



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

**INFLUÊNCIA DO USO DE RESÍDUO DO PROCESSO BAYER NAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE BASE
POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ
(*Ananas lucidus*. Mill)**

EDINALDO JOSÉ DE SOUSA CUNHA

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

Orientadores: José Antônio da Silva Souza

João Nazareno Nonato Quaresma

Belém

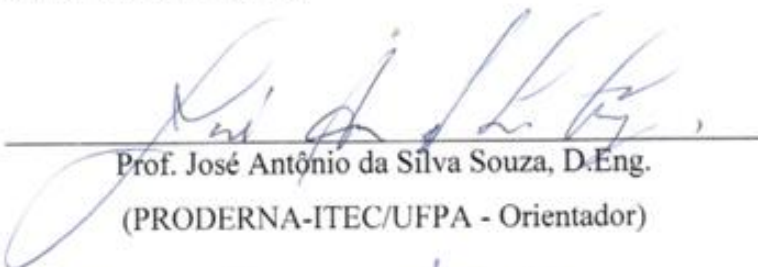
Maio de 2015

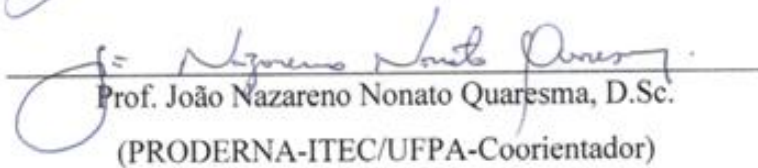
**INFLUÊNCIA DO USO DE RESÍDUO DO PROCESSO BAYER NAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE BASE
POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ
(*Ananas lucidus*.Mill)**

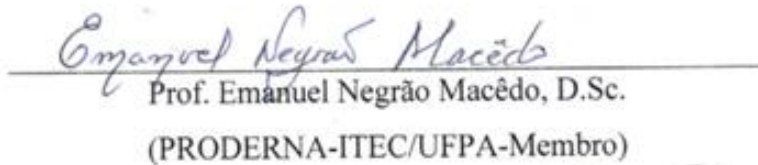
Edinaldo José de Sousa Cunha

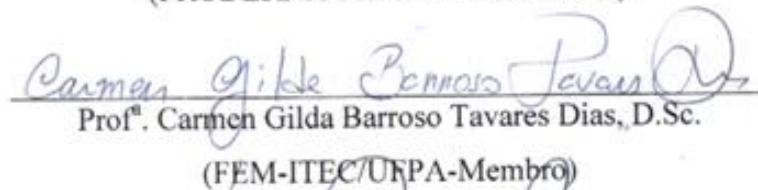
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

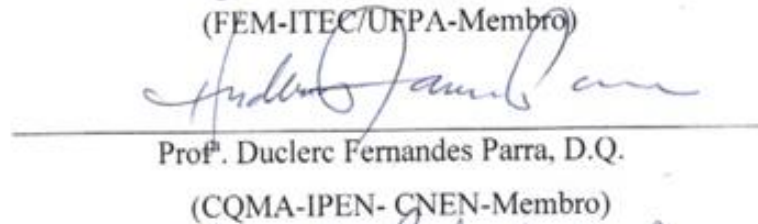
Examinada por:

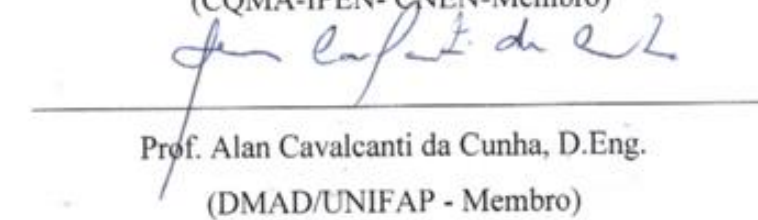

Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.
(PRODERNA-ITEC/UFPA - Orientador)


Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.
(PRODERNA-ITEC/UFPA-Coorientador)


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


Prof.ª Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, D.Sc.
(FEM-ITEC/UFPA-Membro)


Prof.ª Duclerc Fernandes Parra, D.Q.
(CQMA-IPEN- CNEN-Membro)


Prof. Alan Cavalcanti da Cunha, D.Eng.
(DMAD/UNIFAP - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

MAIO DE 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Cunha, Edinaldo José de Sousa, 1957-

Influência do uso de resíduo do processo Bayer nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de base polimérica reforçados com fibra de curauá (ananas lucidus. mill) / Edinaldo José de Sousa Cunha. - 2015.

Orientador: José Antônio da Silva Souza;

Coorientador: João Nazareno Nonato

Quaresma.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2015.

1. Compósitos termofixos- propriedades mecânicas. 2. Resíduos industriais. 3. Curauá. 4. Processo Bayer. I. Título.

CDD 22. ed. 620.118

Este trabalho é dedicado a todos os amigos e colegas que apoiaram, incentivaram e de alguma forma contribuíram para a elaboração do mesmo. Em particular à minha família pelo apoio, especialmente à minha mulher Rosa pelo carinho, incentivo e perseverança. E aos meus pais pelos inestimáveis ensinamentos de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por nos proporcionar a benção da vida.

Ao Professor José Antônio da Silva Souza pelo inestimável apoio, incentivo e ajuda na elaboração do trabalho.

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

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

Ao Professor Lênio José Guerreiro de Faria pela inestimável colaboração nas discussões técnicas e nas interpretações de resultados.

Ao Professor Alan Cavalcanti da Cunha pela inestimável colaboração nas discussões técnicas e interpretação de resultados.

Ao Professor Roberto de Freitas Neves pela inestimável colaboração e ajuda nas discussões técnicas.

Ao Professor João Marciano Laredo dos Reis pela relevante contribuição, na execução das análises térmicas e mecânicas e aos esclarecimentos da interpretação dos resultados.

À Professora Duclerc Fernandes Parra pela relevante contribuição na execução das análises térmicas e pelos esclarecimentos científicos e interpretação dos resultados.

À Professora Carmen Gilda Dias pela inestimável contribuição através dos esclarecimentos científicos dos materiais poliméricos e seus compósitos.

Aos colegas do PRODENA pelo incentivo e colaboração.

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

Ao então aluno de Mestrado Mauro Oliveira pela contribuição por ocasião dos experimentos e nas discussões dos resultados.

Ao aluno de Mestrado Luiz Fernando Gomes dos Santos pela inestimável contribuição no âmbito das análises de DRX, FTIR.

À aluna de Mestrado Kamila Nunes pela contribuição aos experimentos.

Aos Alunos e Bolsistas de Iniciação Científica que de alguma forma contribuíram com do trabalho, destacando-se dentre estes Clerys, Jamily, Osvaldo e Fernando.

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.)

**INFLUÊNCIA DO USO DE RESÍDUO DO PROCESSO BAYER NAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE BASE
POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ
(*Ananas lucidus*. Mill)**

Edinaldo José de Sousa Cunha

Maio/2015

Orientadores: José Antônio da Silva Souza

João Nazareno Nonato Quaresma

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho foram produzidos compósitos de poliéster isoftálico, utilizando-se a lama vermelha (LV) e fibras de curauá cardada (FCC) alinhadas e orientadas randomicamente, com e sem LV. Os compósitos foram fabricados pelo processo *hand lay up* e a moldagem por compressão. Foram produzidas placas de poliéster isoftálico, compósitos com a matriz de poliéster e LV e os compósitos com LV e FCC. Foram avaliadas as propriedades físicas, térmicas e mecânicas, dos compósitos. Constatou-se que o aumento de LV em 30% (v/v) melhora as propriedades mecânicas, térmicas e físicas dos compósitos. A adição de 25% (v/v) de FCC e LV a 5% (v/v) recupera em 84% o módulo de elasticidade comparado ao compósito com 10% (v/v) de FCC e 5% de LV. Em compósitos com 5% de FCC orientado randomicamente e 30 % (v/v) de LV apresenta recuperação de 29% do módulo de elasticidade. Em compósitos com 25% (v/v) de LV evidencia-se efetivo retardo de chama. Constata-se a influência da LV na condutividade térmica dos compósitos de poliéster isoftálico, com aumento de (92% a 0°C), (71% a 25°C) e (69% a 50°C) em compósitos com 30% de LV comparados com a matriz. A lama vermelha e a fibra de curauá podem ser insumos importantes na produção de compósitos de poliéster isoftálico, para a produção de painéis, paredes, divisórias internas e portas para construção civil.

Palavra chave: Lama vermelha; Termofixo; Polímeros; Resíduos industriais.

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.)

INFLUENCE OF THE BAYER PROCESS RESIDUE IN THE THERMAL AND MECHANICS PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES REINFORCED WITH CURAUA FIBER
(*Ananas lucidus*. Mill)

Edinaldo José de Sousa Cunha

Maio/2015

Advisor: José Antônio da Silva Souza

João Nazareno Nonato Quaresma

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this work it was produced composite isophthalic polyester, using red mud (RM) and fibers of carded curaua (FCC) randomly oriented and aligned with and without red mud. The composites were made by hand lay-up process and compression molding. Isophthalic polyester plates were produced composites with polyester matrix and composites with RM and RM and FCC. Physical, thermal and mechanical properties of the composites were evaluated. It was found that the increase in RM in 30% (v/v) improves the mechanical, thermal and physical properties of the composites. The addition of 25% (v/v) FCC and RM 5% (v/v) recovering at 84% the modulus of elasticity compared to composite with 10% (v/v) and 5% FCC RM. In composites with 5% FCC randomly oriented and 30% (v/v) RM has 29% recovery of the modulus of elasticity. In composites with 25% (v/v) shows RM to be effective flame retardancy. LV is the influence of the thermal conductivity of the composite isophthalic polyester with increased (92% to 0 ° C) (71% at 25 ° C) (69% at 50 ° C) composites with 30% LV compared with the matrix. The red mud and curaua fiber may be important inputs in composite isophthalic polyester, for the production of panels, walls, doors and internal partitions for construction.

Keyword: Red Llama; Thermoset; Polymers; Industrial waste

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	18
1.1 - ASPECTOS GERAIS MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	18
1.2 - CONTRIBUIÇÃO DA TESE.....	23
1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	23
 CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA NA INDÚSTRIA DE COMPÓSITO.....	 25
2.1 - MATERIAIS COMPÓSITOS.....	25
2.2 - POLIÉSTER TERMOFIXO.....	26
2.3 - A INDÚSTRIA MÍNERO-METALÚRGICA E O MEIO AMBIENTE.....	28
2.4 - A GERAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ALUMINA.....	32
2.4.1 - Resíduos da Indústria do Alumínio.....	32
2.4.2 - Resíduo de Bauxita do Processo Bayer (Lama Vermelha).....	35
2.5 - CARACTERÍSTICAS E UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA.....	39
2.5.1 - Composição Química da Lama Vermelha.....	39
2.5.2 - Características da Decomposição Térmicas da Lama Vermelha.....	40
2.5.3 - Uso da Lama Vermelha.....	43
2.6 - FIBRAS VEGETAIS.....	47
2.6.1 - Fibras de Curauá.....	51
2.7 - COMPÓSITOS COM ADIÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS.....	53
2.8 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	55
2.8.1 - Projeto de Fabricação de Compósitos.....	56
2.8.2 - Processo Manual (Wet Lay-Up).....	58
2.8.3 - Processo de Moldagem por Compressão (<i>Compression Molding Process</i>)...	59
2.9 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS.....	60
2.9.1 - Flamabilidade e uso de Retardantes de Chama em Compósitos.....	61
Poliméricos.....	61
2.9.2 - Condutividade Térmica dos Compósitos Poliméricos.....	63
2.10 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	65
 CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	 70
3.1 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS.....	70
3.1.1 - Resina de Poliéster Isoftálico (PI).....	70
3.1.2 - Acelerador de Cura (Copolimerização Poliéster/Poliestireno).....	71
3.1.3 - Catalisador Metil-Etil-Cetona.....	72
3.1.4 - Lama Vermelha.....	73
3.1.5 - Fibra de Curauá <i>Ananas lucidous</i> . Mill.....	74

3.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	76
3.2.1 - Equipamentos.....	76
3.2.2 - Análises Utilizadas na Caracterização dos Materiais.....	78
3.2.3 – Métodos de Caracterização da Lama Vermelha.....	79
3.2.4 - Métodos de Caracterização da Fibra de Curauá.....	81
3.2.5 - Produção dos Compósitos.....	84
3.2.6 - Propriedades Físicas e Mecânicas dos Compósitos com Lama Vermelha.....	89
3.2.7 - Propriedades Térmicas dos Compósitos com Lama Vermelha.....	91
3.2.8 - Propriedades Morfológicas.....	94
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	95
4.1.1 - Lama Vermelha.....	95
4.1.2 - Características Físicas, Químicas e Mecânicas da Fibra de Curauá.....	97
4.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.....	103
4.2.1 - Variação da Porosidade com o Aumento da Fração Volumétrica de Lama Vermelha.....	103
4.2.2 - Variação da Massa Específica dos Compósitos com Adição de Lama Vermelha.....	104
4.2.3 - Influência da Adição de Lama Vermelha nas Propriedades Mecânicas.....	107
4.2.4 - MEV de Compósitos de Poliéster com Lama Vermelha.....	116
4.2.5 - Propriedades Mecânicas dos Compósitos Formados com Fibras de Curauá e LV.....	120
4.3 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DO COMPÓSITO COMO LAMA VERMELHA.....	128
4.3.1 - Flamabilidade dos Compósitos com Lama Vermelha.....	128
4.3.2 - Condutividade Térmica do Compósito com Lama Vermelha.....	135
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	138
5.1 - CONCLUSÕES.....	138
5.2- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Visão da fábrica da ALUNORTE em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS).....	19
Figura 1.2	Plantação racional de curauá <i>Ananas lucidus</i> Mill	20
Figura 1.3	Fibra de curauá in natura.....	21
Figura 2.1	Segmentação de compósitos de poliéster do ano de 2013 – matérias primas por mercado.....	26
Figura 2.2	Ilustração da copolimerização poliéster isoftálico/estireno.....	27
Figura 2.3	Perfil da técnica de nucleação proposto para Alcoa na recuperação da área de mineração de bauxita em Juruti no estado do Pará.....	30
Figura 2.4	Desastre ambiental na Hungria com transbordo de lama vermelha.....	32
Figura 2.5	Fluxograma do processo Bayer.....	37
Figura 2.6	Textura da bauxita de Paragominas.....	38
Figura 2.7	Variação da intensidade de absorção de Estiramento OH da gibsite (3351 cm^{-1}), boemita (3129 cm^{-1}) e do diaspore na banda (3215 cm^{-1}) em função da temperatura.....	41
Figura 2.8	Casa construída com resíduo do processo Bayer.....	44
Figura 2.9	Representação esquemática da estrutura submicroscópica da parede celular, e a unidade estrutural da celulose segundo Meyer e Mark.....	48
Figura 2.10	Parte do corte transversal de um talo desenvolvido de <i>ricinus</i>	49
Figura 2.11	Curauá roxo à esquerda e curauá branco a direita.....	51
Figura 2.12	Seção transversal da microscopia em MEV das fibras de curauá sem e com tratamento alcalino.....	54
Figura 2.13	Micrografia em MEV, da seção transversal fibras de curauá (a), fibra de coco (b), fibra de sisal e fibra de juta.....	55
Figura 2.14	Fluxograma da produção de compósito utilizando-se o sistema misto <i>hand lay up</i> seguido pela conformação sobre pressão.....	56
Figura 2.15	Processo de laminação manual <i>hand lay up</i>	58
Figura 2.16	Molde para o processo de moldagem por compressão (detalhes).....	60
Figura 2.17	Etapas do processo de combustão.....	62
Figura 2.18	Resistência a tração em materiais.....	66
Figura 2.19	Curva tensão deformação.....	67

Figura 2.10	Comportamento tensão deformação de compósitos formados por (Fibra frágil/matriz dúctil).....	68
Figura 3.1	Resina AM 910 (poliéster isoftálico) de AEROJET®.....	71
Figura 3.2	CAT MET UMEDECIDO 1,5%.....	72
Figura 3.3	Representação da estrutura química do octoato de cobalto.....	72
Figura 3.4	Produto comercial BUTANOX M50 (AEROJET®) MEK-P.....	73
Figura 3.5	Representação esquemática da estrutura química do peróxido de metil etil cetona.....	73
Figura 3.6	Lama vermelha Bayer procedente da Hydro Alunorte.....	74
Figura 3.7	Tanques de polietileno para o transporte de lama vermelha.....	74
Figura 3.8	Máquina extratora de fibras de curauá.....	75
Figura 3.9	Cardagem manual da fibra de curauá.....	75
Figura 3.10	a) fibra bruta de curauá e b) fibra cardada.....	76
Figura 3.11	Molde de aço inoxidável para conformação do compósito.....	77
Figura 3.12	Esquema da caracterização de materiais e compósitos produzidos.....	78
Figura 3.13	Equipamento TGA METTLE TOLEDO SDTA 822.....	80
Figura 3.14	Equipamento DSC METTLE TOLEDO SDTA 822 E.....	81
Figura 3.15	Microscópio eletrônico de varredura.....	82
Figura 3.16	Equipamento utilizado nas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (a) por reflectância e (b) transmitância.....	84
Figura 3.17	Fluxograma da fabricação dos compósitos com lama vermelha....	86
Figura 3.18	Fluxograma da fabricação dos compósitos com fibra de curauá....	87
Figura 3.19	Fluxograma da fabricação do compósito com fibra de curauá e lama vermelha.....	88
Figura 3.20	Dimensões (mm) de corpos de prova para ensaio.....	90
Figura 3.21	Desenho esquemático do ensaio de determinação de condutividade térmica.....	92
Figura 3.22	Corpos de prova para medidas da condutividade térmica.....	94
Figura 3.23	Produção do corpo de prova para análise de condutividade.....	94
Figura 4.1	Difração de raios-x da lama vermelha LV sem tratamento térmico, aquecida a 400°C e a 600°C.....	97
Figura 4.2	Feixe de microfibrilas bruta de curauá em vista longitudinal na (MEV) 750X.....	98
Figura 4.3	Feixe de fibra de curauá cardada em (MEV).....	99

Figura 4.4	Espectro de FTIR das fibras de curauá Bruta FCB, Fibra de Curauá Cardada FCC e Fibra de curauá tratada Sol. Alcalina FCCD.....	101
Figura 4.5	TGA. DTGA da fibra de curauá bruta.....	102
Figura 4.6	Corpos de prova dos compósitos de matriz de poliéster carregados com LV para análise da massa específica.....	105
Figura 4.7	Massa específica dos compósitos com aumento da fração de LV.....	105
Figura 4.8	Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos resultados das massas específicas dos compósitos de Poliéster/LV.....	106
Figura 4.9	Resistência mecânica dos compósitos com adição de lama vermelha.....	108
Figura 4.10	Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos resultados de tensão de ruptura dos compósitos carregados com LV.....	108
Figura 4.11	Módulo de elasticidade dos compósitos com adição de lama vermelha.....	111
Figura 4.12	Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos módulos de elasticidade dos compósitos carregados com LV.....	111
Figura 4.13	Curva tensão versus deformação para os compósitos de poliéster isoftálico com teores de (0, 5, 10, 25 e 30% de LV)	113
Figura 4.14	Esquema sugerido para ligação Resina/Lama Vermelha em que a esfera cinza representa os elementos Fe, Al ou Si e as esferas de cor preta o "O" (oxigênio). Adaptado de (RESENDE, 2012), na catálise oxidativa/adsorção de Dibenzotiofeno (DBT).....	114
Figura 4.15	Análise termogravimétrica TGA dos compósitos com 5, 15 e 25% de lama vermelha.....	115
Figura 4.16	Micrografia Eletrônica por Varredura de compósitos de poliéster com teores de lama vermelha de 5%.....	118
Figura 4.17	Micrografia Eletrônica por Varredura de compósitos de poliéster com teores de lama vermelha de 15% (2000 x).....	118
Figura 4.18	Micrografia Eletrônica por Varredura de compósitos de poliéster com teores de lama vermelha de 25% (2500 x).....	118
Figura 4.19	Micrografia Eletrônica por Varredura MEV de compósitos de Poliéster com teores de lama vermelha de 35% (2000 x).....	119
Figura 4.20	Micrografia Eletrônica por Varredura MEV de compósitos de Poliéster com teores de lama vermelha de 40% (3000 x).....	119
Figura 4.21	Módulo de elasticidade a 5% de Fibra de curauá com adição de frações volumétricas de 10, 20 e 30% de lama vermelha.....	120
Figura 4.22	Figura 4.22 - Compósitos com matriz de poliéster e fibra de curauá (a) Orientação randômica (b) Orientação longitudinal e (c) Corpo de prova com fibra de curauá e lama vermelha.....	120
Figura 4.23	Módulo de elasticidade a 5% de fibra randômica modelado.....	122
Figura 4.24	Módulo de elasticidade a 5% de fibra longitudinal modelado.....	123
Figura 4.25	Teste de Normalidade de resíduos a 5% de fibra randômica.....	123
Figura 4.26	Teste de Normalidade de resíduos a 5% de fibra longitudinal.....	124

