonado por problemas com o Ministério Público, que inviabilizou o projeto a partir dos possíveis problemas ambientais que poderiam advir da sua implantação (DIAS, 2001).

Desde a metade da década de 80, a situação vem sendo modificada paulatinamente e, hoje em dia, as empresas de mineração têm praticado atividades de lavra com os devidos cuidados ao meio ambiente. A maioria das empresas em atividade dispõe de Estudos de Impacto Ambiental e Planos de Controle Ambiental que têm permitido uma minimização dos impactos ao meio ambiente (DNPM, 2001; LOVELOCK, 2006). Grandes empresas, como a VALE, têm praticado uma política ambiental que merece elogios, sendo destaque inclusive no exterior. A atuação da VALE na Amazônia aponta para o desenvolvimento sustentável da floresta via mineração, situação contrastante com os estragos efetivados pela agricultura e pecuária naquela região (MEIRELES FILHO, 2007).

Outro caso particular da mineração está localizado nas pedreiras de rochas ornamentais. Esse tipo de atividade causa como regra geral, um grande impacto visual e efeitos secundários, como: erosão, modificação de topografia e desmatamento. Como as empresas em sua maioria têm estrutura familiar e são de pequeno porte, a recuperação torna-se onerosa e nem sempre é seguida. Em alguns estados, como no Espírito Santo, certos privilégios foram concedidos a essa atividade, e a mineração cresceu significativamente. Em outros estados, como no Rio Grande do Sul, a atividade praticamente foi eliminada pelos órgãos de controle do meio ambiente (LOVELOCK, 2006).

Embora os impactos ambientais sejam significativos e apresentem particularidades para cada setor da mineração, a recuperação e readequação das áreas lavradas podem ser efetivadas. Os resultados muitas vezes são fantásticos, integrando as áreas lavradas ao meio ambiente e retornando as mesmas para outras atividades econômicas (Figura 2.1). Um exemplo importante é a recuperação de áreas efetivada pela empresa *Copelmi Mineração* no Rio Grande do Sul, onde as áreas retornaram aos proprietários para utilização econômica, como reflorestamento e agropecuária (KOPPE *et al.*, 2005). O Plano de Fechamento de Mina deve contemplar todos os aspectos, desde a recuperação das áreas degradadas até a sua integração à economia regional.



Figura 2.1 - Desenvolvimento da lavra de carvão (esquerda centro) na Mina do Recreio, RS, processo de recuperação em andamento (direita e plano inferior) e área reflorestada (esquerda topo). Fonte: FERNANDES *et al.* (2007).

2.2 - RECICLAGEM DE RESÍDUOS E SUA IMPORTÂNCIA INDUSTRIAL

Reciclagem é o conjunto das técnicas cuja finalidade, é aproveitar detritos e rejeitos gerados na industrialização dos materiais e consumo dos mesmos, é reintroduzir estes materiais no ciclo de produção. A reciclagem de resíduos, independentemente do seu tipo, apresenta inúmeras vantagens em relação à utilização de recursos naturais *in natura*, dentre as quais se tem:

- 1 - Redução do volume de extração de matérias-primas;
- 2 - Redução do consumo de energia;
- 3 - Menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população;
- 4 - Preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora.

Nas últimas décadas, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Nos Estados Unidos da América e Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo. Paralelamente, a reciclagem de resíduos urbanos ganha evidência, em virtude do crescente volume de rejeitos sólidos e da indisponibilidade cada dia maior de locais para descarte desse material, em particular em grandes centros urbanos, com elevada densidade demográfica.

No Brasil, diversos pesquisadores têm se dedicado ao estudo desse tema. MENEZES *et al.* (2002) mostram em seu trabalho que a reciclagem ainda não faz parte da cultura dos empresários e cidadãos. A reciclagem de resíduos industriais ainda possui índices insignificantes frente ao montante produzido e, a cada dia, os rejeitos urbanos agridem mais o meio ambiente, em virtude da falta de tratamentos adequados e fiscalização sobre a manipulação e descarte desses rejeitos. O aproveitamento dos rejeitos industriais, para uso como materiais alternativos, não é novo e tem dado certo em vários países do Primeiro Mundo, sendo três as principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais; primeiro, o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis; segundo, o crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço e degradam os recursos naturais e, terceiro, a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo.

É importante esclarecer aqui a diferença entre reciclável e reciclado. Reciclável é o material que tem aptidão, ou condição técnica, para ser reciclado. Essa propriedade do material pode ser expressa através de uma taxa ou grau de reciclabilidade dos produtos dos quais eles participam. Assim os automóveis de hoje foram concebidos para serem 95% recicláveis, mas só são efetivamente reciclados em média 75%.

De acordo com os padrões ambientais de rotulagem dos produtos, a ISO 14021 define um material reciclado como sendo aquele que foi produzido a partir de um resíduo. No Brasil, segundo a Portaria CONAMA 15/96, de 23 de janeiro de 1996, a reciclagem é definida como reprocessamento dos resíduos num processo de produção para o fim original ou para outros fins. Os resíduos podem ser líquidos (efluentes) ou sólidos. Os resíduos sólidos são classificados no Brasil segundo a ABNT NBR 10004:2004 - Classificação de Resíduos Sólidos, que segue o critério de riscos potenciais ao meio ambiente em três níveis (ABNT, 2004a):

- Resíduos Classe I - resíduos perigosos com uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, reatividade e que representam risco à saúde pública e ao meio ambiente, *i.e.* baterias, produtos químicos, lâmpadas fluorescentes;
- Resíduos Classe II - não inertes (inclusive os biodegradáveis, solúveis etc como lixo orgânico e papel).
- Resíduos Classe III - inertes como tijolos, vidros, plásticos, compósitos e borrachas, embalagens plásticas, que não se decompõem a curto prazo.

Em termos industriais, reciclagem é o processo de produção de matérias-primas secundárias a partir de rejeitos industriais (resíduos) e de produtos em fim de vida (sucata) para reintroduzi-los no processo produtivo. A sucata é todo resíduo sólido reaproveitável via reciclagem que pode ter origem pós-industrial ou pós-consumo:

- **Sucata pós-industrial** é formada por rejeitos (resíduos ou refugos) da produção de bens intermediários: metalúrgicos, siderúrgicos, petroquímicos (plásticos), e peças e componentes e produtos manufaturados rejeitados pelo controle de qualidade.
- **Sucata pós-consumo** é formada por produtos em fim de vida, desmontados ou não, como peças e carcaças de automóveis, geladeiras, fogões, e eletroeletrônicos em geral. Uma vez que os materiais são a base constitutiva de todos os produtos industriais, sua seleção nos projetos desses produtos irá condicionar o nível dos impactos ambientais destes ao longo de todo seu ciclo de vida. Os materiais emprestam suas funções e características aos produtos que podem ser classificados segundo seus materiais constitutivos em: recicláveis, biodegradáveis, verdes etc. Estas e outras denominações formam a grande categoria dos produtos ditos ecológicos, ou seja, aqueles que utilizam ecomateriais em sua composição ou processo de fabricação, e que, como será visto mais adiante, são materiais especialmente desenvolvidos para substituir os atuais com vantagens ecológicas diversas e marcantes (MEDINA, 2005).

Para os resíduos industriais inúmeros propostas de aplicação são desenvolvidas, visando sempre a reciclagem ou utilização destes resíduos, na tentativa de minimizar os efeitos de armazenagem dos mesmos. A indústria do Alumínio tornou-se particularmente conhecida pela grande geração de resíduo (HILDEBRANDO *et al.*, 1999), pois, é necessário a lavra de 8 toneladas de minério (bauxita) para a produção de 1 tonelada de alumínio primário. A indústria envolvendo toda a cadeia de produção até o alumínio primário pode ser dividida em três etapas:

- 1 - **Lavagem da bauxita**, onde é retirado principalmente o material argiloso e a sílica livre, gerando aproximadamente 30% de resíduo que é caracterizado como uma mistura de argila e sílica semelhante às argilas caulínicas encontradas na Amazonia com teor de álcali muito baixo e ferro em torno de 6% em Fe_2O_3 (SOUZA e NEVES, 2000);
- 2 - **A transformação da Bauxita em alumina**, conhecido como processo Bayer, onde a bauxita é solubilizada em uma solução de hidróxido de sódio sob pressão, para a extração do Alumínio na forma de aluminato de sódio, que após a precipitação como Hidróxido de alumínio é calcinada para formar a alumina tipo alfa, conhecida como alumina metalúrgica. A separação do aluminato de sódio em solução gera uma torta de filtrado de cerca de 55% em peso, em relação ao material inicial, que após a lavagem desta torta torna-se o resíduo do processo Bayer, conhecido como lama vermelha e que é estocada em condições especiais devido ao resíduo de soda cáustica (NaOH) que ainda esta presente e eleva o pH para cerca de 13,5;
- 3 - **A alumina fabricada pelo processo Bayer, é incorporada a 5% em peso a uma mistura de sais de flúor** (fluoretos de sódio, cálcio e alumínio) com ponto de fusão de 950°C , onde é processada a eletrólise da alumina no estado líquido, gerando alumínio fundido no catodo, no fundo da célula eletrolítica. Este processo é conhecido desde o início do século passado como processo Hall-Héroult.

O Brasil joga 5,8 bilhões de reais por ano no lixo. A constatação feita pelo economista Sabetai Calderon é estarrecedora já que corresponde a 17 vezes o orçamento destinado ao Ministério do Meio Ambiente. Para o engenheiro químico e administrador, Gerhard Erich Boehme, consultor da *Boehme Brasil Consulting*, este é o resultado de uma incipiente política de educação ambiental, que faz com que grande parte da população trate com descaso a cultura dos 3R: reduzir, reutilizar e reciclar.

Atualmente, as organizações mais competitivas estão focadas nos resultados, acreditam que somente resultados positivos e crescentes permitem a continuidade e a expansão dos negócios. A prática tem-se mostrado como a única saída às organizações e isso ocorre pelo fato de que, se assim não procederem, fatalmente irão quebrar e deixar de contribuir para com o seu principal papel de responsabilidade social: que é o de gerar empregos, além de atender ao mercado com seus bens e serviços. É a única saída viável, principalmente em um país em que as organizações e toda a sociedade são alvo do excesso de tributação, que há tempos ultrapassou a esfera do racional e suportável.

Neste cenário, de busca incessante de lucros, a liderança em produtividade e a eficiência operacional – resultantes do foco na gestão, controle de risco e disciplina financeira – devem ser, portanto, objetivos fundamentais. Na busca de excelência, são aplicadas ferramentas que visam alavancar estes resultados. Infelizmente, fruto talvez de miopia administrativa, muitas organizações abandonam ou mesmo não implementam ferramentas que criam a base necessária para o sucesso, muitas destas ferramentas são simples, fáceis de serem implantadas e implementadas e o mais importante, rapidamente produzem os resultados positivos. Entre elas citamos o Programa 8S, a cultura dos 3R, a fabricação mais limpa e a integração de aspectos ambientais no projeto e desenvolvimento do produto.

Um Programa 8S deveria ter abrangência nacional, principalmente se aplicado nas diversas entidades públicas, onde as práticas de gestão são praticamente desconhecidas e pouco empregadas. Infelizmente adotar práticas de gestão não é o forte da administração pública, basta ver a realidade dos diversos municípios brasileiros, apenas cerca de 5% deles possuem a sua Agenda 21 e apenas pouco mais de 1% efetivamente implementada. Os nossos representantes, no legislativo, executivo e mesmo no judiciário, dificilmente estarão sensibilizados com os problemas da sociedade brasileira. Estão mais voltados a defender seus interesses pessoais, quando não adotam práticas usuais como clientelismo e o nepotismo, tão presentes na administração pública brasileira.

No caso da adoção da cultura dos 3R, as medidas recicláveis geram não apenas vantagens para a economia, mas grandes ganhos na qualidade ambiental, que têm reflexos em toda a sociedade. Eis alguns exemplos:

- Cada tonelada de papel reciclado representa 3m³ de espaço disponível nos aterros sanitários. A energia economizada com a reciclagem de uma única garrafa de vidro é suficiente para manter acesa uma lâmpada de 100W durante quatro horas. Com a reciclagem de uma lata de alumínio economiza-se o suficiente para manter ligado um aparelho de televisão durante 3 horas. Uma tonelada de papel reciclado significa economia de três eucaliptos e 32 pinus, árvores usadas na produção de celulose;
- Na fabricação de 1 tonelada de papel reciclado são necessários apenas 2 mil litros de água, ao passo que no processo tradicional esse volume pode chegar a 100 mil litros por tonelada. O Brasil só recicla cerca de 30% de seu consumo de papel. O vidro é 100% reciclável e o Brasil só recicla cerca de 14,2% do vidro que produz e consome;
- Reduzir: consumir menos é fundamental. Hoje, o Brasil produz 88 milhões de toneladas de lixo por ano, cerca de 440 quilos por habitante;
- Reutilizar: é impossível reduzir a zero a geração de resíduos. Mas muito do que jogamos fora deveria ser mais bem reaproveitado. Potes e vasilhames de vidro e caixas de papelão podem ser úteis em casa ou nas indústrias de reciclagem. E o destino de restos de comida, como cascas e folhas, tinha de ser a compostagem;
- Reciclar: o "erre" mais conhecido é sinônimo de economia de matérias-primas. Vidro, papel, plástico e metal representam, em média, 50% do lixo que vai para os aterros. Além disso, a reciclagem pode virar dinheiro.

O economista Sabetai Calderoni, do Núcleo de Políticas Estratégicas da USP e autor do livro “Os Bilhões Perdidos no Lixo” (CALDERONI, 1999), calcula em 5,8 bilhões de reais por ano o total que o Brasil deixa de arrecadar com materiais recicláveis. Uma fortuna equivalente a dezessete vezes o orçamento do Ministério do Meio Ambiente.

Dessa forma, os princípios que norteiam a reciclagem de resíduos são os seguintes:

- a) Reduzir - a produção do lixo;
- b) Reutilizar - os materiais (sempre que possível);
- c) Reciclar - o que não pode ser reduzido nem reutilizado.

Produzir menos resíduos é o que as empresas podem fazê-lo através da fabricação de embalagens com menos peso, com menor dispêndio de energia e de recursos naturais, com menores dimensões ou evitando o desperdício. Inverter a prática questionável das organizações venderem cada vez produtos com menor conteúdo. Por exemplo, em 2003, uma empresa brasileira deixou de vender seu achocolatado de 500g, colocando no mercado outro produto semelhante em embalagens de 400g.

Fatos como esses acontecem com freqüência, com toda a passividade natural dos consumidores brasileiros, que passaram a condição obrigatória de adquirirem mais embalagens. Prática condenável e infelizmente aceita pelas autoridades brasileiras.

A geração de resíduo na indústria de mineração na Amazônia preocupa a sociedade como um todo (MEIRELES FILHO, 2007), em face de crescente implantação de grandes projetos de mineração em municípios próximos aos grandes centros urbanos, e as implicações ambientais inerentes aos descartes de imensas massas de resíduo gerado nos processos de produção da indústria minero-metalúrgica. Os hábitos de consumo da sociedade moderna, a definição de regulamentações específicas, para a indústria de mineração e metalurgia, a implementação de centros de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias adequadas, constituem pauta de ações específicas de setores governamentais e empresariais na reciclagem de resíduos da indústria de mineração.

O ciclo produtivo e de consumo deve preocupar-se sempre com o meio ambiente, pois tudo que é consumido gera resíduo que se não é reaproveitado ou não é reciclado, vira lixo e volta às origens quer nos depósitos ou aterros sanitários ou simplesmente descartados aleatoriamente, de qualquer forma este material volta a integrar os recursos naturais como ilustra o fluxograma da Figura 2.2.

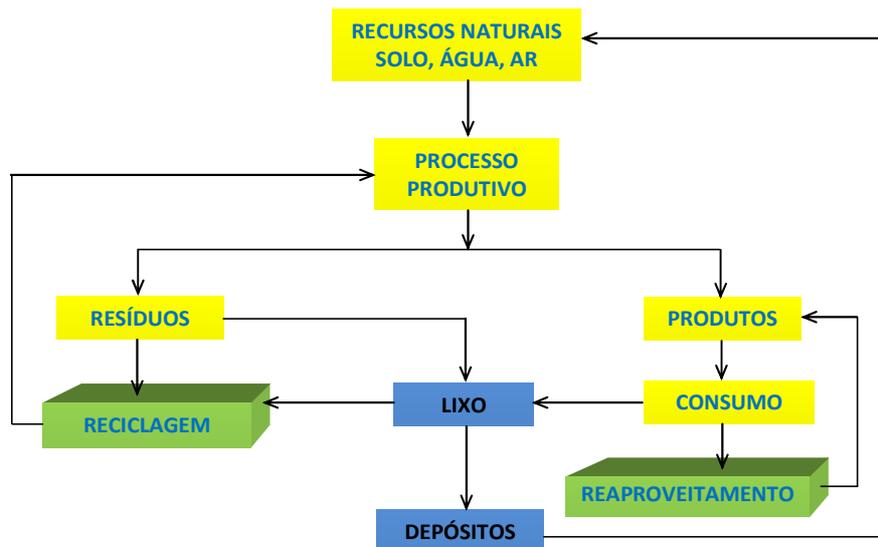


Figura 2.2 - Ilustração do ciclo produtivo e de consumo, mostrando que o que não é reciclado ou reaproveitado volta a integrar os recursos naturais.

2.3 - POTENCIAL DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA

Nas últimas décadas, foi revelado o grande potencial mineral da Região Norte do Brasil, que culminou com a implantação de um pólo industrial, abrangendo principalmente as indústrias de mineração e metalurgia, tornando-se notório a necessidade de um esforço direcionado para se colocar em prática a política científica e tecnológica definida para a Amazônia. A viabilidade desta política exige a concentração de esforços em áreas específicas de conhecimento, para que se desenvolva uma competência técnico-científica, em função das agudas necessidades locais, preocupando-se, sobretudo com a qualidade de vida das populações e possíveis agressões com o ecossistema.

Situam-se por toda a extensão da região, grandes jazidas minerais, que embora já geologicamente identificadas e avaliadas, são do ponto de vista de aplicação tecnologicamente quase desconhecidas, estas jazidas caracterizam-se ainda por localizarem-se normalmente às proximidades de centros com relativa infraestrutura urbana e/ou rural. Estes importantes jazimentos podem vir a se converter em matérias-primas básicas para a indústria de não-metálicos e em particular à indústria cerâmica como a **cerâmica avançada** ou **técnica**, **cerâmica branca** ou **indústria de porcelana**, **cerâmica vermelha**, **indústria de refratários**, **materiais para construção civil** como cimento, gesso, sílica amorfa, etc.

O conhecimento geológico acumulado até o momento revela a ocorrência de grandes jazidas minerais não-metálicos em toda a Amazônia, como caulins nas regiões norte e oeste do Pará; no oeste do Amazonas, a gipsita que ocorre na forma de evaporitos em grande parte da região; grandes reservas de pirofilita no oeste do Pará, na cidade de Ourém, e outras matérias-primas em abundância, como quartzo, bauxitas, argilas tipo caoliníticas, montmoriloníticas e ilíticas.

A indústria de mineração e metalurgia, principalmente voltada para a produção de metais, cerâmicos e da construção civil, constitui cerca de 90% do extrativismo mineral na Amazônia. Este setor vem enfrentando problemas a nível mundial devido à crescente geração de resíduos sólidos. Vários destes resíduos são gerados em grande quantidade, o que provoca um grande transtorno na armazenagem, porém, outra parte considerável destes resíduos possui alguma contaminação físico-química, que são devido aos reagentes agregados nos processos de separação e produção, como na manipulação destes materiais. De uma forma ou de outra, há sempre grande dificuldade na estocagem e depósitos destes resíduos, que também podem apresentar granulometria muito fina, podendo formar emulsões gasosas com ar atmosférico, exigindo sistemas de coleta de alto custo, como precipitadores eletrostáticos, utilizados no tratamento dos gases efluentes na maioria dos processos de calcinação em sistemas contínuos, geradores de poeira abaixo de 2 microns.

O conceito moderno de resíduo trata os efluentes líquidos e rejeitos sólidos industriais, sempre como um material que, conhecidas as suas características, apresenta-se em potencial, como matéria-prima de interesse para outras indústrias. Alguns resíduos da indústria de mineração e metalurgia, por exemplo, devido a sua composição, possuem características mineralógicas e físico-químicas, que podem ser utilizados diretamente como matéria prima para a indústria cerâmica, destacando-se a indústria de cerâmica vermelha, que produz insumos para a construção civil, a indústria de cimento, que pode utilizar grande parte destes materiais como carga ou combustíveis e a indústria de refratários. Podemos destacar hoje na região, diversas indústrias capazes de gerar resíduos com características para serem reutilizados na indústria cerâmica. A Tabela 2.1 resume as principais indústrias, com os respectivos índices de geração de resíduos e suas características básicas e provável aplicação.

Tabela 2.1 - Resumo dos resíduos gerados pela indústria minero-metalúrgica.

Indústria	Volume Gerado	Característica do Resíduo	Possibilidade de Reciclagem
1 - RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO			
- Mineração de Bauxita (MRN)	2x10 ⁶ t/ano	Material inerte, rico em argila caulínica e ferro, com baixo teor de sílica livre, granulometria abaixo de 65#, com características vermelho escuro após a queima.	Indústria de cerâmica vermelha, tijolos, telhas revestimentos e pisos.
- Processo Bayer (ALUNORTE).	4x10 ⁶ t/ano	Material contendo elevado teor de compostos de ferro, com granulometria abaixo de 100#, teor elevado de NaOH, necessitando de tecnologia para fixação do Na no interior do produto e controle de lixiviação e solubilização.	Potencial para ser utilizado na indústria de cerâmica vermelha, pisos, pré-moldados, tijolos e revestimentos, utilização na indústria da construção civil: asfalto, carga para concreto.
- Processo Hall-Héroult (ALBRAS).	15x10 ³ t/ano	Elevado teor de fluoretos, necessitando tecnologia para mistura com argila e controle da emissão de flúor após a secagem e a queima.	Aditivo para a indústria de cimento e indústria de cerâmica vermelha (já existem estudos sobre o assunto).
2 - RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO COBRE			
- Resíduo de Flotação.	> 10 ⁷ t/ano	Cerca de 70% do material do material utilizado na flotação composto de sílica micas e outros minerais que compõem a rocha mineralizada.	Utilização na indústria da construção civil como agregado e como matéria-prima para asfalto.
- Resíduo de Lixiviação Ácida.	índice ainda desconhecido	Material formado basicamente de sílica, argila e minerais alterados de ferro contendo resíduo de ácido sulfúrico.	Ainda sem proposta de utilização e sem estudos anteriores.

Tabela 2.1 - Continuação.

Indústria	Volume Gerado	Característica do Resíduo	Possibilidade de Reciclagem
3 - RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO CAULIM			
- Resíduo do Beneficiamento Primário.	—	Constituído de SiO ₂ livre com baixa granulometria.	Pavimentação e construção civil.
- Resíduo do Beneficiamento Secundário.	—	Constituído de sílica muito fina e caulinita.	Indústria cerâmica, produção de microsílca e sulfato de alumínio, indústria de cimento e indústria de refratários.
4 - RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE GÁS ACETILENO			
- Indústria de Gás Acetileno.	10 ³ t/ano	Constituído de Ca(OH) ₂ com carbono livre.	Revestimento na construção civil, indústria cerâmica (já realizado alguns ensaios de laboratório).
5 - RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE SEIXO LAVADO			
- Produção de Seixo Lavado.	índice ainda desconhecido	Constituído de SiO ₂ em diversas granulometrias.	Construção civil, tratamento de água, abrasivos.
6 - RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE FERRO GUSA			
- Produção de Ferro Gusa.	—	Constituída de óxidos, principalmente de cálcio e silício e sais fundentes.	Indústria cerâmica e da construção civil.

2.3.1 - Resíduos da Indústria do Alumínio

Pode-se definir a indústria de alumínio no Pará nas suas três etapas principais em que geram resíduos industriais: O beneficiamento de bauxita tendo como resíduo cerca de 30% em peso e composto basicamente de argila e sílica. A indústria de produção de alumina e a produção de alumínio primário.

Resíduo de Lavagem de Bauxita

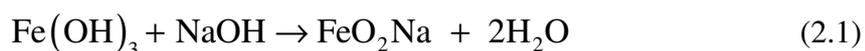
O beneficiamento de bauxita esta presente em três municípios do Estado do Pará: Município de Óbidos, com a *Mineração Rio do Norte* com uma produção de 16.000.000 de t/ano; Município de Paragominas, com a VALE que possui uma

perspectiva de produção para o ano de 2009 de 14.000.000 de t/ano; e o Município de Juriti com a ALCOA, que possui uma perspectiva para o ano de 2009 de 6.000.000 de t/ano de extração de bauxita bruta (PINTO, 2004). Cada uma destas plantas de beneficiamento irá gerar cerca de 30% de resíduo para beneficiar esta bauxita e torná-la bauxita metalúrgica com cerca de 50% do teor de Al_2O_3 .

Os resíduos de lavagem de bauxita gerados pela *Mineração Rio do Norte* na planta de concentração localizada em Porto Trombetas, e na planta de beneficiamento da VALE no Município de Paragominas, de ambos os processos, são basicamente argila caulínica e sílica. Estudos iniciais de laboratório por pesquisadores da UFPA (SOUZA e NEVES, 2000) mostraram um resíduo que apesar de quimicamente inerte, traz problemas ambientais pela sua constituição granulométrica, a qual é muito fina, pela presença de compostos de ferro como a hilménita, goetita e limonita, e pela quantidade gerada: cerca de 3×10^6 t/ano em Trombetas, e 2×10^6 t/ano em Paragominas. Tais estudos mostraram também que este material, pelas suas características de plasticidade (50% de argila caulínica), é um material interessante para a indústria de cerâmica vermelha, que pode utilizar diretamente este material como fonte de matéria-prima. É um material importante também para ser utilizado diretamente na indústria de construção civil, como na indústria de pavimentação, como agregado em concreto, como blocos solo-cimento, etc. O resíduo do beneficiamento de bauxita possui um potencial muito interessante para sua reciclagem em tais indústrias (SOUZA e NEVES, 2000; MENEZES *et al.*, 2002).

Resíduo do Processo Bayer (Lama Vermelha)

O resíduo insolúvel, depois da diluição da alumina da bauxita, se chama comumente de **Lama Vermelha** pela cor predominante do óxido de ferro. Os óxidos e hidróxidos de ferro, por serem praticamente insolúveis em soluções alcalinas, se encontram em sua totalidade na lama vermelha. Esta insolubilidade não é absoluta e há uma dissolução muito pequena de ferro em forma de ferrito de sódio (FeO_2Na). Existe uma reação idêntica à dissolução da alumina, com os mesmos fenômenos de equilíbrio e sobresaturação em função da temperatura e da concentração de NaOH como apresentada na Eq. (2.1):



Este fenômeno, pelas possíveis precipitações de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, condicionam o conteúdo em ferro de alumina produzida que é preciso levar em conta para se obter a proporção mínima desejada. A sílica (SiO_2), que existe geralmente na bauxita no estado de silicato de alumina $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do tipo caolinita, tem suma importância na fabricação de alumina. No começo do ataque pela soda, uma parte da caolinita passa para a solução e se obtém licores de aluminato relativamente ricos em sílica; estes licores são instáveis do ponto de vista da sílica, e conforme suas condições de temperatura e de composição depositam um precipitado duplo de silicato de sódio e alumínio insolúvel, composto nitidamente definido por seu diagrama de raios-x; os fenômenos simultâneos da dissolução da caolinita e de precipitação deste sílico-aluminato, continuam ao longo do ataque, basta que toda sílica da bauxita tenha sido transformada em sílico-aluminato cuja composição é ligeiramente variável, vindo a ser $5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Existe ainda a possibilidade de fenômenos de equilíbrio de solubilidade, mais ou menos estáveis da sílica no sistema, na forma $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Neste caso, a solubilidade de SiO_2 depende da temperatura, das concentrações em Na_2O e Al_2O_3 e das fases sólidas do sistema, a caolinita é mais solúvel que o sílico-aluminato, o equilíbrio real se obtém então em presença de sílico-aluminato. Sendo assim se efetua o circuito da fabricação da alumina, sumamente importante para suas consequências práticas e econômicas. O teor de metais pesados como ferro, titânio, etc, e de metais como sódio, potássio e/ou cálcio fornecem características interessantes à lama vermelha para ser utilizada como matéria-prima para a produção de tijolos vazados, telhas e pisos, pois estes metais influenciam diretamente para a redução das temperaturas de sinterização.

Devido à grande quantidade com que é gerada no processo de fabricação da alumina metalúrgica, a lama vermelha passa a ser matéria-prima interessante para diferentes aplicações, porém a maioria do foco sempre está ligada à indústria cerâmica, pelo fato do material não ser quimicamente inerte ($\text{pH} > 12$), necessitando de transformação química para estabilizar os compostos, principalmente de sódio, que estão na forma de hidróxido (por exemplo, ver Figura 1.1).

Resíduo do Processo Hall-Héroult (Rejeito Gasto de Cubas)

A indústria de alumínio primário utiliza o processo de eletrólise direta da Alumina fundida (***processo Hall-Héroult***), com auxílio de uma série de fornos, que necessitam de revestimento com características especiais: boa condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. Este material, conhecido internacionalmente como ***SPENT POTLINER (SPL)***, em português, ***Rejeito Gasto de Cubas (RGC)***, perde as características com o tempo, necessitando serem substituídos, após um período de vida útil de 3 a 5 anos. Estudos realizados mostraram que este material possui características físico-químicas interessantes para utilização na indústria cerâmica. Porém devido às características químicas e grande quantidade com que é gerado (***40 kg/t de alumínio***), deve-se levar em conta certos cuidados com relação à reciclagem na indústria de cerâmica vermelha. Os testes realizados mostraram que o RGC é uma matéria-prima viável para a indústria cerâmica, a ser utilizada em mistura com argila, na fabricação de produtos para a construção civil, como: tijolos, telhas, pisos e pré-moldados. A composição do RGC proporciona uma melhora expressiva nas propriedades mecânicas do produto acabado, devido principalmente ao ***alto teor de sódio presente no RGC*** que, interfere diretamente na cinética das reações de estado sólido, facilitando a sinterização e reduzindo a temperatura e o tempo de queima.

O RGC é composto de tijolos refratários, isolante e de material rico em carbono, proveniente dos blocos catódicos, onde é encontrada, uma quantidade significativa de sais de sódio e de cálcio, que podem ser utilizados como fundentes, de grande aplicação, em mistura com argilas, visando principalmente à indústria de cerâmica vermelha. Estudos realizados por SOUZA e NEVES (2000) mostraram que o revestimento gasto de cubas eletrolíticas (SPL), proveniente da indústria de alumínio primário, tem grande possibilidade de ser reciclado como matéria-prima na indústria cerâmica devido principalmente às suas características físico-químicas.

A composição do SPL revela também um alto teor de material rico em carbono proveniente de: coque de petróleo, antracito e grafite, que fazem parte da composição básica dos chamados blocos catódicos. É de grande interesse, para a indústria, avaliar de forma qualitativa e quantitativa, a influência direta do alto teor de carbono deste material, nos processos de produção de cerâmica vermelha. É importante ainda, salientar a influência deste material na cinética das reações de estado sólido, acelerando

o processo de sintetização que é desenvolvido na indústria de cerâmica vermelha. Em vários trabalhos é demonstrada a influência do alto teor de carbono deste material (SOUZA e NEVES, 2000; MENEZES *et al.*, 2002), nos processos de produção de cerâmica vermelha, onde a utilização de SPL em proporções de 5 a 7% pode ser responsável por uma economia de até 35% de energia consumida na operação de queima. Estes trabalhos mostram também a influência deste material na cinética das reações de estado sólido, desenvolvidas nestes processos para diversos teores de RGC, facilitando o aparecimento de fase amorfa e conseqüentemente a formação de mulita secundária acircular, responsável pelo aumento nas propriedades mecânicas do produto. A utilização do RGC hoje na indústria cerâmica é uma realidade. Estudos realizados mostram que o RGC influencia diretamente para melhorar as propriedades mecânicas e aparência dos produtos destinados a construção civil como tijolos, telhas, pisos, etc. A utilização de até 10% de RGC em mistura com argila, em testes industriais preliminares, mostrou que os níveis de emissão de fluor, nos efluentes gasosos se mostraram dentro dos limites aceitáveis, cabendo ainda, um detalhado estudo através do monitoramento destes efluentes, para uma maior produção na indústria e considerando um tempo mais longo no controle de emissão gasosa.

2.4 - O PROCESSO BAYER E A GERAÇÃO DE LAMA VERMELHA

Dos 250 minerais conhecidos contendo o alumínio são considerados minérios de alumínio: os bauxitos, as argilas cauliníticas, nefelina e alunita. O minério mais utilizado é o bauxito; dos processos são utilizados: o processo Le Chatelier, em que o bauxito e o carbonato de sódio são calcinados para formar o aluminato de sódio, e o processo Bayer desenvolvido pelo químico soviético K. I. Bayer, especialmente aplicáveis aos bauxitos gibbsíticos. Segundo BARRAD e GADEAU (1967), os pontos básicos essenciais do processo Bayer são (Figura 2.3):

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

O processo Bayer aplicado a bauxitos gibsíticos (Figura 2.4), como é o caso do Brasil, consiste no seguinte: o bauxito britado é moído em moinhos de bolas, a úmido; a carga do moinho contém bauxito, solução nova de hidróxido de sódio e água-mãe recirculada da cristalização de gibsitá; freqüentemente cal virgem é adicionado para aumentar a alcalinidade (teor de NaOH), decompondo o carbonato de sódio porventura presente. A mistura do bauxito moído (diâmetro entre 0,80 mm e 0,06 mm) e solução de hidróxido de sódio são digeridas a 160°C e 170°C para dissolver o hidróxido de alumínio formando o aluminato de sódio segundo a reação reversível (SANTOS, 1989).



A digestão é feita em autoclaves capazes de suportar temperaturas de 250°C, com agitação produzida por vapor de água injetada sobre pressão de 25 atm a 30 atm. A Tabela 2.2 mostra a dependência com a temperatura para as diferentes variedades de Al_2O_3 presentes na bauxita utilizada pela ALUNORTE.

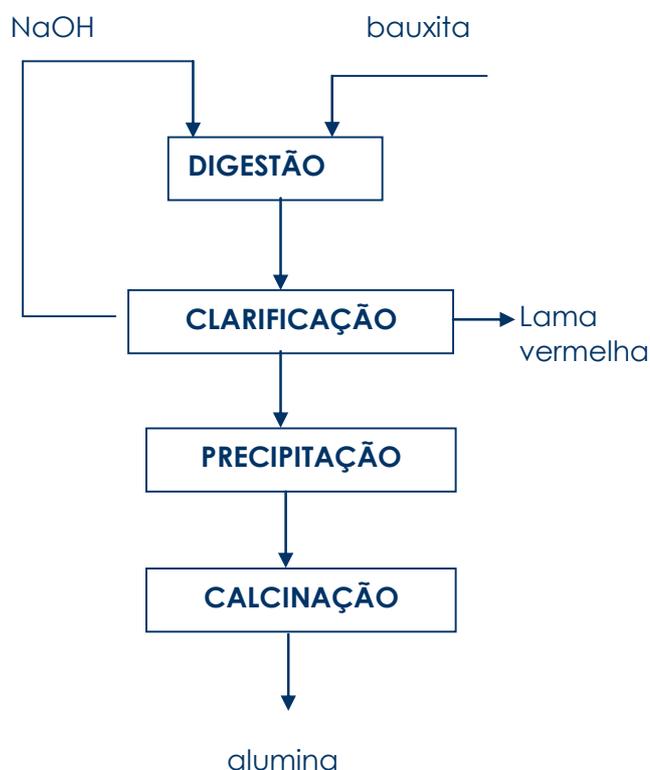


Figura 2.3 - Fluxograma do processo Bayer.

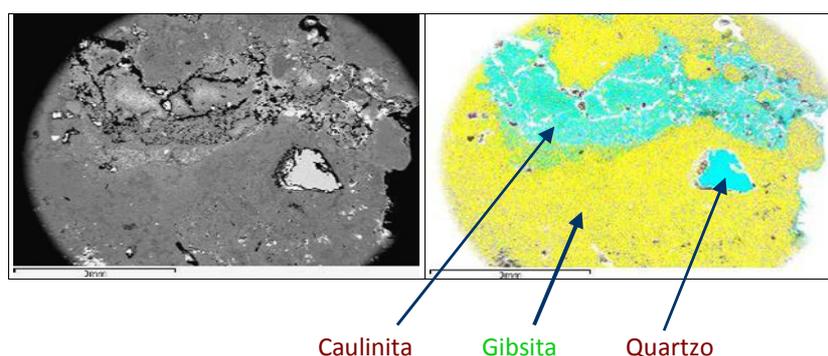


Figura 2.4 - Textura da bauxita de Paragominas. Fonte: FRANÇA e COUTO (2007).

Tabela 2.2 - Diferenças no tratamento entre diversos tipos de bauxitos no processo Bayer. Fonte: SANTOS (1989).

Variáveis	Bauxitos boemíticos e diaspóricos	Bauxitos gibsíticos
Temperatura (°C)	205–250	105–170
Pressão (atm)	15–35	1
Tempo de digestão (h)	2,0–2,5	1

A precipitação de gibsita da solução saturada a quente do aluminato é feita pela nucleação, com cristais de gibsita. Adiciona-se uma quantidade de núcleos de gibsita em peso igual de 25% a 100% da alumina dissolvida com o aluminato. Nucleando a solução saturada e baixando a temperatura a 40°C, o excesso de alumina dissolvida como aluminato de sódio se cristaliza como gibsita em cerca de 100 horas, restando na solução aluminato não hidrolisado e hidróxido de sódio, que são reciclados aos moinhos de bauxitos. A gibsita cristalizada é separada em duas frações: a grossa, que é utilizada na calcinação para produzir alumínio, e a fração fina, que é usada para nuclear nova solução de aluminato de sódio. A gibsita grossa é calcinada em fornos aquecidos a gás ou óleo combustível em temperaturas de 950°C a 1200°C para produzir alumina (SANTOS, 1989).

Em todo o mundo, há hoje uma grande preocupação com a reciclagem e reutilização do resíduo de bauxita também conhecida como lama vermelha do processo Bayer, devido às características físico-químicas deste material. A composição química das mais importantes fontes de geração de lama vermelha está na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.

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

Composto	ALUNORTE	ALCOA	CBA	ALCAN Canadá	ALCOA Austrália	ALCAN África
Al ₂ O ₃	35,5	35,67	36,7	37,6	25,45	26,60
Fe ₂ O ₃	37,16	33,78	29,89	32,45	34,50	48,40
SiO ₂	2,34	3,45	6,78	3,67	17,06	5,50
TiO ₂	6,18	4,56	5,67	4,12	4,90	2,80
Na ₂ O	8,49	9,67	7,89	6,78	2,74	2,40
CaO	1,23	2,34	1,20	3,45	3,69	-
MgO	-	-	-	-	-	-
P.F. (perda ao fogo)	11,19	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

Diversos autores estudaram a reciclagem de lama vermelha em plantas de produção de cimento Portland (TSAKIRIDIS *et al.*, 2004). Todos são unânimes em enfatizar o elevado teor de ferro como uma interessante propriedade para a reciclagem deste material na produção de **clínquer**, favorecendo as reações de estado sólido, obtendo vidro a temperaturas mais baixa e acelerando as reações de clinquerização, como a formação de aluminatos e silicatos de ferro e cálcio, melhorando a qualidade do cimento e produzindo uma significativa economia no processo.

O mundo todo possui 85 plantas de produção de alumina, com um rendimento em termos de geração de lama vermelha de cerca de 1,2 t de lama/t de alumina produzida (TSAKIRIDIS *et al.*, 2004). Desta forma estima-se que cerca de 66 milhões de toneladas de lama vermelha seja gerada anualmente no mundo. Este material possui em média ainda 3% de Al₂O₃ e 40% de Fe₂O₃, com o restante constituído de silicatos e sílico-aluminatos, normalmente na forma de zeólitas conhecidas e um elevado teor de álcali residual, com concentrações de até 6%. Esta composição fornece características interessantes para a reciclagem deste material em outras indústrias, como principalmente, a indústria cerâmica, onde vários estudos já mostraram a importância da lama vermelha como matéria-prima em mistura com argilas caulínicas para a fabricação de artefatos para a construção civil. HILDEBRANDO *et al.* (1999) mostraram que misturas com até 80% de lama vermelha possuem propriedades plásticas características para serem utilizadas na indústria de cerâmica vermelha. MACÊDO e SOUZA (2004), baseados nestes estudos, produziram blocos estruturais utilizados na construção de casas para moradias populares com uma redução de custo de cerca de 20% do custo convencional, quando utilizado a lama vermelha com até 80% em peso em misturas com argila (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Casa construída com resíduo do processo Bayer. Fonte: SOUZA *et al.* (2006).

2.5 - ESTUDOS REALIZADOS COM SINTERIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA EM RECICLAGEM NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Uma possibilidade de melhoria no processo de produção, na indústria de cerâmica vermelha, está associada à necessidade de reciclagem de resíduos provenientes das indústrias de mineração e metalurgia, como beneficiamento de caulim, siderurgia, indústrias do alumínio e do cobre, que geram em média uma quantidade equivalente a três vezes a produção efetiva. A indústria do alumínio, por exemplo, desde a mina até a fábrica gera cerca de três toneladas de resíduos, para cada tonelada de alumínio produzido. Este resíduo possui normalmente excelentes características para a indústria cerâmica, como a composição química que é basicamente formada de sílico-aluminatos, óxidos de metais pesados, sódio, potássio, e quartzo. Outra importante propriedade destes resíduos é a granulometria fina e a homogeneidade em que se encontram, pois a maioria deste material sofreu de alguma forma, o processo de beneficiamento antes de serem descartados.

Alguns destes resíduos foram caracterizados com relação às propriedades físico-químicas (MENEZES *et al.*, 2002). Uma parcela de resíduos da indústria de mineração, oriundos de plantas de beneficiamento também foram estudados do ponto de vista de importância para a indústria cerâmica (SOUZA e NEVES, 2000). Entretanto, existe a

necessidade de estudos mais detalhados para se definir parâmetros de processo e mecanismos de transformação de fases envolvidas na sinterização destes materiais e suas prováveis influências nos produtos fabricados, bem como em aplicações diversas na construção civil, por exemplo. Uma forma de conhecer melhor estes processos de reciclagem e aplicação do produto com resíduos é desenvolver programas piloto de fabricação e utilização destes materiais no parque industrial local, visando avaliar as diferentes influências levantadas acima.

É importante destacar ainda a necessidade da reciclagem de resíduos sólidos, que são gerados em grandes quantidades nestas indústrias, na tentativa de minimizar as questões de impacto ambiental. O Estado do Pará necessita de uma política ambiental clara, a qual inclua preocupação com os resíduos que trazem sérios problemas para o meio ambiente. Dentre estes resíduos, destaca-se o resíduo de lavagem de bauxita em Porto Trombetas que pode ser utilizado em mistura com argila para a cerâmica vermelha, a lama vermelha que preocupa não só pela quantidade, mas também pela composição. Embora haja processos modernos de produção com reciclagem de soda, ainda devido à grande quantidade que é gerada anualmente cerca de 1.000.000 de toneladas, ainda é um problema para o meio ambiente, e finalmente, toma-se como exemplo, a indústria do alumínio, tem-se ainda o chamado Rejeito Gasto de Cubas (SPL) ou como é mais conhecido SPL (Spent Pot Line), que é gerado na proporção de 40 kg por tonelada de alumínio produzido. O SPL pela sua composição química (presença de fluoretos, nitretos e cianetos) necessita de cuidados especiais de armazenagem e manuseio, tornando-se uma ameaça em potencial para o meio ambiente, porem pode ser uma interessante matéria-prima para a indústria cerâmica, se tratado convenientemente.

Algumas das indústrias minero-metalúrgicas, que compõem o parque industrial do Estado do Pará, possuem no próprio estado o ciclo completo de produção, desde a lavra e concentração do minério até a produção do metal. Um exemplo importante é a indústria de alumínio que gera resíduo já no processo de lavagem da bauxita, na produção de alumina- α metalúrgica, através do processo Bayer, até a produção do alumínio primário onde é gerado o RGC. Outra indústria que deve ter seu ciclo completo no Estado é a indústria do cobre, que gera 70% em peso de resíduo na concentração do sulfeto de cobre por flotação e, também, posteriormente na pirometalurgia do cobre, e outras indústrias metalúrgicas, como a de ferro gusa.

A Universidade Federal do Pará tem contribuído através do Instituto de Tecnologia, com a participação da Faculdade de Engenharia Química de projetos de pesquisas e extensão desde 1986, em algumas micro-regiões, com objetivo de desenvolver tecnologia adequada e melhoria no processo de produção, para estes centros produtores, em convênio com o SEBRAE/PA e o Governo do Estado (HILDEBRANDO *et al.*, 1999; SOUZA e NEVES, 2000).

Para melhor entender as necessidades do setor de cerâmica vermelha é importante atentar para os documentos gerados por diferentes convênios entre a UFPA e órgãos como a SEMA e SEBRAE, os quais produziram diversos diagnósticos bastante fiéis às necessidades do setor em vários pontos do Estado do Pará, bem como dados fornecidos pelo SEBRAE de outros Estados da Região. Estes dados encontrados nos relatórios dos convênios UFPA/FADESP/SEBRAE/PA e em relatórios de projetos anteriores já executados pela UFPA, em convênio com o Governo do Estado, são mostrados na Tabela 2.4. Pode-se observar a distribuição do Parque Industrial de cerâmica vermelha no Pará, sua importância com relação à produção de artefatos para a indústria da construção civil e a geração de empregos diretos.

Tabela 2.4 - Distribuição do parque industrial de cerâmica vermelha no Estado do Pará.

Micro-Regiões do Estado do Pará	Número de Empresas	Produção Mensal (1.000 Peças/Mês)	Número de Empregos Diretos
São Miguel do Guamá	17	17.000	1.500
Proximidades de Belém (Castanhal, Santa Isabel e Benevides)	13	12.000	1.200
Abaetetuba (micro-empresas)	500	6.000	2.000
Santarém	30	3.500	500
Bragança	14	5.000	450
São Sebastião da Boa Vista (micro-empresas)	120	1.500	1.100
Marabá	18	2.500	650
Total do Estado	712	46.000	8.000

Apesar da produção mostrada na Tabela 2.4, **o Pará importa cerca de 40% do total da demanda de materiais para atender à indústria da construção civil local.** A indústria de cerâmica vermelha apresenta uma carência ainda mais acentuada na oferta de pisos e telhas. A importação destes produtos chega a atingir 80% da demanda, agravando-se ainda mais na época da estação das chuvas, pela drástica redução da

produção neste período. Esta deficiência é atribuída a pouca disponibilidade de tecnologia e ao pouco conhecimento da matéria-prima, refletindo na baixa qualidade destes produtos, que incentiva a concorrência com produtos provenientes de outras regiões do país, que mesmo após percorrer distâncias de até 2.000 km conseguem obter preço competitivo no mercado consumidor de Belém e regiões vizinhas.

2.6 - PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS E ESPECIFICAÇÕES DE MATERIAIS

2.6.1 - Processamentos de Resíduos em Fornos Rotativos

2.6.1.1 - Histórico do Co-Processamento

O geólogo Yushiro Kihara descreve a atividade de processamento de resíduos na indústria, o chamado co-processamento, como uma das importantes alternativas mais eficientes e econômicas de destruir e valorizar resíduos em grande volume (KIHARA, 1999). Neste caso o uso de fornos rotativos como utilizado nas fábricas de cimento é o grande destaque. Esta atividade vem aumentando nos países desenvolvidos pelas vantagens que propicia às cimenteiras o uso de resíduos, principalmente de origem sílico-aluminosa, e os benefícios que oferece à proteção do meio ambiente, pois normalmente as fábricas de cimento são dotadas de grandes unidades de tratamento de efluentes, sobretudo gasosos. As primeiras experiências foram realizadas com sucesso na década de 70, em fornos de via úmida no Canadá, na fábrica de cimento *Saint Lawrence*, com o objetivo de estudar a eficiência de destruição de resíduos clorados (CAVALCANTI, 1996).

Na Europa, os primeiros testes foram realizados na França, na *Ciment Français (Dèsvres)* em 1978 (MARQUES, 1999). No mesmo ano, registraram-se experimentos também com resíduos clorados na Suécia, na fábrica *Stora-Vika*. Somente a *Scori*, a maior co-processadora da Europa, tem capacidade de co-incinerar 600.000 t/ano de resíduos em 26 fornos de cimento. Em 1997, estima-se que na União Européia tenham sido co-processados mais de 400.000 t de pneus e 600.000 t de resíduos líquidos como combustíveis alternativos. Em 1979, o *Grupo Lafarge* iniciou atividades de co-processamento nos Estados Unidos, na fábrica de *Paulding* (Ohio) de onde se originou a *Systech Environmental Corporation*, que atua na *Lafarge Corp*, *Medusa Cement* e *Lone*

Star Cement. Além da *Systech*, atuam a *Cadence* nas fábricas da *Ash Grove Cement* e *Southdown*, a *Safety-Kleen* nas fábricas de *Holnam Cement*, *River Cement* e *Medusa Cement* e a *Giant* nas fábricas da *Giant Cement* e *Keystone Cement*. Em 1995, registram-se 45 fornos de cimento em 24 fábricas co-processando aproximadamente 1.000.000 t/ano de resíduos nos Estados Unidos (CETESB, 1998).

No Brasil as atividades de co-processamento de resíduos industriais iniciaram-se na década de 90, no estado de São Paulo, estendendo-se posteriormente para o Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais (SOUZA, 1998). Entretanto, a experiência nacional da indústria de cimento no uso de combustíveis alternativos é antiga e pioneira, registrando-se na década de 70 o uso de casca de palha de arroz, em Goiás e Rio Grande do Sul, casca de coco de babaçu, na região Nordeste, pneus na Bahia, moinha de carvão vegetal da indústria siderúrgica em Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro, carvão com alto teor de cinzas maior que 30% no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo. Atualmente existem ainda somente oito fábricas licenciadas para co-processamento de resíduos industriais, sendo duas no Paraná, uma em São Paulo, duas no Rio de Janeiro e três em Minas Gerais, muito aquém da dimensão da indústria (6º maior produtor mundial), que conta com 79 fornos em operação (CONAMA, 1999). As principais empresas de co-processamento atuando junto às indústrias de cimento são a *Resicontrol*, a *Tecnosol*, a *Ambiental*, a *Ambiência*, *CSD-Geoclock*, *CRB* e a *Transforma*. Estima-se que no período de 1991 a 1998, tenham sido co-processados em fornos de cimento cerca de 300.000 t de resíduos, muito aquém dos países desenvolvidos e da necessidade do País. A aplicação mais ampla do forno de cimento como gestor ambiental de resíduos é limitada pela falta de legislação ambiental específica ao co-processamento e a inadequação de algumas instalações existentes. O avanço tecnológico no setor não tem sido acompanhado pelas empresas que atuam e nem pelos órgãos ambientais envolvidos.

2.6.1.2 - Normatização do Co-Processamento

Alguns autores evidenciam a falta de experiência do setor para utilização de resíduos e a limitação de equipamentos de controle ambiental nas indústrias de cimento, somado ao amadorismo no trato de questões ambientais são fatores que atuaram fortemente na resistência dos órgãos ambientais à implantação do co-processamento no

Brasil (SOUZA, 1998). Em 1995, os órgãos ambientais de Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul se organizaram na elaboração de uma norma nacional visando estabelecer procedimentos para a prática do co-processamento, com base nas normas da *Environmental Protection Agency-EPA* e da Comunidade Européia. A dificuldade de consenso técnico e problemas operacionais paralisaram as atividades do grupo.

O processo de normalização só tomou um forte impulso a partir de 1996, com os trabalhos de normalização de co-processamento, em âmbito regional, promovidos pelos órgãos ambientais de São Paulo e Minas Gerais. Estes trabalhos contaram pela primeira vez com a colaboração da indústria e culminaram com a aprovação de normas estaduais da CETESB-Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental e da FEAM-Fundação Estadual de Meio Ambiente (CETESB, 1998).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) com o objetivo de dotar o país com uma norma nacional instalou o Grupo de Trabalho GT Co-Processamento, sob a coordenação do Centro de Recursos Ambientais-CRA/BA, em 20/08/98. Foram convidadas 58 instituições, compreendendo os Ministérios do Meio Ambiente, da Saúde, da Indústria e Comércio, órgãos estaduais de Meio Ambiente, universidades e instituições de pesquisa, empresas de meio ambiente, co-processadoras, geradores e indústria de cimento. As reuniões foram realizadas em diferentes Estados com depoimentos e palestras de especialistas da indústria, dos órgãos ambientais e das universidades. Após sete reuniões foi estabelecida uma proposta de Norma Técnica de Co-processamento de Resíduos em Fornos de Clínquer Portland, fundamentada nas normas e procedimentos nacionais e internacionais, aprovado pelo CONAMA, em agosto de 1999 (CONAMA, 1999).

A norma CONAMA (CONAMA, 1999) conceitua o co-processamento como a técnica de aproveitamento de resíduos sólidos industriais como substituto parcial de matéria-prima e/ou combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento. Limita o licenciamento da atividade de co-processamento aos resíduos domiciliares brutos, serviços de saúde, radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins. Somente as fábricas de cimento instaladas, licenciadas e ambientalmente regularizadas serão autorizadas à prática do co-processamento. A garantia de manutenção da qualidade ambiental, proteção contra riscos à saúde e

atendimento aos padrões de emissão fixados, bem como a garantia da qualidade ambiental do cimento resultante do co-processamento constituem premissas que fundamentam a norma. Os limites de emissão estabelecidos pela Norma CONAMA são apresentados na Tabela 2.5. A flexibilização da Norma é salientada na premissa de se atender às peculiaridades regionais e locais, podem ser estabelecidos critérios técnicos complementares, como definição do poder calorífico mínimo, taxa de incremento de emissões, limite de NO_x e SO_x, controle de metais na alimentação do resíduo e outros, a critério do órgão ambiental competente.

Tabela 2.5 - Limites de emissão da norma de co-processamento.

Fonte: CONAMA (1999).

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCl	1,8 kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
CO*	100 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
MP	70 mg/Nm ³ , corrigido a 11% de O ₂ (base seca)
THC (expresso como propano)	20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

* As concentrações de CO na chaminé não poderão exceder a 100 ppmv em termo de média horária.

Os limites estabelecidos resultaram numa norma atual e moderna com o mesmo padrão observado nas normas internacionais, sendo em alguns casos mais restritivos que a Diretriz Européia, como na emissão de HCl, Mercúrio, Cádmio e Tálio.

2.6.1.3 - Impacto do Uso de Resíduo na Normatização do Co-Processamento

A normatização do co-processamento gera uma série de impactos e tendências, que em função dos cenários futuros podem determinar sucesso ou fracasso do processo, conforme a atuação dos diferentes segmentos envolvidos.

Dentre os principais impactos advindos da normatização, têm-se:

- disponibilização no mercado de uma nova alternativa de gerenciamento de grandes volumes de resíduos, propiciando ganhos à indústria e à sociedade;
- valorização e aumento no volume de resíduos co-processados, permitindo a substituição de combustíveis primários, numa fase inicial, em até 30%;
- redução do nível de emissão na indústria de cimento e necessidade de maiores investimentos em equipamentos de controle e monitoramento ambiental;
- melhoria na relação com os órgãos ambientais pela atuação conjunta no processo de normalização, controle e divulgação, como tem sido observado nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Paraná e Rio Grande do Sul; e
- maior atuação na melhoria da imagem da indústria junto à comunidade. A implantação gradativa do co-processamento, em um cenário favorável, leva às seguintes tendências:

1. Maior rigor na fixação dos limites de emissão de particulados, gases e metais. Os limites serão cada vez mais restritivos e tenderão a acompanhar os limites internacionais: os particulados tenderão a limites menores que 50 mg/Nm³, a lista de metais controlados será aumentada e os limites serão menores, como por exemplo, para os metais voláteis (Cd, Hg e Tl) próximos a 0,05 mg/Nm³ e para os outros metais (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Te, Se, V, Sn), próximos de 0,5 mg/Nm³.

2. Fixação de limites de dioxinas e furanos para valores entre 0,1 a 0,2 mg/Nm³. A questão dos organoclorados tem ocupado espaço na mídia e suscitado debates no meio técnico quanto à questão da formação de dioxinas e furanos em fornos industriais (cimento, siderurgia). O assunto é polêmico e existem muitas controvérsias sobre o método e precisão do equipamento de análise, e o critério a ser estabelecido para a definição do limite. Entretanto, dada a gravidade e interesse do tema, este assunto está sendo estudado dentro do âmbito da indústria, para subsidiar a fixação de limites na futura revisão da norma.

3. Reavaliação do limite de poder calorífico de 2.800 kcal/kg (11.620 kJ/kg), adotada da norma EPA, para valores mais baixos, desde que seja

comprovado ganho energético. O Grupo de Queima de Resíduos da Câmara Ambiental de Produtos Não Metálicos/CETESB está estudando a possibilidade de realizar testes de mini-queima em fornos de clínquer para obter subsídios para a modificação do valor do poder calorífico do resíduo como combustível alternativo.

4. Ganho de competitividade de cimenteiras no aproveitamento de resíduos perigosos pela sua valorização como combustíveis alternativo ou substituto de matéria-prima.
5. Aumento do número de fábricas licenciadas, próximas às áreas industriais, pela disponibilidade de resíduos. Estima-se que em um médio prazo, a grande maioria das fábricas da região Sul e Sudeste do país estejam envolvidas na atividade de co-processamento. Na região Nordeste, somente aquelas próximas a pólos e regiões industriais estarão envolvidas com o co-processamento. Prevê-se que em condições favoráveis, até 30% das fábricas nacionais estarão envolvidas com a atividade de co-processamento, nos próximos 10 anos, co-incinerando entre 500.000 e 600.000 t/ano (MARQUES, 1999).

Os resíduos industriais constituem um dos principais problemas ambientais a serem enfrentados pelo País. Os métodos disponíveis não são adequados para tratar de maneira adequada e segura grandes volumes de resíduos, sem criar problemas de impactos ambientais. O co-processamento de resíduos perigosos em fornos de clínquer não traz à sociedade uma solução definitiva para a gestão de todos os tipos de resíduos gerados, mas uma contribuição para o aproveitamento de resíduos, possíveis de serem usados como combustível alternativo ou substituto de matéria-prima, atenuando o impacto da exploração de bens minerais e combustíveis não renováveis. Este papel a ser representado pela indústria de cimento é uma das alternativas mais atraentes da política de gestão ambiental de resíduos perigosos. Em um cenário favorável, a grande contribuição da normalização do co-processamento é a viabilização deste processo de maneira segura e ambientalmente adequada, onde ganha o Meio Ambiente e a Indústria, sem perda de sua competitividade, em um setor globalizado.

Em um cenário desfavorável, as atividades de co-processamento na indústria de cimento terão um retrocesso significativo, decorrente da deficiência de fiscalização da disposição de resíduos gerados e das dificuldades legais e administrativas de implantar o processo em escala técnico-comercial como já criticavam alguns autores na década de 90 (ALVES e FREITAS, 1988; CAVALCANTI, 1996; SOUZA, 1998; CONAMA, 1999). A agilização dos processos de licenciamento pela desburocratização do sistema, a ampliação da certificação ISO 14.000 nas empresas e a parceria da indústria de cimento com os órgãos ambientais para a procura de solução de gestão de resíduos constituem fatores essenciais que propiciarão ganho de competitividade e evitarão um cenário desfavorável ao co-processamento de resíduos em fornos de clínquer no Brasil. O impacto positivo da normalização do co-processamento é de promover o forno de clínquer como instrumento alternativo da política de gestão ambiental de resíduos perigosos de grande volume.

2.7 - POSSIBILIDADE DE RECICLAGEM DE RESÍDUO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO

O cimento aluminoso é o aluminato de cálcio resultante da fusão de uma mistura de calcário, coque e bauxita. Os cimentos aluminosos são mais resistentes à ação da água do mar. São tidos como especiais e sua composição é CaO (35 a 42%), Al₂O₃ (38 a 40%), SiO₂ (3 a 11%) e Fe₂O₃ (2 a 15%). O cimento pozolânico provém das pozolanas, que são substâncias que, mesmo quando são cimentosas, possuem constituintes que combinam com a cal hidratada, em temperatura normal e em presença de umidade para formar compostos insolúveis de poder cimentoso. As pozolanas podem ser naturais (tufos, cinzas vulcânicas, terras diatomáceas) ou artificiais (escórias de alto-forno, argilas calcinadas, tijolos e telhas moídas). Estas, quando misturadas com cal hidratada ou com cimento portland são muito utilizadas em construções, pois são resistentes ao calor e a agentes químicos.

2.8 - CIMENTO: PROCESSO DE FABRICAÇÃO E PROPRIEDADES

A palavra **cimento** é originada do latim *caementu*, que designava na velha, Roma, espécie de pedra natural de rochedos e não-esquadrejada. A origem do cimento remonta há cerca de 4.500 anos. Os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado. As grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de terras de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou da cidade italiana de Pozzuoli, que possuem propriedades de endurecimento sob a ação da água.

O grande passo seguinte no desenvolvimento do cimento foi dado, em 1756, pelo inglês John Smeaton, que conseguiu um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Ele é considerado o inventor do cimento artificial.

Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou juntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto às pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de **cimento portland**, que recebeu esse nome por apresentar cor, propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland.

No Brasil, a primeira tentativa de fabricação do **cimento portland** aconteceu em 1888 quando o comendador Antônio Proost Rodovalho instalou em sua fazenda na cidade de Santo Antônio, interior de São Paulo, uma pequena indústria. A Usina Rodovalho, operou de 1888 a 1904 e foi extinta definitivamente em 1918. O cimento é um aglomerante hidráulico resultante da mistura de calcário e argila, calcinada em fornos. As matérias-primas utilizadas na fabricação de cimento devem conter cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al) e ferro (Fe), pois são estes os elementos químicos que, combinados, vão produzir compostos hidráulicos ativos. Os materiais corretivos mais empregados na indústria do cimento são areia, bauxita e minério de ferro. A areia é utilizada quando ocorre deficiência em SiO_2 ; a mistura de óxidos de alumínio hidratados é utilizada quando ocorre deficiência em alumínio nas matérias-primas; e o minério de ferro (geralmente hematita) é utilizada quando corre deficiência em ferro.

Atualmente são fabricados no Brasil, cinco tipos de cimento portland: **Portland Comum, Portland Composto, Portland de Alto-Forno, Portland Pozolânico e Portland de Alta Resistência Inicial**. O cimento **Portland** é o aglomerante hidráulico obtido pela pulverização do **clínquer portland**, resultante da calcinação até fusão incipiente (20 a 30% de fase líquida) de uma mistura dosada de materiais calcários e argilosos sem adição posteriores de outras substâncias a não ser gipsita (sulfato de cálcio). A adição de gipsita, feita após a clinquerização (4% em média), tem a finalidade de regular o tempo de início da pega. A mistura para a fabricação deste **clínquer** tem uma composição aproximada de 76% de calcário e 24% de rochas argilosas (argilas, xistos, ardósias, escórias de alto-forno). Assim, chega-se a uma especificação média para os calcários destinados à fabricação de cimento. Eles devem ter mais de 75% de CaCO_3 , menos de 3% de MgO e menos de 0,5% de P_2O_5 .

O cimento portland é obtido pela queima e moagem de uma mistura em proporções adequadas de materiais calcários e argilosos, ou sílica e alumina e óxidos de ferro. A designação **cimento portland** foi dada devido à semelhança de cor e qualidade com uma rocha calcária extraída em Dorset, na cidade de Portland. Este tipo de cimento é o mais amplamente utilizado e, daqui por diante, será referido apenas como “cimento”.

Quatro compostos são usualmente considerados como os principais constituintes do cimento:

- Silicato tricálcico – $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$;
- Silicato dicálcico – $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$;
- Aluminato tricálcico – $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Ferro aluminato tetracálcico – $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Na presença de água os silicatos e os aluminatos acima descritos formam produtos de hidratação, que, com o passar do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente - a pasta de cimento endurecida.

Embora não sejam equações estequiométricas exatas, as reações de hidratação podem ser escritas da seguinte forma:

- Silicato tricálcico:



- Silicato dicálcico:



- Aluminato tricálcico:



- Ferro aluminato tetracálcico:



A hidratação dos aluminatos de cálcio se processa rapidamente e após cerca de 2 horas já estão praticamente inteiramente hidratados. Os silicatos de cálcio, por outro lado, se hidratam mais lentamente. A hidratação do silicato tricálcico inicia-se poucas horas após ter entrado em contato com água e se prolonga por um longo período. Aos 28 dias, mais de 60% já se encontra hidratado e aos 90 dias está praticamente todo hidratado. Já o processo de hidratação do silicato dicálcico se inicia apenas cerca de 7 dias após entrar em contato com água e se prolonga por anos, desde que haja água disponível para continuidade do processo.

Os silicatos de cálcio hidratados são os responsáveis pela resistência mecânica da pasta de cimento endurecida, enquanto os aluminatos de cálcio pouco contribuem com esta propriedade. Como a hidratação dos silicatos tricálcicos se processa mais rapidamente, estes são responsáveis pela evolução da resistência nas primeiras idades, primeiras quatro semanas, enquanto os silicatos dicálcicos são responsáveis pela evolução da resistência a partir da quarta semana. Após cerca de um ano, ambos compostos contribuem igualmente para a resistência final.

As reações de hidratação dos compostos do cimento são exotérmicas e, em particular, a do aluminato tricálcico desprende grande quantidade de calor. Este calor violentamente liberado, além de provocar um endurecimento prematuro da pasta de cimento, poderia provocar o surgimento de fissuras indesejáveis no interior da massa, em virtude do gradiente de temperatura estabelecido com a superfície. Para controlar a

velocidade de hidratação do aluminato tricálcico e, por conseguinte a liberação de calor, é adicionada uma pequena quantidade de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durante a fabricação do cimento. O gesso e o aluminato tricálcico reagem formando um sulfoaluminato de insolúvel, o que retarda a hidratação do aluminato. A quantidade de gesso incorporada durante a fabricação do cimento é restrita, normalmente inferior a 3%, porque os sulfoaluminatos formados são muito expansíveis.