Figura 4.27	Módulo de elasticidade de compósito com 5% de LV com adição de fibra nas frações volumétricas de (5, 10 e 25%).....	125
Figura 4.28	Compósitos com matriz de poliéster isoftálico com carregamento de lama vermelha e fibra de curauá.....	125
Figura 4.29	Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos módulos de elasticidade dos compósitos carregados com LV a 5% e fibra de curauá nas frações de (5, 10 e 25%).....	126
Figura 4.30	Curva tensão versus deformação para os compósitos com 5% de LV e adições de fibra nas frações volumétricas de 5, 10 e 25%.....	128
Figura 4.31	DSC dos compósitos que contêm a) 5% LV e b) 15% LV.....	131
Figura 4.32	Curva de DSC do compósito contendo 25% de LV.....	132
Figura 4.33	Teste de flamabilidade: Estrutura para a análise com uma amostra posicionada para testes (a); compósito com 5% de LV (b); compósito com 15% LV (c); e compósito com 25% LV (d)...	133
Figura 4.34	Microscopia do perfil transversal do poliéster insaturado sem LV após o teste de flamabilidade.....	134
Figura 4.35	Microscopia do poliéster Isoftálico após o teste de flamabilidade, a) área ampliada da Figura. 4.23; b) ampliação da área (a) da presente figura.....	135
Figura 4.36	Microscopia do compósito PI 25LV: região externa e interna do compósito (a); ampliação da região externa (b); ampliação da região externa da parte b (c).....	135
Figura 4.37	Resultado das análises de condutividade térmica nos compósitos com adição de lama vermelha nos teores de 5 a 40%.....	136
Figura 4.38	Relação de intensidade (K_c/K_r) de condutividade em compósito de poliéster isoftálico com adição de lama vermelha.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Resultados da produção de alumina e alumínio primário Hydro Alunorte 2013 e 2014.....	31
Tabela 2.2	Diferenças no tratamento entre diversos tipos de bauxitos no processo Bayer. Fonte: SANTOS (1989).....	38
Tabela 2.3	Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita. Fonte: SILVA FILHO <i>et al.</i> (2007).....	39
Tabela 2.4	Quadro sinóptico das fibras celulósicas vegetais.....	50
Tabela 2.5	Temperatura de degradação de algumas fibras (Adaptado de TOMCZAK (2010)).....	61
Tabela 3.1	Propriedades da Resina Líquida AM 910 AEROJET®. Fonte: Boletim técnico Aerojet®	71
Tabela 3.2	Proporções da adição de lama vermelha em cada mistura.....	85
Tabela 3.3	Proporções da adição de fibra em compósito de poliéster.....	86
Tabela 3.4	Proporções da adição de fibra e lama vermelha em compósito de poliéster.....	87
Tabela 3.5	Critérios de equilíbrio térmico utilizados nos ensaios de condutividade térmica.....	93
Tabela 4.1	Composição química da lama vermelha.....	96
Tabela 4.2	Propriedades físicas da fibra de curauá.....	97
Tabela 4.3	Resultados dos diâmetros equivalentes das fibras de curauá bruta e cardada.....	99
Tabela 4.4	Resultados de tração das fibras de curauá bruta e cardada.....	103
Tabela 4.5	Porosidade dos compósitos com adição de lama vermelha.....	104
Tabela 4.6	Massa específica dos compósitos com adição de lama vermelha.....	104
Tabela 4.7	ANOVA para os compósitos com poliéster carregados com lama vermelha.....	106
Tabela 4.8	Resultados da tensão de ruptura dos compósitos carregados com lama vermelha nas frações volumétricas de (0, 10, 20, 25 e 30%)	107
Tabela 4.9	ANOVA dos resultados das tensões de ruptura dos compósitos com matriz de poliéster carregada com lama vermelha.....	109
Tabela 4.10	Teste de comparação de médias (Teste “t”), para avaliar tensões de ruptura dos compósitos com LV.....	110
Tabela 4.11	Resultados dos módulos de elasticidade dos compósitos com matriz de poliéster carregada com LV nas frações de (0, 5, 10, 25 e 30%).....	110
Tabela 4.12	ANOVA dos resultados dos módulos de elasticidade para os compósitos com poliéster carregados com lama vermelha.....	112
Tabela 4.13	Módulo de elasticidade de compósitos de poliéster isoftálico com carregamento de LV e fibra de curauá distribuída	120

	randomicamente.....	
Tabela 4.14	Módulos de elasticidade dos compósitos com matriz de poliéster carregada com LV na frações de (5%) e Fibra de curauá cardada FCC nas frações de (5, 10 e 25%).....	124
Tabela 4.15	ANOVA dos resultados dos módulos de elasticidade para os compósitos com poliéster carregados com lama vermelha a 5% e fibra a (5, 10 e 255).....	126
Tabela 4.16	Teste de Probabilidade <i>Post Hoc</i> (Fisher LSD), para avaliar a hipótese entre as médias dos módulos de elasticidade dos compósitos com fibra e LV.....	127
Tabela 4.17	Resultados de TGA em compósitos de poliéster Isoftálico/LV.	130

NOMENCLATURA

1º Sem	Primeiro Semestre
1º tri	Primeiro Trimestre
2º tri	Segundo Trimestre
ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
Al prim	Alumínio Primário
ALCOA	ALCOA ALUMÍNIO S.A.
ALUNORTE	ALUMINA DO NORTE DO BRASIL S.A.
ATH	Alumina Tri-hidratada
Bt	Bilhões de Toneladas
CMO	COMPÓSITOS DE MOLDAGEM A GRANEL
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
CPIC	<i>Chongqing Polycomp International Corporation</i>
Cr (VI)	Cromo hexavalente
DNPM	DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIO – X
F	Carga em Toneladas
FC	Fibra de Curauá
FCC	Fibra de Curauá Cardada
FCCTR	Fibra de Curauá Cardada e Tratada
HINDALCO	Hindustan Aluminum Corporation
Kc	Condutividade Térmica do compósito
LV	Lama Vermelha
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mt	Milhões de Toneladas
NBR	NORMA BRASILEIRA
P.F.	Perda ao Fogo
PI	Compósito Isofático
PVC	Cloreto de Polivinila
RGC	Resíduo Gasto de Cuba
RM	<i>Red Mud</i>
RTM	Moldagem por Transferência de Resina

SMC	Sistemas de Moldagem por Compressão
SRIM	<i>Structural Injection Moulding</i>
T	Temperatura
t	Tempo
UL	<i>Underwriters Laboratories</i>
UPR	<i>Unsaturated Polyester Resin</i>

LETRAS GREGAS

σ	Tensão de Ruptura
ε	Deformação
Teste “t”	Teste de Normalidade de <i>Student</i>
α	Grau de Liberdade

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - ASPECTOS GERAIS MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1.1 - Aspectos Gerais Motivação

O estado do Pará destaca-se na produção de bauxita, considerado o maior produtor brasileiro, com 90% da produção nacional, que atingiu em 2012 o montante de 33,0 Milhões de toneladas (Mt), com a produção de 31,6 Mt de bauxita metalúrgica destinada a produção de alumínio primário, (DNPM, 2013). Parte da bauxita metalúrgica produzida no estado do Pará é direcionada para a produção de alumina na refinaria do consórcio de alumínio do Maranhão – Alumar, situada em São Luis do Maranhão, com produção atual de 3,5 Mt/ano (ALCOA, 2009, FERRAZ e HAMAOKA, 2014). E para a refinaria Hydro Alunorte, situada em Barcarena no Estado do Pará, com a produção anual de 5,8 Mt. Gerando mais de 6 Mt por ano de Lama vermelha (HYDRO ALUNORTE, 2012).

Em 2008, 84,2 milhões de toneladas (Mt) de alumina foram produzidas em todo o mundo e em 2014 a produção mundial foi de 108,47 Mt de alumina (*International Aluminium Institute* - IAI, 2008). E a consequente geração de aproximadamente 90 milhões de toneladas de resíduo de bauxita somente em 2008. Atualmente o número estimado dos acúmulos nos depósitos de resíduo de bauxita do processo Bayer ultrapassa a 3,0 bilhões de toneladas (Bt) no mundo (POWER *et al.*, 2011).

Na fábrica de alumina HYDRO-ALUNORTE do Grupo Norks ASA, situada no Município de Barcarena no Estado do Pará, a 45 km de Belém, gera mais de 6 Mt de lama vermelha por ano. E ao observamos as imagens satélite mais recentes dos reservatórios, especialmente revestidos com manta de PVC (cloreto de polivinila), ocupam uma área superior a 7 km² como mostrado na (Figura 1.1). Sendo a lama vermelha classificada segundo a norma ABNT NBR 10004:2004 – Classificação de Resíduo Sólido, como Resíduo Classe I – resíduo perigoso com uma das seguintes características: inflamabilidade, toxicidade, reatividade e que representam risco a saúde pública e ao meio ambiente, em conformidade com RIBEIRO *et al.* (2008), que a partir

dos procedimentos descritos na norma citada, a lama vermelha apresentou corrosividade acima dos limites estabelecidos pela norma brasileira.



Figura 1.1 - Aérea da fábrica da ALUNORTE em Barcarena, PA destacando o depósito de rejeitos sólidos (DRS). Fonte Google Earth (2013).

Estudos realizados em compósitos utilizando-se poliéster isoftálico como matriz e lama vermelha como carga, apresentaram efeitos marginais referente a dureza e resistência a tração, mas boas características como carga no compósito, visando a redução de custos (SATAPATHY *et al.*, 2010).

Síntese de compósitos utilizando Polianilina/lama vermelha apresentaram boas respostas quanto à melhoria das propriedades físicas como a condutividade elétrica e estabilidade térmica. GÖK, *et al.* (2007), concluíram que a lama vermelha contribui como um resíduo de baixo custo, que também pode ser utilizado como um novo tipo de material condutor de cargas elétricas em compósitos poliméricos.

HE *et al.* (2013), realizaram estudos com lama vermelha e cinzas de palha de arroz, para produção de geopolímeros e constataram que os geopolímeros obtidos com estes resíduos possuem resistência a compressão de até 20,5 MPa, sendo compatível com a maioria dos cimentos *Portland*, sugerindo ser um potencial material cimentício para construção.

SAXENA *et al.* (2012), realizaram estudos com o resíduo de bauxita do processo Bayer de produção de alumina na fabricação de compósitos com matriz de

poliéster ortoftálico e constataram a possibilidade de produção de compósitos poliméricos utilizando lama vermelha, para a melhoria das propriedades mecânicas, com destaque para a resistência a abrasão.

Outras matérias primas de relevante importância são as fibras vegetais. A Amazônia foi destaque na produção de fibras vegetais. No meado do século passado foi incentivada, por longo período através dos subsídios do governo federal, a produção de malva e juta, sendo a última importada do continente asiático. Porém, há inúmeras espécies de plantas fibrosas oriundas da floresta e utilizadas na confecção de artefatos da pesca artesanal e nos segmentos industriais na atualidade. Dentre estas plantas fibrosas o curauá *Ananas lucidus* Mill, (Figura 1.2), uma bromeliácea do gênero *Ananas* Mill, está inserido nesse contexto com sete espécies, sendo uma endêmica (FORZZA *et al.*, 2010).



Figura 1.2 - Plantação racional de Curauá *Ananas lucidus* Mill

A fibra de curauá *Ananas lucidus* Mill, (Figura 1.3), apresenta um potencial ornamental e industrial, uma vez que é utilizada para fins comerciais e em substituição à fibra de vidro (MOTHÉ *et al.*, 2004). Foi utilizada no passado pelos indígenas na confecção de cordas e redes de pesca. Cultivada em plantio racional na década de 60, serviu para a produção de colchões em uma comunidade localizada no município de Santarém no Estado do Pará (LEÃO *et al.*, 1998). A fibra é extraída das folhas, medindo até 1,5 m de comprimento, apresentando resistência mecânica superior às fibras do

mesmo gênero e com reduzida massa específica, que contribuem para a valorização das propriedades mecânicas específicas superando a maioria das fibras vegetais e sintéticas, incluindo a fibra de vidro. É atualmente empregada na produção de compósitos no interior dos veículos como reforço de matrizes poliméricas dos compósitos destinados aos painéis, laterais das portas e tetos de veículos fabricados no Brasil (SPINACÉ *et al.*, 2009).



Figura 1.3 - Fibra de curauá in natura

Neste sentido o presente trabalho se propõe a estudar no âmbito do programa de VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO, METALURGIA E DOS RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA, a adição do resíduo de bauxita do processo Bayer (Lama vermelha) e da fibra de curauá *Ananas lucidus* Mill, em compósito com matriz de poliéster isoftálico destinados à produção de painéis, divisórias e portas empregados na construção civil. A viabilidade do uso de lama vermelha como carga depende das características intrínsecas do resíduo e da interação interfacial poliéster/lama vermelha visando atender a redução de custo e melhorias das propriedades físicas e mecânicas do produto elaborado. Assim como, a viabilidade do uso da fibra de curauá depende das propriedades peculiares da fibra, no que influenciem as propriedades mecânicas do compósito formado a partir da interação polímero/fibra/carga.

A proposta visa aprofundar os conhecimentos sobre os efeitos do uso da lama vermelha e fibra de curauá em compósitos de matrizes termofixas como o poliéster isoftálico. Ao mesmo tempo ambas podem ser valorizadas, a lama vermelha como uma fonte de resíduo industrial disponível em grande escala, e a fibra de curauá como fonte

de matéria prima renovável e natural da Amazônia, no sentido de contribuir como uma opção do destino de resíduos industriais da indústria metalúrgica. Representará mais uma alternativa para o destino dos produtos dos sistemas racionais de produção em que os órgãos como EMATER e EMBRAPA intensificam as ações de pesquisa e extensão rural de forma a consolidarem a cultura desta nobre planta que poderá contribuir fortemente para geração de renda, objetivando uma sociedade mais justa das populações do interior da Amazônia.

Neste contexto, o presente trabalho visa aprofundar os estudos, no âmbito da linha de pesquisa de VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA MÍNERO METALÚRGICA E DOS RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA, o uso do resíduo de bauxita (lama vermelha) como carga em compósitos de matriz de poliéster isoftálico, e investigar a influência desse resíduo nas propriedades térmicas, físicas e mecânicas do compósito com a referida matriz. E estudar os efeitos da aplicação conjunta de fibra de curauá *Ananas lucidus* Mill e lama vermelha no compósito com a referida matriz.

Mais especificamente, objetiva-se:

- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos com poliéster isoftálico sob o esforço de tração como tensão na ruptura e módulo de elasticidade, com lama vermelha e fibra de curauá, visando a efetiva contribuição da fibra como reforço do compósito.
- Estudar as propriedades mecânicas da fibra de curauá em compósitos de poliéster isoftálico com e sem lama vermelha, sobre esforço de tração, com fibras orientadas a 0° e orientadas randomicamente, visando estabelecer a influência da orientação no desempenho mecânico do compósito utilizando-se na fase dispersa os dois componentes.
- Estudar as propriedades térmicas do compósito polimérico com o aumento do teor de lama vermelha e com o aumento da temperatura para constatar a influência do aumento do resíduo nas referidas propriedades como parâmetro relevantes para os projetos de engenharia;

- Estudar a variação das porosidades físicas do compósito polimérico, com a variação da quantidade de lama vermelha, por meio dos parâmetros específicos de porosidade, e sua correlação com a massa específica aparente e condutividade térmica;
- Estudar a influencia da fibra de curauá na melhoria das propriedades mecânicas como a resistência a tração, avaliadas pela tensão de ruptura e pelo modulo de elasticidade quando a fibra for aplicada em conjunto com a lama vermelha nos compósitos com matriz de poliéster isoftálico;
- Estudar a flamabilidade dos compósitos de poliéster em função do aumento do teor de lama vermelha na composição do produto, visando identificar a influência da lama vermelha como retardante de chama.

1.2 - CONTRIBUIÇÃO DA TESE

A presente tese de doutorado tem como principal contribuição, a transformação de um resíduo perigoso e de elevado teor de álcalis, em um insumo capaz de promover melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas do compósito e com a ação sinérgica do uso de fibra de curauá *Ananas lucidus* Mill, promover melhoria das propriedades mecânicas, com insumos de baixo custo e a obtenção de um produto de melhor valor agregado.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo do aproveitamento da lama vermelha e fibras de curauá *Ananas lucidus*. Mill, como matérias-primas para fabricação de compósitos poliméricos para posterior utilização na indústria da construção civil.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura e o estado da arte acerca dos materiais compósitos, com ênfase nas matrizes de polímeros termofixos como: o poliéster isoftálico, os principais processos de produção; os principais estudos referentes ao emprego da lama vermelha em vários segmentos. A importância da fibra de curauá no contexto amazônico e sua aplicação industrial, taxonomia, caracterização física,

química, térmica e mecânica, e os estudos de sua aplicação em compósitos com matrizes poliméricas; principais processos de fabricação de compósitos poliméricos, com abordagem nos parâmetros de projeto e as características dos compósitos, com ênfase nas propriedades térmicas e mecânicas.

O Capítulo 3 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas para a caracterização dos materiais usados na obtenção dos compósitos poliméricos, como o poliéster isoftálico utilizado como matriz, a lama vermelha e a fibra de curauá. E as principais metodologias para avaliação das propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compósitos elaborados.

Resultados e suas discussões são apresentados no Capítulo 4, incluindo as características das matérias primas e a influência da lama vermelha e da fibra de curauá nas propriedades térmicas como flamabilidade e condutividade, e propriedades mecânicas dos compósitos com lama vermelha e fibra de curauá.

No Capítulo 5, 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 EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos encontram-se nas mais variadas aplicações do cotidiano destacando-se nos segmentos da indústria aeronáutica, aero espacial, automotiva e na construção civil, que no Brasil vêm alcançando volumes expressivos de mercado. Estes resultados são atribuídos principalmente a um conjunto de propriedades reunidas em um só material.

A indústria de armamento bélico nos Estados Unidos, por exemplo, ao se referir a compósitos metálicos atribui a estes uma combinação de materiais diferentes em composição ou formas numa macroescala, onde os constituintes mantêm suas identidades isto é, não se dissolvem ou não se fundem completamente um no outro, embora atuem em conjunto. Normalmente, os componentes podem ser fisicamente identificados e exibirem uma interface entre um e outro (DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 1999).

Os materiais compósitos surgiram na metade do século 20 como uma classe promissora de materiais de engenharia, fornecendo novas perspectivas e visando a moderna tecnologia. Estes materiais em geral são constituídos por dois ou mais componentes com diferentes propriedades e limites distintos entre estes. Sendo a ideia combinar vários componentes para produzir um material com propriedades que não são alcançadas pelos componentes individuais. Esta prática tem sido utilizada pelo homem há milhares de anos. Equivalente, a maioria dos materiais naturais que surgiram com o resultado de processos da evolução prolongada, que podem ser tratados como materiais compósitos (VASILIEV *et al.*, 2001).

A partir da década de 60, os materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos de maneira definitiva na indústria aeroespacial. O desenvolvimento de fibras de carbono, boro e quartzo ofereceram aos projetistas a oportunidade de “flexibilizar” os projetos estruturais, atendendo às necessidades de desempenho em voo de aeronaves e veículos de reentrada na atmosfera. (PARDINI, 2000).

Outro segmento envolvido com o uso de materiais compósitos é da construção civil. O Brasil destaca-se na utilização de materiais compósitos para a construção civil. Em 2014 o referido setor faturou R\$ 850 milhões no primeiro trimestre, 0,5 % a mais que o mesmo período de 2013, o que significa um crescimento em volume de produção de 8%, porém, no último trimestre de 2014 o segmento da construção civil apresentou redução de 1,2% em relação ao mesmo período de 2013. No entanto o mercado de compósitos se manteve estável, demonstrando a importância destes materiais na vida contemporânea. A construção civil lidera o mercado de compósito apresentando em 2013 aproximadamente 59% do referido mercado, como apresentado na (Figura 2.1) (SLEA, 2014)

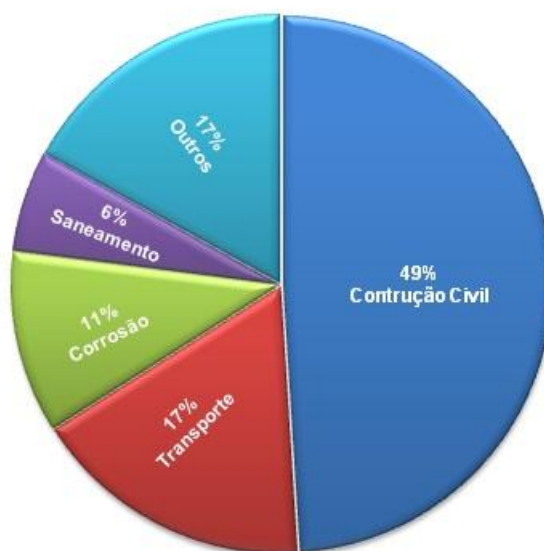


Figura 2.1. - Segmentação de compósitos de poliéster do ano de 2013 – Matérias primas por mercado. Fonte: ALMACO, (2014).

2.2 - POLIÉSTER TERMOFIXO

Resinas poliésteres termofixas podem ser produzidas a partir de anidridos ftálico ou maleico e alcoóis polifuncionais. Estas resinas são derivadas dos efeitos da condensação de uma combinação de ácido dibásico como o anidrido maleico e o anidrido ftálico com um glicol (propileno glicol, etileno glicol e dipropileno glicol), estas são diluídas em um monômero de estireno com a adição de um inibidor de

reticulação como a hidroquinona, para evitar a reticulação com o poliéster até que o produto esteja preparado para a moldagem. Utilizam-se peróxidos orgânicos como catalisadores, que se decompõem gerando radicais livres com a elevação da temperatura. Estes radicais livres unem poliéster insaturado com o estireno adjacente (atuando nas insaturações, que são pontos de reações) para formar moléculas de cadeias longas, (HSU *et al.*, 1991, HARPER, 1999).

Os principais tipos de resinas de poliéster insaturado (UPR – *Unsaturated Polyester Resin*) são: resina ortoftálica, tereftálica, isoftálica e bisfenólica. Como a UPR é sólida à temperatura ambiente, normalmente usam-se monômeros apropriados, como por exemplo, o estireno, que é usado para diminuir a viscosidade e facilitar a processabilidade da resina, além de participar do processo de polimerização da resina (TARGA *et al.*, 2009). Como exemplos podem visualizar na (Figura 2.2), as moléculas da resina de poliéster isoftálico ligadas a molécula de estireno aos pontos reativos das insaturações, ilustrando as ligações cruzadas para a copolimerização poliéster estireno.