2.9 - AGREGADOS PARA CONCRETO

Os agregados são materiais granulares, sem forma e volume definidos, geralmente inertes, de dimensões e propriedades adequadas para uso em obras de engenharia. No caso particular da aplicação no concreto, os agregados cumprem importantes funções: do ponto de vista técnico, os agregados conferem maior estabilidade dimensional e melhor durabilidade do que a pasta de cimento pura; já do ponto de vista econômico, os agregados reduzem o volume ocupado pela pasta de cimento, o que implica em redução do custo, já que o agregado é, via de regra, mais barato que o cimento.

2.9.1 - Classificação dos Agregados

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

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

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

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

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

Já foi citado que as propriedades do concreto dependem, dentre outros aspectos, das propriedades dos agregados utilizados na sua confecção. A seguir são discutidas brevemente as principais propriedades dos agregados que interferem no desempenho do concreto.

2.9.2 - Propriedades dos Agregados

- Forma e Textura

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

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

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

A textura superficial dos grãos, por sua vez, influencia a aderência do agregado à pasta de cimento. Uma textura mais áspera resulta em maiores forças de aderência entre as partículas e a matriz de cimento, o que conduz a uma maior resistência mecânica, principalmente à flexão (NEVILLE, 1997). A forma e a textura do agregado miúdo também têm efeito significativo sobre a trabalhabilidade do concreto, que é uma propriedade que será discutida mais detidamente adiante, mas que, de uma forma geral, está relacionada à maior ou menor facilidade de se misturar, lançar e adensar o concreto. Partículas angulosas e ásperas normalmente apresentam maior dificuldade para se misturar e adensar, o que pode conduzir a uma maior demanda de água e de energia de adensamento, como forma de compensar tal dificuldade e, assim, atingir a trabalhabilidade desejada.

- Resistência Mecânica

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

- Resistência ao Desgaste

A resistência ao desgaste é uma propriedade importante dos agregados, particularmente daqueles utilizados na produção de concretos para pavimentação e pisos submetidos ao tráfego pesado. A resistência ao desgaste pode ser avaliada a partir de um método que combina abrasão e atrito, denominado ensaio Los Angeles, cujo procedimento é estabelecido pela ABNT NBR 6465:1984 (ABNT, 1984). Basicamente

o ensaio consiste em submeter o agregado, juntamente com uma carga de esferas de aço, a um determinado número de revoluções em um tambor cilíndrico padronizado, uma espécie de moinho. A ABNT NBR 7211:2005 (ABNT, 2005) estabelece que a abrasão verificada no ensaio Los Angeles deve ser inferior a 50% do material, em peso.

- Porosidade, Permeabilidade e Absorção

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

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

Alguns dos poros do agregado estão completamente no interior do agregado, enquanto outros se abrem para a superfície da partícula. A pasta de cimento, devido sua viscosidade, não consegue penetrar a uma grande profundidade, a não ser nos poros maiores. No entanto, a água pode entrar nos poros, em quantidade que depende do tamanho, da continuidade e do volume total destes poros. Quando os poros do agregado estão preenchidos, diz-se que ele está saturado e com a superfície seca. Se um agregado nesta condição é exposto ao ar seco, parte desta água evapora e o agregado deixa o estado de saturação e, então, diz-se que está seco ao ar. A secagem prolongada em estufa reduz o teor de umidade, podendo chegar a não restar qualquer vestígio de umidade.

Agregados graúdos que apresentam elevada porcentagem de vazios permeáveis devem ser previamente umedecidos, até que se atinja a condição de saturado superfície seca, para evitar a absorção de parte da água da mistura e conseqüentemente a alteração

da relação água/cimento preconizada na dosagem do concreto. A absorção de água da mistura pelos agregados também conduz a um aumento da consistência do concreto fresco, podendo comprometer a trabalhabilidade. Esta observação é particularmente importante em regiões de clima quente e seco.

- Substâncias Nocivas Presentes no Agregado

Há três grandes grupos de substâncias nocivas que podem ser encontradas nos agregados: impurezas que interferem no processo de hidratação do cimento, películas que impedem a aderência efetiva entre o agregado e a pasta hidratada, e partículas fracas ou não sãs. Dentre as impurezas que interferem na hidratação do cimento, as mais comumente encontradas, principalmente nos agregados miúdos, são: as **substâncias orgânicas** originadas da decomposição de materiais vegetais, como, por exemplo, o ácido tânico. A ABNT NBR 7211:2005 (ABNT, 2005) estabelece que o teor de matéria orgânica de um agregado deve ser avaliado preliminarmente através do método colorimétrico definido na ABNT NBR 7220:1987 - Determinação das Impurezas Orgânicas das Areias para Concreto - Método de Ensaio (ABNT, 1987b). Caso o resultado obtido neste ensaio indique um teor de matéria orgânica elevado, a utilização do agregado fica condicionada ao resultado de outro ensaio, estabelecido na ABNT NBR 7221:1987 - Ensaio de Qualidade de Areia - Método de Ensaio (ABNT, 1987c).

O **material pulverulento** presente em um agregado, ou seja, aquele que assume dimensões suficientemente reduzidas para permitir a passagem em uma peneira de malha 0,075 mm, pode ser nocivo ao concreto à medida que pode formar uma película superficial e interferir negativamente na aderência entre o agregado e a pasta de cimento. A formação de películas superficiais é particularmente importante quando o material pulverulento é constituído de argila. Outro aspecto relevante da presença de materiais finos é que estes apresentam elevada área superficial e, conseqüentemente, demandam mais água para uma dada trabalhabilidade. Como será visto adiante, uma maior demanda de água pode exigir um maior consumo de cimento para garantir uma determinada resistência do concreto. A ABNT NBR 7211:1983 estabelece um teor máximo de 3% em massa de material pulverulento para concretos submetidos a desgaste superficial e 5% nos demais concretos.

A presença de **partículas fracas ou não-sãs** em um agregado pode comprometer o trabalho solidário que deve existir entre os componentes do concreto, isto é, pode comprometer a monoliticidade exigida para um desempenho satisfatório. Os torrões de argila e os materiais carbonosos (carvão, matéria orgânica em estado insipiente de decomposição, restos vegetais, etc.) são exemplos de partículas fracas comumente encontradas nos agregados.

A ABNT NBR 7211:1983 estabelece os seguintes limites para estas impurezas:

- teor de torrões de argila menor que 1,5% em massa, determinado segundo ABNT NBR 7218:1987 - Determinação do Teor de Argila em Torrões nos Agregados - Método de Ensaio (ABNT, 1987d);
- teor de materiais carbonosos menor que 0,5% em massa para concretos cuja aparência é importante, e menor que 1% para os demais concretos, determinados de acordo com ASTM 123 C (ASTM, 2004).

A presença de **sais**, particularmente **cloretos e sulfatos** nos agregados pode ser muito perniciosa. Os cloretos, além de provocar corrosão da armadura de aço, no caso de concretos armados, podem absorver umidade do ar e provocar eflorescências – depósitos com aspecto desagradável na superfície do concreto. Os sulfatos, por sua vez, podem reagir com os aluminatos de cálcio do cimento e produzir sulfoaluminatos, que são bastante expansivos e podem provocar a desagregação do concreto. Das interações dos sulfatos também pode ser formado ácido sulfúrico, que ataca a pasta de cimento. As pirritas ferrosas e as macassitas são as principais oclusões expansivas nos agregados.

- **Granulometria**

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

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

- A **dimensão máxima característica** do agregado corresponde à abertura da peneira em que ficam retidos até 5% da amostra, considerando-se que na peneira imediatamente abaixo devem ficar retidos mais de 5%. Para a determinação da dimensão máxima característica são consideradas também as peneiras intermediárias, além das peneiras da série normal.
- O **módulo de finura** é a soma das percentagens retidas (acumuladas) nas peneiras da série normal dividida por 100. Pode ser considerado como um indicador do tamanho médio ponderado das partículas. Se, por exemplo, um agregado apresenta um módulo de finura igual a 2, significa que a segunda peneira, contando a partir da mais fina da série normal, representa o tamanho médio do agregado, no caso 0,30mm.

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

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

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

Quando a granulometria do agregado é tal que as partículas menores preenchem os vazios deixados pelas maiores, de maneira que a quantidade de sólidos em um determinado volume de concreto é maximizada, maior será a massa específica e, portanto, maior será a resistência deste concreto. Por outro lado, agregados com granulometria para proporcionar massa específica máxima podem resultar misturas ásperas e pouco trabalháveis. Quanto mais fácil para as partículas de diferentes tamanhos se arrumarem, com as partículas menores passando por entre os vazios das maiores, também mais fácil será para as partículas menores serem expulsas para fora dos vazios, o que pode conduzir à segregação. A granulometria do agregado deve ser capaz de impedir a passagem da argamassa para fora dos vazios do agregado graúdo e separação da pasta de cimento do agregado total.

Embora não haja uma granulometria ideal, conforme comentado anteriormente, a ABNT NBR 7211:1983 estabelece zonas granulométricas para os agregados, mas admite que sejam utilizados agregados que não se enquadrem naquelas zonas, desde que sejam realizados estudos prévios de dosagem. As Tabelas 2.6 e 2.7 apresentam os limites granulométricos estabelecidos na referida norma.

Tabela 2.6 - Limites granulométricos para agregados miúdos estabelecidos na norma ABNT NBR 7211:1983.

Peneira ABNT	Porcentagem em Peso Retida Acumulada			
	Zona 1 (muito fina)	Zona 2 (fina)	Zona 3 (média)	Zona 4 (grossa)
9,5	0	0	0	0
6,3	0 a 3	0 a 7	0 a 7	0 a 7
4,8	0 a 5 ^(A)	0 a 10	0 a 11	0 a 12
2,4	0 a 5 ^(A)	0 a 15 ^(A)	0 a 25 ^(A)	5 ^(A) a 40
1,2	0 a 10 ^(A)	0 a 25 ^(A)	10 ^(A) a 45 ^(A)	30 ^(A) a 70
0,6	0 a 20	21 a 40	41 a 65	66 a 85
0,3	50 a 85 ^(A)	60 ^(A) a 88 ^(A)	70 ^(A) a 92 ^(A)	80 ^(A) a 95
0,15	85 ^(B) a 100	90 ^(B) a 100	90 ^(B) a 100	90 ^(B) a 100

^(A) Pode haver uma tolerância de, no máximo, 5% em um só limite ou distribuída em vários; ^(B) Para agregado miúdo resultante de britagem, este limite pode ser 80%.

Tabela 2.7 - Limites granulométricos para agregados graúdos estabelecidos na norma ABNT NBR 7211:1983.

Peneira ABNT (mm)	Porcentagem em Peso Retida Acumulada				
	Graduação 0	Graduação 1	Graduação 2	Graduação 3	Graduação 4
152	-	-	-	-	-
76	-	-	-	-	0
64	-	-	-	-	0 a 30
50	-	-	-	0	75 a 100
38	-	-	-	0 a 30	90 a 100
32	-	-	0	75 a 100	95 a 100
25	-	0	0 a 25	87 a 100	-
19	-	0 a 10	75 a 100	95 a 100	-
12,5	0	-	90 a 100	-	-
9,5	0 a 10	80 a 100	95 a 100	-	-
6,3	-	92 a 100	-	-	-
4,8	80 a 100	95 a 100	-	-	-
2,4	95 a 100	-	-	-	-

2.9.3 - Agregado Sintético

O uso de material calcinado como agregado sintético, além de promover uma alternativa para as obras civis, está relacionado com a diminuição do impacto ambiental causado nos leitos dos rios, provocado pela extração predatória do seixo rolado, que causa assoreamento de suas margens. Entende-se por agregado artificial, aquele proveniente da transformação de solo, folhelho argiloso, resíduo sílico-aluminoso ou argila, previamente processado, em um material inerte e com resistência mecânica satisfatória para uma determinada finalidade. Essas características são normalmente obtidas através da queima deste material em temperaturas elevadas. A qualidade do produto acabado depende fundamentalmente da matéria-prima utilizada, da temperatura de queima e do processo de conformação da massa cerâmica como normalmente são chamados os solos argilosos destorroados, misturados, umedecidos, laminados que são a base do processo cerâmico (CABRAL *et al.*, 2008).

Os agregados com massas específicas menores que 2 g/cm^3 , portanto menores que os agregados convencionais, e chamados de agregados leves, que normalmente também são conhecidos como argila expandida, é o produto obtido pelo aquecimento de argila ou folhelhos argilosos na temperatura em torno de 1200°C (CABRAL *et al.*, 2008). Próximo desta temperatura, uma parte dos constituintes do material se funde gerando uma massa viscosa, enquanto a outra parte se decompõe quimicamente liberando gases que são incorporados por esta massa sinterizada que é expandida. Esses

gases, retidos no interior do agregado de argila, não podem escapar para seu exterior devido à fase líquida, proporcionada pelos elementos fundentes, que envolvem a partícula. A estrutura celular, ou seja, os vazios internos estão isolados entre si por paredes impermeáveis, que se mantêm após o resfriamento, de modo que a massa específica do agregado resultante torna-se menor do que antes do aquecimento, podendo ser utilizado como agregado graúdo na fabricação de concretos leves, com o objetivo de reduzir o peso próprio das estruturas. Os agregados sintéticos leves ou não são produzidos a partir do aquecimento da matéria-prima, triturada, ou moída e na maioria das vezes pelotizada, feito geralmente, em forno rotativo. Pode também ser obtido por sinterização contínua. Nesse caso, o material bem umedecido é transportado numa esteira, sob queimadores, de modo que o calor atinge gradualmente toda a espessura da camada.

Agregados sintéticos fabricados pela queima de argila a partir de 800°C oferecem possibilidades bastante interessantes para o uso rodoviário, pois ensaios experimentais mostram que a argila queimada nesta temperatura se desidroxila, podendo fornecer agregados estáveis e aptos para serem usados em condições mais econômicas que o agregado sintético de argila expandida. De acordo com estas experiências, observa-se que praticamente qualquer argila que, depois de molhada e moldada em forma de pelotas, venha a formar grãos duros e secos ao ar, pode servir para a fabricação de agregados de “argila queimada” (CABRAL *et al.*, 2008). Os concretos produzidos com agregados originários de rochas têm massa específica variando entre 2200 kg/m³ e 2600 kg/m³. Concreto com menor massa específica pode resultar em vantagens significativas quanto a elementos estruturais com menor seção transversal e uma correspondente redução das dimensões da fundação. Outra característica importante a ser observada no agregado leve é a boa aderência entre este e a pasta hidratada de cimento que o envolve. Esta aderência ocorre pela textura áspera da superfície do agregado, resultando em um intertravamento mecânico entre o agregado e a pasta.

2.9.4 - Extração de Agregado na Amazônia

Toda a calha do Rio Amazonas e sua bacia de formação, pela sua formação geológica de origem sedimentar, não dispõe de rochas de fácil acesso para uso na construção civil; principalmente nas proximidades dos maiores centros consumidores como Belém, Manaus e Santarém. Devido a isto, o seixo rolado é obtido da dragagem

do leito dos rios ou extraído a partir de escavações próximas das margens, sendo o seixo o agregado graúdo comercialmente mais utilizado para a produção de concreto. É, portanto, de extrema importância, qualquer possibilidade de fabricação de agregado sintético para substituir parte do agregado natural, consumido pela construção civil. Esse agregado foi usado em substituição ao agregado natural da região amazônica, o seixo rolado, em concreto.

Cidades como, Manaus e Belém, capitais dos maiores estados da Amazônia, consomem cada cerca de 600.000 m³ de agregado graúdo anualmente, sendo a metade desse total adquirido pelas centrais dosadoras locais (BACELLAR, 2001). Desse quantitativo, cerca de 90% é de agregado na forma de seixo rolado. Grande parte dos maciços da região Amazônica foi formada no interior de uma bacia intracratônica, gerando sedimentos inconsolidados de pequena textura, tais como areia, silte e argila. Desta forma, as principais capitais amazônicas, Manaus, Belém e Rio Branco, bem como mais da metade da área do estado do Amazonas, não são cobertas por rochas. Destaca-se, nestas áreas o uso de agregados naturais (seixo rolado ou pedra britada), para serem empregados na construção civil.

Levando-se em consideração diversas experiências com argila calcinada no meio científico, o trabalho de CABRAL *et al.* (2008) apresenta um estudo das características dos solos argilosos proveniente do pólo oleiro de Iranduba e Manacapuru no estado do Amazonas e a utilização destas matérias-primas na fabricação de agregados sintéticos para uso em concreto estrutural, através de ensaios químicos, físicos e mecânicos.

2.10 - FABRICAÇÃO DE CONCRETOS

O concreto é um material de construção resultante da mistura, em quantidades racionais, de aglomerante (cimento), agregados (pedra e areia) e água ISAIA (2005). Logo após a mistura o concreto deve possuir plasticidade suficiente para as operações de manuseio, transporte e lançamento em formas, adquirindo coesão e resistência com o passar do tempo, devido às reações que se processam entre aglomerante e água. Em alguns casos são adicionados aditivos que modificam suas características físicas e químicas. Para se obter um concreto resistente, durável, econômico e de bom aspecto, deve-se estudar:

- As propriedades de cada um dos materiais componentes;
- As propriedades do concreto e os fatores que podem alterá-las;

- O proporcionamento correto e execução cuidadosa da mistura;
- O modo de executar o controle do concreto durante a fabricação e após o endurecimento.

Denomina-se de pasta, a mistura do cimento com água, e de argamassa, a mistura da pasta com agregado miúdo. Considera-se concreto a argamassa à qual foi adicionado agregado graúdo ISAIA (2005).

2.10.1 - Fatores que Influenciam na Qualidade do Concreto

Para se obter as características essenciais do concreto, como a facilidade de manuseio quando fresco, boa resistência mecânica, durabilidade e impermeabilidade quando endurecido, é preciso conhecer os fatores que influenciam na sua qualidade, quais sejam:

- **Qualidade dos materiais:** Materiais de boa qualidade produzem concreto de boa qualidade;
- **Proporcionamento adequado:** Deve-se considerar a relação entre as quantidades: de cimento e de agregados, de agregados graúdos e miúdos, água e o cimento;
- **Manipulação adequada:** Após a mistura, o concreto deve ser transportado, lançado nas formas e adensado corretamente;
- **Cura cuidadosa:** A hidratação do cimento continua por um tempo bastante longo e é preciso que as condições ambientes favoreçam as reações que se processam. Desse modo, deve-se evitar a evaporação prematura da água necessária à hidratação do cimento. É o que se denomina cura do concreto.

2.10.2 - Classificação dos Concretos

Alguns autores como ISAIA (2005) classificam o concreto de acordo com a resistência característica à compressão: C15, C20, C25, C30, C35, C40, C45, C50, assim estará de acordo com a ABNT NBR 6118:2003 (ABNT, 2003a). A resistência à compressão é de 20 MPa, para concretos apenas com armadura passiva. O valor mínimo da resistência é de 15 MPa, utilizado em situações provisórias e algum tipo de pavimento.

2.11 - PROPRIEDADES DO CONCRETO

As duas principais propriedades do concreto endurecido são a resistência e a durabilidade. A primeira diz respeito à capacidade do concreto de responder às solicitações mecânicas às quais é submetido, enquanto a durabilidade diz respeito à capacidade de suportar o processo de deterioração ao qual se supõe que o concreto seja submetido.

2.11.1 - Peso Específico

Os concretos estruturais previstos na ABNT NBR 6118:2003 devem ter massa específica entre 1200 kg/m^3 e 2800 kg/m^3 . Porém, concretos leves fabricados com material expandido podem apresentar peso específico abaixo de 1200 kg/m^3 , entretanto devem atender os limites mínimos de resistência para sua aplicação (ISAIA, 2005).

- Concreto pesado: $\gamma = 2,8$ a $5,0 \text{ tf/m}^3$;
- Concreto normal: $\gamma = 2,0$ a $2,8 \text{ tf/m}^3$;
- Concreto leve: $\gamma = 1,2$ a $2,0 \text{ tf/m}^3$;
- Concreto leve para isolamento térmico: $\gamma = 0,7$ a $1,6 \text{ tf/m}^3$.

2.11.2 - Resistência

A resistência do concreto depende basicamente dos seguintes fatores: relação água-cimento, relação agregado-cimento, grau de adensamento, granulometria, textura, forma, resistência e tamanho máximo do agregado.

Quando o concreto é plenamente adensado, ou seja, quando os vazios entre as partículas dos agregados são minimizados, sua resistência é inversamente proporcional à relação água-cimento e varia de acordo com uma relação do tipo:

$$f_c = \frac{A}{B^x} \quad (2.7)$$

onde, f_c representa a resistência à compressão; A e B são constantes empíricas; x é a relação água-cimento.

Na realidade, a relação água-cimento determina a porosidade da pasta de cimento endurecida, que, por sua vez, afeta o volume de vazios do concreto e, por conseguinte, sua resistência. A fragilidade da pasta de cimento reside justamente nos vazios deixados pela exsudação da água excedente da hidratação do cimento e nas interfaces com o agregado, especialmente com o agregado graúdo. Para a resistência à tração devem ser empregados métodos de ensaio descritos na ABNT NBR 7222:1994 (ABNT, 1994a).

A influência de propriedades dos agregados, tais como: granulometria, textura, forma, resistência e tamanho máximo do agregado, sobre a resistência do concreto já foi discutida anteriormente, mas, de uma forma geral, estas interferem na arrumação das partículas e na compactidade do concreto. Um concreto mais compacto, com menor volume de vazios entre as partículas dos agregados, permite uma melhor distribuição das tensões e conseqüentemente apresenta maior capacidade de resistir às solicitações mecânicas (Figura 2.6).

A resistência do concreto evolui de acordo com o avanço do processo de hidratação do cimento e, em particular, dos silicatos de cálcio, responsáveis pela resistência da pasta de cimento. Conforme discutido na **Seção 2.8** sobre **cimento portland**, nas primeiras idades apenas uma pequena parcela do cimento encontra-se hidratada e somente por volta dos 28 dias uma fração significativa de silicato tricálcico encontra-se hidratada, algo em torno de 60%. Aos 7 dias de idade o concreto atinge de 40 a 50% da sua resistência máxima à compressão, enquanto que aos 28 dias chega a 60 ou 70%. Em regiões de clima quente o aumento da resistência inicial é mais acentuado, de tal forma que a relação entre as resistências aos 28 dias e aos 7 dias tende a ser menor.



Figura 2.6 - Resistência do concreto e a relação água-cimento. Fonte: NEVILLE (1997).

Outro fator que influencia a velocidade de evolução da resistência do concreto é a relação água-cimento. Misturas com relação água-cimento baixa apresentam uma evolução mais rápida da resistência, possivelmente porque, nestas, os grãos de cimento estão mais próximos, o que favorece a formação mais rápida de um sistema contínuo de gel (água mais produtos de hidratação do cimento). A Figura 2.7 ilustra a influência da relação água-cimento sobre a evolução da resistência à compressão do concreto.

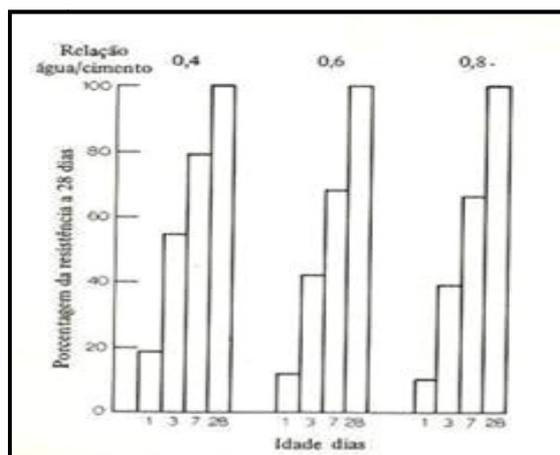


Figura 2.7 - Influência da relação água-cimento sobre a evolução da resistência do concreto. Fonte: NEVILLE (1997).

2.11.3 - Durabilidade

A durabilidade do concreto depende principalmente de sua permeabilidade. Com exceção dos fatores mecânicos que concorrem para a deterioração (impacto, abrasão, erosão ou cavitação), os demais fatores que influenciam desfavoravelmente a durabilidade decorrem do transporte de fluidos através do concreto.

A permeabilidade do concreto está associada à permeabilidade da pasta de cimento, que, conforme discutido, é fortemente influenciada pela relação água-cimento. Para um mesmo grau de hidratação, quanto menor a relação água-cimento, menor será a permeabilidade da pasta de cimento. Em um concreto de relação água-cimento igual a 0,75, o valor típico do coeficiente de permeabilidade é 10^{-10} m/s; enquanto com uma relação água-cimento de 0,45, o coeficiente de permeabilidade é reduzido para cerca de 10^{-11} ou 10^{-12} m/s (NEVILLE, 1997).

O ataque químico do concreto ocorre pela decomposição de produtos da hidratação, dos quais o mais vulnerável é o Ca(OH)_2 . O concreto de cimento portland, por ser altamente alcalino, não resiste ao ataque de ácidos fortes. O CO_2 , na presença de umidade, dá origem ao ácido carbônico, que reage com o Ca(OH)_2 da pasta de cimento hidratada, resultando em CaCO_3 . O avanço deste processo, conhecido por carbonatação, conduz à redução do pH da pasta de cimento, o que favorece a corrosão da armadura de aço, no caso de concretos armados.

Os sulfatos, quando dissolvidos, podem acessar os poros do concreto e reagir com produtos da hidratação do cimento. Em particular, os sulfatos reagem com o aluminato de cálcio hidratado, dando origem a etringita, que altamente expansiva; e com o silicato de cálcio, cuja destruição provoca perda da resistência do concreto.

2.12 - SINTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

2.12.1 - Processo de Sinterização

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

Os sistemas particulados heterogêneos utilizados na sinterização em cerâmica são formados normalmente por partículas, aglomeradas e poros, de diferentes tamanhos, formas e afinidades químicas. As transições entre essas etapas de sinterização ocorrem em taxas variadas, e em diferentes regiões microscópicas do granulado. A redução da área de superfície específica dos grãos é resultado das mudanças ocorridas na sinterização, como interação entre as partículas e diminuição dos poros com o aparecimento da fase amorfa. Em sínteses convencionais, a redução da energia livre do sistema, ocorre devido ao decréscimo da área de superfície específica dos grãos. A densificação do produto cerâmico durante a sinterização ocorre através dos mecanismos de transporte de massa.

Entre os mecanismos de transporte existentes, alguns não causam densificação diretamente. É o caso da difusão de superfície, que é um mecanismo de transporte, que promove modificação na superfície dos grãos, união das partículas e arredondamento dos poros, mas não produz diretamente contração de volume ou densificação. O principal mecanismo que também não causa densificação é o transporte de massa ao longo do volume dos grãos.

Os principais mecanismos de difusão, que causam contração, são difusão de contorno dos grãos e difusão de rede. O mecanismo de difusão ao longo do contorno dos grãos produz o crescimento do pescoço entre as partículas (fase amorfa). Esse crescimento do pescoço reduz o tamanho dos vazios, e desloca-os para regiões côncavas do granulado. O mecanismo de difusão de rede transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. O efeito combinado destes dois mecanismos de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme, do material cerâmico sinterizado.

Os mecanismos de escoamento viscoso e deformação plástica são efetivos somente quando uma fase líquida estiver presente, e uma pressão for aplicada. Estes últimos mecanismos também causam contração, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios. As reações termoquímicas, entre os pós componentes da maioria das cerâmicas, são completadas durante o processo original de manufatura do corpo cerâmico desejado, por reações químicas, que ocorrem durante tempos prolongados de queima ou múltiplas queimas (KINGERY, 1976).

Na sinterização no estado sólido, verifica-se a presença de três estágios de sinterização, não simultaneamente exclusivos, apresentados no desenho esquemático da Figura 2.8. As etapas de adesão, rearranjo e re-empacotamento das partículas ocorrem espontaneamente, quando as partículas soltas formam os contatos em orientações aleatórias. Depois de ligadas, as partículas formam um arranjo preferencial com alta densidade de empacotamento e uma estrutura de contornos de grãos de baixa energia (ROCHA e DUAILIBI, 1991). O primeiro estágio é caracterizado por um crescimento de pescoço gerado pela ligação formada nos contatos entre as partículas. Corresponde a uma microestrutura com gradiente de curvatura, pequena retração do material (geralmente inferior a 3%), mantendo-se as mesmas dimensões da partícula inicial, apresentando uma pequena densificação como resultado dos eventos de coalescimento.

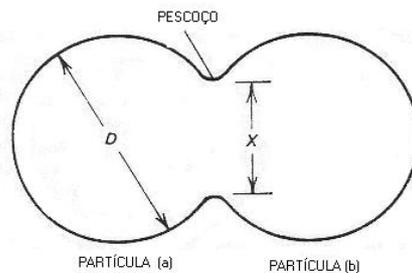


Figura 2.8 - Estágio inicial de sinterização com a formação do “pescoço”.

Os poros são abertos e interconectados, em um primeiro momento, mas com o prolongamento do aquecimento, a estrutura de poros se torna mais uniforme, induzindo ao estágio intermediário. O estágio intermediário é caracterizado por uma estrutura de poros conectados entre si e por canais à superfície livre. A porosidade é mais uniforme no contorno de grão e começa a surgir crescimento dos cristalitos. A força motriz é menor e termina quando os poros conectados entre si e com a superfície tornam-se isolados aprisionando o gás do ambiente de sinterização. A eliminação desses poros se torna muito difícil (ROCHA e DUAILIBI, 1991). A densidade neste estágio aumenta até 95% da densidade final e é importante ressaltar que as propriedades do compacto são predominantemente desenvolvidas neste estágio.

No estágio final da sinterização, os poros cilíndricos colapsam em poros esféricos (com menor energia superficial), isolados entre si. É caracterizado por uma baixa força motriz necessária ao processo de difusão e pelo evidente crescimento de

grão. Para se conseguir um material de alta densidade é importante reduzir a mobilidade dos contornos de grãos e o crescimento de grão, de maneira que os poros localizados próximos aos contornos possam ser eliminados. Os contornos de grão não podem se afastar de poros evitando a obtenção de um sinterizado com porosidade residual. No estágio final, o efeito da atmosfera de sinterização se faz sentir de maneira bastante acentuada, pois o processo de eliminação da porosidade só ocorre até que a pressão (P_g) do gás aprisionado nos poros seja contrabalançada pela tensão de superfície (γ), segundo a relação: $P_g = 2\gamma/R$, onde R é o raio efetivo da curvatura da superfície do poro. Para que a densidade teórica seja alcançada é necessário que o gás, aprisionado nos poros, se difunda pela rede do cristal para uma superfície livre. A Tabela 2.8 relaciona o processo de densificação, a perda da área específica, a densificação e o coalescimento nos diferentes estágios da sinterização.

Tabela 2.8 - Características dos três estágios de sinterização. Fonte: ROCHA (1981).

Estágios	Processo de Densificação	Perda da Área Superficial	Densificação	Coalescimento
Inicial	Formação e crescimento do pescoço	Significante	Pequena	Mínimo
Intermediário	Arredondamento dos poros e alongamento	Perda da porosidade aberta	Significante	↑ Tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento de poros e densificação final	Desprezível	Lenta e relativamente mínima	↑ Crescimento de grãos

2.12.2 - Transformação de Fases nos Materiais Cerâmicos e Reações Características de Sinterização

Autores como BRINDLEY e NAKAHIRA (1958), portanto desde a metade do século passado, já discutiam os mecanismos da sinterização na maioria dos materiais cerâmicos derivados de sílico-aluminatos, como sendo uma transformação estável que aconteceria em várias etapas intermediárias com a nucleação e crescimento de fases metaestáveis intermediárias, das quais dependeria a estabilidade das fases finais. Mais tarde MÖRTEL (1978) mostrou que estas fases estáveis têm sua nucleação e crescimento em grande parte ligada ainda às impurezas presentes na matéria-prima sílico-aluminosa, cujas concentrações de ferro, titânio, cálcio e outros seriam capazes de

promover a nucleação e crescimento de fases cerâmicas em temperaturas abaixo da temperatura prevista no diagrama de equilíbrio convencional.

MÖRTEL e BOUBACAR (1977) e MÖRTEL (1978) mostraram que a nucleação e crescimento de fases importantes como a mulita necessitam de uma redução de viscosidade da fase amorfa para nuclear e crescer. Embora esteja de acordo com a proposta de BRINDLEY e NAKAHIRA (1958), os autores acrescentavam mais uma importante observação nos seus artigos, a qual explica o aparecimento de fases como a mulita em temperaturas abaixo de 1200°C, que é o previsto nos diagramas convencionais de equilíbrio para os sílico-aluminatos.

A grande maioria dos materiais cerâmicos à base de sílico-aluminatos após a sinterização apresenta uma microestrutura característica como mostrada na Figura 2.9.

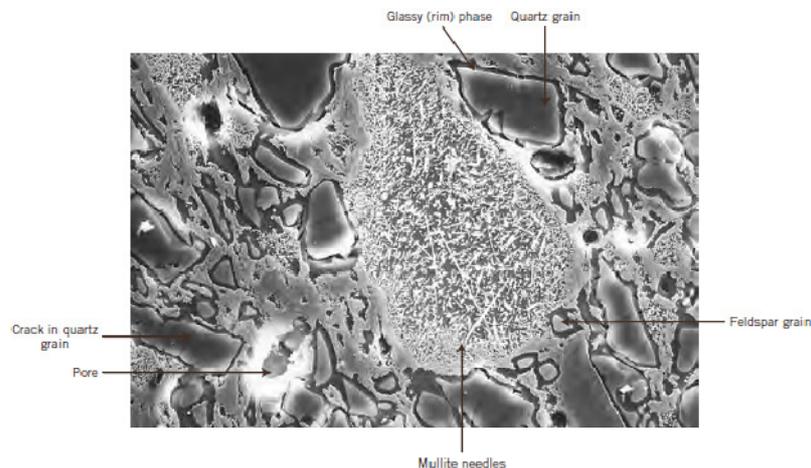


Figura 2.9 - Microestrutura de um material cerâmico sinterizado após a retirada da camada amorfa, evidenciando fases como a mulita e o quartzo. Fonte: CALLISTER (2008).

A textura dos materiais sinterizados da Figura 2.9 mostra a superfície do material cerâmico com ataque químico por ácido fluorídrico (HF) a 10 % em peso, responsável pela retirada da fase amorfa, evidenciando várias estruturas de quartzo, que não reagiram em composição com a fase formada de mulita secundária de morfologia acicular, que é nitidamente revelada pela retirada da fase vítrea, e pode ser observada em vários bolsões cristalizados na forma de agulhas (morfologia acicular). Esta fase da mulita também será a responsável pela resistência mecânica dos materiais cerâmicos a base de sílico-aluminatos (CALLISTER, 2008).

O diagrama de equilíbrio para estes casos mostra sempre as reações de estado sólido para a formação de mulita acontecendo em temperaturas acima de 1250°C, para o caso de materiais puros, quando considerado a reação $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ somente como apresentada na Figura 2.10.

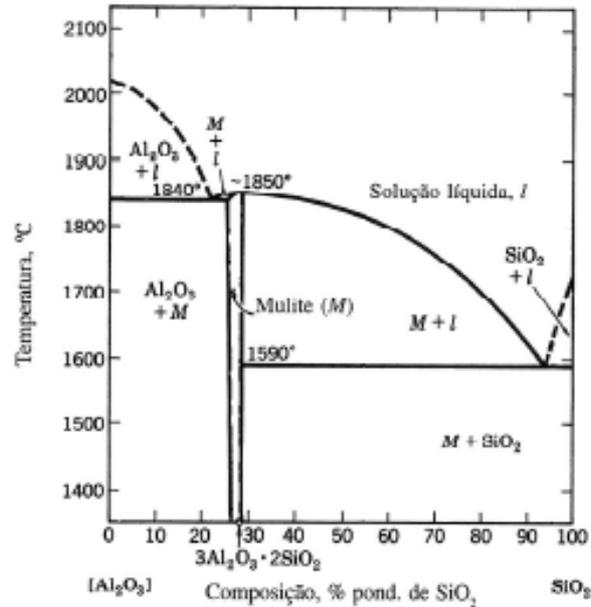


Figura 2.10 - A fase estável de mulita (mulita secundária de morfologia acicular) pode ser observada sempre na presença de Al_2O_3 ou na presença de SiO_2 . Fonte: NORTON (1973).

Um modelo apresentado na Figura 2.11 é representativo das etapas relativas às reações de formação de fase amorfa na sinterização de materiais cerâmicos em temperaturas crescentes de (a) a (d), com conseqüente redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final (NORTON, 1973). Neste modelo, a redução de volume é acompanhada pela tendência esférica da porosidade com representativa redução de vazios e um conseqüente aumento da massa específica. Este é o comportamento natural da maioria dos materiais cerâmicos derivados de sílico-aluminato durante a sinterização.

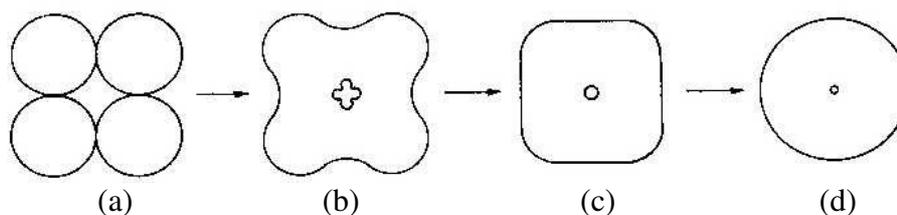


Figura 2.11 - Sequência de (a) a (d) da sinterização de materiais cerâmicos com a redução de volume e esféricidade dos poros. Fonte: SOUZA e NEVES (1995).

MÖRTEL (1978) reafirma que a nucleação e crescimento da fase estável (mulita) dependem da viscosidade da fase vítrea para se completar e mostra através de determinação de viscosidade de diferentes fases amorfas formadas com distintos cátions vitrificantes, como principalmente o cálcio e o ferro, influenciam diretamente na nucleação e crescimento de mulita secundária acicular encontrada na maioria das sinterizações de sílico-aluminatos em temperaturas a partir de 1200°C. Este fato, segundo MÖRTEL (1978), levou a utilização de wolastonita como matéria-prima cerâmica para algumas porcelanas, que poderiam ser queimadas em temperaturas mais baixas e obter a mesma resistência mecânica, pois a quantidade de mulita formada era equivalente a porcelanas sem adição de cálcio. Porém, a transformação é sempre a partir de sistemas primários conhecidos como metacaulinita ou sistemas metaestáveis como apresentado na Figura 2.12. A grande quantidade de cátions presentes na lama vermelha como o sódio, ferro e cálcio podem também influenciar na formação de vidro com baixa viscosidade, tornando possível a nucleação e crescimento de mulita secundária de morfologia acicular a partir da estrutura da mulita primária como descreve MÖRTEL (1978). Os Trabalhos mais recentes da literatura sobre o assunto mostram que estas transformações são influenciadas diretamente pela ação dos cátions vitrificantes (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004).

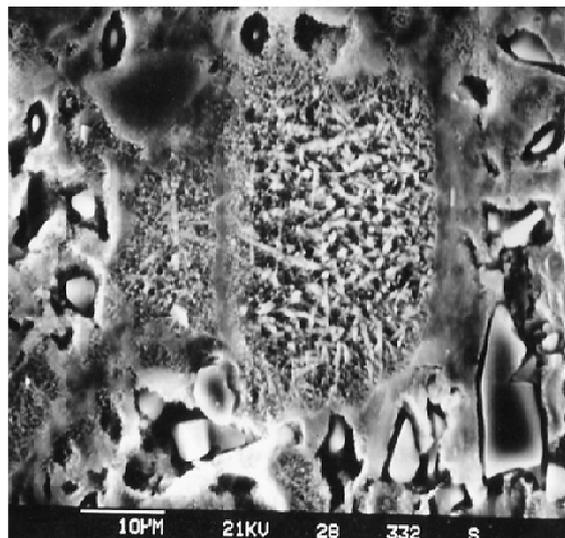


Figura 2.12 - Transformação de mulita primária (metacaulinita) em mulita secundária de morfologia acicular. Fonte: MÖRTEL (1978).

SOUZA e NEVES (2000) mostraram através de técnicas de difratometria de raios-x, para misturas lama vermelha argila, contendo elevado teor de lama vermelha, que havia nucleação de mulita secundária em temperaturas a partir de 1200°C. Outros autores BORLINI *et al.* (2006) evidenciam a presença de mulita para temperaturas ainda mais baixas a partir de 1050°C. A presença de mulita é responsável pela resistência mecânica apresentada pelos materiais cerâmicos e aumenta com a elevação da temperatura, a qual está ligada diretamente à nucleação e crescimento de maior quantidade de mulita secundária de morfologia acicular.

A Figura 2.13 apresenta o difratograma de raios-x (DRX) de misturas com resíduos de 0C, 10C e 20C % em peso de resíduo (cinza de caldeira), sinterizadas a 1050°C. No difratograma pode ser identificadas as seguintes fases: mulita, cristobalita, quartzo e hematita. A quantidade da mulita principalmente acentua-se para maiores teores de cinza. Este é um comportamento típico de sinterização de sílico-aluminatos e está de acordo com as afirmações de MÖRTEL (1978). Para temperaturas maiores de 1200°C, é, portanto, comum ser encontrado mulita, cristobalita e quartzo. É possível notar nestes casos que a quantidade de mulita aumenta sempre com o aumento da temperatura, evidenciando-se uma total dependência neste caso.

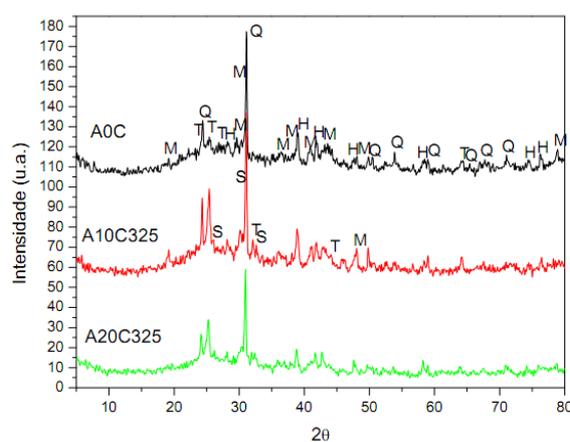


Figura 2.13 - Difratogramas dos corpos de prova de caulim sinterizados a 1050°C. Fonte: BORLINI *et al.* (2006).

A mulita secundária se forma normalmente em uma reação exotérmica (que para o caso da caulinita pura inicia normalmente a 1250°C), porém, as impurezas presentes na argila e, principalmente, o sódio, potássio e o ferro na lama vermelha podem antecipar bastante a formação deste componente, influenciado pela redução de

viscosidade da fase vítrea. SOUZA e NEVES (2000) também mostraram que a maioria das argilas caulínicas mais puras como caulins apresentam as reações de estado sólido exotérmicas, características de formação de mulita em torno de 1200°C, como pode ser observado na análise térmica de uma amostra de caulim com elevada pureza (Figura 2.14).

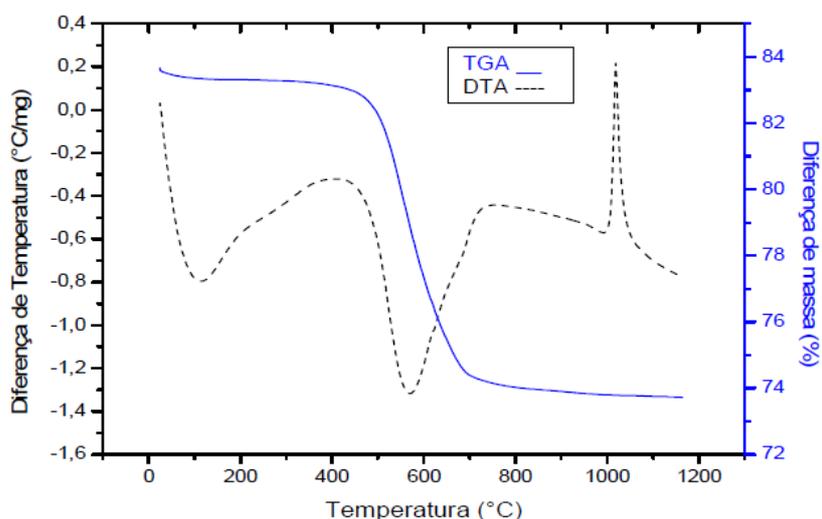
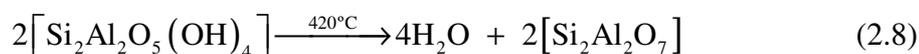


Figura 2.14 - Análise térmica DTA-TGA do resíduo de caulim. Fonte: CAVALCANTE *et al.* (2006).

Devido à presença principalmente de íons como ferro, sódio e cálcio, MÖRTEL (1978) e SCHÜLLER (1979) explicaram que a formação de mulita pode ocorrer em temperaturas abaixo de 1250°C, a partir de sílico-aluminatos, como argilas ou misturas de sílica e alumina. Na sucessão de reações que podem dar origem à formação de mulita juntamente com cristobalita, ocorre a formação intermediária de metacaulinita, o que é proposto também por SANTOS (1989) da seguinte maneira:



Estas reações que antecedem a formação de mulita, segundo BRINDLEY e NAKAHIRA (1958), MÖRTEL (1978) e SCHÜLLER (1979) estão sempre relacionadas com a possibilidade da redução da viscosidade da fase vítrea, que permite a nucleação mais intensa e conseqüente crescimento das fases intermediárias que antecedem e se estabilizam como mulita secundária de morfologia acicular. De acordo

com a estequiometria de reação que pode ser observada na Eq. (2.10) é liberada mais sílica, a qual irá contribuir para aumentar a quantidade de fase amorfa se houver disponibilidade de cátions vitrificantes.



Mais recentemente, MUKHOPADHYAY *et al.* (2009) mostraram que há uma total dependência da resistência mecânica dos materiais cerâmicos com a quantidade de mulita secundária de morfologia acicular formada. Estes autores mostraram através de técnicas de difratometria quantitativa de raios-x que o aumento de mulita está associado à redução do teor de quartzo livre. Mostraram ainda que esta fase de grande estabilidade termodinâmica pode se desenvolver se as condições forem favoráveis, tais como baixa viscosidade da fase vítrea e se a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ for estequiometricamente favorável. A Figura 2.15 mostra esta dependência onde é possível observar a redução do teor de quartzo associada ao aumento de mulita formada.

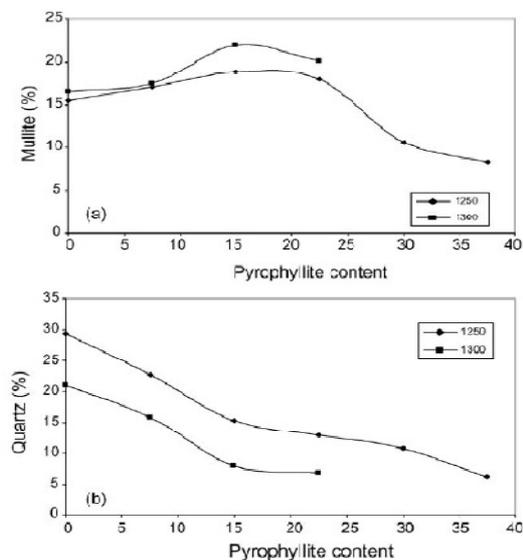


Figura 2.15 - Quantidade de mulita formada com a redução do teor de quartzo para vários teores de Al_2O_3 representados pelo conteúdo de pirofilita. Fonte: MUKHOPADHYAY *et al.* (2009).

É possível ainda associar a quantidade de mulita formada com o aumento na resistência mecânica alcançada pelo material cerâmico sinterizado, como mostrado na Figura 2.16.

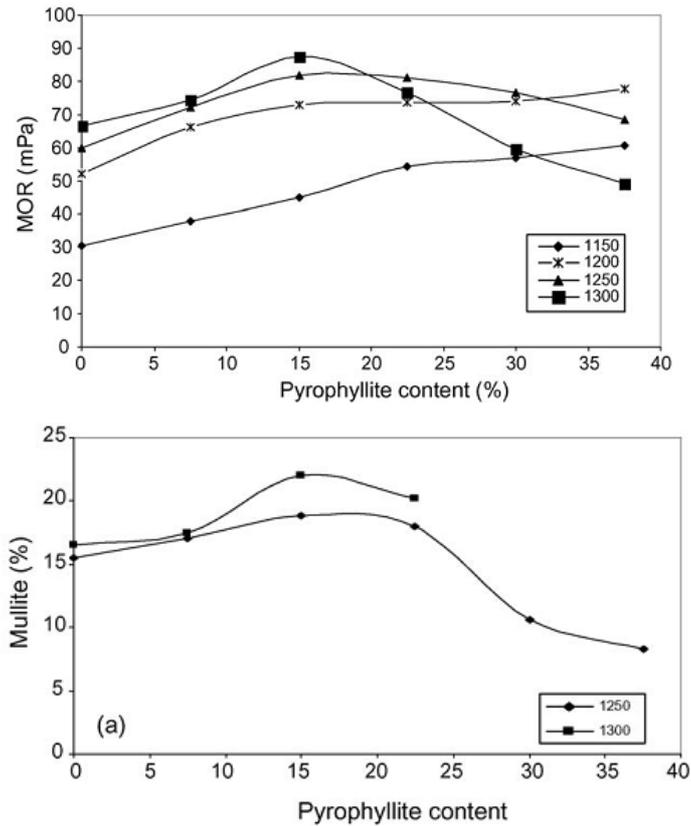


Figura 2.16 - Aumento de mulita diretamente ligado ao aumento de resistência à flexão.
 Fonte: MUKHOPADHYAY *et al.* (2009).

2.13 - PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DA MULITA

HIDELBRANDO *et al.* (1999) definem *mulita* como um silicato-aluminoso ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que corresponde a 71,8 % de Al_2O_3 e 28,2 % de SiO_2 . As propriedades dessa substância são as seguintes:

- Ponto de fusão 1850°C;
- Cor Branca;
- Porosidade Aparente 2,84 %;
- Massa Específica Aparente 2,99 g/cm³;
- Massa Específica Real 3,08 g/cm³.

Existe na natureza apenas como uma raridade mineralógica (ilha de Mull, daí o nome). É um importante constituinte para refratário, para cerâmicas brancas e para cerâmicas estruturais, devido às propriedades físicas e mecânicas a altas temperaturas como alto ponto de fusão, baixa expansão e condutividade térmica, boa resistência à fratura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, excelente estabilidade térmica e baixa constante dielétrica.

A Figura 2.17 mostra diferentes aplicações industriais para a mulita, que é utilizada desde material refratário até materiais de elevada dureza. Está presente na grande maioria dos materiais cerâmicos sinterizados a partir de matérias-primas sílico-aluminosas como as porcelanas, cerâmicas refratárias e materiais para trabalho a elevada temperatura.



Figura 2.17 - Aplicação de materiais fabricados com mulita estabilizada.

2.14 - ESTABILIDADE DO QUARTZO E SUA INFLUÊNCIA EM TRANSFORMAÇÕES NA SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

A cristobalita presente em determinadas regiões das amostras, pode estar ligada a formação de mulita através das reações que ocorrem com os argilominerais em um contínuo aumento de temperatura devido à presença principalmente de ferro. KIRSCH (1972) explica que a formação de mulita pode ocorrer a partir dos argilo-minerais caulinita, montmorilonita e ilita. Na sucessão de reações que podem dar origem à formação de metacaulinita com cristobalita, ocorre a formação intermediária de metacaulinita e espinélio artificial de Al e Si.

A influência do teor de Fe e Na durante a estabilidade das fases de quartzo foi estudada por PRIM *et al.* (2009) que mostram uma grande dependência entre a estabilidade da transformação quartzo-cristobalita e o teor de Fe. Estudos realizados com resíduo da indústria siderúrgica proveniente do tratamento de chapas metálicas (hematita) em 5, 10 e 15% de mistura em matriz de quartzo. O resultado foi acompanhado por técnicas de difratometria de raios-x como mostra a Figura 2.18, onde pode ser observado que a fase cristobalita presente e estável no raio-x aumenta com a adição de teor de Fe adicionado propositalmente na mistura.

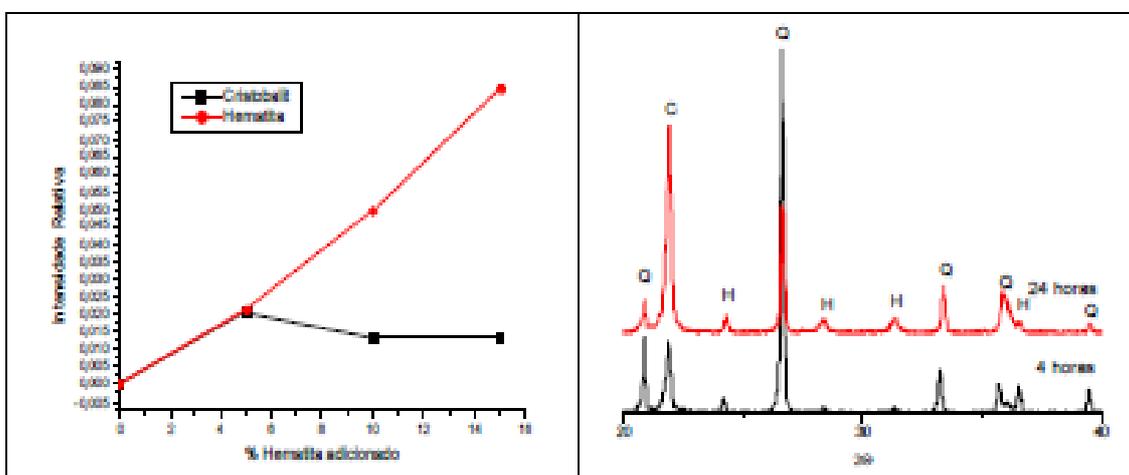


Figura 2.18 - Influência do teor de ferro na estabilidade de cristobalita, evidenciando que a chance de estabilidade depende do aumento do teor de Fe. Fonte: PRIM *et al.* (2009).

É importante ressaltar que na maioria dos resíduos que contém grande quantidade de compostas de ferro, com destaque aos óxidos e óxidos hidratados, sempre apresentaram fases do quartzo como a cristobalita estabilizadas a temperaturas ambientes, pela influência do Fe na microestrutura do quartzo, favorecendo a estabilidade da cristobalita em temperaturas mais baixas que as de equilíbrio.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS UTILIZANDO LAMA VERMELHA

Na década de 1960 já se pode encontrar referências ao uso de lama vermelha (LV) sinterizada (BARRAD e GADEAU, 1967). No entanto, a partir do início da década de 1980 houve uma tendência maior ao uso de lama vermelha como matéria-prima cerâmica. No Brasil no início da década de 1990, a partir de um primeiro convênio entre a UFPA e a ALUNORTE (SOUZA *et al.*, 2002), se desenvolveu uma série de projetos de pesquisa visando à utilização de lama vermelha para diferentes aplicações. Porém, sempre voltado para a indústria cerâmica, onde os sílico-aluminatos presentes podem ser sinterizados e todo o hidróxido remanescente pode se transformar em fase amorfa.

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

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

O relatório final de um dos convênios firmados entre a UFPA e a ALUNORTE é mostrado em SOUZA *et al.* (2002), onde se descreve também estudos já realizados para a definição da geometria dos blocos vazados que poderiam ser utilizados de forma estrutural para a construção de casas populares. Baseado em ensaios dos projetos anteriores, resgatou-se algumas soluções admitidas para problemas com a viscosidade da mistura e foi então definido a forma geométrica mais adequada para o bloco estrutural.

Todos os estudos e ensaios realizados em projetos anteriores tiveram como objetivo desenvolver misturas argila-lama vermelha com o maior teor possível de lama vermelha. Estes testes permitiram observar também qual a melhor composição capaz de produzir um escoamento mais regular na extrusora, uma vez que a LV diminui a plasticidade da mistura. Outro teste, também realizado foi a da utilização de uma argila de menor custo possível (de preferência retirada de áreas já degradadas e abandonadas) e com baixo teor de caulinita. A mistura LV-argila apresenta certa instabilidade reológica, devido à composição da LV, necessitando de estudos de parâmetros viscoplásticos para ajustes de processo por ocasião da extrusão, que pode ser resolvido com o aumento da umidade do material para 25% em peso. Depois de resolvida esta questão produziu-se blocos estruturais. Os blocos maciços e vazados, bem como telhas prensadas contendo LV, foram fabricados em escala industrial para atender a demanda da construção de um centro comunitário no município de Barcarena, PA, por exigências do convênio em questão.

Todos os estudos realizados para estes casos utilizando LV mostraram que o comportamento da sinterização deste material está sempre associado às transformações que dependem das reações de estado sólido, de temperatura, tempo para a formação de fase amorfa e formação de mulita.

Nos trabalhos de HILDEBRANDO *et al.* (1999) e de BRUNORI *et al.* (2005), ambos mostram que para temperaturas acima de 1200°C há presença de mulita estável que é responsável pelas excelentes propriedades mecânicas dos produtos fabricados e, atribuem estas propriedades à presença de LV. Havia, porém, sempre uma lacuna em relação à continuidade na formação de mulita secundária estável, que poderia ser resolvido com a formação de outras misturas direcionando as pesquisas nesta direção. A partir destes dados iniciais de sinterização, observando ainda que para a maioria dos

ensaios, existia um tempo máximo de 180 minutos e raras vezes se ultrapassava 240 minutos. Tal como no trabalho de HILDEBRANDO *et al.* (1999), foi então observado que a partir deste tempo há uma re-dissolução de mulita voltando a produzir mais sílica livre e, conseqüentemente, mais fase amorfa, produzindo um decréscimo em propriedades mecânicas importantes, como resistência à flexão. Tais resultados mostraram claramente a falta de algum componente para a formação de mulita secundária estável de forma contínua. Foi então proposto um aumento no teor de sílica livre, a fim de se complementar a relação estequiométrica para a formação de mulita secundária de morfologia acicular formada a partir de metaestruturas de sílico-aluminatos, como previsto por BRINDLEY e NAKAHYRA (1958). Desta forma, baseado nos estudos anteriores, definiu-se as diferentes composições utilizadas para a produção de agregado sintético à base de lama vermelha.

3.2 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram os rejeitos do processo Bayer (fabricação de alumina a partir da bauxita metalúrgica). As nomenclaturas adotadas para identificar os materiais são: LV para designar o rejeito do processo Bayer (lama vermelha), e a sílica empregada é oriunda de jazidas utilizadas para a extração de material utilizado na construção civil, com teores de sílica acima de 95% em peso.

3.2.1 - Lama Vermelha

A utilização da lama vermelha depende da sua composição química, a qual é função da natureza da bauxita e também da técnica empregada no processo Bayer. Os dados da segunda coluna da Tabela 3.1 foram obtidos por HILDEBRANDO *et al.* (1999) e os dados da terceira coluna foram obtidos a partir da análise química realizada no Laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal do Pará. Analisando a Tabela 3.1 se constata que a lama vermelha apresenta um considerável teor de ferro, alumínio e silício, elementos essenciais para que ocorra a expansão pirolástica em temperaturas acima de 1300°C (TAKAHASHI e MUCCILLO, 2007).

Tabela 3.1 - Composição química da lama vermelha.

Constituintes da lama vermelha	(%) peso	(%) peso
Fe ₂ O ₃	38	39,00
SiO ₂	19,9	17,89
CaO	0,87	0,91
Al ₂ O ₃	19,0	18,00
TiO ₂	3,8	4,56
Na ₂ O	8,5	9,97
V ₂ O ₅	0,28	0,13
MgO	0,04	-
K ₂ O	0,12	0,18
P.F. (perda ao fogo)	11,3	10,92

Os elementos químicos V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Zr, Th, Cr e Nb estão presentes como traços no rejeito (HILDEBRANDO *et al.*, 1999).

3.2.2 - Argila Caulínica

A argila utilizada para melhorar a plasticidade e possibilitar a conformação foi previamente beneficiada para retirada da sílica livre e apresenta totalmente abaixo da malha 200 mesh (100% < 200#). A análise química foi efetuada na argila retirada das margens do Rio Guamá (AMARAL, 1999), ver Tabela 3.2. Pode-se constatar que a maior parte da argila foi obtida abaixo da malha de 200# em peneira Tyler, e que na sua composição química estão presentes elevados teores de SiO₂ e Al₂O₃, portanto este material possui características essenciais para ser utilizado neste trabalho.

Tabela 3.2 - Análise química da argila utilizada.

Constituintes da argila	(% em peso)
SiO ₂	54,26
Al ₂ O ₃	14,15
Fe ₂ O ₃	6,01
TiO ₂	0,52
P.F. (perda ao fogo)	11,34

3.2.3 - Sílica

A granulometria da sílica foi totalmente controlada, sendo que, a maior parte da sílica (areia) utilizada neste trabalho ficou abaixo da malha 100# em peneira Tyler, uma que, abaixo desta malha, a areia possui morfologia esférica e alta área superficial, estando assim adequada para a conformação dos corpos de prova, bem como para propiciar melhor desempenho durante o processo de sinterização, minimizando os efeitos da granulometria da sílica nas reações de estado sólido subsequente.

3.3 - ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO

Algumas análises foram executadas para a caracterização mineralógica e para se obter informações importantes da cristalografia do resíduo. As características físicas e químicas foram determinadas com auxílio de técnicas como fluorescência de raios-x e análise química via úmida por absorção atômica. Outras análises foram realizadas, a saber: análise granulométrica em diferentes amostras, para se definir a sua influência na granulometria; análise química, para a verificação dos teores de óxidos constituintes nas amostras; ATD/TG, para verificar a decomposição térmica do material; DRX, para determinação do grau de cristalinidade, identificação e quantificação das fases cristalinas; MEV, para se estudar a microestrutura, tamanho do grão, quantificação das fases formadas; e petrográfica. Os ensaios cerâmicos executados foram de retração linear de queima, porosidade, absorção de água e tensão de ruptura à flexão, com a finalidade de serem verificadas as influências das composições e do efeito da temperatura de calcinação sobre os materiais produzidos.

3.4 - CARACTERÍSTICAS DA LAMA VERMELHA

A lama vermelha, utilizada nos experimentos deste trabalho, foi gentilmente cedida pela Empresa ALUNORTE, e enviada armazenada em recipientes de PVC com cerca de 1500 kg de material transportado para o Laboratório de Engenharia Química da UFPA, com as características descritas nas subseções seguintes.

3.4.1 - Análise Química

A lama vermelha foi submetida à análise química via úmida, com auxílio do método de absorção atômica (AA), cujo resultado é mostrado na Tabela 3.3. Observa-se consideráveis valores para os teores de ferro, alumínio e silício, estes elementos proporcionam características importantes como resistência mecânica, na formação de produtos cerâmicos, tais como o agregado. Adicionalmente, as seguintes características foram determinadas: pH no local de coleta igual a 12,80; umidade da lama no local de coleta igual a 48% em peso; massa específica igual a 2,13 g/cm³.

Tabela 3.3 - Composição química média da lama vermelha utilizada.

Constituintes da lama vermelha	(%)
Fe ₂ O ₃	34,9
SiO ₂	18,3
CaO	1,32
Al ₂ O ₃	22,6
TiO ₂	5,56
Na ₂ O	9,31
V ₂ O ₅	0,28
MgO	-
K ₂ O	0,13

3.4.2 - Difração de Raios-x

De um modo geral, pode-se identificar e classificar os minerais presentes na amostra de lama vermelha, em duas categorias. Primeiro aqueles provenientes da própria bauxita, tais como a gibsita (G), hematita (H), goetita (Go), anatásio (A), quartzo (Q), caulinita (K), e numa segunda categoria aqueles formados durante o processo Bayer, tais como a sodalita (S) e cancrenita (C). Em relação à argila piçarrão pode-se afirmar que a mesma é constituída, sobretudo, pelo argilomineral caulinita (K) e pelos minerais hematita (H) e quartzo (Q) como mostra a Figura 3.1.

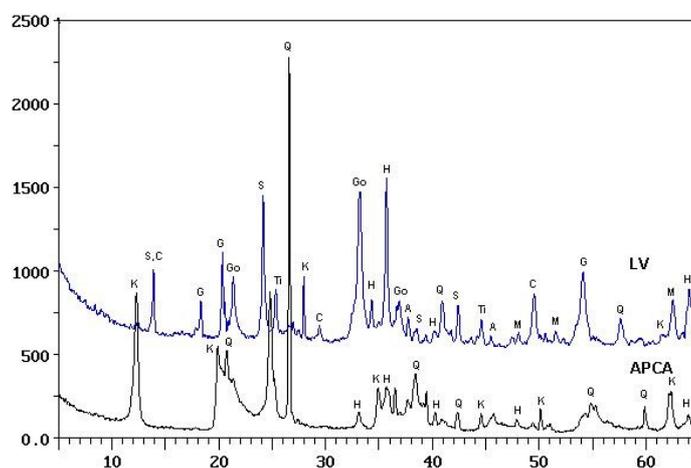


Figura 3.1 - Difração de raios-x da lama vermelha e da argila utilizadas.

3.4.3 - Análise Térmica Diferencial

A curva de análise térmica diferencial referente à argila, apresentada na Figura 3.2 apresenta a presença de dois picos endotérmicos devido à perda de água de umidade, e outro entre 250 e 550°C que corresponde à perda de água por desidroxilação, muito

característico do argilomineral caulinita. Logo após esses picos, observa-se um pico exotérmico de baixa intensidade às proximidades de 970°C caracterizando a nucleação de mulita ou a formação do espinélio alumínio-silício relatados em trabalhos anteriores (HILDEBRANDO *et al.*, 1999).