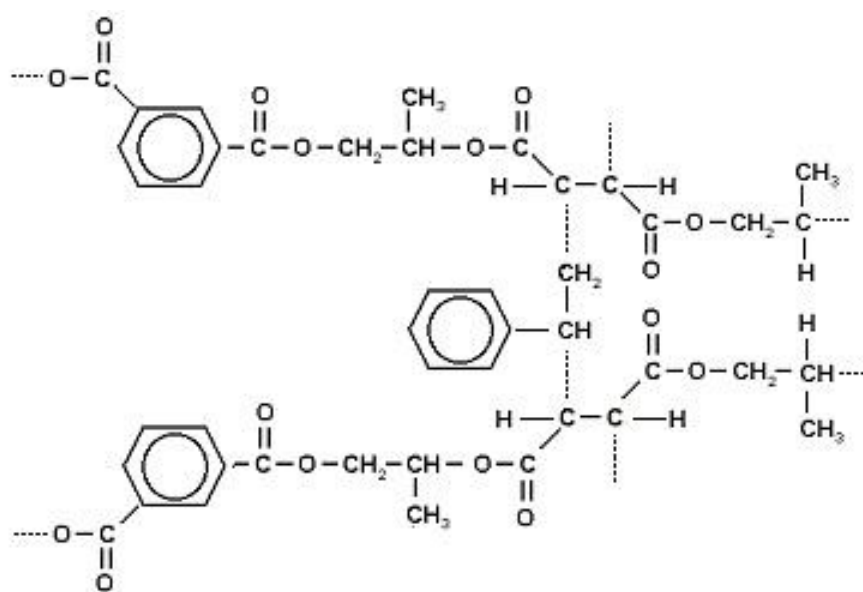


Figura 2.2 - Ilustração da copolimerização poliéster isoftálico/estireno

Durante o processamento de compósitos à base de poliéster, operações que moldam são acompanhadas por reações de polimerização (cura) e mudanças reológicas da matriz que influenciam fortemente as propriedades finais e a qualidade da peça composta. O processo de cura está associado não só com um aumento significativo da viscosidade do polímero, mas também, é marcada pela geração de calor como resultado da natureza exotérmica das reações dos termofixos. As relativas taxas de geração e

transferência de calor determinam os valores de temperatura e, portanto, os parâmetros de progresso da reação, através da viscosidade e da espessura do compósito. A polimerização descontrolada pode causar indesejável variação térmica, que pode induzir defeitos microscópicos na estrutura da rede na fase matriz e defeitos macroscópicos, como espaços perdidos, bolhas e fibras descoladas e quebradas (KENNY *et al.*, 1990).

Resinas de poliéster insaturado são comumente utilizadas como matrizes de compósitos reforçados por fibras. A cura da resina é muito complexa, devido à ocorrência de muitos processos simultaneamente. A polimerização é ativada pela decomposição de radicais que inicialmente reagem com o inibidor. E quando o inibidor é consumido, as reações de cura são iniciadas de acordo com três vias possíveis: 1º) copolimerização de poliéster e estireno, 2º) homopolimerização de estireno e 3º) eventualmente a homopolimerização de poliésteres (KENNY *et al.*, 1990). O que torna necessário efetuar o constante monitoramento do processo de reticulação das resinas termofixas, para evitar defeitos como o aparecimento de bolhas, enrugamento e até quebra dos reforços, sendo necessário que se obtenham respostas imediatas para que haja tempo suficiente para os ajustes.

Estudos do processo de cura de poliéster insaturado realizados por LIONETTO *et al.* (2004), usando um sistema de aquisição de dados desenvolvidos em seu laboratório através da adaptação de um sistema de ultrassom, em uma sequência de análises e comparações com os sistemas convencionais (calorimétricos e reológicos) afirmam que o ponto de gel ocorre no início da cura e que o pico de atenuação é atingido na vitrificação. Conseguiram assim uma técnica de maior velocidade de aquisição de dados para o monitoramento do processo de reticulação em poliésteres termofixos.

2.3 - A INDÚSTRIA MÍNERO-METALÚRGICA E O MEIO AMBIENTE.

A tendência dos rumos do desenvolvimento tecnológico e produtivos para o século XXI é sinalizada pela tomada de consciência de que os padrões de produção e de consumo dos recursos não renováveis, baseados no modelo de industrialização do século passado, não são sustentáveis. Sem que se tenha a preocupação de apontar aqueles que acentuaram os níveis de degradação atual, mas certos de que os materiais advindos dos recursos minerais não renováveis constituem a base desse modelo (MEDINA, 2007).

ENRÍQUEZ *et al.* (2007) enfatizam que as grandes mineradoras brasileiras atendem as certificações ambientais com a ISO 14001, e ações algumas sociais pontuais sem que estas ações contemplem a consolidação de um plano de sustentabilidade, sem incluir ações de responsabilidade social como um dos pilares do desenvolvimento sustentável, incluída neste contexto encontra-se a Companhia Vale do Rio Doce e outras, que mantêm tão somente estas certificações ambientais, mas atendendo somente os aspectos físicos das questões ambientais mantendo um viés direcionado ao reparo dos danos, direcionados ao bem estar das gerações atuais (intragerações) e os aspectos biofísicos ligados ao empreendimento, sendo este apenas considerado como um estágio embrionário ao desenvolvimento sustentável. Faltando ações efetivas de responsabilidade social envolvendo as gerações futuras (intergerações) direcionadas para o período de esgotamento da área explorada.

Um exemplo virtuoso sobre este aspecto pode ser visto no trabalho premiado no 16º Prêmio de Excelência da Indústria Mineral-Metalúrgica Brasileira, intitulado “Recuperação de Áreas Mineradas na Amazônia por meio da Técnica de Nucleação”, ilustrada na (Figura 2.3). Esta proposta decorreu de uma parceria entre a Alcoa World Alumina Brasil S.A. Juruti e a Restauração Ambiental Sistêmica de Santa Catarina, Brasil, como objetivo de restabelecer a área minerada o mais próximo possível de sua origem comparada aos outros métodos testados anteriormente na mineração de bauxita de Juruti no Estado do Pará (TAVARES *et al.* 2004). Esta iniciativa é um caminho que somadas as ações de incentivo as comunidades locais para o desenvolvimento da agricultura nestas áreas após a recuperação, determina fatores convergentes para o desenvolvimento sustentado do segmento minero metalúrgico no Brasil.

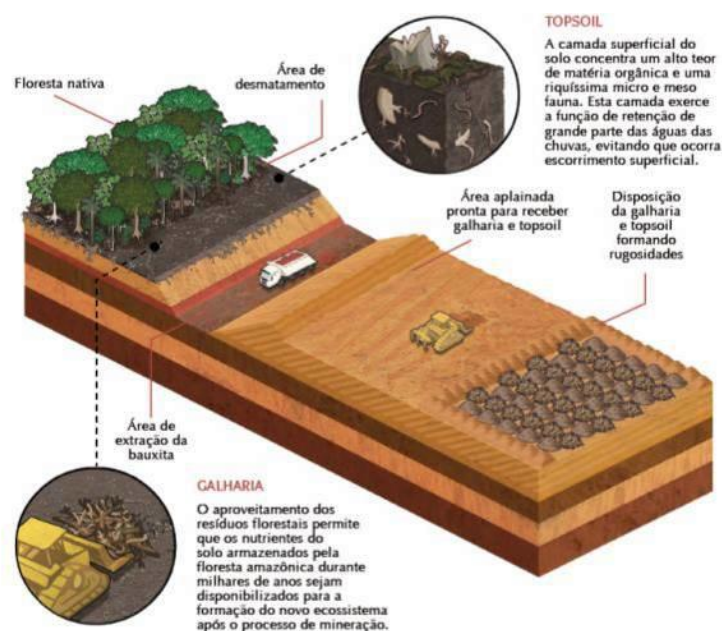


Figura 2.3 - Perfil da Técnica de Nucleação Proposto para Alcoa na Recuperação da área de Mineração de Bauxita em Juruti no Estado do Pará. Fonte: (Tavares, 2014)

Observa-se que no âmbito das atividades industriais também são direcionados esforços para atenuar os impactos ambientais gerados pela grande quantidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e gasosos das refinarias de alumina e metais como alumínio. A empresa Alumínio do Norte S.A. constituída em junho de 1978. Iniciou suas atividades em 1995, com a produção de 1,1 Mt (milhões de tonelada anual de alumina), instalada no município de Barcarena no estado do Pará, efetuou inúmeras melhorias com as respectivas ampliações da produção (HYDRO ALUNORTE, 2012). Chegando a produzir até metade do ano de 2014 2,954 Mt de alumina na atual refinaria Hydro/Alunorte S.A, em conformidade com a Tabela 2.1, (BRANDTZÆG, 2014). Que ao considerar a relação de produção de bauxita versus lama vermelha de 1 para 1,5 – 2 Ton respectivamente, constata-se que o montante de lama vermelha gerada até meado de 2014 foi no mínimo de 6 Mt com a possibilidade de ter dobrado esta quantidade até o final de 2014. Este fato reflete diretamente no aumento de espaço físico para armazenar o montante de rejeito gerados no período, e o aumento de potenciais riscos ambientais referente ao acúmulo de Lama vermelha.

Esta situação é preocupante, pois a região apresenta elevados índices pluviométricos no período de janeiro a abril, onde não poderá ser descartada a probabilidade de eventuais acidentes provocados por descuido inesperados no sistema de controle e monitoramento dos reservatórios do referido rejeito.

Tabela 2.1 - Resultados da Produção de Alumina e Alumínio Primário
Hydro Alunorte 2013 e 2014. Adaptado de: (BRANDTZÆG, 2014)

Informações Operacionais Norkes A.S (Alunorte)				
Produção	1º tri. 2014	2º tri. 2014	1ºSem. 2014	Total 2014*
Alumina (Mt)	1,428	1,526	2,954	6,0
Al prim. (Mt)	0,484	0,488	0,972	2,0

* Previsto.

Em outubro de 2010 na cidade Ajka (Hungria) (Figura 2.4), ocorreu um desastre de grandes proporções em consequência do rompimento de uma barragem de contenção de lama vermelha. E que através da coleta de lama recolhida na cidade Ajka para estudos por pesquisadores do *Department of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, Jamova, Ljubljana, Slovenia*, revelou grandes quantidades de Al solúvel dispersas no ambiente, com o agravante de ser a forma mais tóxica e altamente “móveis” de Al, sendo este o $[Al(OH)_4]^-$, (MILAČIČ *et al*, 2012).

O acidente descrito acima revela a complexidade do armazenamento da lama vermelha em grandes quantidades. Apesar da frequência de acidentes com lama vermelha ser de certa forma raro. Entretanto, não são descartadas as possibilidades de sua ocorrência. Como o caso ocorrido na então Alunorte S.A em Barcarena, em 2009, que experimentou as amargas consequências de um acidente causado por extravazamento de água com lama vermelha, resíduo do processo de refino de bauxita, dos canais de drenagem ao redor de um depósito do referido rejeito. Este fato ocorreu dois anos antes da empresa Hydro® adquirir a participação majoritária na refinaria de alumina. No período a empresa foi multada em CR\$ 20 milhões acrescido de inúmeros prejuízos com processos judiciais e com os termos de ajuste de conduta exigidos pelos órgãos ambientais (SAGAFOS, 2012).



Figura 2.4- Desastre ambiental na Hungria com transbordo de lama vermelha Fonte: [www. Duniverso.com.br/o-maior-desastre-ambiental-da-hungria](http://www.Duniverso.com.br/o-maior-desastre-ambiental-da-hungria)

2.4 - A GERAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ALUMINA.

Nas últimas décadas, foi revelado o grande potencial mineral da Região Norte do Brasil, que culminou com a implantação de um polo 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 do 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 aos ecossistemas (SOUZA, 2010).

2.4.1 - 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 gera cerca de 30% de resíduo em peso, composto basicamente de argila e sílica. A indústria de produção de alumina gera na maioria a lama vermelha numa relação de 1:1 e a produção de alumínio

primário que gera como resíduo principal o RGC rejeito gasto de cuba com frações elevadas de materiais tóxicos como o flúor.

Resíduo de Lavagem de Bauxita

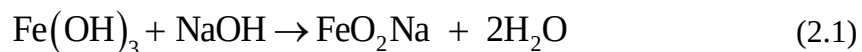
O beneficiamento de bauxita efetuado em três municípios do Estado do Pará: Município de Óbidos, a *Mineração Rio do Norte* com uma produção de 16.000.000 de t/ano; Município de Paragominas, através da mineração VALE DO RIO DOCE que no ano de 2009 produziu 14.000.000 de t/ano; e o Município de Juriti com a ALCOA, com a produção no ano de 2009 de 6.000.000 de t/ano de extração de bauxita bruta (PINTO, 2004). Cada uma destas plantas de beneficiamento gerou cerca de 30% de resíduo para beneficiar bauxita e torná-la bauxita metalúrgica com cerca de 50% do teor de Al_2O_3 .

Os resíduos da 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 *et al.*, 2000) mostraram um resíduo que apesar de quimicamente inerte, traz problemas ambientais pela sua constituição granulométrica muito fina, pela presença de compostos de ferro como a hilmenita, goetita e limonita, e pela grande 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, podendo ser utilizado diretamente como fonte de matéria-prima. É um material importante também para ser utilizado diretamente na indústria de construção civil, como na indústria de pavimentação, em agregado e concreto, como blocos solo-cimento, etc. O resíduo do beneficiamento de bauxita possui um potencial muito interessante para sua reciclagem em tais indústrias (MENEZES *et al.*, 2002).

Resíduo do Processo Bayer (Lama Vermelha)

O resíduo insolúvel, depois da diluição da alumina da bauxita, chama-se comumente de Lama Vermelha pela cor predominante do óxido de ferro. Os óxidos e hidróxidos de ferro, por serem praticamente insolúveis em soluções alcalinas, encontram-se 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 sobressaturação em função da temperatura e da concentração de NaOH como apresentada na Eq. (2.1):



Este fenômeno, pelas possíveis precipitações de Fe(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 como silicato de alumina $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 difratograma 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 $\text{H}_2\text{ONa}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$. 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 caulinita é mais solúvel que o sílico-aluminato, o equilíbrio real se obtém então em presença de sílico-aluminato. Sendo assim efetua-se 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 serem utilizados 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 (Figura 1.2), passa a ser matéria-prima interessante para diferentes aplicações, porém o foco sempre está ligado 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 (SOUZA, 2010).

O resíduo de bauxita, conhecido como lama vermelha Bayer, por ser um resíduo sólido perigoso, vem atraindo cada vez mais a atenção devido aos danos causados ao ambiente. O inventário global de resíduo de bauxita (LV) alcançou um número estimado de 2,7 bilhões de toneladas em 2007 aumentando em 120 milhões de toneladas por ano, em que ao final de 2014 chegou a 3,54 Bt (Bilhões de Toneladas). Esse crescimento evidencia a urgência de desenvolver e implantar meios de armazenamento e melhores sistemas de recuperação, e estabelecer opções para a utilização em grandes volumes deste resíduo como um subproduto industrial. (POWER, *et al.*, 2011).

No entanto, sua alta alcalinidade classifica-o como resíduo considerado potencialmente poluidor, que ameaça água, terra e ar. Além dos altos custos com aquisição e preparo de grande área para o armazenamento deste resíduo perigoso (SAMAL *et al.*, 2013).

Estudos realizados no sentido da redução da alcalinidade da lama vermelha Bayer, em que a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, varie entre 0-30%, foram realizados por PAN *et al.*, (2015). Reduziram a alcalinidade da lama vermelha em 1% em peso, a partir de adições acima de 10% de cal. Evidenciaram significativa perda de eficiência na obtenção de alumina sendo a deficiência do processo corrigida através da elevação de temperatura e do tempo de digestão.

2.4.2 - Resíduo de Bauxita do Processo Bayer (Lama Vermelha)

Pelos padrões ambientais de rotulagem de produtos, para ISO 14021, são definidos como material reciclado aquele que for 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 de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004 - Classificação de Resíduos Sólidos, os que seguem 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, toxidade, 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.

Para a indústria, o termo reciclagem é empregado ao 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 por reciclagem que pode ter origem pós-industrial ou pós-consumo.

Para os resíduos industriais inúmeras propostas de aplicação são desenvolvidas, visando sempre a reciclagem ou utilização destes resíduos, como proposta de minimizar os efeitos de armazenagem dos mesmos, quanto a necessidade de espaço e de potencial contaminação em casos específicos. A indústria do Alumínio tornou-se particularmente conhecida pela grande geração de resíduo (HILDEBRANDO *et al.*, 1999).

A Lama vermelha é especificada segundo a norma ABNT NBR 10004:2004 como resíduo industrial perigoso, sendo considerada como um resíduo da classe I sólido pela norma citada (ABNT, 2004). Sendo o resíduo de maior quantidade gerado na indústria do alumínio.

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 apresentados na (Figura 2.5), conforme a descrição a seguir:

- 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.

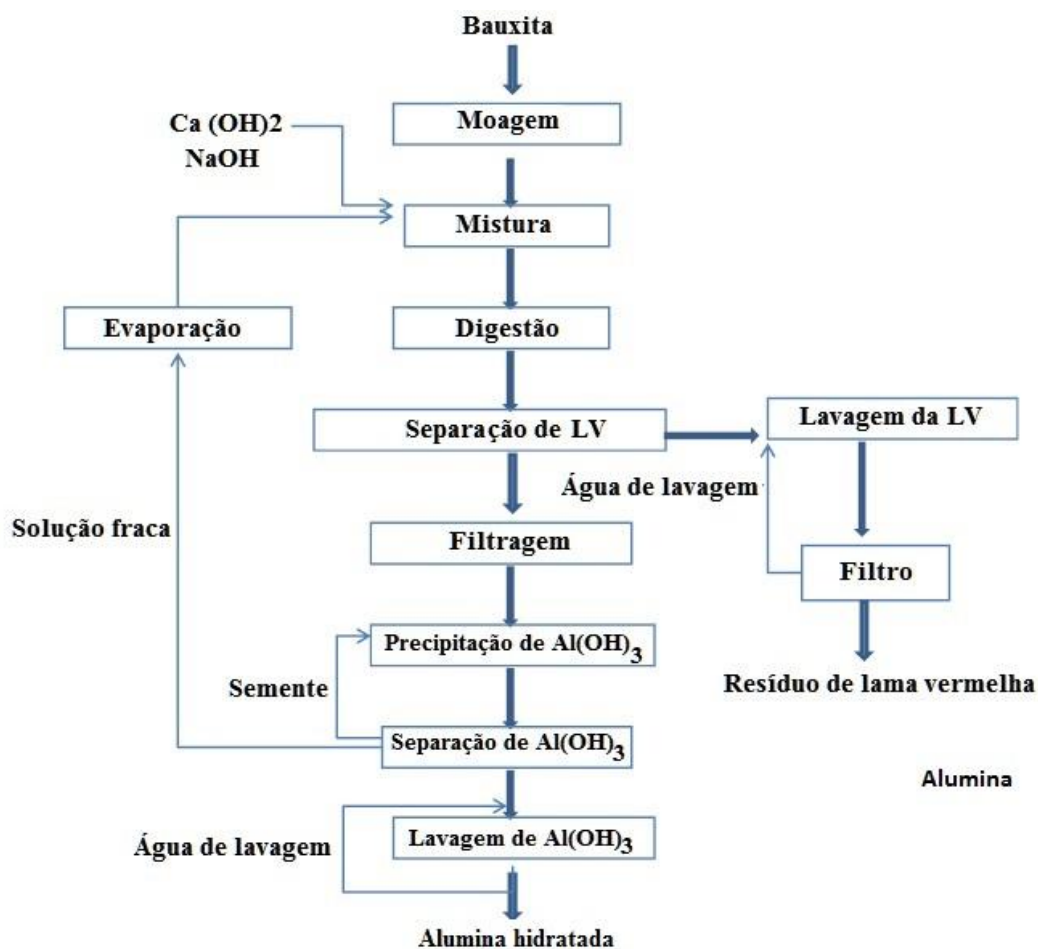


Figura 2.5 - Fluxograma do processo Bayer.

O processo Bayer aplicado a bauxitos gibbsíticos (Figura 2.6), 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 gipsita; frequentemente 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 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 Hydro ALUNORTE.

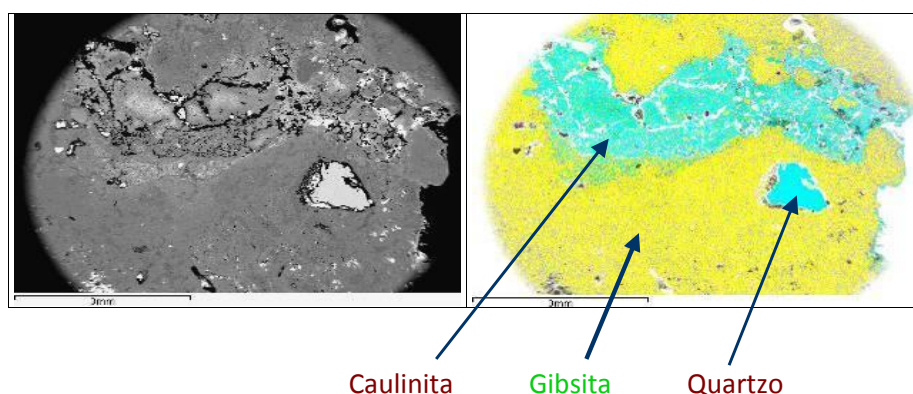


Figura 2.6 - Textura da bauxita de Paragominas. Fonte: FRANÇA *et al.* (2007).

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 gibbsita da solução saturada a quente do aluminato é feita pela nucleação, com cristais de gibbsita. Adiciona-se uma quantidade de núcleos de gibbsita 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 gibbsita em cerca de 100 horas, restando na solução aluminato não hidrolisado e hidróxido de sódio, que são reciclados aos moinhos de bauxitos. A gibbsita 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 gibsit grossa é calcinada em fornos aquecidos a gás ou óleo combustível em temperaturas de 950°C a 1200°C para produzir alumina (SANTOS, 1989).

2.5 - CARACTERÍSTICAS E UTILIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Em todo o mundo, há 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.

2.5.1 - Composição química da Lama Vermelha

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.	11,19	11,24	12,35	9,80	12,90	14,60

P.F. (perda ao fogo)

Ao compararmos as composições químicas dos vários resíduos do processo Bayer no mundo, podemos ter algumas conclusões, que dependem da composição da matéria prima e da condução do processo na refinaria. Entretanto, podemos notar que o menor teor de Al₂O₃ é encontrado na lama vermelha ALCOA australiana, porém com altos teores de SiO₂ e de CaO, o que nos leva a crer na utilização de consideráveis quantidades de Ca(OH)₂ no processo, para a remoção de sílica contida na baixita. Sendo a quantidade de Al₂O₃ da lama vermelha de Barcarena considerada elevada, o que

significa certa redução na eficiência de processamento, provavelmente pela relação custo benefício, pelos altos teores de alumínio contido na bauxita no norte do Brasil.