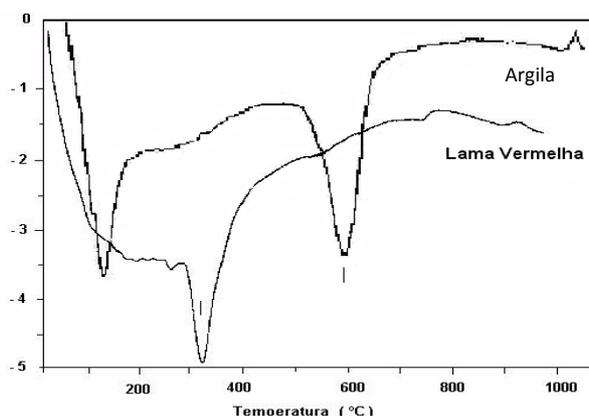


Figura 3.2 - Análise térmica diferencial da argila e da lama vermelha utilizadas.

A análise térmica diferencial da lama vermelha da ALUNORTE apresenta uma grande banda endotérmica na região de 100 a 280°C, a qual pode ser atribuída até 150°C à perda de água de umidade. A região da banda endotérmica entre 150 e 280°C, pode ser atribuída à perda de água zeolítica e à desidroxilação dos compostos de ferro presente na lama vermelha. O pico endotérmico a 310°C corresponde à temperatura de decomposição do hidróxido de alumínio gibsite (HILDEBRANDO *et al.*, 1998; 1999)

3.5 - FABRICAÇÃO DO AGREGADO

A metodologia para a produção dos agregados atendeu a seguinte sequência:

- 1 - Inicialmente as matérias-primas foram desagregadas e secas na estufa (Marca: FAME, Série: 0015) a 100°C por 24 h. Depois foram levados ao britador da Divisão de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da UFPA com o objetivo de se reduzir os tamanhos maiores;

- 2 - Depois de desagregado, o material passou pelo processo de moagem no moinho de bolas (Marca: WORK 1NDEX, Série 005) aproximadamente 3h, com o objetivo de deixar o material com partículas homogêneas, após que se seguiu para o peneiramento da mistura lama vermelha-sílica para deixar o material com granulometria abaixo de 100#.
- 3 - Depois da moagem do material foi feita a pesagem do mesmo observando a variação do teor de lama vermelha a cada 5 pontos percentuais em massa, iniciando-se com 55%, e com complementação de sílica nas respectivas proporções como mostrado na Tabela 3.4. A quantidade de argila foi mantida constante, pois a argila é adicionada apenas para aumentar a plasticidade da lama vermelha para que a mesma possa ser conformada em extrusora contínua ou em tambor.
- 4 - Feitas as misturas, foi adicionado 5% em peso de óleo seguido da adição de água na faixa de aproximadamente de 25 a 30% em peso. A nomenclatura da utilizada na Tabela 3.4 refere-se sempre ao teor de sílica.

Tabela 3.4 - Proporções dos componentes em cada mistura.

Mistura	Lama Vermelha (%)	Sílica (%)	Argila (%)
M-00	95	00	5
M-05	90	05	5
M-10	85	10	5
M-15	80	15	5
M-20	75	20	5
M-25	70	25	5
M-30	65	30	5
M-35	60	35	5
M-40	55	40	5

3.5.1 - Conformação e Produção dos Corpos de Prova

Após a obtenção da massa cerâmica homogênea foram confeccionados os corpos de prova com diferentes diâmetros, os quais foram moldados de duas formas: inicialmente com auxílio de uma extrusora de laboratório (Marca: VERDÉS) e cortados manualmente para este processo. A desvantagem deste método é a homogeneidade granulométrica, que não representa um agregado convencional como o seixo rolado, o qual é granulometricamente heterogêneo. Outro método de fabricação foi a utilização de

betoneiras para atuar como pelletizadores. Neste método simula-se de forma mais representativa a ação do forno de tambor rotativo, onde o agregado produzido possui uma granulometria bastante heterogênea e possibilita o controle da predominância de diferentes faixas granulométricas, controlando dois fatores: velocidade angular do tambor e tempo de residência (Figura 3.3).



Figura 3.3 - Extrusora e betoneira utilizadas para dar a forma geométrica e produzir o agregado sintético.

A partir dessa etapa, os corpos de prova foram colocados na estufa (Marca: FAME, Série: 0015) onde permaneceram por 36 h a uma temperatura entre 50 a 85°C para a secagem. O processo de secagem é aquele pelo qual o material conformado perde a maior parte da água livre, reduzindo sua umidade inicial de aproximadamente 15% até 1% em peso. O material adquire após a secagem, maior resistência mecânica e torna-se apto a manipulação para se iniciar a queima (FUNTAC e IEL, 1990). Após a secagem o material foi disposto em forno elétrico como mostrado na Figura 3.4.

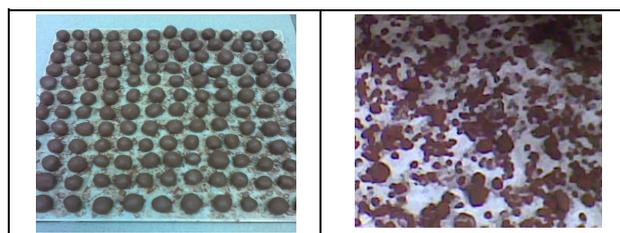


Figura 3.4 - Forma de disposição do material no forno elétrico após a conformação.

3.5.2 - Secagem do Agregado Fabricado

O material após a conformação na extrusora e corte, apresentou uma umidade média de 15%. O material conformado foi submetido à estufa de secagem com circulação de ar forçada a uma temperatura média de 70°C para redução de umidade até 1%, para posterior queima e sinterização no forno elétrico. Foi desenvolvido um modelo

para secagem em secador tipo túnel, com finalidade de simular a secagem dos **pélets** de agregado produzidos em secadores contínuos, com uma taxa de transferência de massa constante e um tempo ótimo de secagem, sem prejudicar as propriedades do “material verde” (antes da queima). A Figura 3.5 mostra o secador instrumentado para este caso, obtendo uma taxa média de secagem de 15 kg/h, com retirada de umidade a uma taxa de 200 kg/h a temperatura de secagem de 65°C.

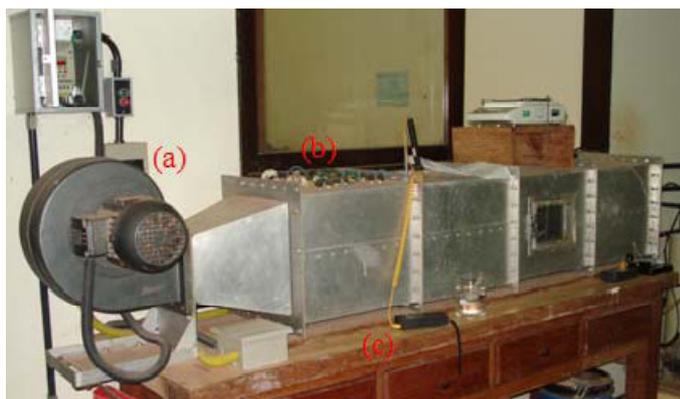


Figura 3.5 - Vista frontal do secador tipo túnel com convecção forçada de leito estacionário.

O sistema como um todo é composto por um computador equipado com uma porta de comunicação serial; por uma balança semi-analítica (Marca: GEHAKA, Modelo: BK 1000) por um secador do tipo túnel e pelo aplicativo computacional desenvolvido utilizando uma linguagem de programação usual. A Figura 3.6 ilustra o sistema utilizado para aquisição dos dados de secagem.

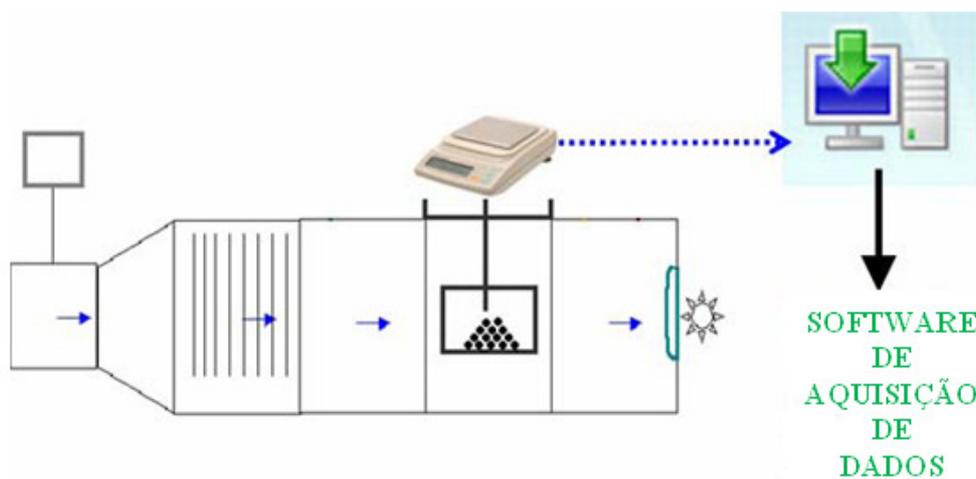


Figura 3.6 - Visualização global do sistema. Fonte: SOUZA (2007).

Para a realização da medida de perda de massa da amostra, utilizou-se uma balança semi-analítica. Esta balança possui saída de dados RS-232 que é o protocolo de comunicação serial compatível com o protocolo utilizado pelo computador, o que permite captar os dados medidos por ela. O secador do tipo túnel tem na sua entrada um soprador que injeta ar no túnel, o qual é logo aquecido pelas várias resistências ligadas em paralelo existentes no começo do túnel. Dependendo do número de resistências acionadas, e da velocidade com que o soprador gira, o ar dentro do mesmo ficará na temperatura desejada e quando a temperatura estabilizar, o experimento pode ser iniciado.

A medida da temperatura é feita através de termopares sensíveis à variação de calor. São utilizados dois desses aparelhos, os quais são responsáveis por medir dois parâmetros do experimento: temperatura de bulbo seco e temperatura de bulbo úmido. O sensor mede a diferença entre essas duas temperaturas. Para a temperatura de bulbo úmido, o sensor é envolto em uma gaze molhada, enquanto que para a medida de temperatura de bulbo seco, o sensor é livre de qualquer elemento (MAIA, 2004). No final do túnel, encontra-se uma abertura por onde o ar é expelido. Este fluxo de ar é medido por um anemômetro de pás e o valor serve de parâmetro inicial para a experiência. Na parte de cima, existe uma pequena abertura por onde passa uma estrutura de alumínio que faz a ligação entre o prato interno que contém as amostras e o prato externo da balança.

3.5.3 - Queima e Ensaio dos Agregados

Logo após o processo de secagem, o agregado é queimado com o uso de um forno elétrico (Marca: ELEKTRO THERM) às temperaturas de 1200°C e 1250°C por um período de patamar (rampa) de 180 min. Após este tempo, o material é resfriado com entrada de ar forçada no forno. A Figura 3.7 mostra o aspecto do material após a queima.

Verifica-se que o material produzido pelo tambor rotativo é mais representativo do agregado normalmente utilizado na construção civil, como o seixo rolado. Porém a mistura dos dois agregados ou a sequência de extrusão e sinterização em forno de tambor rotativo, deve ser a forma mais eficiente de produção de agregado sintético. O material utilizado nos ensaios aplicados a concreto foram previamente classificados e misturados de acordo com as normas da ANBT para agregados.

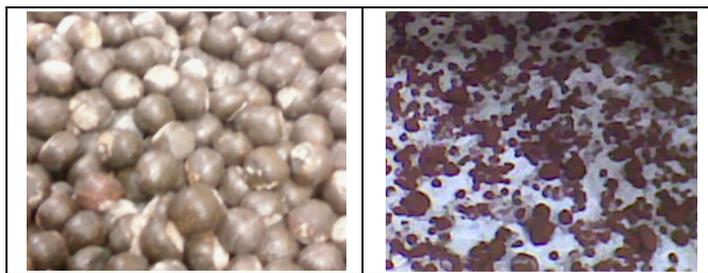


Figura 3.7 - Agregado após a queima. Esquerda: produzido pela extrusora; direita: produzido pelo tambor rotativo.

3.6 - DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS

Após a queima dos corpos foram realizados os ensaios para se determinar as propriedades cerâmicas do produto acabado. As propriedades determinadas foram:

- a) Porosidade Aparente (PA (%));
- b) Absorção de Água (AA (%));
- c) Massa Específica Aparente (MEA (g/cm³)).

A metodologia adotada para se medir tais propriedades foi a citada por SANTOS (1989) e a ASTM (2001).

3.6.1 - Porosidade Aparente

A medida da porosidade aparente foi determinada como:

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

onde, M_u é a massa úmida em g, M_s é a massa seca em g, e M_i é a massa imersa em g.

3.6.2 - Absorção de Água

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

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

onde, M_u é a massa úmida em g e M_s é a massa seca em g.

3.6.3 - Massa Específica Aparente

A massa específica aparente foi calculada através da equação:

$$MEA\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{M_s \times \rho_L}{(M_u - M_i)} \quad (3.3)$$

onde, M_u é a massa úmida em g, M_s é a massa seca em g, e M_i é a massa imersa em g e ρ_L é massa específica da água em g/cm^3 .

Os ensaios dos itens 3.6.1 a 3.6.3 foram realizados da seguinte forma: após a queima dos corpos de prova, os mesmos foram pesados na balança de precisão (Marca: GEHAKA, Modelo: BK 2000) assim se definido a massa de sólido seco do corpo. Em seguida os corpos de prova foram mergulhados em um recipiente contendo água por 24 horas. Após este período, foi determinada a massa úmida, observando que se deve retirar a água em excesso do corpo. Em seguida, colocou-se a balança em um aparato de madeira, e a ela foi engastada uma haste feita de aço, e ao mesmo um suporte em que é colocado o corpo de prova para se fazer às medidas de massa imersa, uma vez que este está mergulhado em um recipiente com água suficiente para cobrir o corpo, onde o mesmo está abaixo do suporte de madeira.

A Figura 3.8 apresenta o fluxograma do processo, desde a matéria-prima até as queimas dos corpos de prova.

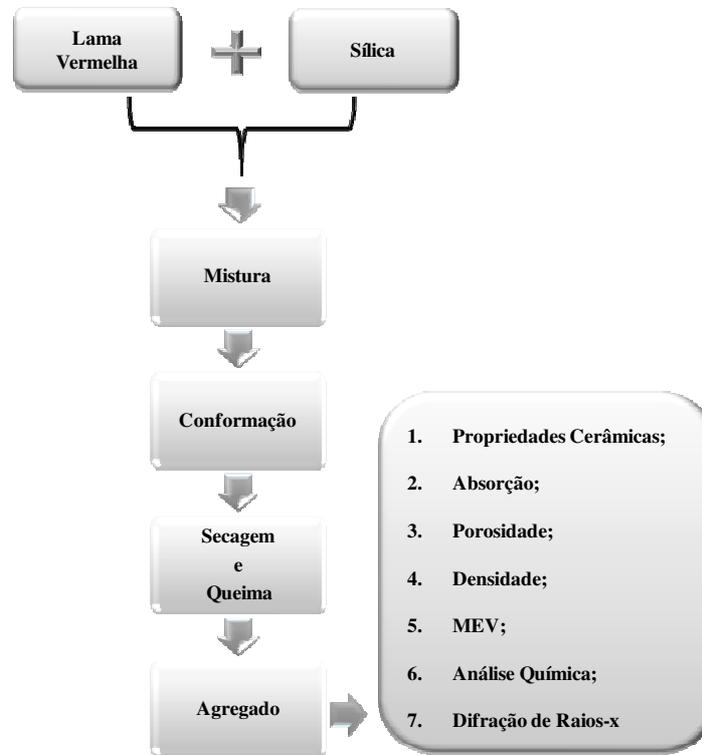


Figura 3.8 - Fluxograma da metodologia empregada para fabricação do agregado.

CAPÍTULO 4

SINTERIZAÇÃO, REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO E PROPRIEDADES DO AGREGADO

4.1 - REAÇÕES DE SINTERIZAÇÃO

Alguns autores (OEL, 1985; MÖRTEL e HEIMSTADT, 1994) associam as condições necessárias para a sinterização (fechamento dos poros) juntamente com o aumento na resistência mecânica, no caso dos materiais cerâmicos, com a eficiência das reações de estado sólido, que acontecem no interior do material responsável pela formação de mulita e pela fase amorfa (vidro). Estas transformações podem ser controladas de quatro formas: pela composição da mistura, pela granulometria da matéria-prima, pela temperatura de queima e pelo tempo de exposição a esta temperatura. O material pode ainda apresentar piroexpansão, ou seja, na temperatura de queima, a expansão deste material sintético produz uma estrutura celular, essencial para a fabricação de agregado leve de alta qualidade com massa específica inferior a $1,5 \text{ g/cm}^3$.

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

A mulita pode ser observada na maioria dos materiais cerâmicos como as porcelanas, por exemplo, na forma de escama e de agulhas. Por originar-se de fases compostas como a alumina e a sílica do caulim, a mulita na forma de escama é

denominada primária (MÖRTEL e BOUBACAR, 1977). A mulita que cristaliza a partir de fases fundidas ou similares com viscosidade baixa, apresenta a forma de agulhas facilmente identificável, e é denominada secundária. SCHÜLLER (1979) mostra que a mulita, a partir da caulinita, apresenta a forma de agulhas em temperaturas acima ou a partir de 1200°C dependendo do nível de impurezas presentes ou auxiliada pela presença de fases fundidas como o feldspato ou fases ricas em sódio e potássio.

O trabalho de SCHÜLLER (1964) salienta a influência da temperatura de queima e do tamanho de partícula do quartzo sobre a microestrutura. A queima a partir de 1200°C resulta em mulita na forma de agulhas na microestrutura, enquanto que a 1400°C a maior parte da mulita secundária é dissolvida. Quando se utiliza quartzo de granulometria grosseira, encontra-se presente a mulita secundária, mas ao se utilizar quartzo de partículas mais finas, o autor observou novamente que a mulita secundária é dissolvida. IQBAL e LEE (1999) utilizando microscópio eletrônico de varredura com EDX, demonstraram que a composição química da mulita primária ($Al_2O_3/SiO_2 = 2$) é diferente da mulita secundária ($Al_2O_3/SiO_2 = 1,5$).

4.1.1 - Reações de Vitrificação

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



As reações de vitrificação são responsáveis pela redução dos poros na estrutura dos materiais cerâmicos. Esta etapa da transformação de fase nestes materiais segundo MÖRTEL e HEIMSTADT (1994) é influenciada diretamente pela redução da viscosidade da fase vítrea, que é favorecida pela presença de metais alcalinos como o sódio e o potássio. A Figura 4.1 ilustra um modelo representativo das etapas de sinterização, com a formação da fase vítrea e conseqüente redução da viscosidade da mesma, a qual é responsável pela ocupação do vazio da estrutura, gerando a redução na porosidade e como conseqüência um aumento na resistência mecânica do material.

A microestrutura do material após a remoção da camada vítrea é mostrada na Figura 4.2, na qual se evidencia a formação de grande quantidade de fase vítrea, principalmente para temperatura acima de 1200°C, o que está de acordo com MÖRTEL e HEIMSTADT (1994) que mostraram a dependência da resistência mecânica com a viscosidade da fase vítrea.

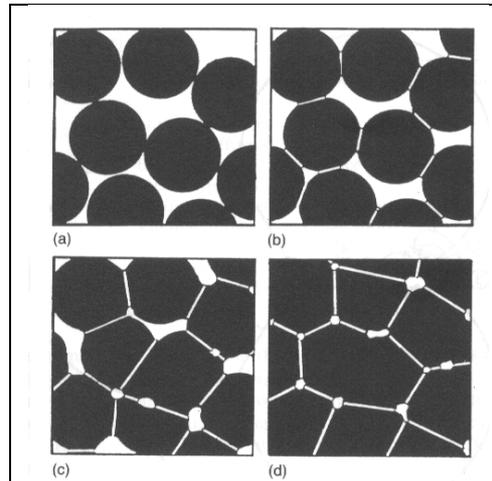


Figura 4.1 - Modelo representativo das etapas relativas às reações de vitrificação na sinterização de materiais cerâmicos em temperaturas elevadas de (a) a (d), com conseqüente redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final. Fonte: NORTON (1973).

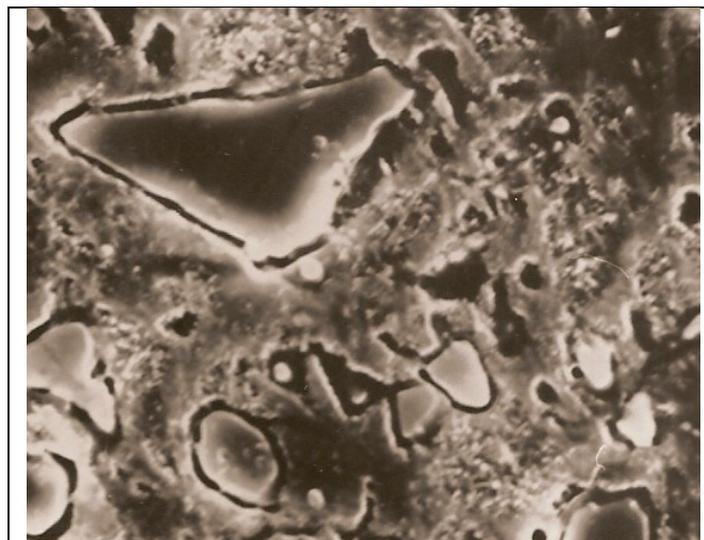


Figura 4.2 - Imagem da microestrutura do agregado sintético enfatizando a grande quantidade de fase vítrea retirada e a conseqüente formação de mulita secundária devido à baixa viscosidade alcançada nesta região. Fonte MÖRTEL (1978).

O modelo de sinterização utilizado possui como mecanismo principal a transferência de massa como função da difusão no estado sólido, que pode ocorrer através de diferentes mecanismos, como mostra o modelo apresentado na Figura 4.3. Este modelo resume a questão, através de um mecanismo clássico de transferência de massa onde a temperatura é fator preponderante para a difusão. Tal mecanismo pode ser estendido para a sinterização de materiais cerâmicos.

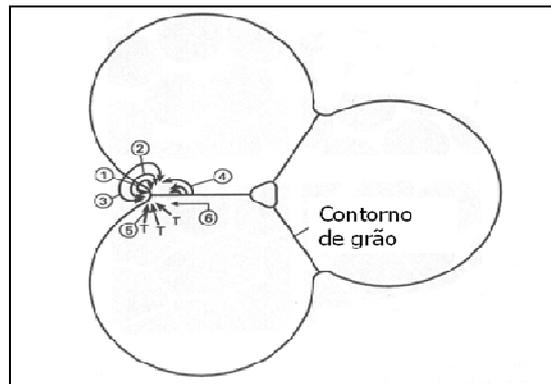
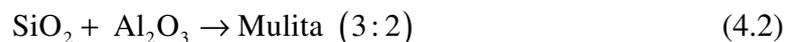


Figura 4.3 - Modelo de sinterização destacando o mecanismo de difusão em material policristalino: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica; (3) evaporação-condensação; (4) difusão volumétrica; (5) difusão volumétrica na fronteira de grão; (6) difusão no contorno de grão. Onde: a é o raio da partícula e x é o raio do pescoço. Fonte: NORTON (1973).

4.1.2 - Reações de Formação de Mulita

A formação de mulita é fundamental para a resistência mecânica do material cerâmico. A reação:



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

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

observadas pelas análises de difratometria de raios-x e a análise da microestrutura, como mostrado na Figura 4.4. O material após a queima apresentou baixa porosidade, principalmente, para as misturas com maior teor de sílica, portanto, com uma grande variação de massa específica, na faixa de 1,23 a 1,83 g/cm³.

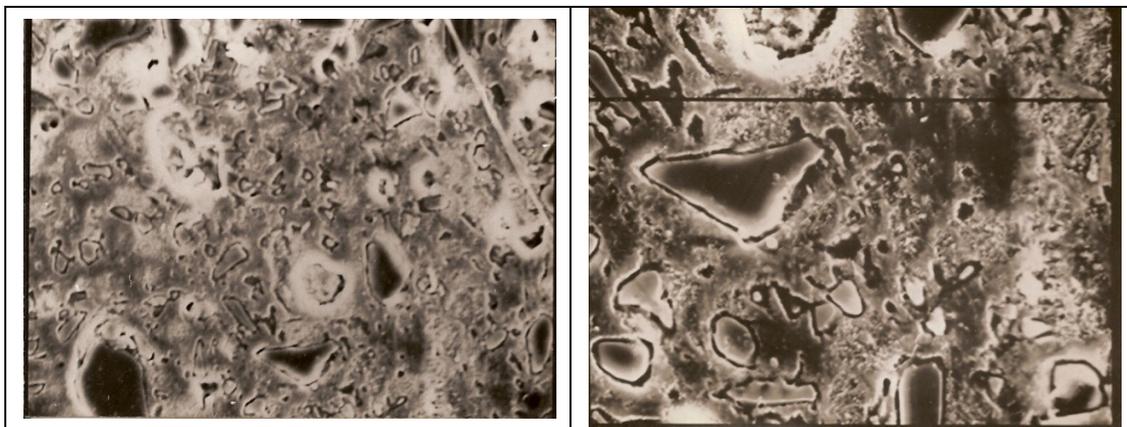


Figura 4.4 - Presença intensa de quartzo não-transformado na formação de mulita secundária de morfologia acicular, que de acordo com a literatura é formada em regiões de menor viscosidade da fase vítrea. Fonte MÖRTEL (1978).

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

A Figura 4.5 ilustra a transformação de mulita secundária a partir de mulita primária na microestrutura do agregado, em material sinterizado com temperatura acima de 1200°C, o que está de acordo com trabalhos mais recentes na literatura (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004). Nesta figura é mostrada uma foto de micrografia em MEV de uma amostra do agregado sinterizada a 1200°C com uma formulação em 20% de sílica (M-20), cujos fundentes estão presentes na lama vermelha, 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 mulita secundária a partir da mulita primária. A superfície em questão foi observada sem polimento e com

ataque ácido (HF 20% por 5 s). A transformação observada neste caso para a mulita foi a exatamente prevista por SCHÜLLER (1979) e MÖRTEL *et al.* (2000).

Para a produção de agregado de densidades mais baixa, a mistura deve conter também uma quantidade adequada de substâncias capazes de produzir gases, tanto na combustão espontânea como na decomposição em temperaturas elevadas, para produzir o grau de expansão suficiente de ocupação dos poros, de tal forma a expandir a massa amorfa com viscosidade reduzida, produzindo um material com massa específica aparente desejada; as condições produtoras de gás devem liberar uma quantidade adequada, em uma velocidade adequada dos componentes voláteis, numa temperatura e momento que coincidam com as condições pirolíticas ótimas da fase vítrea do material.

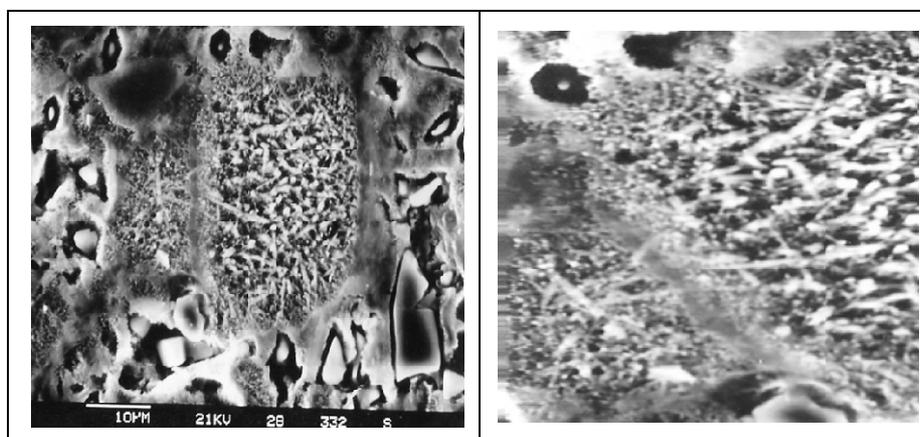


Figura 4.5 - Nucleação e crescimento de mulita secundária a partir da estrutura de mulitas primárias. Fonte: MÖRTEL (1978).

4.1.3 - Influência do Teor de Sílica nas Reações de Sinterização

MÖRTEL e HEIMSTADT (1994), em trabalho sobre sinterização de materiais cerâmicos, citam que as reações de transformação do quartzo podem ser estabilizadas com a presença de metais pesados como Cd, Fe, V, Nb, Zr, Ti, etc., portanto, podendo haver cristobalita e tridimita remanescentes destas transformações (talvez com estabilidade devido à presença dos cátions mencionados). Porém, as transformações do quartzo necessitam de maior atenção por ocasião do resfriamento, pois a variação de volume observada para a transformação de cristobalita em quartzo necessita de uma baixa taxa de retirada de calor para evitar o aparecimento de trincas no resfriamento. A estabilidade do quartzo como cristobalita (Figura 4.6) melhora a retração térmica e diminui a possibilidade do aparecimento de trincas devido à contração térmica.

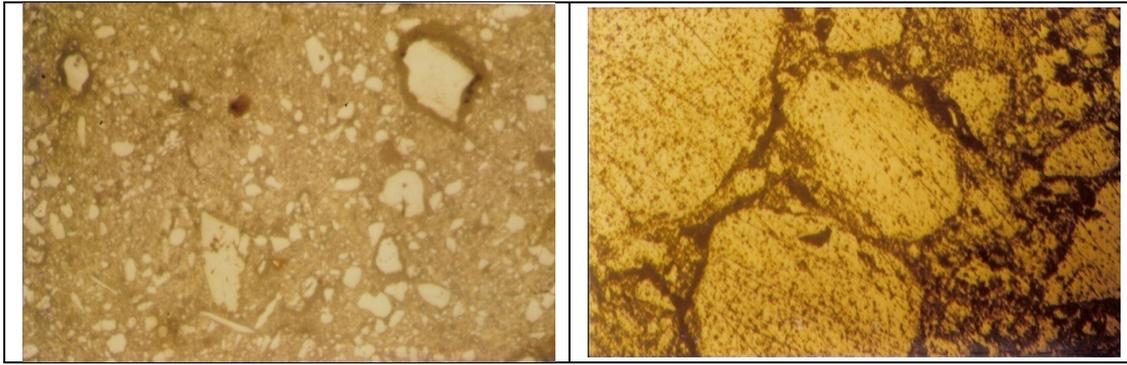
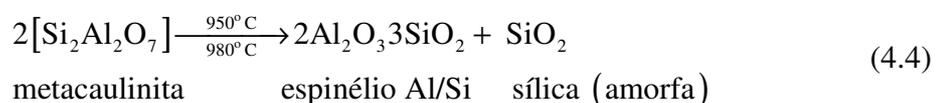
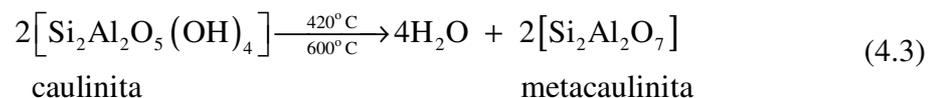


Figura 4.6 - Fase cristobalita estabilizada pela possível presença de ferro no interior da estrutura do quartzo produzindo uma coloração amarela intensa com sinterização a 1250°C.

Análises feitas a partir das fases cristalinas identificadas pela difração de raios-x podem possibilitar a obtenção de dados referentes à quantidade de quartzo estabilizada na forma de cristobalita. O quartzo, presente em todas as amostras, pode estar relacionado à temperatura e ao tempo de sinterização, que podem não ter sido suficientes para a transformação se completar. Outra possibilidade seria a formação do quartzo durante o resfriamento, no caso da temperatura de queima ter ultrapassado a temperatura de transformação do quartzo em cristobalita, porém não haveria concentração de cátions suficiente para estabilizar a fase metaestável do quartzo (cristobalita a 1270°C). Provavelmente, a origem da cristobalita, presente em determinadas regiões das amostras, esteja ligada à formação da mulita, através das reações que ocorrem com os argilominerais em um contínuo aumento de temperatura devido à presença principalmente de ferro. KIRSCH (1972) explica que a formação de mulita pode ocorrer a partir dos argilominerais caulinita, montmorilonita e ilita. Na sucessão de reações que podem dar origem à formação de mulita com cristobalita, ocorre a formação intermediária de metacaulinita e espinélio artificial de Al e Si, o que é proposto por SANTOS (1989) da seguinte maneira:



Estas reações que antecedem a formação de mulita segundo MÖRTEL *et al.* (2000) estão sempre relacionadas com a possibilidade da redução da viscosidade da fase vítrea, que permite a nucleação e crescimento destas fases intermediárias e que se estabilizam como mulita secundária.

4.2 - MEDIDAS DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DO AGREGADO

As medidas das propriedades, a partir desta etapa do trabalho se referem somente ao material produzido com auxílio da extrusora, simulando um material semelhante ao agregado graúdo, utilizado na indústria da construção civil. Parte do agregado estudado a partir de agora, foi destinado à produção de concreto, cujos ensaios de compressão e abrasão realizados foram comparados com os de concretos fabricados com seixos rolados convencionalmente utilizados no mercado. É importante salientar que o agregado sintético utilizado apresentou a mesma distribuição granulométrica do seixo comercial. Portanto as referências das misturas utilizadas a partir desta fase excluem as misturas M-0, M-35 e M-40 apresentadas na Tabela 3.4.

4.2.1 - Variação da Porosidade

É importante ter conhecimento desta propriedade, pois serve como excelente medida de “grau de maturação ou de sinterização” em função da temperatura e do tempo de queima. Os valores percentuais médios da porosidade aparente, em cada um dos ensaios experimentais como função da temperatura, do tempo de queima e da concentração são mostrados na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 - Valores de porosidade aparente a diferentes temperaturas e tempo de queima de 180 minutos.

Temperatura (°C)	Corpo de prova					
	M-05	M-10	M-15	M-20	M-25	M-30
1200	3,26	2,12	1,97	1,78	1,84	1,87
1250	1,12	1,91	1,78	2,53	3,89	2,51
1300	1,0	4,50	6,54	9,51	7,89	6,15

Obs.: A notação para os corpos de prova refere-se ao teor de sílica como é mostrado na Tabela 3.4 do Capítulo 3.

Os dados obtidos mostram que a porosidade diminui com o aumento da concentração da sílica na mistura até 20% de sílica e, especialmente, para a temperatura de 1200°C. Isto ocorre devido à formação da camada vítrea, criada pelo aumento da concentração da sílica na superfície do material. Para teores mais elevados de sílica, há uma tendência ao aumento da porosidade, devido principalmente à dissolução de mulita e a liberação de mais sílica livre, como pode ser acompanhada pela difratometria de raios-x da (ver Figura 4.10), mostrando que para a mesma concentração de sílica (20%) na temperatura de 1300°C, o teor de sílica é nitidamente maior, a aparência do difratograma também sugere um aumento no teor da fase vítrea, neste caso com porosidade bem elevada (Figura 4.7).

A Figura 4.7 deixa evidente a tendência à redução da porosidade com o aumento do teor de sílica, apresentando um mínimo para o teor de 20% em peso. Este fato está relacionado com o aumento da fase vítrea, que é proporcional ao teor de sílica, conforme descrito por SCHÜLLER (1964), também, responsável pela redução da viscosidade com a temperatura, facilitando a nucleação de mulita primária e posteriormente secundária (MÖRTEL e BOUBACAR, 1977). A redução da porosidade é responsável pelo aumento da massa específica. Como mostrado nessa figura, isto deixa evidente a possibilidade de produção de agregado em uma faixa de massa específica, a qual pode ser controlada apenas com a variação da temperatura de sinterização, para o mesmo teor de sílica.

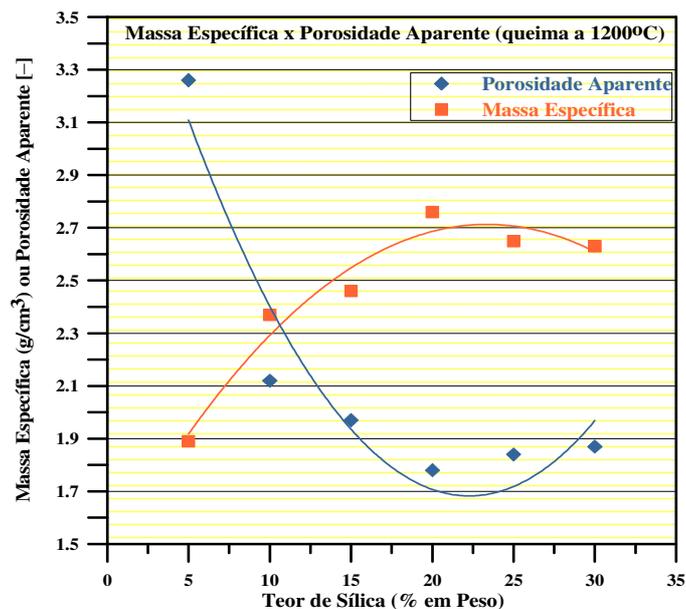


Figura 4.7 - Comportamento da massa específica e da porosidade aparente com o teor de sílica.

4.2.2 - Variação da Massa Específica

Uma das propriedades interessantes para um bom agregado é a baixa massa específica aparente do material (SANTOS, 1989). A Tabela 4.2 mostra os resultados médios da massa específica aparente (g/cm^3), apresentados pelos corpos de prova M-05, M-10, M-15, M-20, M-25 e M-30, submetidos às queimas de 1200°C a 1300°C e patamares de 180 min.

Verifica-se que as massas específicas obtidas a 1200°C foram maiores que as de 1250°C. A temperatura de 1200°C não é suficiente para que ocorra a expansão pirolástica do material, portanto, ao se aumentar a concentração da sílica, possibilitou-se a redução da viscosidade da fase amorfa, facilitando as reações de geração de gases e, portanto, uma expansão do material. Este fato é comprovado por observar-se o resultado para a mistura M-20, a qual apresenta uma massa específica mínima de 1,11 g/cm^3 para o agregado sinterizado a 1300°C, ou seja, proporcionou-se ao material a redução da massa específica com o aumento do volume. Este resultado está de acordo com o apresentado por MÖRTEL e HEIMSTADT (1994), os quais atribuem a redução de viscosidade ao aumento do teor de sílica, facilitando as demais reações de estado sólido.

Tabela 4.2 - Valores da massa específica obtidos a diferentes temperaturas de queima.

Temperatura (°C)	Corpo de prova					
	M-05	M-10	M-15	M-20	M-25	M-30
1200	1,89	2,37	2,46	2,76	2,65	2,63
1250	1,98	1,77	1,67	1,59	1,42	1,60
1300	2,45	1,40	1,23	1,11	1,23	1,21

A Figura 4.8 mostra a influência do teor de sílica na massa específica para temperaturas de 1200°C e 1300°C. Para a temperatura de 1200°C pode ser observado o aumento da massa específica, sugerindo como conseqüência, um maior grau de sinterização, ou seja, mais formação de massa vítrea associada à formação de mulita secundária, de acordo como já demonstraram SCHÜLLER (1964) e MÖRTEL *et al.* (2000). Para o caso de temperaturas maiores que 1200°C há uma tendência à redução da massa específica, a qual está ligada a alguns fatores, principalmente ao aumento da fase vítrea, com o aumento do teor de sílica, sendo as reações de vitrificação favorecidas pelo aumento de temperatura, reduzindo a viscosidade da fase amorfa e favorecendo a retenção dos gases gerados no interior do material e, conseqüentemente, piro-expandindo as pelotas de agregado.

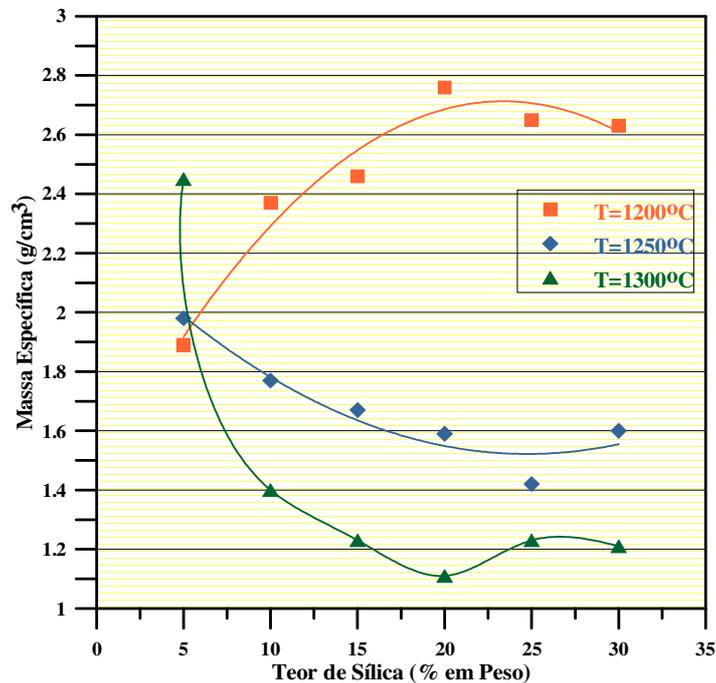


Figura 4.8 - Comportamento da massa específica com o teor de sílica a diferentes temperaturas de queima.

Uma análise mais detalhada, para agregados fabricados com 20% em peso de sílica, mostra que neste caso houve maior diferença entre os valores de massa específica com o aumento da temperatura. Para o caso da amostra M-20 (20% em peso de sílica) a diferença de massa específica foi nitidamente mais acentuada, como pode ser visualizada na Figura 4.9. Nesta figura são também comparadas duas fotos dos agregados sinterizados a 1200°C e a 1300°C, ambos com a mesma massa, porém o volume final do agregado é nitidamente diferente. Verifica-se que o volume aumenta com o aumento da temperatura, o que explica a redução na massa específica, com o conseqüente aumento da porosidade. Neste caso fica evidente que com o controle do teor de sílica livre e da temperatura é possível sinterizar agregado na faixa de massa específica entre 1 e 3 g/cm³.

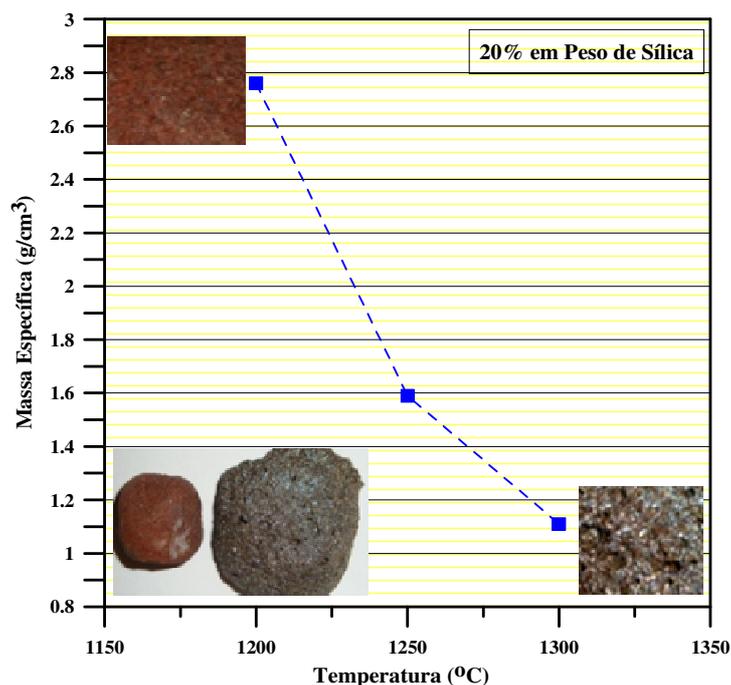


Figura 4.9 - Massa específica em função da temperatura de queima para 20% em peso de sílica e texturas das superfícies para as temperaturas de 1200°C e 1300°C.

4.3 - ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Na Figura 4.10 é apresentado o difratograma realizado nas amostras M-20 (20% em peso de sílica) queimadas a 1200°C, 1250°C e 1300°C e as principais fases observadas na microestrutura do agregado fabricado com a lama vermelha, tais como: A presença do Q-quartzo (SiO_2), N-Nefelina ($\text{Na}_3\text{Ka}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$), H-Hematita (Fe_2O_3), R-Rutilo (TiO_2), T-Tridimita (SiO_2) e mulita que é principalmente encontrada na amostra queimada a 1200°C. Esta figura compara as análises de difração de raios-x para as amostras com 20% de argila, queimada a 1200°C, em vermelho, amostra com 20% de sílica e queimada a 1250°C apresentando coloração azul, e uma amostra com 20% em peso de sílica, queimada a 1300°C, de cor cinza. Pode ser observado para este caso que a difratometria de raios-x, do material após a queima, mostrou-se distinta para todas as misturas analisadas. Ficando evidente a estabilidade dos compostos de ferro, principalmente a hematita que está presente nas três amostras. Alguns compostos de sódio, como a norquita (feldspato sódico), podem também ser observados. Este

composto, provavelmente foi sintetizado a partir de compostos de sódio, potássio, alumínio e silício presentes na lama vermelha, que em temperaturas elevadas, durante certo intervalo de tempo, foram propiciadas as condições ideais para a sua formação. O quartzo livre está presente em praticamente todas as amostras, destacando-se a amostra queimada a 1300°C, que também evidencia elevada quantidade de fase amorfa, destacada pela escala de posição em relação à intensidade do plano de difração principal do quartzo ($2\theta = 26,76^\circ$). A presença de cristobalita e outras variedades alotrópicas do quartzo que podem ser observadas nos difratogramas surgem provavelmente estabilizadas pela ação de íons pesados como o próprio ferro (Fe) e o titânio (Ti), que são responsáveis pela estabilidade de fases do quartzo em baixas temperaturas.

A análise por difratometria de raios-x mostra ainda o comportamento da mistura após a queima, com comportamento idêntico à queima de sílico-aluminatos. A transformação de fases, com intensa formação de fase amorfa, é típica destes compostos sílico-aluminatos, juntamente com a formação de mulita primária (M1), fase metaestável descrita por BRINDLEY e NAKAHIRA (1958). Estas fases metaestáveis são precursoras da formação caracterizada como mulita secundária de morfologia acircular, cuja nucleação e crescimento, segundo LEWIS *et al.* (1979), depende da relação de massa entre a o quartzo e a alumina para compor a relação estequiométrica de formação da estrutura mais estável da mulita, que é a forma acicular, como encontrada na microestrutura do agregado fabricado com lama vermelha.

A difratometria de raios-x deixa clara também que a presença de maior teor de mulita é observada na amostra com 20% de sílica queimada a 1200°C, havendo um decréscimo de mulita com o aumento da temperatura. Pode ser observado também no difratograma que o decréscimo no teor de mulita está acompanhado do aumento no teor de quartzo. Este fato está ligado à dissolução da mulita com a temperatura e a liberação da sílica segundo SCHÜLLER e JAEGER (1979). A consequência da redução de mulita pode ser perfeitamente associada à redução de massa específica mostrada na Tabela 4.2, onde o aumento do teor de sílica na forma de quartzo, como mostrado no difratograma, é responsável pelo aumento na fase amorfa. Portanto, a formação de maior quantidade de fase vítrea, conseqüente aumento da porosidade do material, reduzindo assim a massa específica, o que mostra que é possível através deste comportamento, obter um controle mais regular para a massa específica do agregado através do teor de sílica livre na composição da mistura inicial e da temperatura de queima.

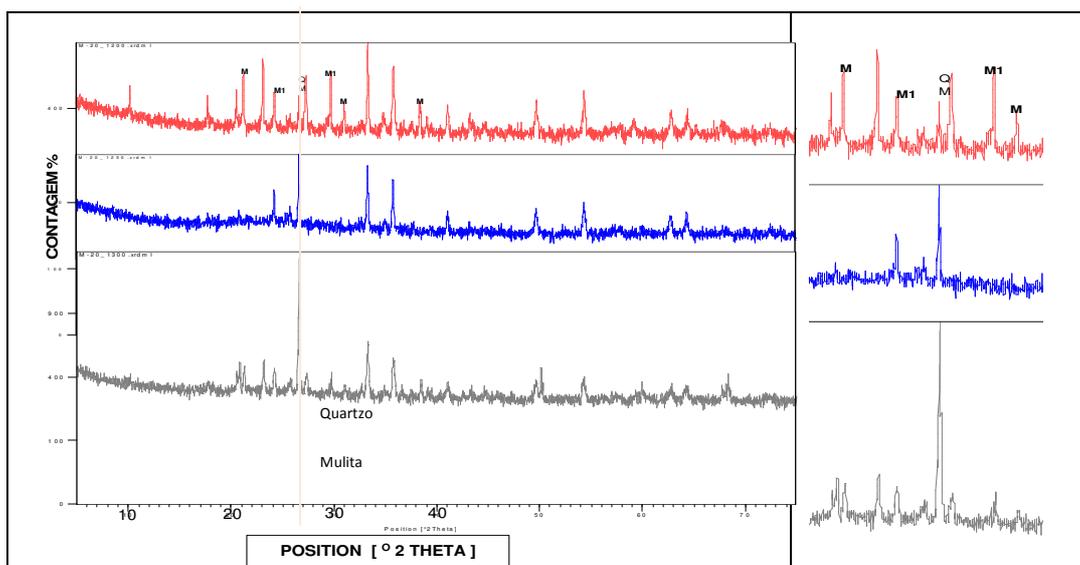


Figura 4.10 - Análise de difratometria de raios-x no material após a queima.

4.4 - CONTROLE DE QUALIDADE AMBIENTAL

O ensaio de lixiviação mostra uma concentração aceitável de sódio de no máximo 17,60 (Tabela 4.3). O padrão estabelecido pelo CONAMA é de um máximo de 100 ppm e pH aceitável de até 8,0.

Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios de lixiviação de acordo com a norma ABNT NBR 10005:2004 (ABNT, 2004b).

Amostra	Massa (g)	pH inicial	pH final	Concentração de sódio (ppm)	Temperatura de queima (°C)
M-05	98,20	6,18	6,98	17,60	1200
M-05	97,87	6,22	6,91	15,03	1200
M-10	99,85	6,21	7,31	11,80	1200
M-10	98,76	6,45	6,79	9,98	1200
80-20	107,62	6,59	7,6	7,40	1250
80-20	101,09	6,41	7,12	6,10	1250
80-30	100,65	7,12	6,9	4,30	1250
80-30	99,98	6,78	6,91	4,26	1250

O ensaio de solubilização é bastante representativo como indicador de liberação de NaOH, que é o principal contaminante da mistura utilizada. Os ensaios de solubilização, realizados de acordo com a norma ABNT NBR 10006:2004 (ABNT, 2004c), evidenciaram um pH estável em 7,91, para tempos longos de exposição em extração aquosa (7 dias) como mostra a Tabela 4.4. É evidente, também, a ausência de sódio na lixívia quando medidos por fotometria de chama. Estes resultados mostram teor de sódio abaixo de 0,10% (o que deixa a lixívia dentro de qualquer padrão de descarte). É importante ressaltar que as amostras queimadas acima de 1200°C, após os ensaios de solubilização, sempre apresentaram valores de pH < 8,0.

Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de solubilização de acordo com a norma ABNT NBR 10006:2004 (ABNT, 2004c).

Amostra	Massa (g)	pH inicial	pH final	Temperatura de queima (°C)
M-10	249,67	7,35	7,90	1200
M-20	250,06	7,26	7,89	1250
M-30	249,56	7,21	7,61	1250

CAPÍTULO 5

UTILIZAÇÃO DE AGREGADO NA PRODUÇÃO DE CONCRETOS

5.1 - PRODUÇÃO DE CONCRETO CONVENCIONAL

Após a produção de diferentes composições de mistura sílica/argila/lama vermelha, foram selecionadas algumas destas composições, as que mais se aproximavam das características de agregados naturais como o seixo rolado e a brita, para ensaios comparativos e aplicação dos agregados em concretos convencionais que possam ser comparados ao concreto fabricado principalmente com seixo rolado que é o agregado utilizado em 90% da construção civil na Região. Foram fabricados corpos de prova para ensaio em concreto com cimento portland, utilizando o material fabricado em laboratório em substituição ao agregado grosso, de acordo com as normas ABNT para concreto.

A Figura 5.1 mostra o fluxograma da metodologia usada para a fabricação dos agregados utilizados nos ensaios com concreto produzidos com agregados a base de lama vermelha.

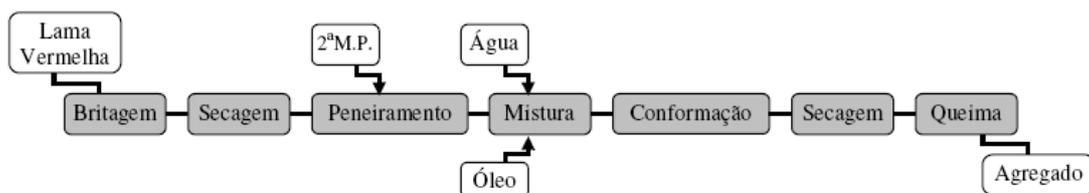


Figura 5.1 - Fluxograma da metodologia empregada para produção do agregado.

Similarmente ao seixo, conformou-se os agregados com certa esfericidade, tendo em vista menor contato em área com materiais sólidos transportados pelo fluido em movimento durante o efeito abrasivo. Foram utilizadas formas metálicas cúbicas para a moldagem dos agregados com intuito de aproximar o diâmetro médio do agregado, pois durante a queima a 1200°C, houve uma pequena retração dos agregados variando de 4,8 a 15%. Logo, o diâmetro máximo foi de 19 mm e os agregados foram arredondados com auxílio de um misturador de tambor. A geometria do material pode ser observada na Figura 5.2.



Figura 5.2 - Agregados antes da queima (à esquerda) e após a queima a 1200°C (à direita).

ALBUQUERQUE *et al.* (2007) avaliaram as propriedades fundamentais do concreto fabricado com agregado sintético. Estas propriedades foram avaliadas nos corpos de prova fabricados com agregado sintético a partir da lama vermelha, as quais foram devidamente comparadas com propriedades de concretos fabricados com seixo rolado. A resistência à erosão foi também outra importante propriedade avaliada, por ser uma das patologias mais problemáticas presentes em estruturas especiais de concretos, como barragens e hidrelétricas (UHEs). Qualquer tipo de paralisação nessas usinas, por exemplo, acarretará expressivos problemas sócio-econômicos. Para obras de grande porte como UHEs, deve-se fazer rigorosas e periódicas inspeções das estruturas. Tais cuidados implicam em um custo relativamente alto.

A erosão por abrasão hidráulica resulta do efeito abrasivo de materiais sólidos transportados pelo fluido em movimento. Essas partículas podem ser de silte, areia, rochas e fragmentos da própria superfície, entre outros. O dano por abrasão é verificado pela inspeção da superfície, a qual se apresenta lisa e plana, com aspectos desgastados. Conduitos de evacuação, vertedouros e revestimento de túneis são locais onde a ocorrência de abrasão é comum. O dano provocado pela abrasão depende das condições de fluxo e das partículas que ele transporta. Sob ação exclusiva da água, mesmo em altas velocidades, o concreto pode passar anos sem qualquer problema, porém, com o atrito e impactos causados pelos sólidos presentes no fluido, a vida útil desse concreto é reduzida (ACI 201, 1987).

Para estabelecer a influência dos agregados (produzidos com LV acrescidos da segunda matéria-prima) no comportamento mecânico do concreto, foram programados ensaios para determinação das resistências à compressão axial simples, à tração e ao módulo de elasticidade do concreto para as amostras M-10 e M-20 e M-25 com respectivamente 10%, 20% e 25% em peso de sílica e 5% em peso de argila na composição e SR19 sem resíduo (ensaio em branco, onde a abreviatura “SR” significa a utilização de seixo rolado na produção de concreto obedecendo a mesma faixa granulométrica utilizada para o agregado sintético), as quais foram obtidas quando os CPs alcançaram as idades de 28 dias. Tais ensaios foram realizados segundo as orientações das normas ABNT NBR 5739:1994 (ABNT, 1994b), ABNT NBR 8522:2003 (ABNT, 2003b) e ABNT NBR 7222:1994 (ABNT, 1994a). Na Tabela 5.1 mostra-se um resumo dos CPs obtidos das duas amostras (LVAF e SR) utilizados para estes ensaios.

A previsão de resistência para o traço de 1:1,5:3,0 em massa na dosagem de concretos foi de 40 MPa. A relação água/cimento (a/c) foi estabelecida em 0,41. A partir do material – amostra M-20 e SR19 – foram obtidos 24 corpos de prova de concreto para os seguintes ensaios acima citados, bem como para o ensaio de abrasão.

Tabela 5.1 - Quantidade e dimensões dos corpos de prova nos ensaios.

Dimensões dos CPs	Quantidade de corpos de prova		
	Compressão axial simples e módulo de elasticidade	Tração	Abrasão
(100 mm x 200 mm)	6	6	-
(150 mm x 300 mm)	6	-	-
(300 mm x 100 mm)	-	-	6

5.2 - RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES

A Figura 5.3 mostra o ensaio de compressão. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores obtidos dos ensaios de resistência à compressão para todas as amostras de acordo com a norma ABNT NBR 5739:1994 (ABNT, 1994b). Deste modo, é possível corrigir os valores para obtenção da média aritmética. O concreto de referência atingiu a resistência de dosagem prevista aos 28 dias, em torno de 25,9 MPa, mas o concreto com agregados da amostra M-20 queimado a 1200°C atingiu resistências em torno de 40,4 MPa, sendo 55,6% acima do SR19. A Figura 5.4 mostra os valores das médias do ensaio.

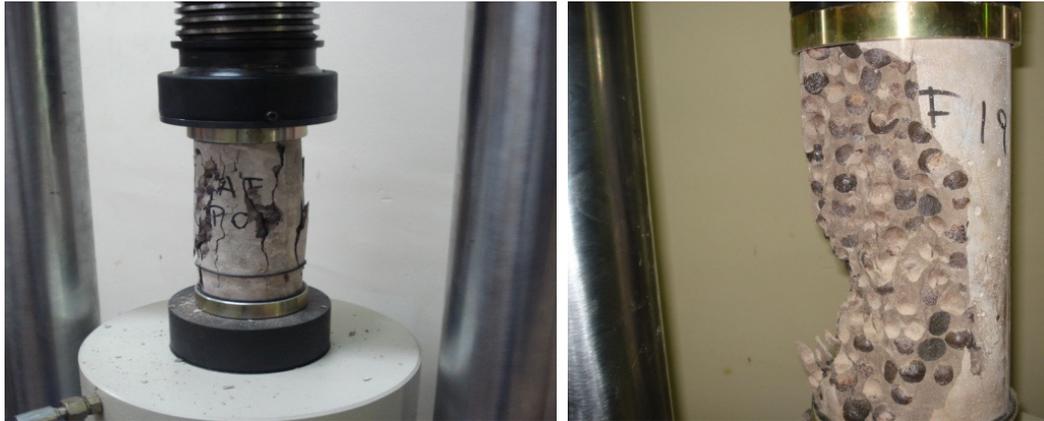


Figura 5.3 - Ensaio de compressão axial simples.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios para a resistência à compressão axial simples.

Grupo	Número do corpo de prova	Área (mm²)	Carga última (kN)	Ruptura (MPa)	
SR	SR19 - 01	7853,98	214,3	27,3	
	SR19 - 02		208,0	26,5	
	SR19 - 03		205,7	26,2	
	SR19 - 07	17671,46	426,0	24,1	
	SR19 - 08		469,5	26,6	
	SR19 - 09		452,8	25,6	
	Média Aritmética				25,9
	Desvio Padrão				1,8
	Coeficiente de Variação				6,9%
Grupo	Número do corpo de prova	Área (mm²)	Carga última (kN)	Ruptura (MPa)	
LVAF	M20 - 01	7853,98	320,1	40,8	
	M20 - 02		333,3	42,4	
	M20 - 03		302,7	38,5	
	M20 - 07	17671,46	699,8	39,6	
	M20 - 08		714,4	40,4	
	M20 - 09		706,8	40,0	
	Média Aritmética				40,3
	Desvio Padrão				2,1
	Coeficiente de Variação				5,2%

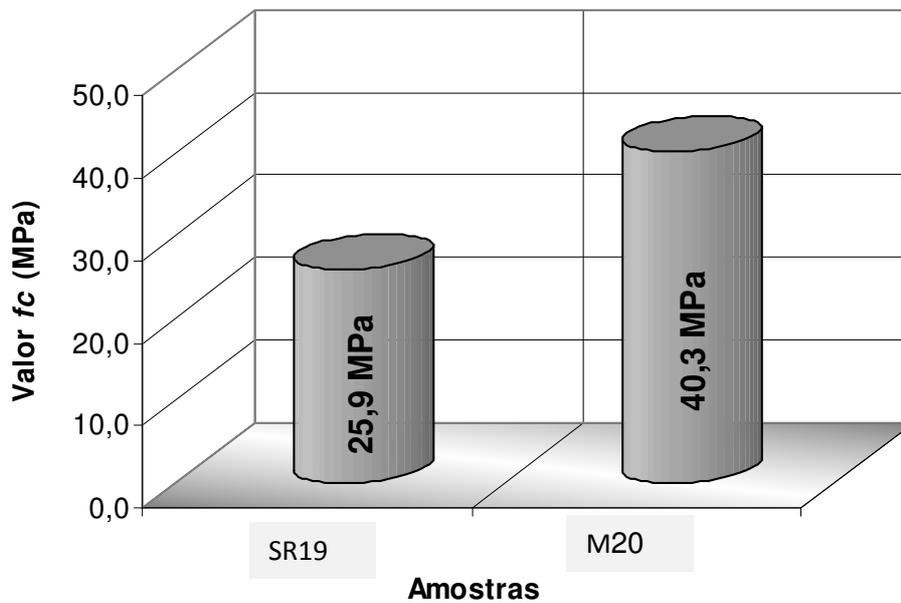


Figura 5.4 - Valores experimentais médios para a resistência à compressão axial simples.

A Figura 5.5 mostra um fato importante, o qual é evidente sempre para o caso deste tipo de agregado sintético. Há rotura da fase cimento/agregado fino composta do concreto e não há rotura do agregado. Este fato está relacionado com a elevada resistência mecânica deste tipo de composição que pode ser definida entre 70 e 90% em peso de lama vermelha e o restante de sílica livre e argila.



Figura 5.5 - Detalhe da maioria das roturas dos corpos de prova sem rompimento do agregado.

Ensaio realizados com outras amostras, i.e., M-10, M-20 e M-25 podem ser observados na Tabela 5.3, onde o teor de sílica pode ser comparado com a resistência do concreto para o agregado queimado a 1200°C, 1250°C, 1300°C e 1350°C.

Tabela 5.3 - Comportamento da resistência à compressão do concreto fabricado com agregado sintético.

Amostra	Massa específica (g/cm³)	Porosidade (% volume)	Resistência à compressão (MPa)
Concreto produzido com lama vermelha e 10% sílica - 1200°C	2,37	2,12	21,00
Concreto produzido com lama vermelha e 15% sílica - 1200°C	2,46	1,97	24,56
Concreto produzido com lama vermelha e 20% sílica - 1200°C	2,72	1,78	40,34
Concreto produzido com lama vermelha e 20% sílica - 1250°C	1,59	2,53	25,56
Concreto produzido com lama vermelha e 20% sílica - 1300°C	1,15	9,51	18,34
Concreto produzido com lama vermelha e 20% sílica - 1350°C	0,92	12,30	15,65
Concreto produzido com lama vermelha e 25% sílica - 1300°C	1,03	12,68	11,98

O teor de sílica pode influenciar diretamente na resistência mecânica do agregado e conseqüentemente no concreto produzido, como pode ser observado na Tabela 5.3. A resistência à compressão do concreto, fabricado com o agregado sintético produzido a 1200°C, é mais elevada para agregados com maior massa específica. Isto deixa claro que para este caso, o controle da massa específica é fundamental para se prever a resistência à compressão do concreto correspondente. Pode-se afirmar também que o aumento na massa específica do agregado, principalmente para o agregado queimado a 1200°C, implica sempre em um aumento na resistência do concreto fabricado com o mesmo, como pode ser observado na Figura 5.6. Desta forma é possível relacionar variáveis como: teor de sílica, temperatura de sinterização com a massa específica do agregado sinterizado e, conseqüentemente, com a resistência à compressão do concreto fabricado com este agregado. É possível ainda através do controle destas variáveis a produção de diferentes tipos de concreto para diversas aplicações. Desde concretos para alta resistência, como concreto denso, até concreto leve com massa específica menor que 1,5 t/m³.

Na Figura 5.6 é possível também observar a redução da massa específica com a temperatura e que esta propriedade está associada ao aumento da porosidade. Agregados produzidos com massa específica mais baixa necessariamente apresentam maior porosidade, o que facilita a interação na interface argamassa/agregado melhorando a aderência nesta interface.

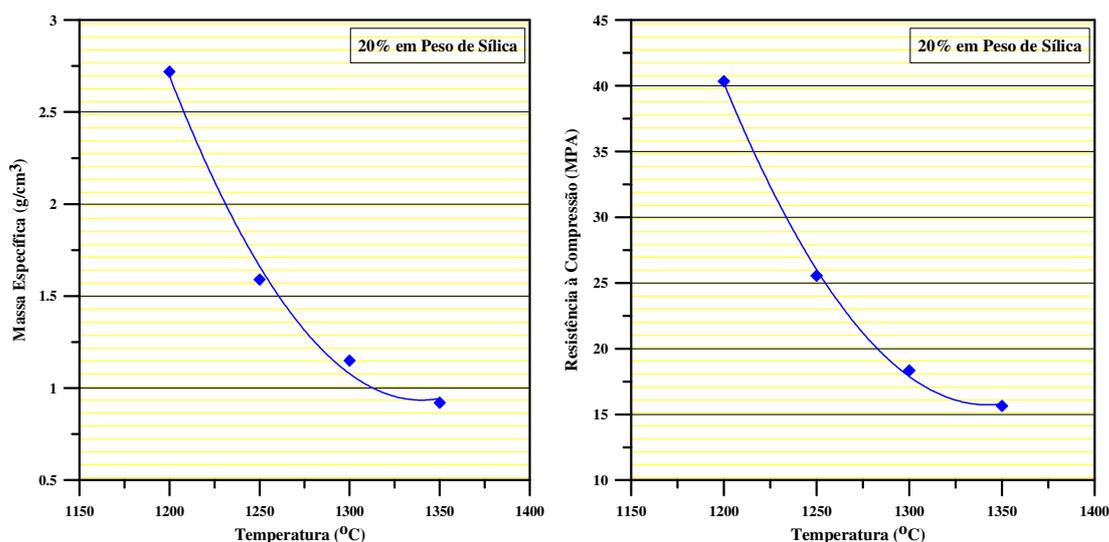


Figura 5.6 - Influência da variação da massa específica na resistência à compressão exibida pelo concreto fabricado com o agregado.