2.5.2 - Características da Decomposição Térmicas da Lama Vermelha

Análises de DRX da LV aquecida entre 200-900°C mostraram uma redução significativa na intensidade dos picos associados com gibbsita e bayerita. A redução parcial de gibbsita ocorreu após o tratamento térmico de LV a 200°C esses picos foram completamente removidos quando a LV foi tratada a temperaturas superiores a 400°C (SMILJANIĆ *et al.* 2010).

Estudos realizados por KLOPROGGE *et al.* (2002), utilizando espectroscopia de emissão do infravermelho e análises térmicas TGA, DTA e DSC, visando observar o comportamento da desidratação de três minerais de alumínio em bauxita sendo estes a gibssita, boemita e o diaspore num intervalo de temperatura de 200 a 750 °C, encontraram bom acordo com as análise termogravimétrica e nas análise térmica diferencial destes minerais. Foi encontrada em especial a perda de intensidade de formas de estiramento de grupos OH de gibssita, boemita e diasporita, em função das respectivas temperaturas, assim como, nas mudanças observadas nos padrões de TGA/DTA. O padrão de DTA da gibssita indica a formação de boemita como um intermediário mostrado pela endotermia em cerca de 500°C.

Os autores concluem que a desidratação da gibssita é seguida da perda de intensidade em 3620 e 3351 cm^{-1} que começa por volta de 220°C e completa em 350°C. Para a boemita e diaspore foram realizadas observações semelhantes. Onde a desidratação da boemita inicia em torno de 250°C, correspondente a perda de intensidade das bandas de 3319 e de 3129 cm^{-1} . O Padrão de DTA do diaspore é mais complexo com a sobreposição endotérmica em torno de 622 e 650 °C, sendo a desidratação seguida pela diminuição da intensidade das bandas de estiramento OH em torno de 3667, 3215 e 2972 cm^{-1} . Acima de 550 °C apenas uma única banda é observada que desaparece com o aquecimento acima de 600 °C, identificada pela redução da emissividade em torno de 600°C, conforme ilustrado na (Figura 2.7).

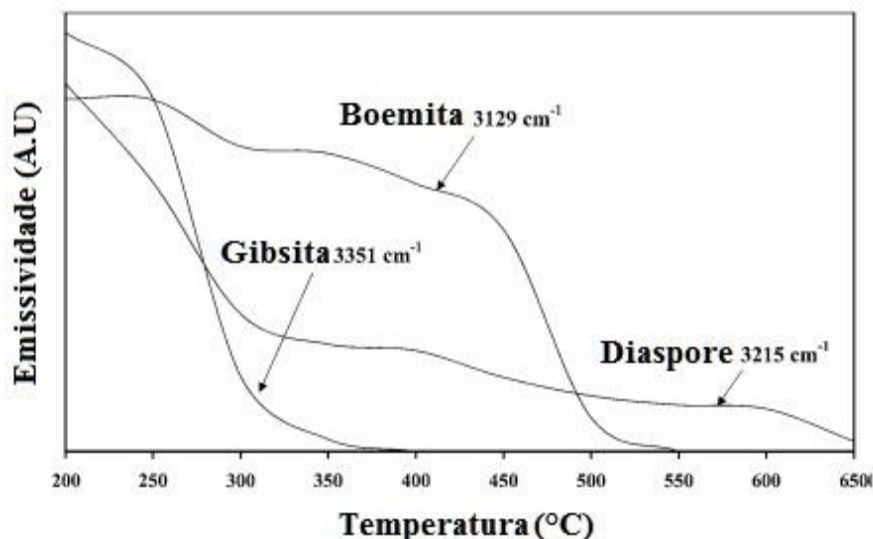


Figura 2.7 - Variação da intensidade de absorção de Estiramento OH da gibsita (3351 cm^{-1}), boemita (3129 cm^{-1}) e do diaspore na banda (3215 cm^{-1}) em função da temperatura. Fonte: adaptado de (KLOPROGGE *et al.*, 2002).

O consenso geral sobre as composições da lama vermelha, no entanto, é que elas contêm óxidos de ferro-predominantemente principalmente hematita (Fe_2O_3), goetita (FeOOH), e boemita (AlOOH) além de hidróxidos de alumínio, óxidos de cálcio, óxidos de titânio (anatase e rutilo) e minerais, como sodalita aluminossilicato (SATAPATHY *et al.*, 2010)

Estudos realizados por JANKOVIĆ *et al.*, (2013) referente a decomposição térmica da lama vermelha, foram conduzidos, a partir dos resultados experimentais das análises TGA e dos modelos cinéticos convencionais de degradação. Onde foram determinados os parâmetros cinéticos (energia cinética aparente e o fator pré-exponencial) como os de Kissinger, Akahira e Sunose que utiliza a equação: $\ln(\beta/T^2) = \ln[A \cdot R/g(\alpha) \cdot E_a] - E_a/R \cdot T$, equação de Friedman: $n[\beta(d\alpha/dT)] = \ln[A f(\alpha)] - E_a/RT$. E os modelos cinéticos de forma analítica (das reações), modelos para os processos de decomposição investigados, como: Coats-Redfern, utilizando a equação: $\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln(A \cdot R/\beta \cdot E_a) - E_a/R \cdot T$ e o modelo dos Parâmetros cinéticos invariáveis, que apresenta a Equação: $\ln A_j = a_v + b_v \cdot E_{aj}^a$ e $a_v = \ln A_{inv} - b_v \cdot E_{a,inv}^b$. Que ao serem comparados com os resultados das análises de TGA, DTA, DSC e FTIR, da lama vermelha, confirmam as varias etapas do mecanismo de degradação térmica e do mecanismo da cinética não isotérmica do referido produto.

Partindo da afirmação de que, nas determinações termogravimétricas o grau de decomposição (conversão) pode ser calculado como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

E admitindo-se α como grau de decomposição e m_T , m_0 e m_f sendo a massa real, a massa inicial e a massa final da amostra, respectivamente. A equação cinética típica para o processo investigado pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Sendo $d\alpha/dt$ a velocidade de decomposição, $f(\alpha)$ é a função de α , que depende do mecanismo de decomposição especial (função do mecanismo de reação). E na equação. (2), $k(t)$ é a constante da taxa de decomposição em função da temperatura, que pode ser expressa pela equação de Arrhenius:

$$k(t) = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde A é o fator pré-exponencial em (min^{-1}), E_a é a energia de ativação aparente expressa em (J mol^{-1}), onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em (K). Substituindo a equação (3) na equação (2), obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Se a temperatura da amostra é alterada por um valor constante de β (a taxa de aquecimento linear) ($\beta = dT/dt$), a variação do grau de decomposição pode ser analisada como uma função da temperatura. Portanto, a taxa de reação será igual a:

$$\beta. \frac{d\alpha}{dT} = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Separando a variável e reorganizando a integral da equação (5), tem-se que:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Onde $g(\alpha)$ é a forma integral da função do mecanismo de reação, e T_0 é a temperatura obtida através do experimento não isotérmico de decomposição da lama vermelha. A equação (6) não pode ser expressa por uma forma analítica simples desde que a lateral direita da equação corresponda a uma série de funções γ infinitas. Na prática matemática, a equação (6) pode ser expressa da seguinte forma segundo VYAZOVKIN *et al.*, (1998):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (7)$$

Onde é introduzida uma aproximação para o limite inferior da integral do lado direito da equação (6) Quando $T_0 \rightarrow 0$, levando-se em conta que o valor da temperatura T_0 na prática é muito pequeno. A variável $x = E_a/RT$ é a energia de ativação aparente reduzida, enquanto que $p(x)$ representa a temperatura ou a integral exponencial, que não pode ser exatamente calculada. Para os diferentes mecanismos de reações no estado sólido, $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ têm expressões diferentes (TURMANOVA et al., 2008). Sendo as expressões utilizadas no trabalho de JANKOVIC *et al.* (2013), a equação diferencial da parcela principal, pode se representada de acordo com a expressão a seguir:

$$f(\alpha)/f(0.20) = (d\alpha/dT)_\alpha / (d\alpha/dT)_{0.20} \cdot \exp(E_a/RT_\alpha) / \exp E_a/RT_{0.20}$$

Onde α denota os valores referentes a um determinado grau de decomposição, $(d\alpha/dT)_{0.20}$ e $T_{0.20}$, que são os valores de $(d\alpha/dT)$ e T em $\alpha = 0,20$.

E o método de *Phadnis–Deshpande*, que utiliza a equação a seguir para expressar $g'(\alpha)$:

$$g'(\alpha) = -E_a/R \cdot T$$

Confirmando dois principais estágios de decomposição e um sub-estágio. O processo de decomposição global é constituído de uma série de reações paralelas e competitivas, que se originaram a partir da decomposição de diversas espécies de produtos químicos e de transformações no estado sólido. Este comportamento foi confirmado pelo aparecimento de diferentes formas de funções de distribuição de densidade de valores de energia de ativação aparente. Além disso, a gama de conversão de $0,10 \leq \alpha \leq 0,30$, com um valor constante de energia de ativação aparente de $146,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o segundo estágio do processo geral, pertence a decomposição da calcita, que tem lugar através de uma posição bidimensional do mecanismo de difusão.

2.5.3 - Uso da Lama vermelha

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 86 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 Al_2O_3 e 40% de Fe_2O_3 , 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 caoliníticas 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 2.8).



Figura 2.8 - Casa construída com resíduo do processo Bayer. Fonte: SOUZA *et al.* (2006).

SAMAL *et al.* (2013), enfatiza várias propostas sobre uso de lama vermelha em diferentes aplicações industriais. Na indústria de cerâmica vermelha a construção de

tijolos com argila de baixa plasticidade, obtendo a melhoria da plasticidade, que facilita a moldagem das massas nos equipamentos de mistura e na formação dos tijolos por extrusão.

Na produção de cimento é possível a obtenção de melhoria das propriedades mecânicas, a partir da adição de 10% de lama vermelha. Projetos financiados pela HINDALCO proporcionou a fabricação de cimento com até 35% de lama vermelha, tendo com resultado um cimento de alta resistência. A aplicação de lama vermelha na produção de vidrados cerâmicos, com várias tonalidades e a melhorias na resistência a abrasão.

Outro campo de aplicação é na área ambiental, sendo enfatizado o uso da lama vermelha para auxiliar as mitigações dos impactos ambientais como a neutralização de resíduos ácidos e a remoção de metais pesados dos efluentes das indústrias com elevados teores de Cr (VI) e outros metais. Os autores não estimulam a recuperação de titânio devido o uso de grandes quantidades de ácido para o processo de lixiviação e a geração de expressivas quantidades de resíduos contaminados.

Evidencia-se que alinhadas as pesquisa das aplicações industriais de lama vermelha da indústria de alumina na Índia, o Brasil segue rumos semelhantes, a partir das pesquisas nas Universidades, como a aplicação de lama vermelha em Poli (metacrilato de metila), com resultados promissores na produção de placas planas, (SOUZA, 2008, SOUZA *et al.*, 2009), com o pedido de patente de nº PI0701989-0 de 14/03/2007. E a Universidade Federal do Pará, que apresenta uma série de trabalhos de excelência voltados para o aproveitamento da lama vermelha nos segmento de: cerâmica vermelha, agregados leves, neutralização de gases da combustão de caldeira e a concentração e extração de titânio.

Devido à quantidade crescente de resíduos de bauxita gerados, a redução do espaço para aterro e a diminuição do envio deste resíduo para o mar nos países europeus como França, Inglaterra, Alemanha ou Japão , bem como, as preocupações sobre os impactos ambientais da reutilização, eliminação e reciclagem deste material tornou-se assuntos de extrema importância mundial (KEHAGIA, 2008).

Trabalhos desenvolvidos pela Universidade Federal do Pará demonstram significativo conhecimento na aplicação de lama vermelha, onde a principal preocupação refere-se aos problemas relatados a nível mundial de crescente disposição de lama vermelha, algo muito comum em toda planta de processamento Bayer. Uma das possibilidades do aproveitamento deste rejeito é na mistura com argila para fabricação

de produtos da indústria de cerâmica estrutural, tais como, telhas e tijolos (HILDEBRANDO, 2006).

Neste sentido evidenciam-se inúmeros trabalhos de aplicação de materiais cerâmicos em compósitos de matrizes poliméricas, assim como, a utilização de lama vermelha. Destacam-se como benefício as propriedades abrasivas e a extinção da propagação de chama. Constatando-se outras aplicações como a carga em asfalto e aterros como uso sustentável de material resíduo de bauxita para a construção de estradas para pavimentação, que é uma opção atraente, com um elevado potencial de reutilização de grande volume. Os resultados da investigação realizada demonstraram o excelente desempenho do material de resíduos na construção de aterro (KEHAGIA, 2008).

Estudos comparativos indicam que, com a adição de lama vermelha embora os compósitos apresentem propriedades mecânicas relativamente inferiores aos compósitos reforçados com fibras de vidro e fibras vegetais como a de bambu, o seu desempenho ao desgaste em erosão é melhor do que os dos compósitos reforçados apenas com as referidas fibras. Registra-se ainda que a incorporação de partículas de lama vermelha resulta em melhoria da resistência à erosão promovendo o desgaste de ambos os de bambu e compósitos de fibra de vidro (BISWAS, 2010).

Estudos realizados com lama vermelha 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 (SOUZA, 2010).

E como alternativa mais recente, estudos realizado da extração de compostos de ferro da lama vermelha para a concentração e a extração de compostos de titânio, mostram a possibilidade da lama vermelha ser aplicada como fonte de matéria prima para concentração e posterior extração de compostos de titânio (MAGALHÃES, 2012).

2.6 - FIBRAS VEGETAIS

Na Amazônia encontram-se inúmeras espécies vegetais úteis para o homem. Destaca-se o acúmulo de conhecimento sobre espécies da flora local para melhor assegurar a subsistência destas populações, em convivência com a natureza. Esses conhecimentos podem contribuir para definir novas alternativas de aproveitamento, visando um desenvolvimento sócio-econômico apoiados na agro-industrialização de produtos naturais da Amazônia (DUBOIS, 1993).

Fibras vegetais são todas as células esclerenquimatosas de forma tipicamente prosenquimatosas, isto é, apresentam o comprimento da fibra excessivamente maior que a largura. Dessa forma, do ponto de vista estritamente histológico, o termo fibra tem sido usado para designar uma grande variedade de tipos de células que se caracterizam pela forma alongada, parede secundária espessa e regular com a ocorrência de pontuações (MEDINA, 1959). O mesmo autor cita que, no comércio o termo fibras não apresenta usualmente o significado botânico, estrito de células individuais de certa categoria de esclerenquima. Nas plantas dicotiledôneas como linho, cânhamo, juta e rami, por exemplo, o termo fibra denota de um feixe fibroso, no algodão utiliza-se os tricomas e nas fibras originárias das folhas das plantas monocotiledôneas como sisal, curauá, abacá, e outras, o termo fibra refere-se aos feixes vasculares associados com agrupamentos destas, em algumas plantas, o sistema vascular das raízes (zacatão, por exemplo) ou a planta toda (barba-develho, por exemplo) também são designadas como fibras, bem como, o material fibroso utilizado para enchimento, como as painas e as sedas vegetais, ou para confecção de cestos, como o vime e o junco, ou na manufatura de escovas e vassouras, nas quais utilizam a piaçava, estão incluídos na designação genérica de fibras.

Entretanto, a denominação fibra têxtil é atribuída a unidade de matéria, caracterizada por sua flexibilidade, finura e elevada proporção entre comprimento e largura, propriedades que possibilitam estas de serem transformadas em fio (RIBEIRO, 1984).

FAHN, (1990), constatou que na estrutura da celulose, os filamentos moleculares de celulose se dispõem de maneira regular nos feixes. Cada um dos feixes forma uma fibrila elementar, que consta de 40 moléculas de celulose, cujas dimensões na seção transversal são de 35 a 30, sendo a maior parte da fibrila elementar de constituição cristalina e algumas partes menores que se encontram geralmente dispersas

aleatoriamente, das fibrilas elementares, que podem ser de constituição não cristalina. O número de radicais de glicose nas moléculas de celulose das fibras celulares pode variar entre 500 a 10.000, com moléculas de comprimento na faixa de 2.500 a 50.000. A (Figura 2.9) mostra a representação esquemática da estrutura submicroscópica da parede celular.

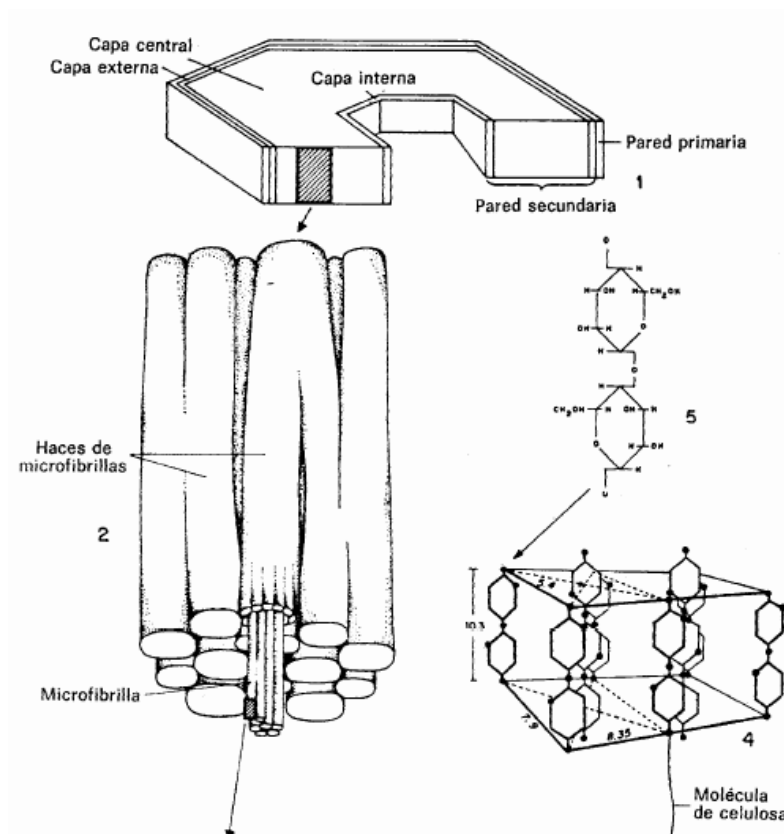


Figura 2.9 - Representação esquemática da estrutura submicroscópica da parede celular, e a unidade estrutural da celulose segundo Meyer e Mark. Fonte: (FAHN, 1974)

FAHN (1990) esclarece que as fibras se encontram com maior frequência entre os tecidos vasculares, mas também, em muitas plantas desenvolvem-se nos tecidos fundamentais. Segundo sua colocação no corpo vegetal, as fibras podem ser xilemáticas e extraxilemáticas, como ilustrado na (Figura 2.10), na qual é apresentado parte de um corte transversal de um talo desenvolvido de *Ricinus*.

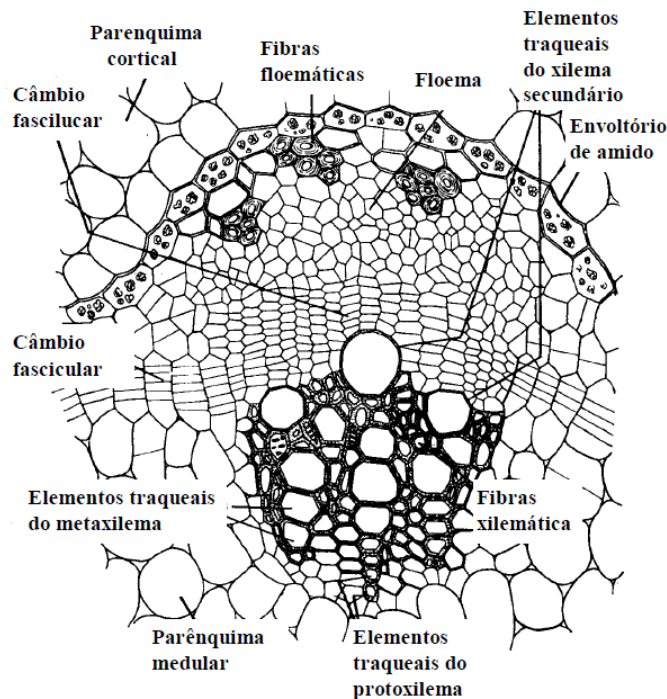


Figura 2.10 - Parte do corte transversal de um talo desenvolvido de *Ricinus*. Fonte: (FAHN, 1990)

As fibras xilemáticas formam uma parte integral do xilema e se diferenciam a partir dos mesmos tecidos meristemáticos dos restantes elementos do xilema. Estas fibras são de forma variada apesar de sua origem comum, tendo em vista uma espessa parede. As fibras extraxilemas, aparecem em outras localizações da planta fora do xilema, se encontram no córtex ou intimamente relacionadas com elementos de floema. Por exemplo, nos talos de muitas monocotiledôneas as fibras extraxilemáticas se encontram formando um cilindro oco interrompido situado no interior do tecido fundamental. Podem estar situadas a diferentes distâncias do córtex, por baixo da epiderme e inclusive circunda os feixes vasculares mais 8 externos. É comum em monocotiledôneas que as fibras formem capas ao redor dos feixes vasculares, as quais se originam do procâmbio e por isto devem ser consideradas como fibras floemáticas (FAHN, 1974).

(ERHARDT, 1976), mostra que é possível evidenciar a denominação das fibras celulósicas, a partir do quadro sinóptico de acordo com a sistemática dos botânicos, mostrado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Quadro sinóptico das fibras celulósicas vegetais adaptadas de (ERHARDT, 1976)

Denominação Geral	Simbologia (ABNT)	Descrição das Fibras
Pelos		
Algodão	CO	Fibras de sementes de algodão <i>Gossipium</i> L.
Capok (Paina)	-	Fibras da cápsula (interior do fruto da paineira) <i>Ceiba pentrandia</i> Gaertn
Fibras liberianas		
Linho	CL	Fibras do líber tiradas do talo (hastes) <i>Linum usitatissimum</i> Linn
Cânhamo	CH	Fibras do líber do talo de cânhamo <i>Cannabis sativa</i> Linn
Cânhamo de Bengala		Fibras do Líber do talo do Cânhamo <i>Cannabis sativa</i> L, que em Bengala na Índia é conhecido como ganja, para produção de narcóticos.
Juta	CJ	Fibra do líber das hastes de corchorus olitorius Linn e do <i>Corchorus capsularis</i> Linn
Rami	CR	Fibras do líber da <i>Boehmeria nivea</i> Graud
Fibra das folhas Caroá	CN	Caroá <i>Neoglasovia variegata</i> Mez
Agave (sisal)	CS	Fibras da <i>Agave sisalana</i> P
Manilha (Abacá)	-	Fibras da cápsula da folha de <i>Musa textillis</i> Neé
Curauá*		Fibras da folha de <i>Ananas lucidus</i> . Mill

*(MEDINA, 1959)

De acordo com (MEDINA, 1959) as plantas monocotiledôneas produtoras de fibras comerciais mais importantes pertencem às ordens Liliflorae e Scitamineae, que compreendem sisal, henequém e abacá, responsáveis por mais de 80% da atual produção mundial de fibras duras ou estruturais. Piaçava, ráfia e fibra de coco, obtidas

de palmeiras que pertencem à ordem Principes, enquanto que esparto e alfa, utilizados principalmente pela indústria de papel, pertencem à ordem Glumiflorae.