5.3 - ENSAIO À ABRASÃO

A estimativa do fck está de acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994) que relatam sobre a pasta cimentícia (Figura 5.7) não possuir alta resistência ao atrito e que a vida útil do concreto pode ser reduzida devido a situações de desgaste repetitivo, principalmente se essa pasta apresentar alta porosidade ou baixa resistência. Os autores citam que a resistência do concreto deve ser no mínimo de 28 MPa, para se obter superfícies de concreto resistentes à abrasão, como recomendado pelo Comitê 201 do Instituto Americano do Concreto (ACI 201, 1987). Entretanto, para severas erosões, os autores recomendam o uso de concretos com fck igual a 41 MPa e cura úmida durante 7 dias no mínimo.



Figura 5.7 - Moldagem dos discos para abrasão.

De acordo com a norma ASTM C 1138 (ASTM, 1997), este método de ensaio pretende simular qualitativamente o comportamento da água em movimento espiral contendo sólidos suspensos e transportados, os quais produzem a abrasão no concreto. Ainda, o teste avalia relativamente à resistência do concreto à abrasão. Para o desgaste é necessário o uso de “cargas abrasivas”, que são 70 bolas de aço ao cromo com diâmetro variando de 12,6 a 25,4 mm, com textura lisa e sem marcas de emenda de molde. O equipamento é mostrado na Figura 5.8.



Figura 5.8 - Ensaio de abrasão hidráulica.

Neste experimento, obtém-se o volume de cada corpo de prova em instantes determinados. O corpo de prova permanece em ensaio por 72 horas, sendo efetuadas medições do seu volume em intervalos de 12 horas, totalizando sete medições (incluindo a medição na hora zero, caracterizando o volume inicial). O volume de cada corpo de prova é calculado, então para cada instante de tempo, tem-se:

$$V_t = \frac{(W_a - W_w)}{G_w} \quad (5.1)$$

onde, V_t é o volume do CP no tempo t , em L; W_a é a massa do corpo de prova no ar no tempo t , em kg; W_w representa a massa aparente do corpo de prova, em kg e G_w é a massa específica da água, em kg/l.

Assim, o desgaste dos discos é medido em relação ao volume de material perdido, tomado como a diferença entre o volume inicial de cada corpo de prova e o seu volume, a um dado instante, tem-se:

$$VL_t = V_t - V_i \quad (5.2)$$

O resultado dos ensaios é dado, então, pelo volume de material perdido ou desgastado para cada intervalo de 12 horas. Nesta ocasião, para comparação entre os materiais, foi usado o desgaste ao final do ensaio, isto é, com 72 horas de abrasão da superfície dos corpos de prova. Outra maneira de apresentar os resultados do ensaio, segundo a norma ASTM C 1138 (ASTM, 1997), é obter a altura média de desgaste, na forma:

$$ADA_t = \frac{VL_t}{A} \quad (5.3)$$

onde, ADA_t é a profundidade média de abrasão (desgaste) ao final do incremento de tempo em questão, em mm; A é a área do topo do corpo de prova, em m^2 .

A obtenção da resistência à abrasão aos 28 dias é de extrema importância, pois a esta idade considera-se que os concretos ou argamassas cimentícias apresentem as suas resistências consideradas como finais, para efeitos de projeto. Por conta disto, a resistência a esta idade serve como um padrão para o desempenho desses materiais ao longo de suas vidas úteis.

Da Figura 5.9 observa-se que a os corpos de prova contendo lama vermelha (LVAF) desgastam menos que os de SR, explicável pela resistência mecânica, quanto maior a resistência, maior a resistência à abrasão. O menor desgaste médio é da amostra com lama vermelha, sendo 85,5% do desgaste médio da amostra de referência SR. A Figura 5.10 ilustra a altura média desgastada dos corpos de prova dosados em SR e LVAF.

A Figura 5.11 mostra o grau de desgaste sofrido pelos corpos de prova durante a segunda medição (12h) e a sétima medição (72h) do ensaio. Percebe-se que os de LVAF desgastam menos e apresentam um desgaste uniforme. Apenas os corpos de prova SR (confeccionados com seixo rolado) começaram a apresentar desgaste do agregado no tempo de 12h. O desgaste do agregado de LV foi verificado na terceira medição (24h).

Após as setes medições, conforme a norma ASTM C 1138 (ASTM, 1997), secou-se os corpos de prova das duas amostras em uma estufa a 100°C durante 24h e pesou-se os mesmos para verificar a massa desgastada real. Fica evidente o desgaste maior para o material que utilizou seixo rolado como agregado.

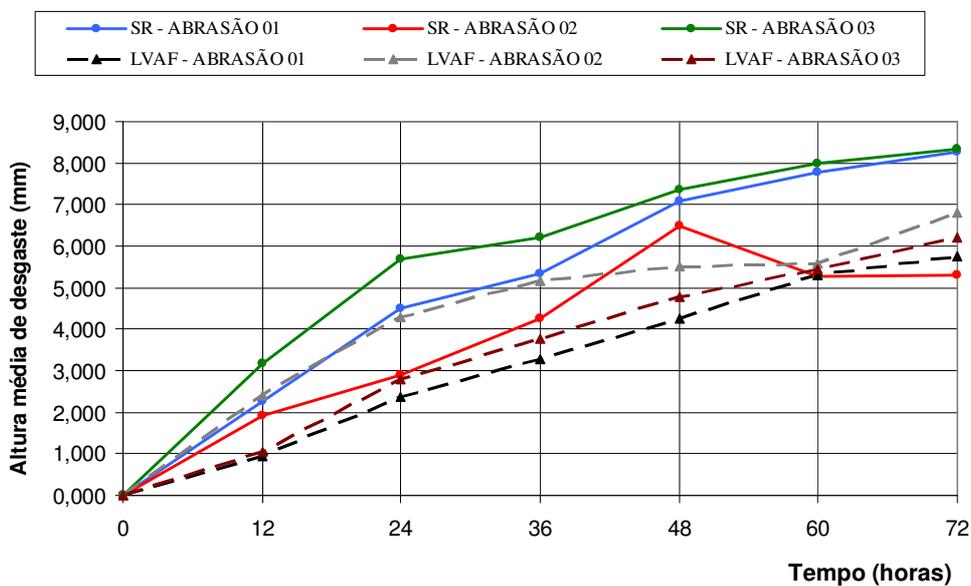


Figura 5.9 - Evolução da altura média de desgaste com o tempo.

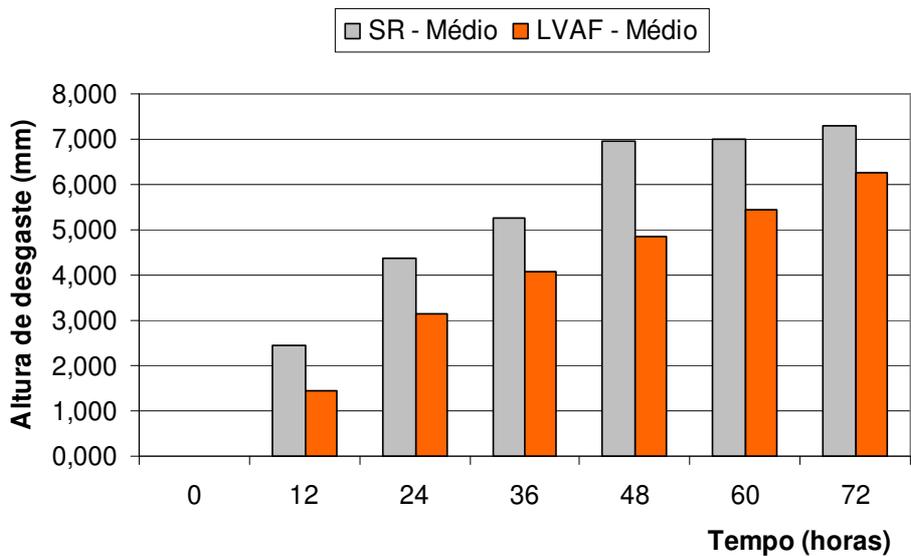


Figura 5.10 - Evolução do desgaste médio em função do tempo.

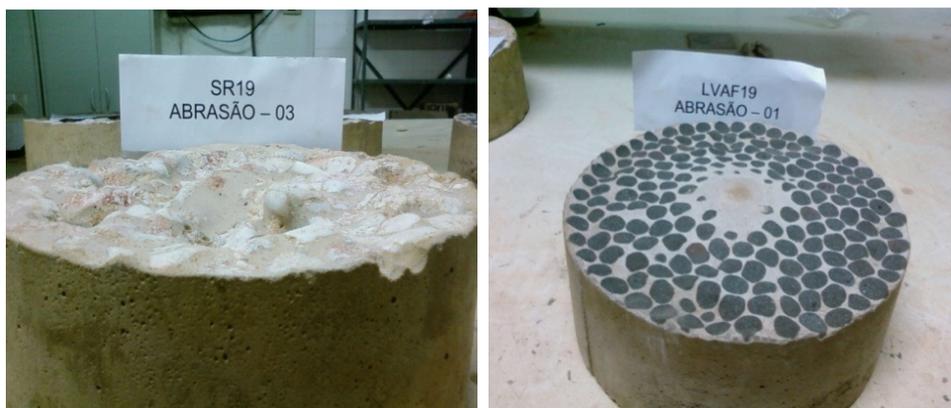


Figura 5.11 - Aparência na sétima medição.

5.4 - MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade dos concretos confeccionados com amostras de LV e SR foram obtidos quando os corpos de prova alcançaram as idades de 28 dias, sendo realizados segundo as orientações da norma ABNT NBR 8522:2003 (ABNT, 2003b) e são apresentados posteriormente na Tabela 5.4. O módulo de elasticidade dos concretos dosados de LVAF é superior aos de referência 88,8%.

Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios para módulo de elasticidade.

Grupo	Número do corpo de prova	Área (mm ²)	Módulo de elasticidade (GPa)	
SR	SR19 - 01	7853,98	22,9	
	SR19 - 02		20,7	
	SR19 - 03		22,5	
	SR19 - 07	17671,46	19,6	
	SR19 - 08		19,4	
	SR19 - 09		18,7	
	Média Aritmética			20,6
	Desvio Padrão			2,3
	Coeficiente de Variação			11,1%
Grupo	Número do corpo de prova	Área (mm ²)	Módulo de elasticidade (GPa)	
LVAF	M20 - 01	7853,98	39,7	
	M20 - 02		42,4	
	M20 - 03		38,2	
	M20 - 07	17671,46	36,5	
	M20 - 08		38,3	
	M20 - 09		38,1	
	Média Aritmética			38,9
	Desvio Padrão			3,5
	Coeficiente de Variação			9,0%

5.5 - TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL

A Tabela 5.5 apresenta os valores obtidos dos ensaios de resistência à tração por compressão diametral de acordo com a norma ABNT NBR 7222:1994 (ABNT, 1994a) para 3 corpos de prova de 100 mm x 200 mm de cada amostra. Deste modo, é possível corrigir os valores para obtenção da média aritmética. O concreto de referência atingiu valores em torno de 3,18 MPa e o concreto com agregados da amostra M-20 atingiu valores em torno de 3,29 MPa, sendo 3,5% acima do SR19.

Tabela 5.5 - Resultados dos ensaios para resistência à tração por compressão diametral.

Grupo	Número do corpo de prova	Área (mm²)	Pu (kgf)	ft (MPa)
SR	SR19 - 04	7853,98	8.800	2,80
	SR19 - 05		12.000	3,82
	SR19 - 06		9.200	2,93
	Média Aritmética			3,18
	Desvio Padrão			0,64
	Coeficiente de Variação			20,1%
Grupo	Número do corpo de prova	Área (mm²)	Pu (kgf)	ft (MPa)
LVAF	M20 - 04	7853,98	10.500	3,34
	M20 - 05		11.500	3,66
	M20 - 06		9.000	2,86
	Média Aritmética			3,29
	Desvio Padrão			0,43
	Coeficiente de Variação			13,1%

A Figura 5.12 mostra os valores médios das duas amostras encontrados nos ensaios de módulo de elasticidade, de resistência à compressão axial simples e de resistência à tração por compressão diametral.

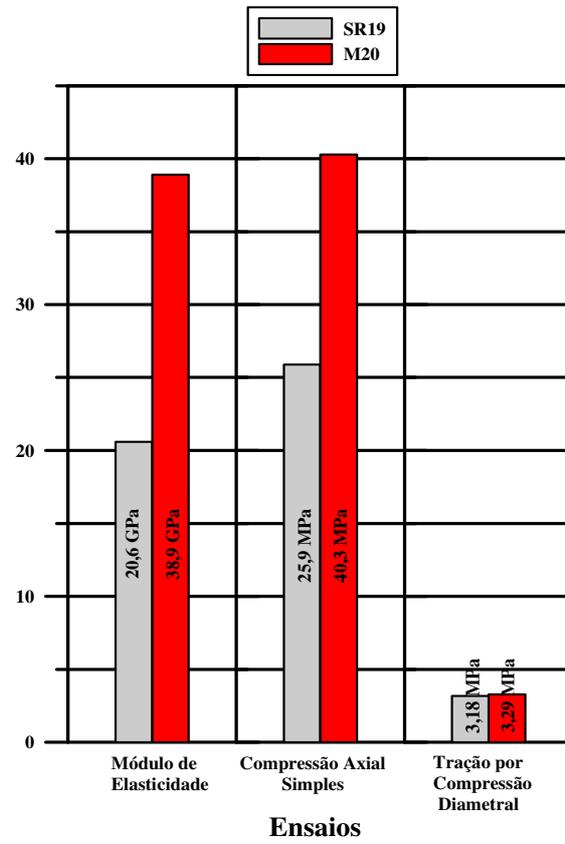


Figura 5.12 - Valores experimentais médios para os três ensaios mecânicos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - CONCLUSÕES

A aplicação do rejeito do Processo Bayer, gerado pela ALUNORTE, em misturas com sílica e argila, mostrou com os ensaios realizados um grande potencial para ser utilizado como matéria-prima alternativa na fabricação de agregados sintéticos, sobretudo porque consiste em um material de baixo custo e gerado em grande quantidade em granulometrias e composições definidas.

A lama vermelha, rejeito do Processo Bayer, gerado pela indústria ALUNORTE, não tem possibilidade de ser utilizada isoladamente como matéria-prima para indústria de agregado sintético, pois não possui plasticidade, o que dificulta a conformação geométrica do material final e eleva a contração linear pós-queima, retardando a sinterização.

Os ensaios mostram ainda que o uso na construção civil, para o agregado sintético com faixa de densidade de $1,2 \text{ kg/m}^3$ até $2,7 \text{ kg/m}^3$ tem uma importante aplicação e grande demanda, o que pode reduzir os estoques hoje de lama vermelha, que é armazenado em lagoas e sistemas de contenção. O uso em agregado sintético evita ainda a extração de grande quantidade de material agregado, tornando-se uma alternativa viável para redução dos impactos ambientais também na indústria da construção civil.

Os estudos realizados mostraram que para a queima a 1200°C , se pode obter um material com massa específica de até $2,7 \text{ g/cm}^3$ com 20% de sílica, o que permite a produção de concreto com até 40 MPa de resistência à compressão. Isto mostra que o agregado sintético permite fabricar concretos que podem ser comparados aos concretos de elevada resistência para fins específicos na indústria da construção civil. Por outro lado, é possível concluir com os experimentos realizados que com uma temperatura

superior a 1200°C, e adequado teor de sílica, há a possibilidade de se obter um material com características e qualidade de um agregado leve comercial com massa específica inferior a 1,5g/cm³.

Desta forma é possível com o controle do teor de sílica e da temperatura de queima estabelecer parâmetros para definir a massa específica do produto final, possibilitando fabricação de diferentes tipos de agregados para atender às respectivas demandas da construção civil.

Fica evidente também que a resistência à compressão dos corpos de prova de concreto fabricados com o agregado sintético está relacionada à massa específica do agregado sintético; quanto mais denso o agregado, maior a resistência à compressão do concreto correspondente.

Para o agregado com lama vermelha submetido a situações de abrasão, além de apresentar elevadas resistências mecânicas, seu baixo desgaste está relacionado à sua forma. A forma arredondada visa diminuir o contato em área com materiais sólidos transportados pelo fluido em movimento, comprovado durante os ensaios realizados segundo as normas ABNT. A aplicação desses agregados em concretos propícios à abrasão é muito interessante, pois aumenta sensivelmente a resistência à abrasão, reduz o desgaste e torna-se boa alternativa quanto ao emprego do resíduo sólido na construção civil, com propriedades mecânicas e resistência à abrasão melhores que os sistemas convencionais.

Desta forma é possível, através de controle de parâmetros importantes, tais como: teor de sílica livre, temperatura e tempo de sinterização, se prever as características do agregado fabricado e direcionar a produção para determinado tipo de agregado demandado.

6.2 - SUGESTÕES

Os estudos abaixo são colocados como sugestões para a continuação da pesquisa em outras etapas:

- Continuar o estudo em escala piloto, evoluindo para um protótipo de forno tubular, para avaliar em escala industrial os custos de produção do agregado sintético

para diferentes massas específicas, e definir parâmetros de projeto como diâmetro ideal do forno, zonas de secagem e queima e, principalmente, forma de queima e o tipo de combustível ideal para este caso. Desta forma será possível comparar o agregado sintético do ponto de vista comercial, com agregados naturais normalmente utilizados na construção civil, tais como, seixo rolado e brita.

- Produzir o agregado para ensaios em concreto de elevada resistência (acima de 40 MPa), com agregado denso e definir as características mecânicas do agregado sintético, quando comparado à brita e outros agregados mais pesados, como hematita, etc.

- Estudar e produzir em escala piloto agregado leve com massa específica inferior a $1,5 \text{ g/cm}^3$ para ser utilizado como contra-piso em construções prediais. Este material representa uma grande demanda da indústria habitacional e é importado de outros centros produtores distantes de Belém.

- Estudar o mecanismo de estabilidade das fases do quartzo através de técnicas de difratometria de raios-x, com auxílio de câmara para ensaios em elevadas temperaturas e posterior observação da micro-estrutura e quantificação das fases formadas, para melhor definir a influência do teor de impurezas, principalmente metais de transição e do grupo da platina na temperatura de transformações e estabilidade das fases do quartzo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984, “NBR 6465: Agregados - Determinação da abrasão *Los Angeles*”, Rio de Janeiro.

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

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987b, “NBR 7220: Agregados - Determinação de impurezas orgânicas húmicas em agregado miúdo”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987c, “NBR 7221: Agregados - Ensaio de qualidade de agregado miúdo”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987d, “NBR 7218: Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1989, “NBR 5734: Peneiras para ensaio com telas de tecido metálico”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1994a, “NBR 7222: Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1994b, “NBR 5739: Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos de concreto - Método de ensaio”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003a, “NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003b, “NBR 8522: Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão deformação”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004a, “NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004b, “NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004c, “NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos”, Rio de Janeiro.

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

ACI – AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 1987, Comitê 201 do AMERICAN CONCRETE INSTITUTE.

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

ALBUQUERQUE, N. G. B., ROSSI, C. R. C., RODRIGUES, T. F., MACÊDO, A. N., OLIVEIRA, D. R. C., 2007, “Estudo das Propriedades Mecânicas de Concretos Dosados com Agregados de Lama Vermelha”, In: Congresso Anais do 49º Congresso Brasileiro do Concreto, v. 1, pp. 1-11, Bento Gonçalves, RS, Brasil.

ALUNORTE, 2008, Folder, Rio de Janeiro.

ALVES, F., FREITAS, E., 1988, “Co-processamento. Com liberação a atividade deve crescer em São Paulo”, *Saneamento Ambiental*, n. 54, pp. 26-27.

AMARAL, A. S. M., 1999, *Secagem de materiais extrudados em um secador de convecção forçada utilizando argila do Estado do Pará*. Dissertação (Mestrado), PPEQ/UFPa, Belém, PA, Brasil.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997, “C 1138 - Standard test method for abrasion resistance of concrete (Underwater Method)”, USA.

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

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2004, “C 123 - Standard test method for lightweight particles in aggregate”, USA.

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

BARRAD, P., GADEAU, R., 1967, “Production del aluminio”. In: Bilbao, U., *Enciclopédia do Alumínio*.

BORLINI, M. C., COSTA MENDONÇA, J. L. C., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N., 2006, “Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar”, *Revista Matéria*, v. 11, n. 4, pp. 435-443.

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

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

BRUNORI, C., CREMISINI, C., MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L., 2005, “Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility”, *Journal of Hazardous Materials*, B117, pp. 55-63.

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

CALDERONI, S., 1999, *Os Bilhões Perdidos no Lixo*. São Paulo, 3ª edição, Editora Humanitas.

CALLISTER, W. D., 2008, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th Ed., New York, John Wiley.

CARNEIRO, J. R., MACFIE, M. R., 1993, *Noções Gerais Sobre o Processo Bayer*. Ouro Preto, pp. 4-16.

CAVALCANTI, J. E. W. A., 1996, “Situação da Indústria de Co-processamento no Brasil”, *Saneamento Ambiental*, n. 39, pp. 22-23.

CAVALCANTE, D. G. L., SANTANA, L. N. L., LIMA, S. J. G., NEVES, G. A., LIRA, H. L., 2006, “Identificação de mulita através da caracterização microestrutural de composições formados pela sinterização de resíduo de caulim, ball clay e alumina”. In: *17º CBECImat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15-19, Novembro.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1998, *Procedimento para Utilização de Resíduos em Fornos de Produção de Clínquer*. In: Documento Câmaras Ambientais, Secretaria de Meio Ambiente/Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, pp. 73, São Paulo.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1999, “Resolução CONAMA Nº 264/1999: Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos”, Brasília.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2002, “Relatório Perspectivas do Meio Ambiente para o Brasil, GEO-BRASIL - 2002: Uso do Subsolo”, Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial, Brasília.

DIAS, E. G. C. S., 2001, *Avaliação de Impacto Ambiental de Projetos de Mineração no Estado de São Paulo: a Etapa de Acompanhamento*. Tese (Doutorado), PPGEMin/Poli-USP, São Paulo, SP, Brasil.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM, 2001, “O Universo da Mineração Brasileira – 2000. A Produção das 1.862 Minas no Brasil”, Publicação realizada pela CDEM do Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília.

FERNANDES, F. R. C., MATOS, G. M. M., CASTILHOS, Z. C., LUZ, A. B., 2007, *Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

FRANÇA, S. C. A., COUTO, H. J. B., 2007, “Análise Microgranulométrica - Malvern e Sedigraph”. In: Sampaio, J. A., França, S. C. A., Braga, P. F. A. (eds.), *Tratamento de Minérios - Práticas Laboratoriais*, pp. 101-122, Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

FUNTAC – FUNDAÇÃO DE TECNOLOGIA DO ESTADO DO ACRE; IEL – INSTITUTO EVALDO LODI/NÚCLEO REGIONAL, 1990, *Diagnóstico das Indústrias Cerâmicas de Rio Branco*. In: Relatório Técnico, Rio Branco, AC, Brasil.

HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1998, “Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural - Estudos preliminares”, *Cerâmica*, v. 44, n. 285/286, pp. 44.

HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1999, “Aplicação do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha) como Matéria-Prima na Indústria de Cerâmica Estrutural”. In: *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul*, pp. 28101-28111, Florianópolis, SC, Brasil.

HOSTOMSKY, J., GIULIETTI, M., NYVLT, J., 2001, *Cristalização*. São Carlos, EDUFSCar.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2007, *Relatório Sócio Econômico*, Rio de Janeiro.

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

ISAIA, G. C., 2005, *Concreto*. São Paulo, Instituto Brasileiro de Concreto – IBRACON.

KIHARA, Y., 1999, “Co-processamento de resíduos em fornos de cimento: tendências”. In: *II Seminário do Comitê Técnico do IBRACON CT-206 - Meio Ambiente Desenvolvimento Sustentável e Reciclagem na Construção Civil*, pp. 35-43, São Paulo, Brasil.

KINGERY, B.U., 1976, *Introduction to Ceramics*. 2nd Edition, New York, John Wiley.

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

KOPPE, J. C., GRIGORIEFF, A., COSTA, J. F. C. L., 2005, “Environmental reclamation practice in a Brazilian coal mine - an economical approach”. In: *6th Australasian Coal Operator’s Conference - Coal 2005*, pp. 277-282, Brisbane, Australian.

LEWIS, M. H., METCALF-JOHANSEN, J., BELL, P. S., 1979, “Crystallization mechanisms in glass-ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 62, pp. 278-288.

LIVERSIDGE, G. G., CUNDY, K. C., 1995, “Particle size reduction for improvement of oral bioavailability of hydrophobic drugs: I. Absolute oral bioavailability of nanocrystalline danazol in beagle dogs”, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 125, pp. 91-97.

LOVELOCK, J. E., 1979, *Gaia: a New Look at Life on Earth*. London, Oxford University Press.

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

MACÊDO, E. N., SOUZA, J. A. S., 2004, *Relatório Técnico do Projeto de Pesquisa: Desenvolvimento de Tecnologia com a Utilização de Resíduos da Indústria Mineral para Melhoria da Qualidade de Produtos de Cerâmica Vermelha Utilizados na Indústria de Construção Civil e no Artesanato do Estado do Pará*. In: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.

MAIA, A. A. B. 2004, *Cinética de Secagem da Mistura Argila-Escória para Aproveitamento do Resíduo de Fornos Industriais da Região de Marabá*. Monografia de Especialização em Tecnologia Mineral e Metalurgia, Universidade Federal do Pará, Marabá, Brasil.

MARQUES, M., 1999, “Co-processamento em fornos de cimento”, *Revista Gerenciamento Ambiental*, n. 6, pp. 10-15.

MEDINA, H. V., 2005, “Análise do Ciclo de Vida Aplicada à Pesquisa e Desenvolvimento de Ecomateriais no Brasil”. In: Caldeira-Pires, A., Souza-Paula, M. C., Villas Bôas, R. C. de (Org.), *Avaliação do Ciclo de Vida: a ISO 14000 na América Latina*, Brasília, Editora ABIPIT.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., 1994, *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. 2ª edição, São Paulo, Editora Pini.

MEIRELES FILHO, J., 2007, *O Livro de Ouro da Amazônia*. São Paulo, Editora Geral Livros.

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

MÖRTEL, H., 1978, “Entwicklung des gefuges in einem schnellbrandporzellan”, *Deutschen Keramischen Gesellschaft*, v. 55, pp. 59-61.

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

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

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

MULLIN, J. W., 2001, *Crystallizations*. Amsterdam, Elsevier Science & Technology Books.

MYERSON, A. S., 1993, *Handbook of Industrial Crystallization*. USA, Butterworth-Heinemann.

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

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

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

PINTO, L. F., 2004, “Minérios: O Pará é do Mundo”, *Jornal Pessoal*, Belém, 07 jun.

PINTO, L. F., 2009, “O Pará Mineral”, *Jornal Pessoal*, Belém, 10 Outubro.

PRIM, S. R., FOLGUERAS, M. V., LIMA, M. A., 2009, “Síntese e caracterização de pigmento de hematita, obtido através de um subproduto da indústria siderúrgica”. In: *Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. 1, pp. 1-12, Guarujá, SP, Brasil, Junho.

ROCHA, J. C., DUAIBI, J. F., 1991, “Avaliação do efeito do sistema ligante PVA/PEG na microestrutura do compacto a verde, sinterabilidade e resistência mecânica da alumina”. In: *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica, Vidro e Refratário*, pp. 515-521, Belo Horizonte, MG, Brasil, Maio.

ROCHA, J. C., 1981, *Produção de Alumina Sinterizada a partir do Pó e Otimização dos Parâmetros de Sinterização para a Máxima Resistência Mecânica*. Tese de M. Sc. IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

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

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

SCHÜLLER, K. H., JAEGER, H., 1979, “Chemismus und eigenschaften von feldspaten und deren auswirkungen in porzellan”, *Deutschen Keramischen Gesellschaft*, v. 56, Issue 2, pp. 29-35.

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

SOUZA, M. L. C., 1998, “Co-processamento, a normalização ambiental no Brasil”. In: *Workshop Internacional: Tendências e Experiências do Co-processamento de Resíduos em Fornos de Produção de Clínquer – ABCP*, pp. 38-40, São Paulo, Brasil.

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

SOUZA, J. A., NEVES, R. F., 2000, “Características do Resíduo de Lavagem de Bauxita de Porto Trombetas-Norte do Pará para utilização na Indústria Cerâmica”. In: *44º Congresso Brasileiro e do Merco Sul de Cerâmica*, Águas de São Pedro, SP, Brasil.

SOUZA, J. A., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N., 2002, *Reciclagem de Resíduos da Indústria de Alumina*. In: Relatório Final, CONVÊNIO N° 867 UFPA/FADESP/ALUNORTE SUBPROJETO.

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

SOUZA, A. M. F., 2007, *Ambiente de Monitoramento Computacional de um Processo de Secagem de Peças Cerâmicas*. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia de Computação, Instituto de Estudos Superiores da Amazônia, Belém, Brasil.

TAKAHASHI, E. A. N., MUCCILLO, E. N. S., 2007, “Estudo da possibilidade de incorporação de resíduo da indústria de reciclagem de alumínio em argila expandida”. In: *Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Salvador, Brasil, Junho.

TSAKIRIDIS, P. E., AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTADAKIS, P., 2004, “Red mud addition in the raw meal for the production of portland cement clinker”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 116, pp. 103-110.

APÊNDICE I

CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DOS MINERAIS

Uma sistemática de classificação dos minerais industriais, muito utilizada e baseada em funcionalidade, separa os não-metálicos em grupo dos minerais químicos e grupo dos minerais físicos. As Tabelas I.1 e I.2 agrupam os principais minerais participantes destes dois grandes grupos de minerais industriais. Um mineral do grupo dos minerais físicos, por sua vez, mantém sua identidade física original ou, no máximo, interage quimicamente por adsorção ou absorção apenas na superfície das partículas e/ou dos cristais. Os minerais físicos funcionais, como o sub-segmento mais sofisticado das cargas minerais e auxiliares de processo, são as especialidades deste grupo dos minerais físicos.

Tabela I.1 - Grupo dos minerais físicos. Fonte: FERNANDES et al. (2007).

Mineral	Minerais Estruturais	Cargas e Extensores	Auxiliares de Processos	Fundição
Amianto	X	X	X	
Atapulgita		X	X	
Baritas	X	X	X	
Bentonita		X	X	X
Carbonato de Cálcio		X		
Cimento	X			
Diatomita	X	X	X	
Dolomita		X		
Gipsita	X	X		
Caulim	X	X		X
Agregados de baixo peso	X			
Mica	X	X		
Nefelina-sienito		X	X	
Perlita	X		X	
Pedra Pomes	X			
Areia e Cascalho	X			
Sílica		X		X
Pedra Britada	X			
Pedra	X			
Talco		X		
Vermiculita	X			
Wollastonita		X		

O grupo dos minerais químicos tem em comum a perda da identidade física original do mineral ao ser incorporado nos processos e materiais, atuando como precursor de novos compostos nas fases líquidas ou gasosas, ou de novas fases cristalinas e vítreas em soluções sólidas após tratamento térmico, como no caso das cerâmicas, ou ainda como dopante.

Tabela I.2 - Grupo dos minerais químicos. Fonte: FERNANDES et al. (2007).

Minerais	Insumos Indústria Química	Insumos Fertilizantes	Auxiliares Processos Químicos	Insumos Indústria Cerâmica	Fluxos Metalurgia
Argilas				X	
Baritas		X		X	
Bauxita		X		X	
Boro		X		X	
Bromina		X			
Cromita	X			X	
Dolomita		X		X	
Feldspato				X	
Fireclay				X	
Fluorita	X			X	X
Gipsita		X			X
Limenita e Rutilo	X				X
Caulim	X			X	X
Cal	X	X	X	X	X
Calcário	X	X			X
Sais de Lítio	X			X	X
Magnesita	X			X	
Turfa		X			
Fosfatos	X	X			
Potássio	X	X			
Sal	X		X		
Carbonato de Sódio	X		X	X	
Sulfato de Sódio	X		X		
Enxofre	X	X			
Talco				X	
Wollastonita		X		X	

A Tabela I.3 relaciona, como exemplo, as funções industriais e as espécies minerais funcionais conforme propriedades e atributos de funcionalidade.

Tabela I.3 - Propriedades minerais funcionais.

Propriedades Funcionais	Morfologia das Partículas e Cristais	Propriedades Físicas Especiais	Atividade Química Superficial
Funções Industriais	Cargas em tintas Reforço em Polímeros Opacidade e Brancura em papel	Propriedades elétricas Poder de cobertura Transparência Riscabilidade em plásticos	Agente espessante Adsorvente Modificador de reologia
Minerais	Lamelares: talco, caulim e agalmatolito	Caulim calcinado Feldspato Wollastonita	Bentonita Talco

APÊNDICE II

OUTRAS FONTES DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA

II.1 - RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO CAULIM

Um exemplo típico de geração de resíduos em grande quantidade é a indústria de caulim (Figuras II.1 e II.2), cujo termo, designa uma argila de alta qualidade formada principalmente por minerais sílico-aluminosos, onde a caulinita é o componente mais importante, seguida de haloisita e outros minerais, como o quartzo, feldspato, micas, sulfetos, óxidos de ferro e titânio. Os parâmetros mais importantes na definição da qualidade de uma amostra de caulim são: índice de alvura, viscosidade da suspensão, granulometria, potencial de alvejamento e abrasividade. A qualidade definirá a aplicação industrial do argilomineral, ficando as amostras de granulometria mais grosseiras e de menor alvura para uso menos nobres como a utilização em cerâmica, enquanto a de maior alvura e granulometria mais fina e menor abrasividade são indicadas para usos mais nobres, como enchimento e cobertura de papel. No caso específico do caulim, os principais agentes que diminuem o índice de alvura do caulim são os óxidos de ferro e titânio.

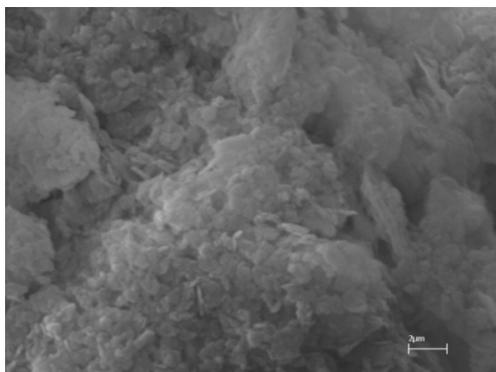
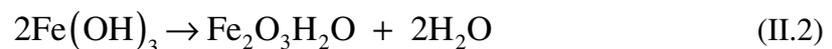
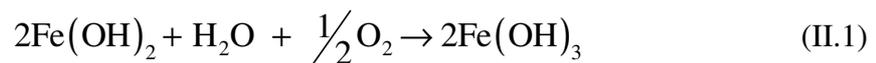


Figura II.1 - Características do resíduo de caulim da *Imerys Rio Capim Caulim* descartado em Barcarena-PA mostrando a estrutura típica hexagonal da caulinita ainda preservada.



Figura II.2 - Lagos de resíduo de caulim situados no Município de Almeirim, PA.

O óxido de ferro pode ser removido através da *oxidação do ferro* divalente para ferro trivalente com uso do gás O_2 numa operação de fluidização ou em leito fluidizado. Para o caso do hidróxido de ferro II a reação se processa da seguinte maneira:



O potencial redox desta reação aumenta à medida que o pH do meio torna-se menor. Em meio ácido tende a formação de material magnético como óxidos de ferro trivalente e titânio que podem, posteriormente, ser retirados por separação magnética.

Um procedimento bastante difundido, atualmente, é a utilização da separação magnética de alto campo/gradiente ou separadores de alta intensidade a úmido. Este possibilita beneficiar grandes massas de minério fracamente magnéticas. Tal procedimento, além de proporcionar uma razoável economia de reagentes químicos, não associa problemas como poluição e custos de preservação do meio ambiente.

Após a separação magnética a polpa é concentrada entre 20 e 30% de sólidos e reduz-se o pH visando proporcionar um meio que facilite a redução de ferro no estado $+3$ para $+2$, em uma operação de lixiviação com ditonito de sódio, onde este se apresenta mais solúvel, podendo assim ser retirado numa posterior etapa de filtragem. A reação se processa da seguinte maneira:



O potencial redox desta reação aumenta à medida que o pH do meio torna-se menor, após adicionar-se sulfato de alumínio juntamente com ácido sulfúrico para provocar a floculação do caulim.

Nem todo o ferro é retirado nos processos de lixiviação e filtração, o ferro restante aparece em siderita, como compostos complexos de matéria orgânica e nas estruturas das micas verdes. Nesse caso será estudada a viabilidade do emprego de uma extração mineral líquido-líquido por solvente para purificar o caulim do ferro em forma de complexos.

O processo de beneficiamento desenvolvido pela *CADAM* para o caulim lavrado da jazida do Morro do Felipe em Monte Dourado no Estado do Amapá, é ineficiente para a total retirada dos metais pesados como ferro e titânio, permanecendo ainda cerca de 1% deste material (ferro), retido no produto, que a técnica utilizada no processo não consegue retirar, prejudicando a qualidade final do mesmo, que não atinge o grau de alvura superior a 87%. É necessário desenvolver tecnologia adequada para o reaproveitamento do rejeito do processo de beneficiamento que corresponde hoje a 45% do material que inicia o processo, necessitando a construção de sucessivos lagos de contenção de rejeitos que provocam a degradação paisagística do solo, sofrem assoreamento com o tempo, apresentando vida útil apenas em torno de 2 anos.

Para minimizar a construção destes diques de contenção e reutilização do material depositado nestes reservatórios, é necessário desenvolver estudos no sentido de aprimorar as técnicas de separação, visando à extração dos metais citados acima; por tratamento químico, por ação centrífuga ou por separação magnética de alta intensidade. Como não há interesse em recuperar estas áreas por parte das lavradoras, pois a quantidade de caulim a ser extraído é alta, e os custos deste processo para estas seria um investimento sem retorno. A produção de um caulim com pureza mais elevada (maior alvura) significa obter um melhor preço no mercado internacional, o que deve compensar em curto prazo o investimento em instalações com objetivo na melhoria de tecnologia. Dessa forma, convencer-se-ia as empresas em recuperar estas áreas em troca de lucro e tecnologia aprimorada. Além de contribuir para a melhoria da qualidade, crescimento da produtividade e aumento de entrada de divisas no país, devido a exportação, esta ajudará a minimizar e recuperar as áreas degradadas pela construção dos lagos de contenção.

Uma projeção na elevação da produção da empresa ocasionaria na instalação de uma unidade de beneficiamento deste caulim, o que, obviamente, geraria mais emprego à comunidade minimizando o problema da pobreza local. Este material, pelas suas características iniciais, teria grande aplicação como carga de enchimento em diversas indústrias como: borracha, plástico, papel e outras, além de uma aplicação direta na indústria cerâmica.

A caracterização de argilo-minerais, envolve sempre a combinação de diferentes métodos físico-químicos para avaliar desde as propriedades químicas propriamente ditas, como a concentração dos constituintes básicos, em termos de SiO_2 e Al_2O_3 e a composição de impurezas, como metais pesados tipo: **Fe, Ti, Cu**, etc., e a matéria orgânica, que pode ser avaliada na forma de materiais voláteis.

Outra característica importante das argilas caoliníticas sedimentares é a forma com que estes minerais se agrupam para formar os minerais principais, os quais compõem estas argilas. Importantes propriedades estão ligadas normalmente à gênese destes minérios e/ou à sua formação geológica. Para os caulins de origem sedimentar, encontrados na Amazônia, é comum encontrar-se uma composição constituída basicamente da mistura: **Caolinita, Sílica, Óxidos de Ferro e Titânio e Mica**.

II.2 - RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO COBRE

Um resíduo de composição semelhante e rico em sílico-aluminatos é proveniente da indústria de beneficiamento de minério sulfetado de cobre. O nome cobre deriva do termo “*aes cyprium*” - minério de Chypre (Chipre), mais tarde conhecido como “*cuprum*”, palavra latina que deu origem ao símbolo químico Cu. O cobre é um dos metais mais antigos da civilização mundial, datando seus primeiros usos desde 8.000 anos a.C. Sua importância na história da humanidade marcou uma época denominada “Idade do Bronze”, liga formada de cobre e estanho. O domínio de posse e tecnologia do cobre representava nos povos da antiguidade a riqueza e o poder. Durante a Idade Média o cobre continuou a ter seu grau de importância. Na atualidade, o cobre mantém sua relevância para o homem, graças às suas características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial.

O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais. Existem dois grupos de minerais: os primários ou sulfetados, ocorrentes em zonas mais profundas da crosta terrestre, com mais alto teor em cobre, e os oxidados ou secundários, de origem mais superficial, de menor teor em cobre. Entre esses grupos são conhecidos cerca de 170 espécies minerais, das quais apenas algumas apresentam importância econômica. No rol dos sulfetados, os mais importantes são a calcopirita (CuFeS_2 , com 34,6% de Cu), a calcocita (Cu_2S , com 79,9% de Cu), a bornita (Cu_5FeS_4 , com 63,3% de Cu), a covellita (CuS , com 66,4% de Cu) e a enargita (Cu_3AsS_4 , com 48,3% de Cu). Entre os secundários, incluem-se os oxidados cuprita (Cu_2O , com 88,8% de Cu), e a tenorita (CuO , com 79,8% de Cu); os carbonatados malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, com 57,5% de Cu), e a azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, com 55,3% de Cu) e os silicatados crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com 36 % de Cu).

O rejeito do beneficiamento do cobre é constituído essencialmente por sílica, óxido de alumínio e óxido de ferro. Cobre e óxidos de magnésio, cálcio, sódio e potássio ocorrem de forma subordinada. A Tabela II.1 apresenta a caracterização química de amostras do rejeito.

Da avaliação dos resultados apresentados na Tabela II.1, mais especificamente do teor de enxofre, pode-se extrair que a concentração de sulfatos no rejeito é baixa, o que reduz o risco de formação de sulfo-aluminatos expansivos, a partir da associação do sulfato com aluminatos do cimento. No curto prazo de avaliação não foi observado qualquer efeito de expansão em corpos de prova. Por outro lado, o teor de óxido de ferro verificado pode provocar o surgimento de manchas na superfície dos concretos produzidos com o rejeito. Também não foram identificadas manchas na superfície dos corpos de prova moldados com concreto produzido com rejeito. No entanto, cabe ressaltar que o período de observação foi relativamente curto para uma avaliação mais apurada deste aspecto.

Tabela II.1 - Composição química do rejeito do beneficiamento do cobre.

Componente	Quantidade	Componente	Quantidade	Componente	Quantidade
SiO ₂ (%)	57,6	Ni (ppm)	399	Bo (ppm)	7
Al ₂ O ₃ (%)	12,0	Ba (ppm)	297	Sc (ppm)	3,8
Fe ₂ O ₃ (%)	13,7	V (ppm)	220	Bi (ppm)	<20
MgO (%)	4,1	Sr (ppm)	146	Sn (ppm)	<20
CaO (%)	4,37	Cr (ppm)	144	W (ppm)	<20
Na ₂ O (%)	2,79	La (ppm)	89	U (ppm)	<10
K ₂ O (%)	1,69	Au (ppm)	40	Sb (ppm)	<10
TiO ₂ (%)	0,42	Zr (ppm)	62	B (ppm)	<10
P ₂ O ₅ (%)	0,77	Pb (ppm)	44	Th (ppm)	<5
MnO (%)	0,04	Co (ppm)	40	Ag (ppm)	<3
S (%)	<0,10	Y (ppm)	24	Cd (ppm)	<3
Cu (ppm)	1665	Li (ppm)	8	Mo (ppm)	<3

Os testes de lixiviação conduzidos em amostras de rejeito, por ocasião do Estudo de Impacto Ambiental da Mina do Sossego no Município de Canaã dos Carajás no Estado do Pará, indicaram concentrações muito baixas para metais lixiviados considerados significativos, a saber: antimônio, mercúrio, arsênio, prata, selênio, cádmio, cobalto, cromo, tálio, chumbo e urânio.

Vários estudos foram realizados, para utilização destes resíduos; alguns destes para a utilização de resíduo do beneficiamento de cobre como matéria-prima na fabricação de concreto para ser aplicado diretamente na construção civil. Em experimento nas proximidades da planta de beneficiamento foram utilizados os seguintes materiais para a confecção dos traços (DIAS, 2001):

- Cimento Portland CP-II-Z-32, fabricante CIPLAN, proveniente do mercado local (Canaã dos Carajás, PA);
- Pedrisco;
- Areia lavada;
- Rejeito do beneficiamento de minério de cobre, proveniente da barragem de rejeitos da Mina do Sossego;
- Pedrisco e areia lavada de jazidas da região, próximas à mina de cobre.

Foram então produzidos diferentes corpos de prova (Figura II.3) e comparados com o concreto tradicional. As diferenças entre as resistências apresentadas pelo concreto convencional e pelos concretos produzidos com rejeito indicam que o consumo

de cimento no primeiro pode ser substancialmente menor, para a mesma relação água-cimento e mesma resistência. Ou seja, provavelmente o concreto convencional atingiria a mesma resistência dos concretos com rejeito, consumindo bem menos que os 460 kg/m³ aplicados a todos eles no experimento, o que implica em menor custo de produção. Não obstante, as resistências médias atingidas pelos concretos produzidos com rejeito são expressivas, especialmente para concretos com apenas 7 dias de idade, e, além do mais, são resistências compatíveis com os requisitos para a fabricação de elementos pré-moldados, tais como: blocos para alvenaria, meio-fio, mourões para cercas, lajotas, etc.



Figura II.3 - Exemplos de corpos de prova com agregado.

II.3 - RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

Um outro resíduo importante pela quantidade gerada e características físico-químicas é a **escória de alto-forno**, a qual é o sub-produto da fundição de minério para purificar metais. Pode ser considerada uma mistura de óxidos metálicos, mas também podem conter sulfetos metálicos e átomos de metais na sua forma elementar. As escórias são geralmente usadas como uma maneira de remover impurezas na fundição de metal. No entanto, devido à sua constituição, também podem cumprir outras funções, tais como assistir no controle de temperaturas de fusão e na minimização da re-oxidação do produto final. Durante a fundição, quando o minério é exposto a temperaturas elevadas, estas impurezas são separadas do metal fundido e podem ser removidas. A massa composta por esses compostos, e que é removida, é a escória.

Vários processos de fundição produzem escórias diferentes. Em geral elas podem ser classificadas como ferrosas e não-ferrosas. A fundição do cobre e do chumbo em fundições não-ferrosas, por exemplo, é desenhada para se remover o ferro e a sílica que por vezes aparecem associadas aos minérios e para separá-la numa escória ferrosa e silicatada. A escória resultante da produção de aço é desenhada para minimizar a perda de ferro e por consequência é constituída principalmente por cálcio, magnésio e alumínio.

A escória possui várias aplicações comerciais e só raramente é desprezada. É frequentemente reprocessada para separar quaisquer metais que possa conter. Os subprodutos deste processo podem ser usados em cimento, lastro para linhas de caminho de ferro e para fertilizante. No Brasil, o convênio de cooperação técnica, firmado entre a *BELGO Siderurgia S/A* de Piracicaba, SP e o DNIT, por meio do Instituto de Pesquisas Rodoviárias (IPR), possibilita o desenvolvimento de estudos e pesquisas sobre a utilização de escória de aciaria (SILCOR) em bases de revestimentos asfálticos, a fim de verificar a resistência, durabilidade e riscos de contaminação do meio ambiente.

A escória de aciaria é um resíduo da produção de aço e representa uma nova alternativa para os métodos de construção de base e sub-base na pavimentação de rodovias, que diminui os custos das obras. Inédito no Brasil, o uso dos resíduos de siderurgia já é usado em outros países. “O Japão, por exemplo, utilizou este tipo de técnica na pavimentação das pistas de pouso do Aeroporto de Narita, o maior daquele país”, explica o Coordenador do IPR, Engenheiro Chequer Jabour Chequer.

Além da redução de custos, a pesquisa busca caminhos para a sustentabilidade e possibilita o tratamento de dois passivos ambientais importantes: o aproveitamento dos resíduos da produção siderúrgica e a diminuição da necessidade de exploração de pedreiras pelo DNIT. A meta é a elaboração de normas e especificações técnicas dos estudos e pesquisas realizados concernentes à Engenharia Rodoviária, para fins de pavimentação. Os testes de resistência e durabilidade dos pavimentos com a aplicação do SILCOR serão no simulador de tráfego do IPR/DNIT, sediado no Rio de Janeiro.

A pesquisa deve durar dois anos e seu resultado fornecerá informações sobre a resistência e durabilidade desses materiais como agregados nos pavimentos asfálticos, além de possíveis contaminações provocadas no meio ambiente. Ela vai definir se o Silcor, estocado como resíduo inservível pode ser aproveitado como matéria-prima. Todo o estudo pode dar, assim, um destino adequado ao estoque de material residual

existente nas usinas e alcançar o cumprimento das metas ambientais da reciclagem desse tipo de produtos (CETESB, 1998).

APÊNDICE III

ETAPAS DO PROCESSO BAYER

III.1 - ETAPA VERMELHA

Tem como finalidade, moer a bauxita e através da soda cáustica, extrair a alumina em solução. Após a decantação e filtração de licor a solução límpida é bombeada para a próxima fase, que é a divisão branca. As principais fases desta etapa são as seguintes:

- Estocagem de bauxita;
- Moagem;
- Digestão;
- Decantação e lavagem da lama vermelha;
- Filtração.

- Estocagem da bauxita

A bauxita é descarregada dos navios no Porto de Vila do Conde e é transferida para a área de estocagem pela correia transportadora, as quais alimentam a empilhadeira de capacidade máxima de 2.000 t/h, no pátio de estocagem com capacidade de 145.000 t. Um blend na pilha é necessário para que ocorra uma homogeneização em sua granulometria, devido às diferenças de tamanho de suas partículas. A transferência de bauxita do pátio de estocagem (Figura III.1) até a próxima etapa será efetuada através da recuperadora da caçamba de capacidade de 500 t/h, que pode operar automaticamente ou manualmente da cabine de controle no equipamento.



Figura III.1 - Pátio de estocagem de bauxita. Fonte: ALUNORTE (2008).

- Moagem

Compreende as operações de redução de dimensão situada abaixo de centímetros (mm e microns) (Figura III.2). O objetivo é produzir uma polpa de bauxita que atenda às exigências da digestão, mantendo sobre controle a granulometria, a vazão e a percentagem de sólidos ideais para extrair a alumina durante a digestão. A polpa de bauxita, gerada na moagem é bombeada para o tanque pulmão, após que é agora bombeada para a digestão.



Figura III.2 - Interior do moinho de bolas em moagem a úmido. Fonte: ALUNORTE (2008).

- Digestão

Na digestão (Figura III.3), a alumina contida na bauxita é dissolvida pelo licor pobre (solução de soda cáustica), onde terá o objetivo de extrair a alumina contida na bauxita, enquanto as impurezas que constituem a lama permanecem insolúveis.

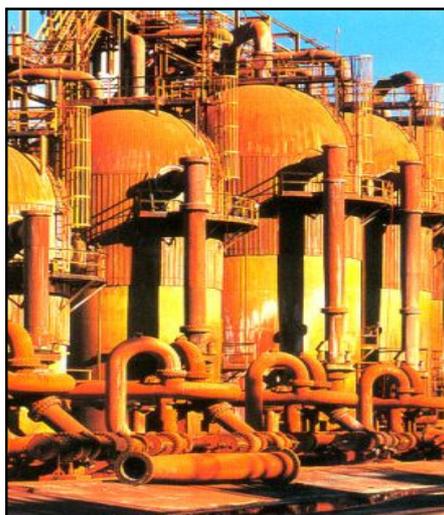


Figura III.3 – Digestores. Fonte: ALUNORTE (2008).

- Decantação e filtragem da lama vermelha

Nesta etapa ocorre a separação da solução de licor rico das impurezas sólidas (lama), através da decantação acelerada por floculantes sintéticos (Figura III.4). Uma vez decantada, a lama é removida e bombeada para uma serie de cinco lavadores, em contra corrente com água adicionada no quinto estagio de lavagem, com o objetivo de retirar a soda cáustica presente na lama. A separação da lama da solução do licor rico é obtida através dos controles: da temperatura, da adição de floculantes e em função dos sólidos para o controle da vazão na descarga e monitoramento do nível da lama dentro do decantado.



Figura III.4 – Decantador. Fonte: ALUNORTE (2008).

- Filtração

A filtração consiste na separação de partículas sólidas de uma suspensão líquida mediante o escoamento desta suspensão em um meio poroso estacionário, denominado de meio filtrante, no qual o sólido permanece retido sobre este meio, forma um depósito

que se denomina **torta de filtração**, cuja espessura cresce e se deforma continuamente e passa a desempenhar um papel fundamental no decorrer da operação de separação (Figura III.5). A fase fluida que atravessa o meio poroso e denominado de filtrado. A filtração tem como objetivo reter estas partículas de lama de aluminato de sódio. O licor rico, produto da divisão vermelha, sai com cerca de 10 mg/L de lama em suspensão para área de divisão branca.



Figura III.5 - Filtros para separação da lama vermelha. Fonte: ALUNORTE (2008).

III.2 - ETAPA BRANCA

Tem como finalidade transformar a alumina solúvel presente no licor rico em hidrato que posteriormente será calcinada em fornos estacionários fluidizados para retirada de água, obtendo-se assim a alumina. As principais fases desta etapa são as seguintes:

- Precipitação;
- Filtração a vácuo;
- Calцинаção.

- Precipitação

A alumina hidratada, dissolvida da bauxita na etapa de digestão, deixa a solução, para formar o produto do processo Bayer, na etapa da precipitação (Figura III.6). Dois requisitos básicos devem ser atendidos nesta fase: primeiro o licor rico filtrado deve ter o seu grau de supersaturação acentuado, através de resfriamento; segundo, certa quantidade de alumina hidratada, previamente obtida, deve ser usada como semente.

Também se pode dizer que é um processo que transforma a alumina solúvel presente no licor rico resfriado, para a forma sólida da alumina tri-hidratada ou hidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Parte do licor rico (30%) é bombeada para precipitadores aglomeradores que recebe uma descarga de semente fina, que em condições de temperatura, agitação e tempo de residência constante irão promover o mecanismo de aglomeração das partículas.

Os precipitadores cementadores recebem semente grossa e a outra parte (70%) de licor rico, que foi resfriado em trocador de placas (responsável pela redução da temperatura através da troca de calor com a água industrial). Nos cementadores, a uma dada temperatura, agitação e tempo de residência, é promovido um aumento da resistência das partículas do hidrato, que serão enviados aos precipitadores de leito denso, que através de agitação, resfriamento forçado, promovem um aumento do rendimento de precipitação.



Figura III.6 - Precipitadores de hidrato de alumínio. Fonte: ALUNORTE (2008).

- Calcinação

É o processo que controla a eliminação da água de cristalização da partícula de alumina tri-hidratada e obtenção de uma superfície específica pré-determinada. Este processo ocorre a temperaturas em torno de 960°C (Figura III.7).

Após a lavagem e filtração, o hidrato passa por secadores Venturi onde, em contato com os gases quentes gerados em forno, sofrerá uma secagem retirando a umidade da superfície de hidrato. A seguir irá para o forno processando-se a Calcinação através da queima do óleo combustível a temperatura de 900°C a 1100°C , retirando-se a água de cristalização do hidrato. Após esta etapa, resfriam-se a alumina calcinada em

resfriador de leito fluidizado até uma temperatura que permita seu transporte aos silos de estocagem, sem causar danos as correias transportadoras.



Figura III.7 - Calcinadores de alumina alfa. Fonte: ALUNORTE (2008).

- Expedição

Inclui a operação de descarga e transporte da alumina metalurgica produzida pela ALUNORTE, após a calcinação que é enviada, por correia transportadora até o Porto de Vila do Conde em Barcarena onde é embarcada nos navios para a exportação, até o destino final desse ciclo da alumina (Figura III.8).



Figura III.8 - Expedição da alumina no Porto de Vila do Conde em Barcarena. Fonte: ALUNORTE (2008).

III.3 - VARIÁVEIS DE CONTROLE DO PROCESSO BAYER

- Distribuições granulométricas e o efeito da temperatura

Uma vez que o produto final deve apresentar uma distribuição granulométrica particular o controle dessa propriedade tem que ser exercida no circuito da precipitação. Isso se faz atuando, principalmente, na nucleação e na aglomeração de partículas. Deve existir um equilíbrio, de tal forma que se produza determinado numero de partícula: uma aglomeração deficiente combina com nucleação elevada resultará em um produto fino e uma nucleação eficiente combinada com uma boa aglomeração resultara em um produto grosso (CARNEIRO e MACFIE, 1993).

- Temperatura

O efeito final de um aumento da temperatura de precipitação é a obtenção de um produto mais grosso. Uma vez estabelecido que a supersaturação seja o fator dominante na aglomeração e que uma temperatura elevada abaixa a supersaturação, o efeito supressor que a temperatura exerce sobre a nucleação é provavelmente mais importante. Um decréscimo na temperatura de precipitação provoca aumento da produtividade, através de aumento do grau de supersaturação (decrécimo da solubilidade) e de aumento da área superficial de semente, em virtude de um aumento da nucleação (CARNEIRO e MACFIE, 1993).

- Área superficial

Sabe-se que o aumento da superfície de semente é uma das maneiras mais fácies de ser obter aumento de produtividade, porque a determinação da referida área é muito dependente do método das análises granulométricas, da esfericidade das partículas e também da semente observe-se também que a superfície da semente pode mudar drasticamente no curso da precipitação. Na Figura III.9 verifica-se a relação da precipitação com sua superfície (CARNEIRO e MACFIE, 1993).

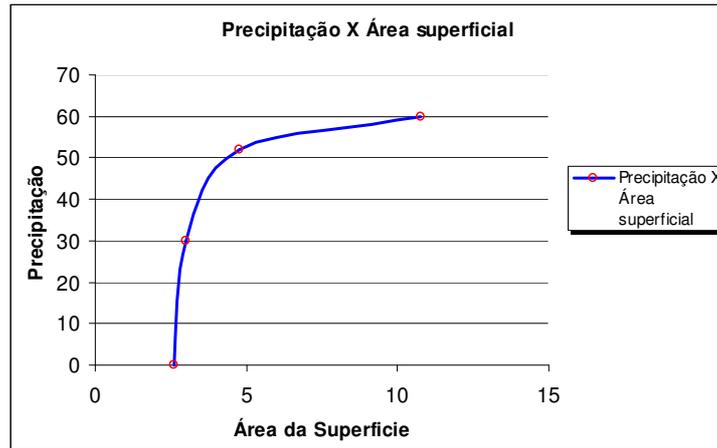


Figura III.9 - Relação da precipitação com a área superficial. Fonte: CARNEIRO e MACFIE (1993).

- Cristalização

Por muitos anos, a prática comum na produção de cristais foi o de se preparar soluções quentes, quase saturadas, e de se manipular tais soluções em tanques abertos retangulares que se situavam ao mesmo tempo afetados com depósitos de cristais (Figura III.10). Nenhuma tentativa foi feita de semear essas cisternas, de agitação, ou de acelerar o controle ou a cristalização de qualquer forma. Às vezes, varas ou cordas penduradas eram adicionadas aos tanques para dar aos cristais superfícies adicionais para substratos, sobre a qual poderiam crescer e manter pelo menos uma taxa de crescimento constante. Sob essas condições, o crescimento de cristais ocorria lentamente, e os cristais formados eram suscetíveis de serem grandes em excesso e apresentarem resistência muito baixa, prejudicando a qualidade do produto final. Quando os tanques estavam saturados, o licor apresentava a menor concentração de equilíbrio, o que normalmente exigia vários dias. Todo o licor-mãe restante era drenado e os cristais removidos manualmente. Isto resultava na inclusão de várias impurezas nos cristais, principalmente as partículas de fundo do tanque. A ampla utilização deste método, no passado, no entanto, levou muitos usuários à procura de monocristais que se chamariam de sementes grossas ou finas, as quais aumentariam a velocidade e a qualidade da cristalização (MULLIN, 2001).

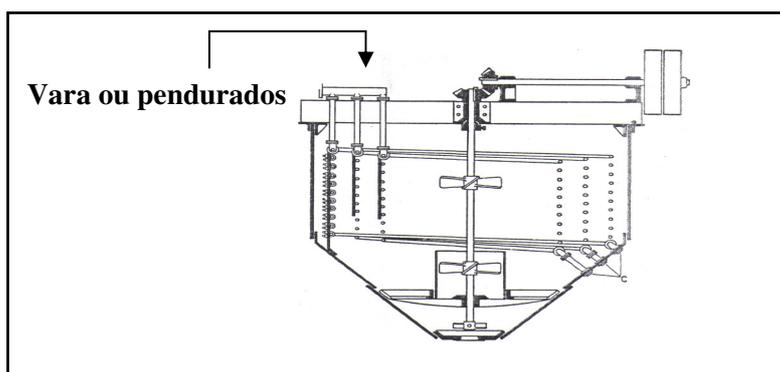


Figura III.10 - Cristalizador. Fonte: MULLIN (2001).

A agitação nos cristalizadores desempenha duas funções: em primeiro lugar, ela aumenta a taxa de transferência de calor e mantém a temperatura da solução mais uniforme, e, segundo, por manter cristais em suspensão, o que lhes dá oportunidade de crescer de modo uniforme em vez de formar cristais grandes ou agregados (MULLIN, 2001). A cristalização da alumina hidratada na seção de precipitação determina o tamanho e a resistência mecânica do produto final, a produtividade do licor Bayer e a soda ocluída na alumina. Esta é de fato uma área onde a responsabilidade pela qualidade (granulométrica e soda) e pelo custo (produtividade) fica bastante evidenciada. O objetivo do processo de cristalização pode ser, por exemplo, a síntese de monocristais ou cristais muito pequenos, se uma elevada superfície específica é a propriedade desejada.

A teoria da cristalização é complexa e pode ser pensado como um processo em três etapas, incluindo o desenvolvimento de supersaturação ou superresfriamento, nucleação e crescimento de cristal. Antes do desenvolvimento do cristal, os “embriões” devem se formar pela colisão de moléculas de soluto em solução. Quando as moléculas de soluto se agregam em torno de cada outra e os núcleos ocorrem espontaneamente, a nucleação é denominada de homogênea (MYERSON, 1993).

- Velocidade de cristalização

A cristalização da alumina hidratada na seção de precipitação determina o tamanho e a resistência do produto, a produtividade do licor e a soda na alumina. A velocidade de cristalização no processo Bayer é definida como sendo a quantidade de alumina hidratada precipitada na superfície do cristal por unidade de tempo. A equação

mais usada para o cálculo da velocidade de cristalização é a de Pearson, publicada nos anos 50 (MULLIN, 2001):

$$dC_t/dt = -KA_t(C_t - C_s)^2 \quad (\text{III.1})$$

onde, C_t é a concentração da alumina no instante t , C_s a concentração da solubilidade da alumina; t o tempo, A_t a área superficial da semente no instante t , e K a constante relacionada com a temperatura e com a taxa de transferência de massa.

A Equação (III.1) representa uma cinética de reação de 2ª ordem, onde pode-se observar que a concentração cai mais rapidamente nas primeiras horas, quando a supersaturação é elevada, como mostrado na Figura III.11 (HOSTOMSKY et al., 2001).

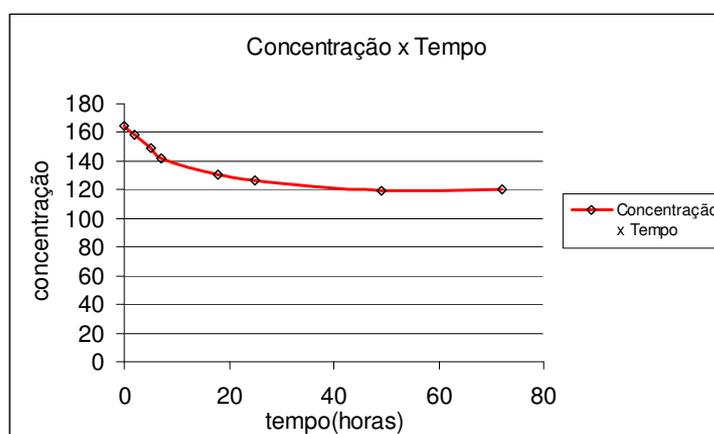


Figura III.11 - Relação da concentração com o tempo na cristalização do hidrato. Fonte: HOSTOMSKY *et al.* (2001).

- Mecanismo da cristalização

Cristais simples de trihidrato de alumina são monoclinicos, mas ocorrem como lâminas pseudo-hexagonais e prismas (Figura III.12). A geminação dupla, discordância, contornos internos, subestruturas e ramificação podem conduzir à formação de um policristal (LIVERSIDGE e CUNDY, 1995). Estudos de microscopia eletrônica de varredura mostram claramente que as partículas de trihidrato de alumina formadas durante a cristalização são altamente policristalinas na aparência. Devido ao intercrescimento muito difundido de cristais orientados aleatoriamente. Este tipo de hidrato é geralmente referido como “mosaico”. Durante a cristalização obtém-se

também um produto que é de característica menos policristalina, e é conhecido como hidrato radical.

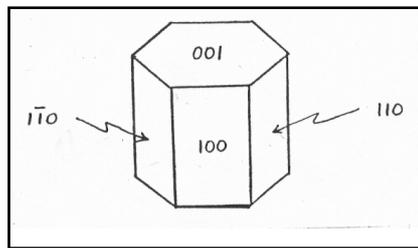


Figura III.12 - Cristal de trihidrato de alumina. Fonte: LIVERSIDGE e CUNDY (1995).