Fibras naturais são consideradas potenciais substitutos das fibras sintéticas em materiais compósitos por suas vantagens de baixa densidade, baixo custo e biodegradabilidade. Porém, elas não são totalmente livres de problemas, pois seu forte caráter polar cria incompatibilidade com a maioria das matrizes poliméricas, e por isso, tratamentos de superfície, embora tendo impacto negativo na economia, são potencialmente viáveis para superar o problema de incompatibilidade. Os tratamentos químicos podem aumentar a adesão interfacial e reduzir a absorção de água. (LI *et al.*, 2007).

Um dos tratamentos químicos mais utilizados é o tratamento alcalino (chamado por muitos autores de “mercerização”). Nesse método, ocorre a remoção de lignina e ceras naturais (gomas) que revestem as paredes celulares das fibras, causando a descontinuidade das pontes de hidrogênio na rede estrutural e aumentando a rugosidade superficial. (FARUK *et al.*, 2012).

2.6.1 - Fibras de Curauá

O Curauá é uma planta monocotiledônea da família **Bromeliaceae** do gênero **Ananas** e espécie **Ananas erectifolius**. Há basicamente duas variedades: o curauá-roxo, que possui folhas roxo-avermelhadas, e o curauá-branco, que possui folhas verde-claro. (LEDO, 1967). Conforme mostrados na (Figura 2.11)



Figura 2.11 - Curauá roxo à esquerda e curauá branco à direita

O curauá uma planta nativa da Amazônia, pertence a família *Bromeliaceae*, do gênero *Ananas*, da espécie (*Ananas erctifolius*, Smith), consiste em uma das alternativas do aproveitamento de plantas da Amazônia para a obtenção de fibra, as quais podem servir para a indústria têxtil após o processo de desgomagem, tendo-se como exemplo o aproveitamento industrial das fibras de rami (*Boehmeria nivea* L. Gaud), que devido a presença de gomas, ceras e graxas entre os feixes de fibra, necessitam do processo de desgomagem para remoção desses materiais, promovendo a liberação dos feixes menores, e o seu aproveitamento para tecidos (JARMAN *et. al*, 1978).

As fibras de curauá eram extraídas nas pequenas comunidades pelo processo manual, processo semelhante aos processos primitivos de extração de fibras de abacá (*Musa textilis* Neé), nas Filipinas ou por processos mecanizados em máquinas tipo periquito semelhantes às de processamento de sisal (*Agave sisalana* P). No lago Grande, em Santarém-PA, o beneficiamento do curauá é efetuado pelos dois processos: já mencionados, manual e mecanizado, e apresenta as seguintes operações: desfibramento das folhas, secagem, amaciamento e classificação das fibras. O desfibramento das folhas consiste na eliminação da mucilagem que envolve as fibras e a consequente liberação destas. Segundo relatado por (LEDO, 1967), preferencialmente estas operações eram feitas no final da tarde, à noite ou na madrugada, ocasião em que as folhas estão tenras devido à conservação do teor de umidade, o que facilita a sua descorticação.

O processo de extração das fibras de curauá sofreu significativas transformações. Após a colheita as folhas do curauá são submentidas a um sistema de esmagamento semelhante ao da moagem da cana de açúcar, logo após esta operação as fibras são lavadas em tanques e centrifugadas para retirada do excesso de água e secas ao sol. Outra operação que faz parte do beneficiamento da fibra é a cardagem, sistema que permite a abertura dos feixes de fibra, que após serem cortadas são destinadas à formação das mantas, com fibras orientadas aleatoriamente. Em seguida, a manta é prensada e embalada para o transporte aos centros de industrialização. No processo de moagem, o caldo é extraído e separado. Atualmente, apenas a fibra é utilizada na indústria, o restante é considerado resíduo e é aproveitado na ração animal (SILVA, 2012).

Os relatos mais recentes informam que o cultivo do curauá é consociado com espécies florestais em Aurora do Pará, permitindo um rendimento extra para o produtor durante o tempo necessário ao crescimento e aproveitamento da espécie florestal. A

planta gera para o agricultor uma média de R\$ 6,50 por quilo de fibra seca, o que amortiza parcialmente os custos de cultivo da espécie em consócio (ASBRAE, 2013).

2.7 COMPÓSITOS COM ADIÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS

Um estudo recente mostrou que compósitos de poliéster reforçados com fibra de curauá são similares aos compósitos com fibras de vidro, para ângulos de orientação da fibra maiores que 45°, e que por isso, o curauá poderia ser utilizado para produzir laminados sem que um decréscimo significativo nas propriedades mecânicas de forma geral (OLIVEIRA *et al.* 2012).

TAIPINA *at al.*, (2012), através de experimentos com fibras de curauá submetidas a sucessivas hidroses em tempos diferentes; onde a hidrólise alcalina foi mantida na primeira etapa por um período de 3min, em seguida por 4 minutos. E a hidrólise ácida por 5 minutos, seguida de lavagem do material hidrolisado, obtiveram da celulose finas agulhas de dimensões nanométricas denominadas de *whiskers*, chegando a um passo precursor da obtenção de nano fibras a partir das fibras de curauá. Conforme apresentado na (Figura 2.12), onde se observa a seção transversal da fibra logo após a imersão em solução alcalina (Figura 2.12a), e as fibras permanecem compactas.

A (Figura 2.12 b) a seção transversal da fibra após 3 minutos em solução alcalina apresenta a degradação da fibra a partir de danos na lamela média para o interior da parede celular das fibras. Similarmente ocorre na (Figura 2.12 c) após 4 minutos em solução alcalina e finalmente na (Figura 2.12 d) nota-se intensa degradação, constatada pela alta fragmentação das fibras. Este estudo mostra que o futuro da utilização das fibras vegetais como a de curauá, será a obtenção de nano fibras, visando a fabricação de peças estruturais, a partir destas estruturas nanométricas.

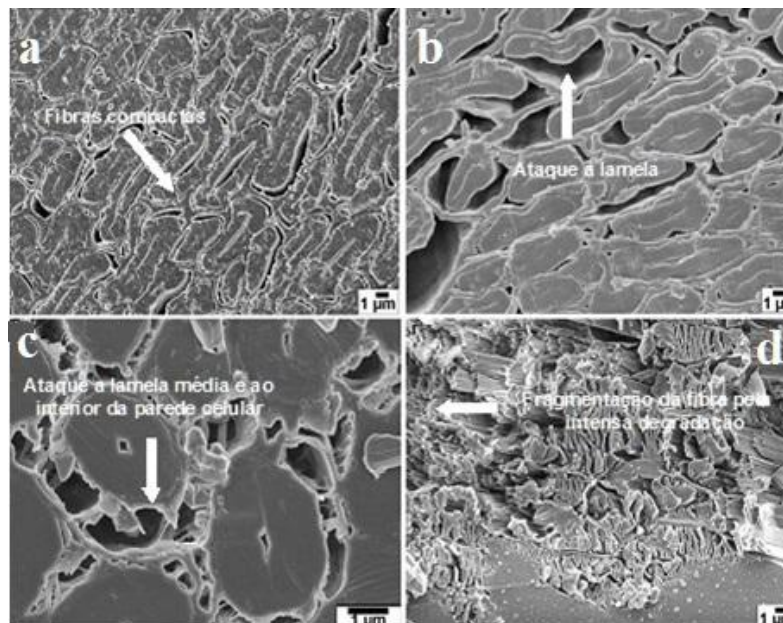


Figura 2.12 - Seção transversal da microscopia em MEV das fibras de curauá sem e com tratamento alcalino. Fonte: (TAIPINA, 2012)

Experimentos com a adição de fibras de curauá nas proporções de 20, 30 e 40% da fração volumétrica em compósitos híbridos fibra de vidro/fibra de curauá em matriz de poliéster ortoftálico resultaram em compósitos com propriedades mecânicas equivalentes ao compósito usando somente fibra de vidro. Foi observado que a melhor resposta das propriedades mecânicas com o uso da fibra vegetal foi obtida utilizando-se a proporção de 30% Vol de fibra de curauá e 70% de fibra de vidro, sendo a fração de fibra no compósito em todos os experimentos de 30% Vol.

Os resultados das propriedades mecânico dinâmicas mostraram um aumento do módulo de carregamento, porém mantendo sem alteração a temperatura de transição vítrea. Estes resultados foram justificados pela maior adesão interfacial fibra/matriz atribuída às características intrínsecas da fibra de vidro, que apresentaram maior dissipação de energia na interface fibra de vidro/matriz, em comparação com a fibra vegetal. O aumento do módulo de tração e perda com a maior quantidade de fibra de vidro foram atribuídos ao maior grau de restrição imposta pela fibra de vidro à matriz, o que permite uma maior transferência de tensão através da interface matriz/reforço. Quanto a temperatura de transição vítrea, não apresentou variação significativa, pois devem ser contabilizadas além da interface fibra/matriz, a interface fibra/fibra. (ALMEIDA, 2012).

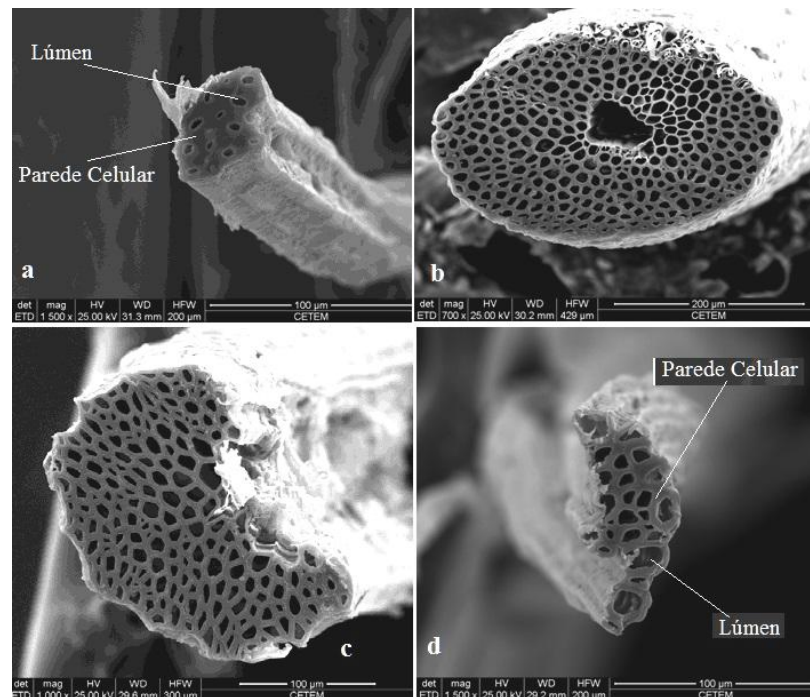


Figura 2.13 - Micrografia em MEV, da seção transversal fibras de curauá (a), fibra de coco (b), fibra de sisal (c) e fibra de juta (d). Adaptadas de (PEREIRA, 2012)

PEREIRA *et al.* (2012) investigando a fibras de sisal, coco, juta e curauá por meio da correlação da resistência à tração e da seção transversal das referidas fibra constata a influência do tamanho do lúmen e a espessura da parede celular destas com as resistência à tração. Constatando que a fibra de curauá apresenta lumens menores e em consequência espessa parede celular, contribuindo com significativos valores de resistência mecânica desta em comparação com as outras citadas, conforme ilustrado na (Figura 2.13).

2.8 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Na decisão para eleger um tipo de processo para a fabricação de compósito polimérico é imprescindível saber a que finalidade se destina o produto a ser fabricado. Avaliar a disponibilidade de matéria prima e fazer a opção do tipo de processo que será o mais adequando, porém, com o menor custo operacional possível em uma relação custo/benefício viável, pois o processo operacional representa mais de 50% do custo total. Neste sentido, várias tecnologias estão disponíveis para produção de compósitos, a partir das mais simples às mais complexas. Para o uso do poliéster, por exemplo, que

são resinas de baixo custo e que oferecem excelentes resistências aos ataques químicos, com temperaturas de processamento menores que aquelas para as resinas epóxi.

Os poliésteres podem ser processados por pultrusão, enrolamento filментар, sistemas de moldagem por compressão (SMC), moldagem por transferência de resina (RTM) (MAZUMDAR, 2002). Também podem ser produzidos a partir de sistemas mistos de produção utilizando-se para o preparo da resina e impregnação do reforço o sistema manual (*hand lay up*) seguido da moldagem por compressão (SMC), conforme fluxograma da (Figura 2.14).

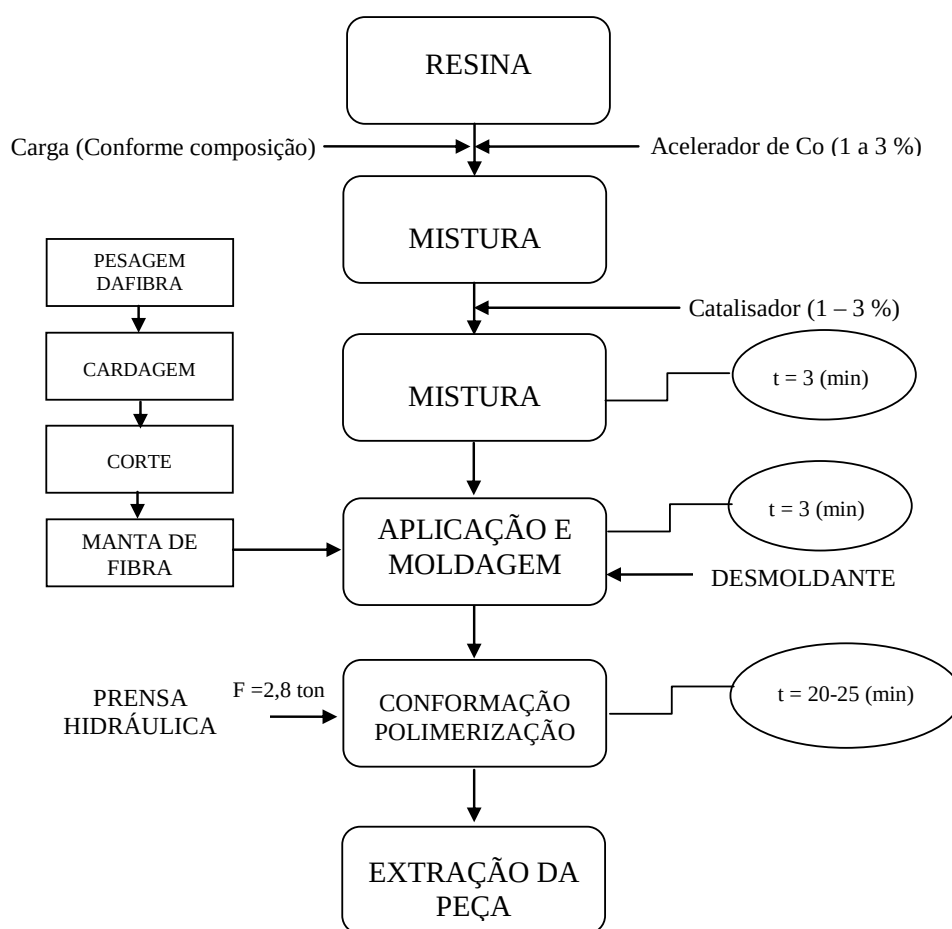


Figura 2.14 - Fluxograma da produção de compósito utilizando-se o sistema misto *hand lay up* seguido pela conformação sobre pressão.

2.8.1 - Projeto de fabricação de compósitos

Engenheiros utilizando materiais isotrópicos, tais como alumínio e aço tradicionalmente fabricam peças selecionando primeiro as matérias-primas a partir de um manual de projeto com base em requisitos de desempenho. Uma vez que a matéria-

prima é selecionada, o processo de fabricação para produzir as peça é identificado. Esta filosofia não é viável no campo de materiais compósitos. Com materiais compósitos fabricados, a seleção de materiais, projetos e processos de fabricação de todos fundem-se uma filosofia contínua, que contém tanto o projeto e fabricação de uma forma integrada. Por exemplo, uma haste de filamento produzido por enrolamento, pultrusão, RTM, ou trança iria conferir rigidez distinta, amortecimento, e características de massa devido a diferentes distribuições de fibra e resina e frações de volume de fibras. Os processos de fabricação de compósitos criam propriedades microestruturais distintas no produto (MAZUMDAR, 2002).

O melhor exemplo é o projeto de criação da natureza, em que diferentes artefatos são concebidos todos em um sistema como uma única peça. Em contraste, os engenheiros fabricam várias partes e montam para junto-los. No momento, não temos processos biológica de fabricação, mas temos muitas oportunidades para inovação, aprendendo e imitando os modelos de montagem única de artefatos diferentes do mundo singular. Projetos na natureza são fortes, mas não necessariamente rígidos eles são compatíveis. A natureza faz o projeto compatível, enquanto engenheiros tradicionalmente tornam o mecanismo e estrutura rígida. Ananthasuresh e Kota desenvolveram um grampeador de plástico de um único componente em que se substituiu o grampeador de aço convencional sem o projeto de montagem. O mecanismo flexível é de uma só peça. A estrutura flexível que proporciona o movimento desejado, sofrer deformação elástica, por oposição ao movimento do corpo rígido (ANANTHASURESH e KOTA, 1995).

As propriedades finais dos materiais não se determinam apenas em função das suas características individuais, mas do modo como os materiais são produzidos e da forma como são inseridos nesse compósito. Em todos os processos de fabricação de compósitos existentes, desde os que incorporam tecnologias mais simples às mais avançadas, existe um conjunto de limitações, nomeadamente, no que diz respeito à capacidade de produção das peças, tamanho, forma geométrica, qualidade estrutural, homogeneidade na produção, possibilidade de automatização e custo adicional (LOPES, 2009).

2.8.2 - Processo Manual (Wet Lay-Up)

No início da fabricação dos compósitos, o processo *wet lay-up* (manual) foi o método de fabricação dominante para peças de compósitos. É ainda amplamente utilizado na indústria naval, bem como para fazer peças de protótipo. Este processo é trabalhoso e traz preocupações pela emissão de estireno, pois utiliza molde aberto. Neste processo, a resina líquida é aplicada ao molde e, em seguida, o reforço é colocado no topo. Um cilindro é usado para impregnar a fibra com resina. Outra camada de resina é aplicada sobre o reforço até que uma espessura adequada se acumule. É um processo muito flexível que permite que o manipulador melhore as partes inserindo diferentes tipos de materiais de tecido e tapete. Uma vez que o reforço está colocado manualmente, ele também é chamado de *hand lay-up* (Laminação manual) ilustrado na (Figura 2.15). Este processo requer pouco investimento de capital e experiência, portanto, fácil de usar.

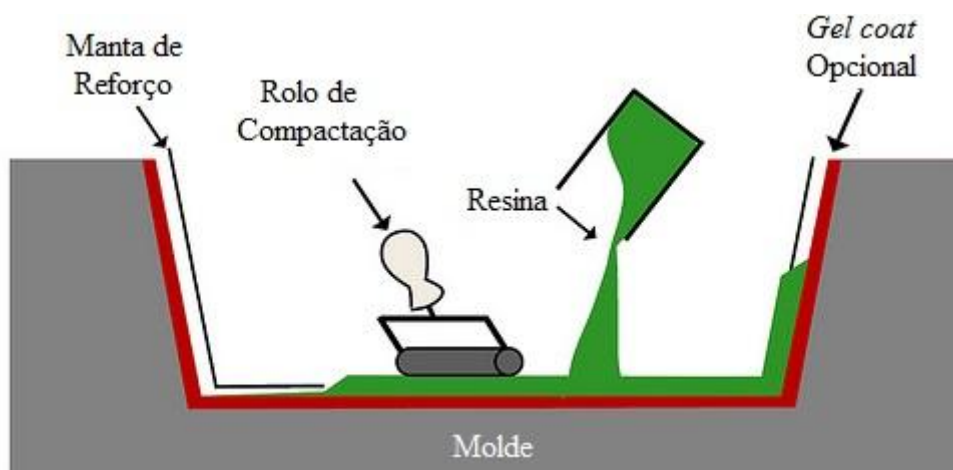


Figura 2.15 - Processo de laminação manual *hand lay up*. Fonte: CPIC® Laminados <http://br.cpicfiber.com/processos>

Numa escala comercial, este processo é amplamente utilizado para fazer barcos, lâminas de moinho de vento, tanques de armazenamento, e piscinas. Devido à sua simplicidade de processo e pouco investimento de capital, este processo é amplamente utilizado para fazer peças de protótipo. Cupões de ensaio para a realização de vários testes para a avaliação de reforços e simples formas complexas podem ser feitas usando este processo (MAZUMDAR, 2002).

2.8.3 - Processo de Moldagem por Compressão (*Compression Molding Process*)

A moldagem por compressão é muito popular na indústria automotiva pela capacidade de altos volumes de produção. Este processo é utilizado para a moldagem de painéis de automóvel. Compósitos de moldagem de folha (SMCs) e compósitos de moldagem a granel (CMO) são as matérias primas mais utilizadas para a moldagem por compactação. A moldagem por compressão é também usada para fabricar painéis estruturais utilizando materiais de núcleo impregnados; mas por causa da popularidade da moldagem de folhas por compressão SMC para o processo de estampagem. A indústria automobilística usou o processo de estampagem por um longo tempo e construiu *know-how* para este processo. Da mesma forma a moldagem por compressão hoje, tornou-se um processo bastante maduro para a indústria automobilística. Na moldagem por compressão da SMC, o componente final é produzido em uma operação de moldagem de aço enquanto que na operação de estampagem, a chapa de aço passa através de uma série de processos de estampagem para obter a forma final.

Portanto, a moldagem por compressão, oferece várias vantagens sobre o processo de estampagem e economiza custo significativo em termos de moldes e equipamento. Uma das vantagens do SMC ser mais utilizado em aço está em sua capacidade para incluir costelas em uma terceira dimensão. Buracos, flanges, ombros, e espessuras não uniformes podem ser criados durante o processo de moldagem, assim evitando operações secundárias, como soldagem, perfuração e usinagem. Moldagem por compressão é usado para fazer as superfícies de classes especiais. Para estas classes de superfícies, a percentagem total de teor de fibra é limitada a 30% para obter a melhor textura da superfície, bem como para reduzir a visibilidade das fibras através da superfície. Há uma troca na valorização de propriedade mecânica ou qualidades especiais das superfícies. Costelas são usadas em painéis de corpo, de um a dois componentes das peças, são usados para aumentar a rigidez destes painéis.

Os reforços nos painéis de classes especiais devem ser utilizados com cautela, devido a potencial causa para afundamentos. No entanto, como um bom projeto para pia as marcas formadas na parte superior e lateral, podem ser eliminadas ou minimizadas.

Moldagem por compressão é uma operação de moldes partidos em que são preparados a parte denominada macho e fêmea dos moldes. Porque a carga é colocada na metade inferior do molde antes da moldagem, não existe orifício de entrada como nos processos RTM e SRIM. Ar aprisionado e excesso de resina escapam da linha de partição como mostrado na (Figura 2.16). O projeto da borda de corte mostrado na figura reduz a necessidade de aparar bordas e, assim, ajuda na moldagem por parte de forma líquida. A borda de corte fecha antes que do fluxo atingir a linha de separação e, por conseguinte, não permite escapar o reforço. Um bloco de parada é projetado para evitar danos no molde durante a operação de fecho do molde. O molde é geralmente feito de aço em uma liga de níquel cromado para melhorar o acabamento da superfície da peça moldada e a resistência ao desgaste do molde.

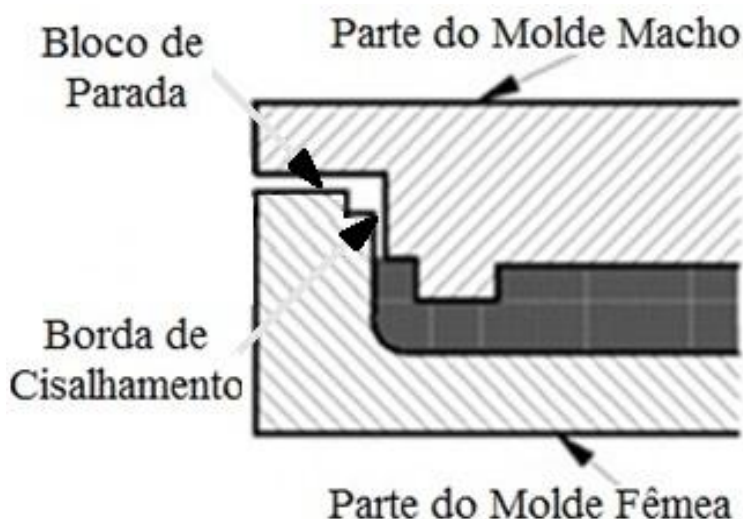


Figura 2.16 - Molde para o processo de moldagem por compressão (Detalhes)

2.9 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS

A caracterização térmica das fibras naturais é uma importante técnica analítica para avaliar a relação de estrutura/propriedade além de sua estabilidade térmica. As análises empregadas para a caracterização térmica de fibras naturais são a análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA ou DMA). TGA é usada para determinar a estabilidade térmica das fibras naturais e as temperaturas de degradação dos diferentes componentes constituintes. Algumas temperaturas típicas de decomposição de algumas fibras estão na

Tabela 2.5. Estudos de DSC foram realizados por vários autores para determinação de temperaturas de transição térmica dos componentes e alterações nas capacidades caloríficas, (TOMCZAK, 2010).

Tabela 2.5 - Temperatura de degradação de algumas fibras
(Adaptado de TOMCZAK (2010))

Fibra	T °C
Juta	282
Linho (<i>flax</i>)	330
Lulfa	250
Piassava	225
Sisal	302
Curauá	300

As maiores dificuldades para determinar estas propriedades são a evaporação da água durante as medidas e a sobreposição de transições envolvendo a celulose, lignina e outros componentes. A temperatura de fusão (T_m) da celulose é relatada como próximo a 300°C, o que sobrepõe as temperaturas de degradação. A temperatura de transição vítrea (T_g) da celulose, tanto na forma extraída como nas fibras naturais, apresentam valores controversos na literatura. Os valores variam de -30 a 160°C. Também são apresentadas transições secundárias para celulose e lignina. A caracterização por DMTA avalia o comportamento do módulo de armazenamento (E'), o módulo de perdas (E'') com a temperatura, além de transições térmicas através da ($\tan\delta$) (SILVA *et al.*, 2000).

2.9.1 - Flamabilidade e uso de Retardantes de Chama em Compósitos Poliméricos.

O gráfico da (Figura 2.17), demonstra de forma esquemática a combustão de um material polimérico. Durante o aquecimento, o polímero passa por um processo de degradação térmica, que pode se confundir com o processo de pirólise. Por esta razão, a temperatura de início de decomposição é mais baixa do que a temperatura de ignição. A atuação dos retardantes de chamas consiste em interferir quimicamente no mecanismo de propagação da chama. Isso pode ocorrer por duas formas: gerando gases

incombustíveis que reduzem o suprimento de O₂ ou formando uma camada protetora que diminui a superfície de contato do combustível com o comburente. Retardantes de chama podem formar uma camada de “carvão” na superfície do plástico. Isso pode ocorrer pela ação de desidratação, gerando ligações duplas no polímero, levando a reticulações na superfície.

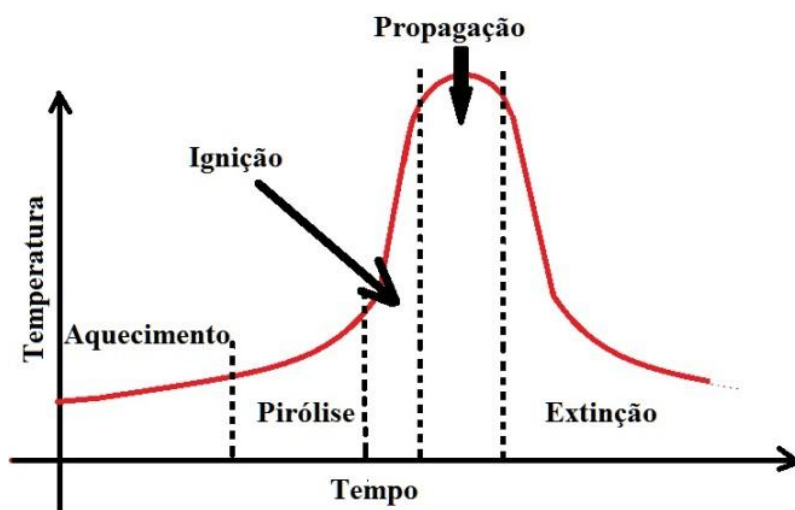


Figura 2.17 - Etapas do Processo de combustão

Na produção de compósitos poliméricos, o poliéster insaturado é considerado como o material mais importante utilizado na construção civil, indústria de eletrônicos, automotiva, naval. Que apesar de inúmeras vantagens, como a facilidade de fabricação, baixo custo de produção, cura rápida a temperatura ambiente e transparência. Os poliésteres típicos apresentam algumas desvantagens. Como dureza insuficiente, serem altamente inflamáveis e baixa resistência ao impacto comparado a outros polímeros (ASAAD, 2013).

Neste sentido, inúmeros materiais são utilizados como retardantes de chama. Hidróxidos metálicos tais como hidróxido de alumínio (ATH) e hidróxido de magnésio (MDH) tem uma forte tendência para reagir por condensação; elas decompõem-se em óxidos de metais e água através de uma reação altamente endotérmica para diminuir a energia da fonte de ignição (BOURBIGOT, 1999). De acordo com a Eq. (1), a decomposição de hidróxido de alumínio produz quantidades significativas de água:



Os óxidos metálicos têm vários efeitos benéficos quando usados como retardadores de chama. Eles são baratos e ambientalmente amigáveis; no entanto, grandes concentrações (ou seja, 30-60%) são necessárias para uma ação efetiva em formulações (RAKOTOMALALA *et AL.*, 2010).

O uso de lama vermelha (LV) do processo da Bayer em compósitos de matriz de polímero tem sido amplamente estudado nas últimas décadas, especialmente nos países que produzem alumina. LV é um resíduo com potencial industrial e é usada como um agente de enchimento em polímeros. Os materiais compósitos são mais fortes do que a madeira e também são resistentes a cupins, fungos, podridão, roedores e corrosão; eles também são compatíveis com as matrizes de poliéster (SAXENA *et al.*, 2008).

Na Índia, o desenvolvimento de compósitos poliméricos com LV do processo Bayer em matrizes reforçadas com fibras naturais resultou em compósitos com propriedades mecânicas superiores, incluindo a resistência ao desgaste abrasivo, fogo, absorção de água, resistência ao ataque químico e, em comparação com os materiais convencionais quando utilizados como placas de madeira, papelão de média densidade (MDF) e painéis aglomerados de fibras (CHVEDOV *et al.* 2001).

O consenso geral sobre composições LV, no entanto, é que eles contêm óxidos de ferro-predominantemente principalmente hematita (Fe_2O_3), goetita (FeOOH), e boemita (AlOOH) -para além de hidróxidos de alumínio, óxidos de cálcio, óxidos de titânio (anatase e rutilo) e minerais, como sodalita aluminosilicato (SATAPATHY *et al.* 2010).

Existem inúmeras formas de avaliar a flamabilidade de compósitos de matrizes poliméricas, dentre estas uma das mais utilizadas é a norma UL94 padrão imposto pelo laboratório americano de controle de qualidade *Underwriters Laboratories* (UL) que é citada pela norma ASTM D3801 – 10 como sendo equivalentes a esta última. São dois ensaios de queima especificado pela norma UL 94 para aferir a flamabilidade de um material: UL94 HB (Horizontal Burning), tendo como objetivo testar o material em posição horizontal sobre a chama e o UL94 VB (Vertical Burning), sendo este mais exigente, o material é submetido na posição vertical em maior exposição a chama.

2.9.2 - Condutividade Térmica dos Compósitos Poliméricos

Os polímeros termofixos como o poliéster isoftálico são de grande utilidade na fabricação de materiais de engenharia nos mais variados segmentos, incluindo as

indústrias de componentes eletrônicos, aviação, indústria civil e naval. Os polímeros em geral apresentam baixa condutividade térmica, o poliéster termofixo apresenta condutividade térmica de $0,17 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$, (CALISTER, 2012). A baixa condutividade térmica dos polímeros é função da ausência de elétrons livre em sua estrutura. As aplicações mais nobres dos polímeros requerem o uso de cargas com elementos como Al, Si, e Cu, que auxiliam nas melhorias das propriedades térmicas dos polímeros.

MIRANDA *et al.*(2013) aplicaram o modelo do fator de aglomeração em compósitos de matrizes poliméricas, com adição de partículas dielétricas e metálicas e constaram que os valores preditos pelo referido modelo foram bem ajustados aos valores experimentais.

Experimentos efetuados em compósitos com lama vermelha nas frações de 5, 10, 15 e 25%, demonstraram que a aplicação do modelo do fator de aglomeração apresentaram resultados ajustados aos valores experimentais, diferentes dos modelos tradicionais como: modelo de Maxwell, de Garnett, de Bruggeman e de Jeffrey, que se ajustam apenas para compósitos com adições de pequenas frações volumétricas de 15% no máximo DUARTE *et al* (2014).

A adição de lama vermelha em matrizes de epóxi e de poliéster termofixo, mostram que os dados encontrados experimentalmente aumenta a condutividade térmica com aumento de lama vermelha e com o aumento da temperatura (DUARTE *et al.*, 2014).

A condutividade térmica dos polímeros é cerca de mil vezes menor que a dos metais. Logo, são altamente recomendados em aplicações que requeiram isolamento térmico, particularmente na forma de espumas. Além disso, os resíduos indesejados da produção de processos industriais não devem ser vistos somente como uma questão ambiental, mas aproveitados como matérias-primas para a produção de novos materiais para aplicação em diferentes segmentos.

Estudos revelam que compósitos poliméricos com lama vermelha podem ter aplicações no mercado de engenharia, devido o seu menor consumo de energia e custos em processos atuais, podendo desempenhar um importante papel para eliminar o armazenamento de lama vermelha no Brasil. (DUARTE *et al.*, 2014).

A lama vermelha basicamente retém todos os elementos indesejáveis na produção de alumina, concentrando ferro, titânio, sílica, alumina e outros produtos gerados durante o refino, combinados com o sódio na forma de silicatos de alumino

hidratados e zeólitas (WANG *et al.*, 2012), (MERCURY *et al.* 2010), além de alguns elementos como V, Ga, P, Mn, Mg, Zn Th, Cr, presentes como elementos traços (WANG *et al.*, 2012).

Os compósitos poliméricos condutores fazem parte de um importante grupo de materiais de engenharia tendo inúmeras aplicações, tais como, condução de calor calefação elétrica, descarga elétrica no transporte de gás, na conversão de sinais mecânicos em elétricos e na blindagem eletromagnética. Aspectos esses que motivam a comunidade científica e a indústria a investir na pesquisa e desenvolvimento de materiais compósitos direcionados ao encontro de melhorias nas propriedades em geral e em especial as propriedades térmicas, visando atender os requisitos da demanda nos vários segmentos industriais.

2.10 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O desempenho dos compósitos em relação às propriedades mecânicas depende intimamente de dois constituintes básicos: O reforço (relacionado com o tamanho, quantidade, forma e distribuição) a matriz. Gerando assim inúmeras classificações destes materiais, em termo do tipo de matriz e da forma do material de reforço. Referente à matriz são classificados como: matrizes de polímeros, de cerâmicas ou metálicas. Quanto ao reforço podem ser fibrosos (fibras longas ou curtas), estruturais (laminados), particulados (partículas grandes ou dispersas) e os nano compósitos, em que a adesão ocorre em níveis atômicos, caracterizados pelas nano estruturas onde a adesão matriz/reforço é extremamente forte (CALLISTER, 2012).

Neste sentido os materiais de engenharia dependem essencialmente das avaliações das propriedades mecânicas. Um dos testes mais utilizados é o teste de tração, que determina a resistência e a deformação a ser esperada após a aplicação de uma determinada carga. Que aplicada produz certa deformação até ocorrer o rompimento ou a falha do material. Em que o resultado é expresso por uma curva construída pela carga aplicada versus a deformação sofrida pelo material, obtida imediatamente ao ensaio. Conforme a ilustrado pela (Figura 2.18)

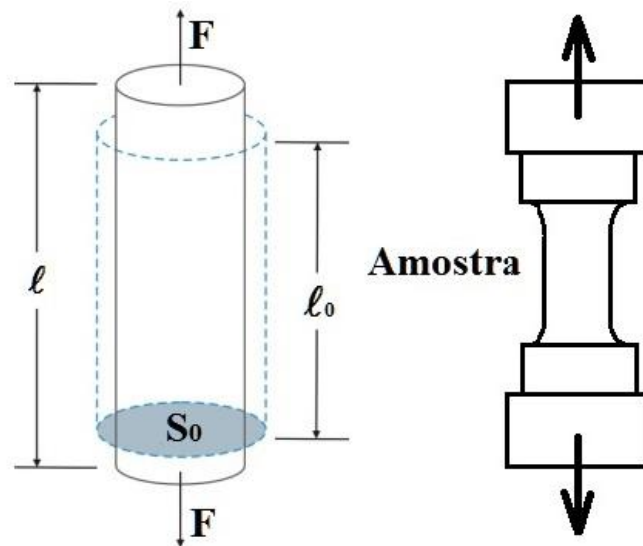


Figura 2.18 - Resistência a Tração em Materiais

A (eq. 2.1) expressa a relação da tensão exercida pelo material representada por σ , conforme segue:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.1)$$

Em que F é a carga aplicada à amostra e A_0 a área da seção transversal original (sem carregamento). A deformação, ε , é definida na (eq. 2.2).

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.2)$$

Onde l é o comprimento longitudinal em um determinado carregamento e l_0 É o comprimento original (sem carga). Curva tensão versus deformação (Figura 2.19) é dividida em duas regiões distintas: deformação elástica e plástica. A deformação elástica é a deformação temporária, ou seja, é totalmente restituída uma vez que a carga é retirada. A região elástica é a porção linear inicial do gráfico. A deformação plástica é a deformação permanente, não sendo totalmente recuperada quando a carga é removida. A região plástica não é linear e é gerada ao exceder o limite da deformação elástica. A definição de um ponto preciso em que o material deixa de ter um comportamento elástico e começa a ter um comportamento plástico é imprecisa. Para determinar esse valor, o que se faz é traçar uma reta paralela à região elástica, deslocada de 0,2% no eixo de deformação. Assim, analisa-se graficamente o ponto em que essa curva cruza a curva de tensão e neste ponto define-se o limite de escoamento.

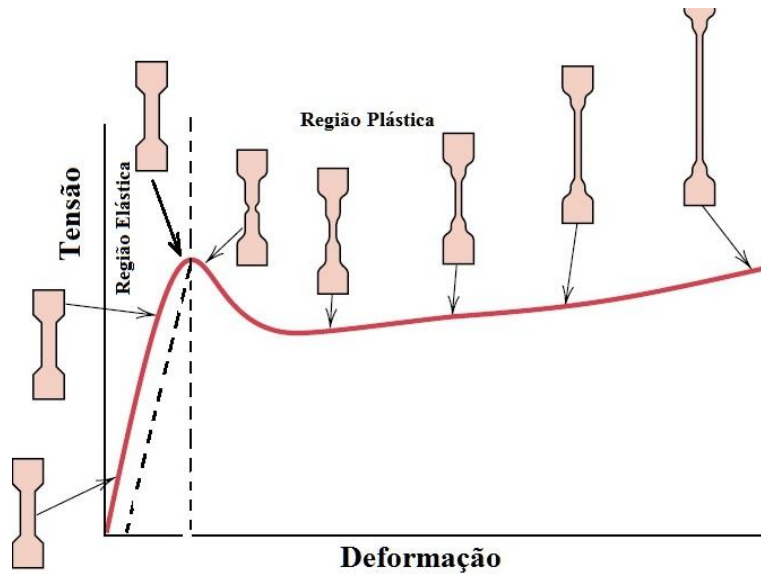


Figura 19- Curva tensão deformação, Fonte: (CALLISTER, 2012)

A inclinação da curva tensão-deformação na região elástica é o módulo de elasticidade, E , Também conhecido com Módulo de Young. A linearidade desta curva é uma aplicação da lei de Hooke, conforme visto na (eq. 2.3):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.3)$$

Onde o módulo de Young é uma informação muito valiosa. Ele representa a rigidez de um material, ou seja, sua resistência à deformação elástica. Com o uso de materiais compósitos reforçados com fibras formados por estes materiais (fibra e matriz) deverá exibir resposta tensão deformação uniaxial representado na (Figura 2.20), onde se observa que na região inicial do estágio I, fibra e matriz deformam-se elasticamente, nota-se que essa parte da curava é linear. Para um compósito onde as fibras são consideradas mais resistentes e a fase matriz admitindo-se com uma pequena diferença quanto à deformação. A matriz escoar e deforma-se plasticamente, enquanto a fibra continua a se alongar elasticamente, tendo em vista que o limite de resistência á tração da fibra é consideravelmente maior do que o limite de escoamento da matriz. Sendo esse o estágio II, próximo à linearidade, mas com uma inclinação reduzida em comparação ao estágio I. Além do que, ao passa do estágio I para o estágio II, aumenta a proporção da carga aplicada suportada pelas fibras.

Somente após a fratura da fibra ocorre a falha do compósito, correspondente a deformação de aproximadamente ϵ_f , podendo ser observado na (Figura 2.20). A falha do compósito não ocorre abruptamente, pois nem todas as fibras rompem-se ao mesmo

tempo, pois sempre haverá uma variação significativa na resistência dos materiais fibrosos considerados frágeis. Além disso, a matriz estará ainda preservada, em vista que $\epsilon_f < \epsilon_m$. Outro fator a ser considerado, é que as fibras curtas que são fraturas das originais estão envolvidas pela matriz, que conseqüentemente são capazes de suportar uma carga reduzida enquanto ocorre deformação plástica da matriz (CALLISTER, 2012).

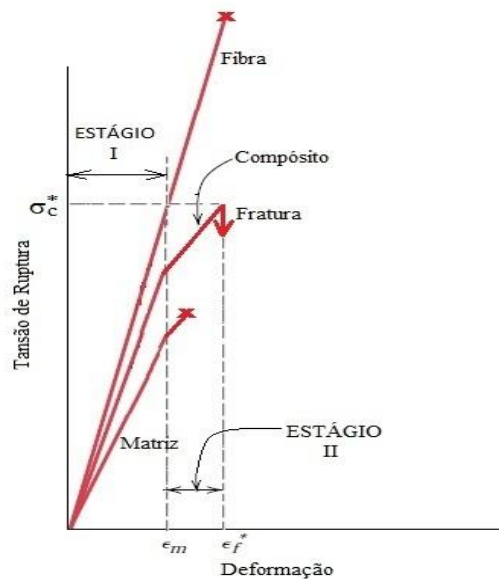


Figura 2.20 - Comportamento tensão deformação de compósitos formados por (Matriz termofixa)

Modelos numéricos e analíticos são ferramentas essenciais para o estudo das propriedades dos compósitos. Os modelos mais conhecidos para o módulo de elasticidade são os de Voigt e de Reuss, com base na regra das misturas.

PAL et al, (2008), Ao estudar os modelos conhecido em materiais nano compósitos verificou insuficiente adaptação dos dados ao modelo, propondo novos modelos empíricos para aproximação desses dados. Concluiu que as propriedades mecânicas dos compósitos de plaquetas nanométricas (aleatoriamente orientada na matriz) é significativamente afetada pela presença de camada interfacial (com propriedades diferentes da matriz em grandes quantidades) em torno das partículas. Este fato é evidenciado pelos resultados obtidos por ZHANG et al, (2011), ao utilizar partículas submicrométricas com tamanho médio $4 \mu\text{m}$, encontrou resultados de módulo de elasticidade divergentes aos previstos quando utilizou lama vermelha em compósito

polimérico. Atribui isto à formação de agregados do material utilizado como carga para os resultados obtidos.

ZHANG *et al.* (2011) utilizou a lama vermelha nas proporções de 5 10 15, 20, 30 e 50% como carga em matriz de polipropileno. O tamanho médio das partículas de lama vermelha foi de aproximadamente 4 μm . Constatou através da medida da resistência a tração o aumento da tensão de ruptura até a proporção de 0 a 15% de lama vermelha, e um brusco decréscimo a partir de 20%. Atribui ao comportamento mecânico encontrado no compósito com teores de carga até 15% a boa dispersão pelo aumento das propriedades mecânicas. Mas, em maiores concentrações verificou, acima de 15% da referida carga, a tendência de aglomeração da lama vermelha visualizada através da microscopia em MEV. Agregados com tamanho médio de 50 μm foram formados mesmo com reduzida umidade da carga.

SAXENA *et al.* (2012), a partir dos estudos com lama vermelha em compósitos poliméricos constatou o potencial do resíduo reforçado com fibras de sisal para a produção de material compósito, destinados a produção de: divisórias, revestimento de telhas, portas, móveis, casas pré-fabricadas para uso em locais de desastres e outras aplicações de engenharia. Constatou melhorias nas propriedades mecânicas ao aplicar partículas de lama vermelha reforçados com fibras de sisal, constatando propriedades mecânicas e tribológicas superiores quando comparadas aos compósitos sem a lama vermelha.

Os resultados dos módulos de ruptura dos compósitos de poliéster ortoftálico com a adição de lama vermelha em polímero aumentam. Porém, são reduzidos com a adição de fibra de sisal cortada e orientada randomicamente. No entanto, com fibra de juta na forma de tecido, o módulo de ruptura foi duas vezes maior que os resultados da fibra de sisal cortada. A autora atribuiu este resultado ao reforço de tecido apresentar melhor adesão entre as fibras adjacentes, fortalecendo a interação interfacial resina/fibra. Concluiu que os melhores resultados foram obtidos com a aplicação de tecido de juta.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADA

Os materiais utilizados no presente trabalho estão distribuídos nas duas fases que constituem o compósito: fase contínua representada pela matriz, acelerador e catalisador e na fase dispersa os particulados e a fibrosos conforme descrição a seguir: Na fase contínua do compósito utilizou-se a resina de poliéster isoftálico (PI) como matriz, acelerador o octoato de cobalto, produto de nome comercial CAT MEC UMEDECIDO 1,5% e metil etil cetona, produto comercial de nome BUTANOX M50, ambos adquiridos de Aerojet Brasileira de Fiberglass LTDA. Na fase dispersa foi utilizado como particulados o rejeito do processo Bayer (lama vermelha), sendo adotado para identificar o referido rejeito a nomenclatura (LV) lama vermelha e a fibra de curauá *Ananas lucidos*. Mill, identificada como: FC para fibra de curauá bruta, FCC para fibra de curauá cardada, FCCTR Fibra de curauá tratada.

3.1.1 - Resina de Poliéster Isoftálico (PI)

A resina utilizada foi a Resina Poliéster Isoftálico (Resina AM 910 AEROJET[®]), (Figura 3.1), de média reatividade, amarelada, não acelerada (ausência de promotor de reticulação), baixa viscosidade, boa resistência química, adquirida de Aerojet[®] Brasileira de Fiberglass, São Paulo-SP, BR. Sendo a resina recomendada pelo fabricante para produção de materiais compósitos processados por *spray-up* (uso de pistola) e *hand lay-up* (aplicação manual). As principais características estão apresentadas na Tabela 3.1.



Figura 3.1 - Resina AM 910 (poliéster isoftálico) de AEROJET®

Tabela 3.1 - Propriedades da Resina Líquida AM 910 AEROJET®.
Fonte: Boletim técnico Aerojet®

PROPRIEDADE	REFERÊNCIA	UNIDADE	MEDIDA
Viscosidade <i>Brookfield</i> a 25°C	I-CQ-02	(cP)	500-600
Gel Time a 25°C	I-CQ-03	min:seg	6-8
Intervalo Simples	I-CQ-03	min: seg	5-9
Pico Exotérmico	I-CQ-03	°C	180-200
Índice de Acidez	I-CQ-04	mg KOH/g	Máximo 15
Teor de Sólido	I-CQ-01	%	59 -63
Massa Específica a 25°C	I-CQ-16	g/cm ³	1,10-1,15

3.1.2 - Acelerador de cura (Copolimerização poliéster/estireno).

O acelerador utilizado no presente trabalho foi o produto comercial denominado CAT MET UMEDECIDO 1,5% (Solução de Octoato de cobalto 1,5%), (Figura 3.2), adquirido de Aerojet Brasileira de Fiberglass LTDA. A representação esquemática da estrutura química do octoato de cobalto apresentada na (Figura 3.3).



Figura 3.2 - CAT MET UMEDECIDO 1,5%

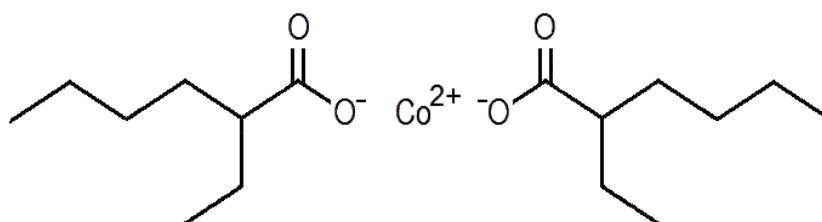


Figura 3.3 - Representação da estrutura química do octoato de cobalto

3.1.3 - Catalisador

Utilizou-se como catalisador o produto comercial BUTANOX M50 marca de AEROJET® (Peróxido de metil etil cetona [MEK-P]), (Figura 3.4), adquirido da empresa Aerojet Brasileira de Fiberglass LTDA. Na (Figura 3.5), é mostrada a representação da estrutura química do peróxido de metil etil cetona, O peróxido de metil etil cetona reage com o acelerador (octoato de cobalto) promovendo a degradação do inibidor, com a intensa geração de calor, que promove a geração de radicais livres das insaturações do poliéster e do estireno, tornando espontânea a reticulação entre os componentes poliéster e estireno.



Figura 3.4 - Produto comercial BUTANOX M50 (AEROJET®) MEK-P

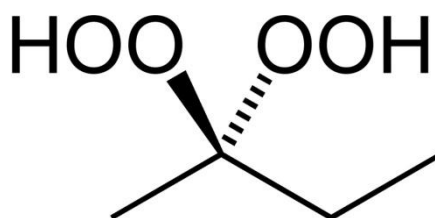


Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura química do peróxido de metil etil cetona

3.1.4 - Lama Vermelha

Um dos mais importantes insumos utilizados no presente trabalho foi o resíduo de bauxita do processo Bayer – lama vermelha (LV), (Figura 3.6), cedida pela refinaria de alumina Hydro Alunorte (Alumina do Norte do Brasil S/A) situada em Barcarena, Pará. O resíduo foi transportado em veículos especiais e credenciados pela empresa. O material é transportado em tanques de polietileno protegidos com um engradado de metal, (Figura 3.7). A lama vermelha é uma suspensão aquosa com elevado conteúdo de umidade e de álcalis. Visando a caracterização do resíduo nas condições de origem foram coletadas amostras diretamente dos tanques no ato da recepção, para a determinação do pH e do teor de umidade contido na lama vermelha. E após a retirada do resíduo do tanque de polietileno o material foi submetido à secagem em estufa com recirculação do ar a 100°C, durante 24h. Após a secagem o material foi desintegrado manualmente e peneirado em malha 28 *mesh*, para facilitar a desagregação do resíduo. Em seguida, destinados as análises químicas e físicas para a determinação da massa específica, identificação por absorção atômica e difração de raio X, do referido resíduo.



Figura 3.6 - Lama vermelha Bayer procedente da Hydro Alunorte S.A



Figura - 3.7 Tanques de polietileno para o transporte de lama vermelha

3.1.5 - Fibra de Cuaruá *Ananas lucidous*. Mill.

As fibras de curauá foram adquiridas da região de Santarém-PA, precisamente da comunidade de Lago Grande, cedida pela empresa INPAR LTDA. As fibras foram extraídas em máquinas extratoras, submetendo-se as folhas da planta de curauá ao sistema de laminas que promovem a raspagem da mucilagem que envolve as fibras, (Figura 3.8), as laminas são indicadas na figura pela seta. Em seguida são secas de forma natural e embaladas em fardos de 25 kg aproximadamente.



Figura 3.8 - Máquina extratora de fibras de curauá.

No laboratório as fibras são mantidas em condições de temperatura e úmida controlada, mantendo inalteradas suas características. As fibras em estado bruto foram submetidas ao processo de cardagem manual, que consiste na retirada do material que envolve os feixes fibrosos, conforme ilustrado na (Figura 3.9). O processo consiste na passagem de escovas de aço sobre a superfície das fibras brutas (Figura 3.10 a), promovendo a limpeza e orientação dos feixes de fibra sendo por isso denominadas fibras cardadas, (Figura 3.10 b).



Figura 3.9 - Cardagem manual da fibra de curauá



Figura 3.10 - Fibra bruta de curauá (a) e Fibra cardada (b)

3.2 –PROCEDIMENOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Equipamentos

Equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho:

ESTUFAS

FABBE Ltda – DIMATE

Marca Marconi Modelo MA 0-35

Laboratório de Análise Química de Materiais, Laboratório - UFPA.

Laboratório de Engenharia Química - UFPA.

FORNO

Forno tipo Mufla: Marca QUIMIS

Laboratório de Engenharia Química - UFPA

BALANÇAS ANALÍTICAS

Marca, *GEHAKA*, modelo BG2000

Laboratório de Engenharia Química - UFPA

Marca, *GEHAKA*, modelo BG4000

Laboratório de Engenharia Química - UFPA

Marca, *URANO*, modelo UD 1500/0,1 LE

Laboratório de Engenharia Química - UFPA

PRENSA HIDRÁULICA

Marca Marconi Ref. MPH – 15, com capacidade de 15 Ton

Laboratório de Engenharia Química - UFPA

MOLDES

Molde de aço inoxidável, dimensões 320 x 17 x 25 mm

Laboratório de Engenharia Química - UFPA

Molde de aço galvanizado cilíndrico $\phi= 50$ mm

Laboratório de Engenharia Química - UFPA



Figura 3.11 - Molde de aço inoxidável para conformação do compósito.

A forma para produção dos compósitos é apresentada na (Figura 3.11), as dimensões foram projetadas para facilitar a formação dos corpos de prova em conformidade com a norma ASTM 3039. As partes que entram em contato com o compósito é toda em aço inoxidável polido AISI 304, para facilitar a dissipação do calor liberado no momento da cura.

A sequência de caracterização dos materiais e dos compósitos, visando a investigação da influência da lama vermelha e da fibra de curauá nas propriedades térmicas e mecânicas em compósitos de matriz de poliéster isoftálico pode ser visualizado na (Figura 3.12), que mostra em fluxograma o esquema geral das etapas de caracterizações dos materiais e dos compósitos produzidos no presente trabalho. São apresentadas as análises para as especificações dos materiais a serem utilizados no compósito, incluindo nesta etapa a caracterização do polímero utilizado como matriz, assim como, dos componentes da fase dispersa como a lama vermelha e fibra de curauá.

O fluxograma também destaca os parâmetros de controle de processo e a sequência de análises dos compósitos elaborados conforme descritos a seguir: 1) Fabricação dos compósitos de Poliéster/lama vermelha com a variação da fração volumétrica de lama vermelha, 2) Fabricação dos compósitos de Poliéster/fibra de curauá, com a variação da fração volumétrica da fibra, 3) Fabricação dos compósitos de Poliéster/lama vermelha/fibra de curauá, variando a fração volumétrica da fibra e a forma de orientação destas no compósito.

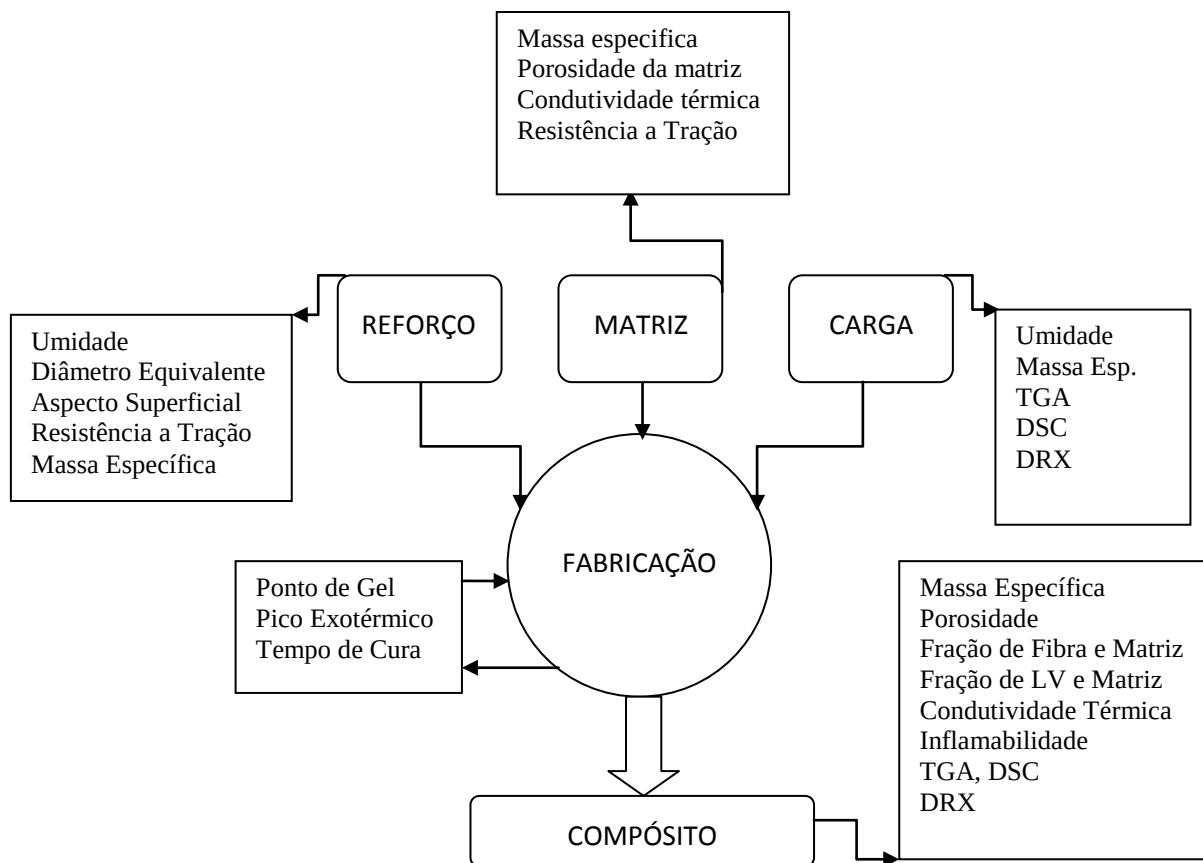


Figura 3.12 - Esquema da Caracterização de materiais e compósitos produzidos

3.2.2 - Análises utilizadas na caracterização dos materiais

No presente trabalho foram realizadas análises físicas, mecânicas, químicas, térmicas e microscópicas, das matérias primas utilizadas na produção dos compósitos e dos compósitos produzidos. Dentre as análises físicas foram realizadas a massa específica aparente, a porosidade e as análises das dimensões das fibras de curauá. Foram efetuados testes de tração para avaliar o resultado da tensão de ruptura e módulo de elasticidade das matérias primas e dos compósitos.

Para identificar as composições de matérias primas e dos compósitos foram realizadas análises químicas por via úmida e absorção atômica e difração de raios-X, para identificação mineralógica da lama vermelha com e sem tratamento térmico. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR, para identificar a presença de grupos funcionais dos compostos que constituem as fibras de curauá tratadas mecânica e quimicamente com álcalis.

Análises térmicas como a termogravimetria TGA/DTGA em fibra de curauá para avaliar a temperatura de degradação da fibra e nos compósitos com lama vermelha,

a fim de identificar a variação de massa com a temperatura, nas várias etapas da degradação térmica, para observar a estabilidade térmica com a adição de lama vermelha. A Calorimetria exploratória diferencial DSC, feita nos compósitos com lama vermelha, para observar as transformações de fase dos minerais hidróxidos contidos foram também determinadas as condutividades térmicas dos compósitos com lama vermelha para avaliar a influencia do resíduo na transferência de calor dos compósitos fabricados. Por fim foi feita a flamabilidade dos compósitos com lama vermelha para avaliar o material como auxiliar no retardo de chama dos compósitos.

3.2.3 - Metodologia para caracterizar a lama vermelha

A lama vermelha, utilizada nos experimentos deste trabalho, Foi submetida a secagem e peneiramento abaixo de 400 *mêsh*. Em seguida destinada ao procedimento das análise a seguir:

Análise Química

A composição química da LV foi determinada pelos diferentes métodos descritos a seguir: SiO₂ e Perda ao Fogo (PF), por gravimetria; Al₂O₃ por complexometria de EDTA; Fe₂O₃ total, TiO₂ por colorimetria. CaO, MgO, Na₂O e K₂O, foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

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), caulinita (K), e numa segunda categoria aqueles formados durante o processo Bayer, tais como a sodalita (S) e cancrenita (C), onde são apresentados os resultados da lama vermelha sem tratamento térmico e a lama vermelha aquecida a 400°C e a 600°C.

As análises de DRX da LV foram realizadas em Difratorômetro de raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico anodo de Cu ($K \alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo

PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro $K\beta$ de Ni. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de $2,122^\circ$. Foram utilizadas as seguintes condições: varredura de 5° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 40 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passo: 5s, fenda divergente de $1/2^\circ$ e antiespalhamento de 1° , Máscara de 10 mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical

Análise de termogravimetria TGA

A análise de termogravimetria TGA (do inglês *Thermogravimetric analysis*) é frequentemente utilizada na avaliação da degradação térmica dos materiais sólidos. É uma técnica destrutiva de análise térmica, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento é de analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas (PERKIN ELMER 2014).

Para análise dos compósitos com lama vermelha, as curvas foram obtidas com uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo), (Figura 3.13) utilizando 10-12 mg de amostras em cadinhos de safira sob uma atmosfera de nitrogênio dinâmico (50 mL min^{-1}) e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte (N_2) e em atmosfera oxidante (O_2).



Figura 3.13 - Equipamento TGA METTLER TOLEDO SDTA 822

E com o objetivo de avaliar as temperaturas de decomposição dos componentes de constituição dos materiais como as fibras de curauá, a matriz utilizada nos compósitos, lama vermelha e os compósitos com as várias frações foram obtidas as derivadas das massas em relação à temperatura ($T \times DTGA$).

Análise Térmica por calorimetria exploratória Diferencial DSC

As curvas de fluxo de calor foram obtidas utilizando um calorímetro DSC 822^e (Mettler-Toledo, Suíça), (Figura 3.14), sob uma atmosfera de nitrogênio (N_2) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Dois ciclos de aquecimento foram utilizados para cada amostra de (10-12 mg). Todas as experiências DSC foram realizadas em duplicatas, e os termogramas referem-se as curvas registradas.



Figura 3.14 - Equipamento DSC METTLER TOLEDO SDTA 822 E

3.2.4 Metodologia para caracterizar a Fibra de Curauá

As fibras de curauá foram caracterizadas quanto ao seu limite de resistência à tração, massa específica, diâmetro equivalente, teor de umidade e aspecto superficial.

A caracterização mecânica das fibras naturais depende essencialmente da determinação da área da seção transversal das fibras. Diferentemente das fibras sintéticas, as fibras naturais não possuem uma seção transversal circular, o que dificulta a determinação da área medindo-se o “diâmetro” ao longo do comprimento longitudinal da fibra, como normalmente aplicado na literatura.

As principais medidas das fibras de curauá foram efetuadas por microscopia óptica com lente reticulada. Para tal, foram preparados 50 corpos de prova (feixes e fibra), que foram embutidos em resina poliéster, lixados e polidos, sendo a determinação do diâmetro médio efetuada em microscópio ótico marca DMI com aumento de 100X, retículos de 10 mm, subdividido de 1 em 1 mm. Em seguida utilizando-se o referido equipamento foi determinado o comprimento médio da fibra. A massa específica aparente dos feixes de fibra de curauá determina-se pelo método de imersão em água e observação do volume deslocado. A umidade da fibra de curauá foi determinada em conformidade com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 3030. Foram secas amostras de cada fibra em uma estufa a 110° C por 24 horas. O ensaio foi repetido cinco vezes para cada fibra estudada.

Os testes de tração foram realizados em máquina universal de ensaio modelo EMIC DL 500 MF, com garras pneumáticas próprias para tração em fios e fibras e com célula de carga de 5 Kgf. A velocidade do ensaio foi de 30 mm/min, distância entre garras de 15 mm. Para o ensaio, utilizaram-se feixes de fibra de curauá, que após amostragem, foram cortados em frações de 20 cm, separados para formação dos corpos de prova, os quais foram expostos em ambiente com temperatura e umidade relativa controlada, mantendo-se a temperatura em 24 °C e umidade relativa aproximadamente em 60% por um período de 48 h.

Os aspectos da superfície da fibra foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, em microscópio marca *Hitachi Analytical Table Top* Modelo SEM TM3030, no Laboratório de Simulação de Processos PRODERNA/ITEC/UFPA. Conforme ilustrado na (Figura 3.15).



Figura 3.15 - Microscópio Eletrônico de varredura

Foi também avaliado o comportamento térmico das fibras de curauá, visando identificar as fases de decomposição das fibras e a temperatura de degradação e comparar com as condições de processamento dos compósitos, visando assegurar a integridade das fibras no processo de reticulação exotérmico do poliéster utilizado como matriz.

Em geral os métodos térmicos encontram ampla aplicação tanto no controle de qualidade quanto na pesquisa de produtos industriais a exemplo de polímeros, fármacos, argilas, minerais e ligas metálicas (SKOOG *et al.* 2002)

No presente trabalho para a fibra de curauá, as curvas foram obtidas com uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo), ilustrada na (Figura 3.13) utilizando 17,4 mg de amostras em cadinhos de safira sob uma atmosfera de nitrogênio dinâmico (50 mL min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10 ° C min⁻¹ em atmosfera inerte (N₂).

Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta versátil utilizada na identificação de espécies moleculares, que se baseia na identificação da natureza das ligações dos grupos funcionais existentes em um composto orgânico a partir dos diferentes níveis vibracionais presentes, pois os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração das amostras. A propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir ou refletir esta radiação. A transformada de Fourier possibilita, por meio do interferograma, fazer a obtenção do espectrograma (transmitância ou absorbância em função do número de onda) (NICOLET ANALITICAL INSTRUMENTS 1986).

O espectrômetro no infravermelho foi utilizado para a caracterização química da fibra de curauá bruta, cardada e tratada com álcalis. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro *Agilent Cary 630*, que conta com dois sumários removíveis, um para realização de análise por transmitância (FTIR) e outro por reflectância (ATR).

Neste trabalho foram utilizadas as duas análises para caracterização química do material, a faixa de leitura para ambos os módulos é de 650 a 4000 cm⁻¹, a resolução é de 8 cm⁻¹ para o módulo de FTIR e 4 cm⁻¹ para o de ATR, o aparelho foi operado em uma sala climatizada a 17°C de temperatura. A (Figura 3.16) apresenta as imagens do

equipamento (a) com o módulo de análises por ATR e (b) com o módulo de análises por FTIR com o módulo de análises por ATR.



Figura 3.16 - Equipamento utilizado nas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (a) por reflectância e (b) transmitância.

Devido a arquitetura do equipamento disponível, para as amostras analisadas por FTIR estas são dispostas em solução de um solvente orgânico que, após a evaporação da superfície, há a formação de um filme fino do material de interesse para então ser realizada a análise. Dessa forma todas as amostras são dissolvidas em etanol para realização das análises de FTIR. Já as análises por ATR foram realizadas sem que as amostras tenham passado por qualquer dissolução ou tratamento prévio. Em ambos os casos toda a faixa de leitura do equipamento é utilizada.

3.2.5 - Produção dos compósitos

Os compostos elaborados foram: [Poliéster (PI)/Lama Vermelha (LV)] [Poliéster (PI)/Fibra de curauá cardada (FCC)] e [Poliéster (PI)/Fibra de curauá cardada (FCC)/Lama vermelha (LV)].

Com base no planejamento do experimento foi possível confeccionar as placas de compósitos para os dados necessários, possíveis a uma avaliação exequível do uso de lama vermelha e fibra de curauá, evitando assim, a perda desnecessária de material. Para tal, foram produzidas placas de compósitos [Poliéster isoftálico (PI)/Lama Vermelha (LV)] com fração volumétrica de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40% (v/v) de lama vermelha, conforme a Tabela 3.2. Compósitos [Poliéster isoftálico (PI)/Fibra de curauá cardada (FCC)], nas proporções de fração volumétrica de 0%, 5%, 10%, 25% e 30% (v/v) de

fibra de curauá dispersas randômica e nas mesmas proporções orientadas e alinhadas a 0°, visualizados na Tabela 3.3. E compósitos [Poliéster isoftálico (PI)/Fibra de curauá cardada (FCC)/Lama vermelha (LV)], nas proporções das frações volumétricas de 5% de Lama vermelha, variando-se as frações volumétricas em 5, 10, e 25% de fibra de curauá randomicamente distribuídas na matriz, conforme a Tabela 3.4.

Para melhor compreensão do processo de fabricação são apresentados os fluxogramas para cada tipo de compósito em suas respectivas proporções, conforme as Figuras 3.17; 3.18 e 3.19.

Tabela 3.2 - Proporções da adição de Lama Vermelha em cada mistura.

Compósito	(PI) (%)	LV (%)
PI	100	0
PI 5LV	95	5
PI 10LV	90	10
PI 15LV	85	15
PI 20LV	80	20
PI 25LV	75	25
PI 30LV	70	30

Poliéster Isoftálico (PI); Lama Vermelha (LV);

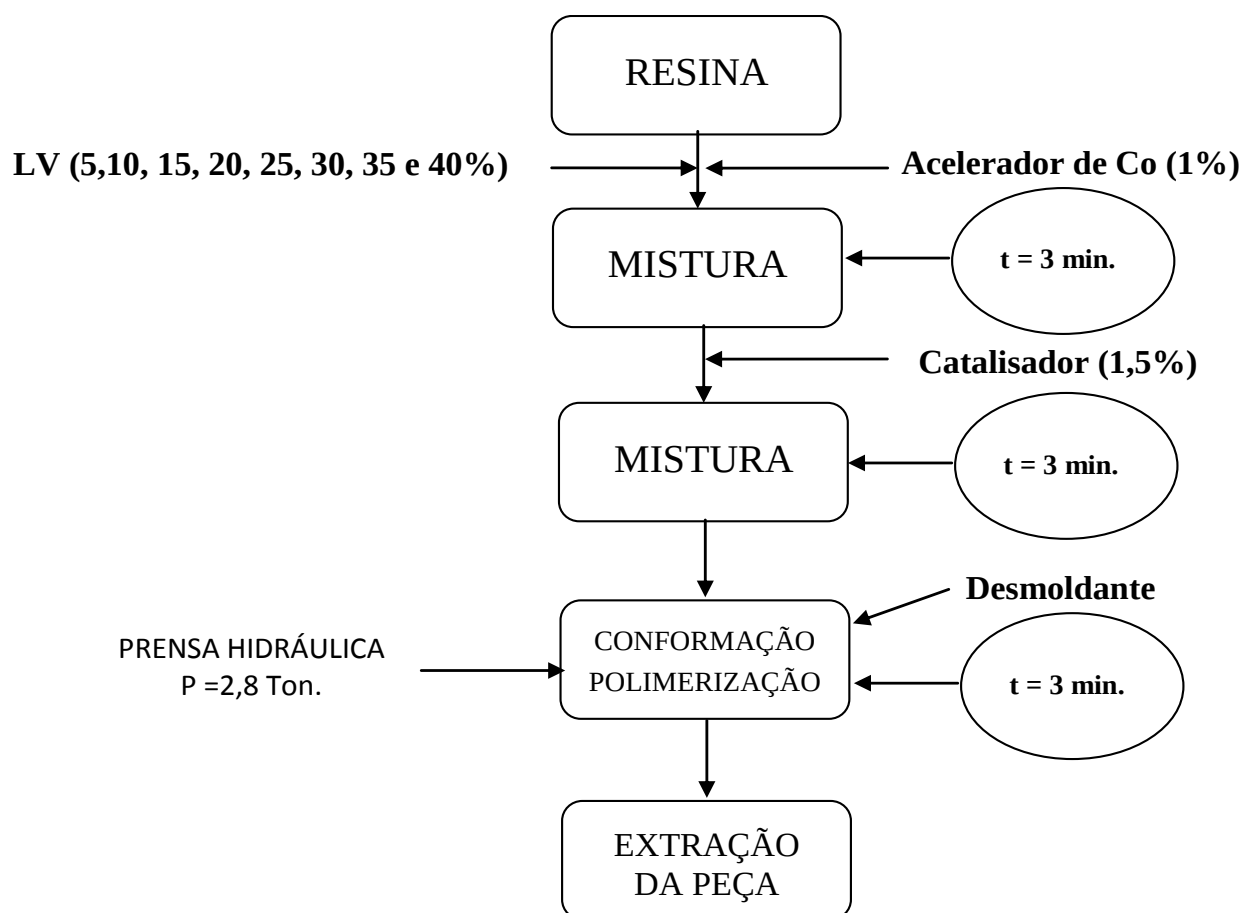


Figura 3.17 - Fluxograma da fabricação dos compósitos com lama vermelha

Tabela 3.3 - Proporções da adição de Fibra em compósito de poliéster.

Compósito	(PI) (%)	(FCC)(%)
PI 5FC	95	5
PI 10FC	90	10
PI 25FC	75	25
PI 30FC	65	35

Poliéster Isoftálico (PI); Fibra (FCC)

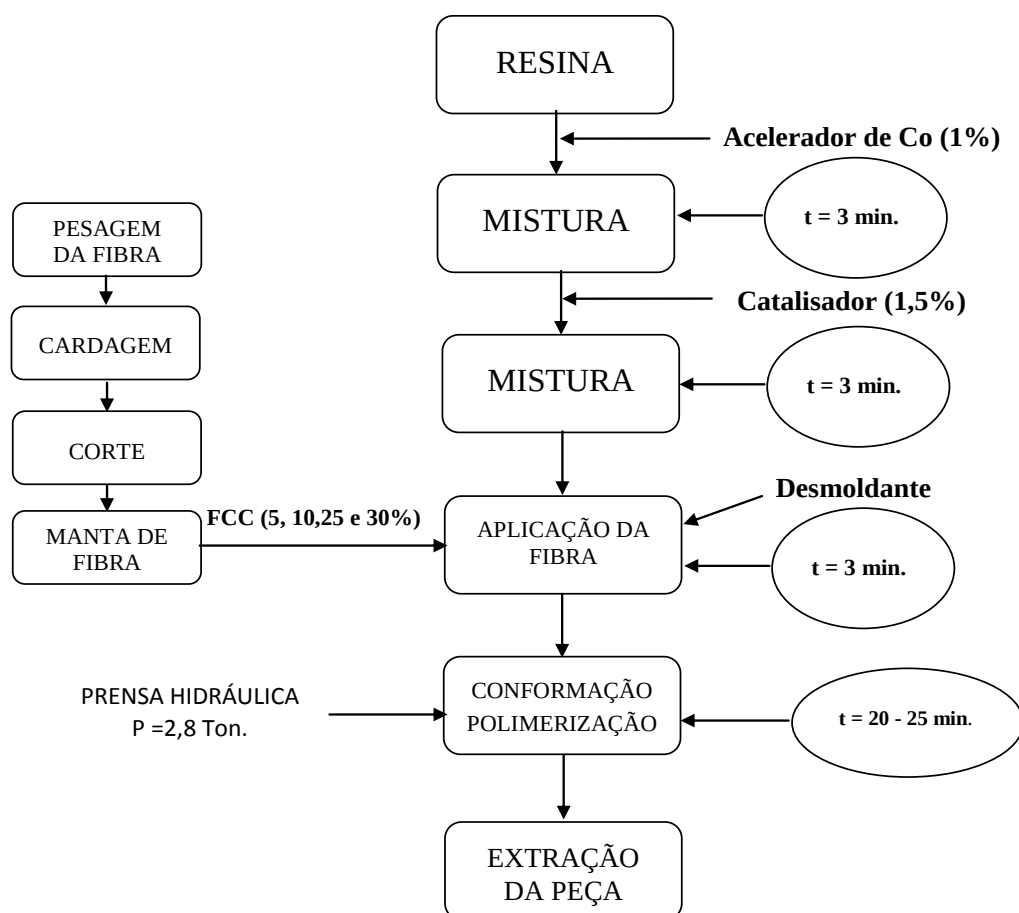


Figura 3.18 - Fluxograma da fabricação dos compósitos com fibra de curauá

Tabela 3.4 - Proporções da adição de Fibra e Lama Vermelha em compósito de poliéster.

Compósito	(PI) (%)	(LV) (%)	(FCC) (%)
PI 5LV5FC	90	5	5
PI 5LV10FC	85	5	10
PI 5LV20FC	75	5	20

Poliéster Isoftálico (PI); Lama Vermelha (LV); Fibra (FCC)

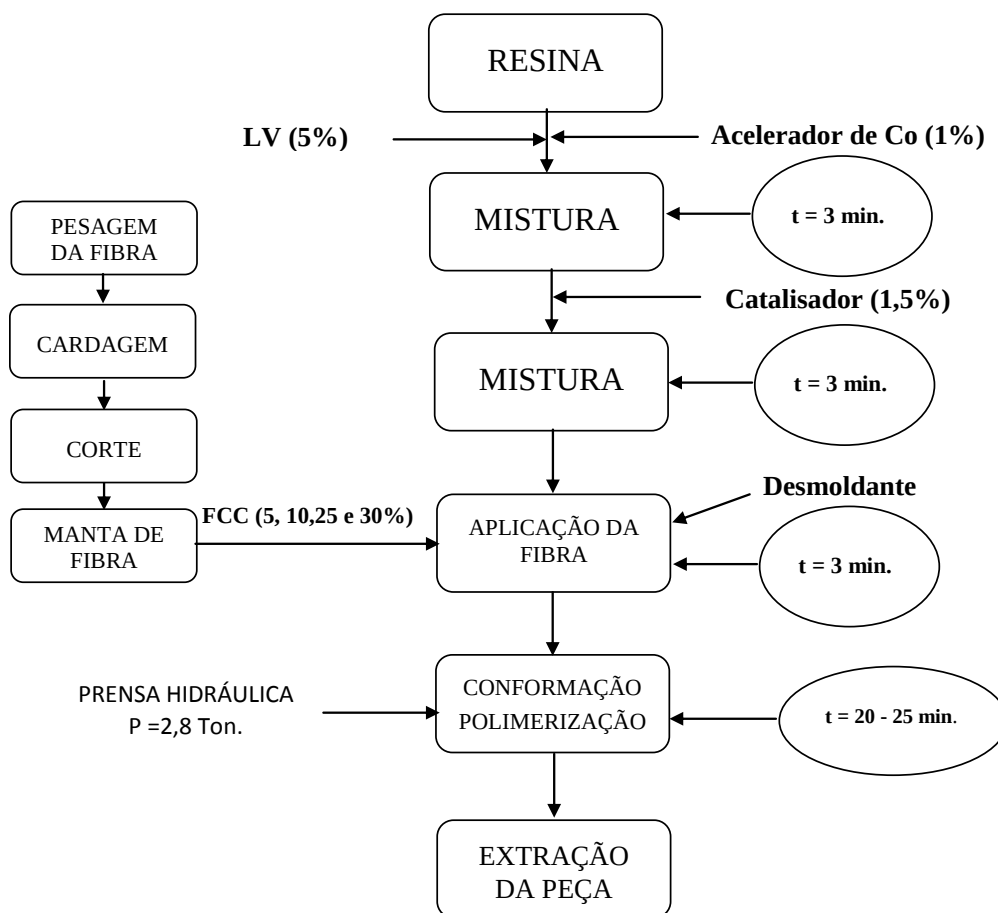


Figura 3.19 - Fluxograma da fabricação do compósito com fibra de curauá e lama vermelha

O processo de fabricação consiste em mistura da resina de poliéster isoftálico a 1,0% do promotor de reticulação CAT MET e em seguida misturar a carga a ser aplicada em cada tipo de compósito em conformidade com os fluxogramas descritos acima, sendo a mistura efetuada manualmente, visando a dispersão das partículas na matriz. O catalisador utilizado foi H BTANOX 50, na proporção de 1,5% v/v em relação à resina. Após a mistura da resina com os materiais empregados transfere-se a mesma mistura para o molde retangular em aço inoxidável, e após o fechamento do molde as placas dos compósitos são conformadas em prensa hidráulica a um tensão de 0,5 MPa em temperatura ambiente durante 30 min. Nenhum tratamento de pós-cura das amostras foi realizado. Após a remoção do material do molde este segue para análises conforme descrito anteriormente, e ilustrado na (Figura 3.12) do esquema da caracterização de materiais e compósitos produzidos.

3.2.6 - Propriedades Físicas e mecânicas dos compósitos com lama vermelha

Após a cura dos compósitos foram realizados os ensaios para se determinar as propriedades 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).

Porosidade Aparente

A medida da porosidade aparente foi determinada pela (eq.3.1):

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

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.

Absorção de Água

A medida de absorção de água foi efetuada através da seguinte (eq. 3.2):

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

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

Massa Específica Aparente

A massa específica aparente foi calculada através da (eq. 3.3):

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

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 a massa específica da água em g/cm³.

Os ensaios foram realizados após a obtenção dos corpos de prova a partir das placas de compósitos produzidos com lama vermelha, conforme descrito no item 3.2.2. (PI 5LV), (PI 10LV), (PI 15LV), (PI 25LV) e (PI 30LV), e após a fabricação foram cortados com serra de disco diamantadas, pesados em balança de precisão (Marca: GEHAKA, Modelo: BK 2000) assim definindo-se a massa de sólido seco do material. Em seguida os corpos de prova foram mergulhados em um recipiente contendo água por 24 horas. Após este período, foi determinada a massa úmida e em seguida, retirou-se a água em excesso do corpo. Dando-se continuidade a análise, colocou-se a balança sobre um suporte de madeira, engastando-se uma haste de aço inoxidável ao prato da balança, de forma que a referida haste pudesse suportar outro prato sob a balança, o qual ficou imerso em água destilada com o corpo de prova para se fazerem as medidas de massa imersa, uma vez que este está mergulhado em um recipiente com água suficiente para cobrir o corpo, onde o mesmo é posicionado abaixo do suporte de madeira.

Propriedades mecânicas dos compósitos

A partir da fabricação das placas dos compósitos especificados nas Tabelas 3.2; 3.3; 3.4, foram cortados os corpos de prova, nas dimensões apresentadas no desenho na (Figura 3.20), para a realização das análises de tração. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal AROTEC WDW 100E, com velocidade de ensaio de 2 mm/min, sendo ensaiados 06 corpos de prova de cada condição testada. Para o corte das placas foi utilizada uma máquina manual com serra de disco diamantado. Após esta etapa os corpos de prova foram submetidos ao acabamento com lima paralela murça 5 X 1,4 mm, para reduzir as rebarbas nas laterais e evitar as concentrações de tensões localizadas na peça submetida as análises.

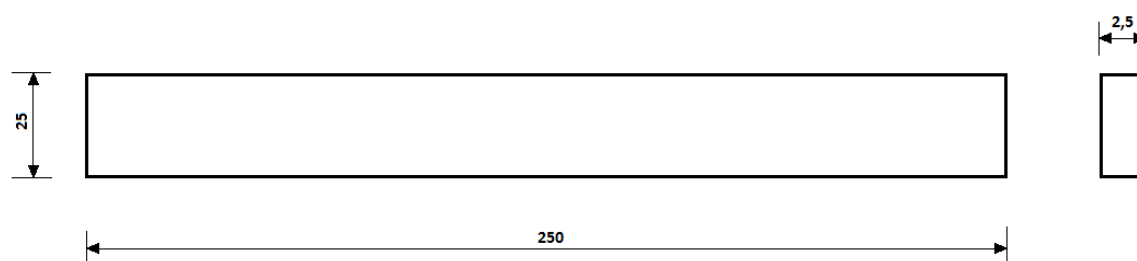


Figura 3.20 - Dimensões (mm) de corpos de prova para ensaio de tração conforme ASTM D 3039 (sem escala).

3.2.7 Propriedades Térmicas dos Compósitos com lama vermelha

A adição de lama vermelha à matriz de poliéster isoftálico promoveu significativas alterações nas propriedades térmicas dos compósitos formados. Estas alterações são percebidas a partir do processo de reticulação da matriz, causando mudanças no tempo de gelificação da resina e elevação da temperatura no processo de cura, influenciando no tempo de processamento do produto. Neste sentido, para maiores esclarecimentos da influência da lama vermelha nos compósitos poliméricos, foram realizadas as análises térmicas como: TGA, DSC, análise da condutividade térmica e comportamento dos compósitos no processo de combustão.

Estudo da combustão dos compósitos com lama vermelha

O material submetido ao estudo de combustão foi preparado a partir de Resina de poliéster contendo 1,5% de CAT TEM misturado a LV em proporções de 5, 15 e 25%, com agitação manual, até a completa dispersão das partículas na resina. O acelerador utilizado foi o H BTANOX catalisador de AEROJET® R 50, adicionado à mistura de resina e lama vermelha, que em seguida foi transferida para o molde de aço inoxidável e conformada a tensão de 0,5 MPa à temperatura ambiente durante 30 min. Nenhum tratamento de pós-cura foi aplicado às amostras. Após a cura o material foi removido do molde e destinado a sequência de caracterização, por análise de TGA, DSC, e flamabilidade. A lama vermelha foi submetida ao tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 600°C e juntamente com amostra de lama vermelha sem tratamento térmico foram submetidas a análise de DRX.

Testes de Flamabilidade (ASTM D 3801)

A análise de inflamabilidade para os compósitos com lama vermelha, foram realizados de acordo com o padrão americano de inflamabilidade UL V94, para as amostras com dimensões de $130 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$; 5 amostras de cada formulação de composto foram analisados para identificar o efeito de LV.

Condutividade térmica dos compósitos com lama vermelha

A determinação da condutividade térmica da matriz de poliéster e dos compósitos foram realizadas com a utilização do medidor de fluxo de calor *LaserComp* Fox-50 utilizando-se amostras circulares de 50 mm de diâmetro e espessura média de 2 mm de cada material. As medidas foram realizadas com a técnica de medição do fluxo de calor isolado, modificada para levar em consideração a resistência térmica de contato. O equipamento está de acordo com as normas ASTM C518-04 e E1530-06. A técnica de medição de fluxo de calor isolado consiste na condução de calor em uma amostra circular colocada entre duas placas planas paralelas e isotérmicas. As superfícies superior e inferior da amostra são mantidas a temperaturas constantes (prescritas pelo usuário), conhecidas e distintas entre si, de modo que a superfície com maior temperatura é chamada de superfície quente, enquanto a outra é chamada de superfície fria. A espessura do corpo de prova é medida pelo equipamento. As temperaturas das superfícies quente e fria são mantidas constantes através de um sistema de controle no qual o calor em excesso é removido por um trocador de calor ligado ao equipamento. A troca de calor por convecção da superfície lateral com o ambiente externo é modelada pela Lei de Resfriamento de Newton. Considera-se que a temperatura dessa vizinhança seja a média entre as temperaturas das superfícies quente e fria. O isolamento externo ajuda a manter constantes as temperaturas das superfícies superior e inferior e a temperatura da vizinhança. A (Figura 3.21) ilustra o arranjo experimental descrito.

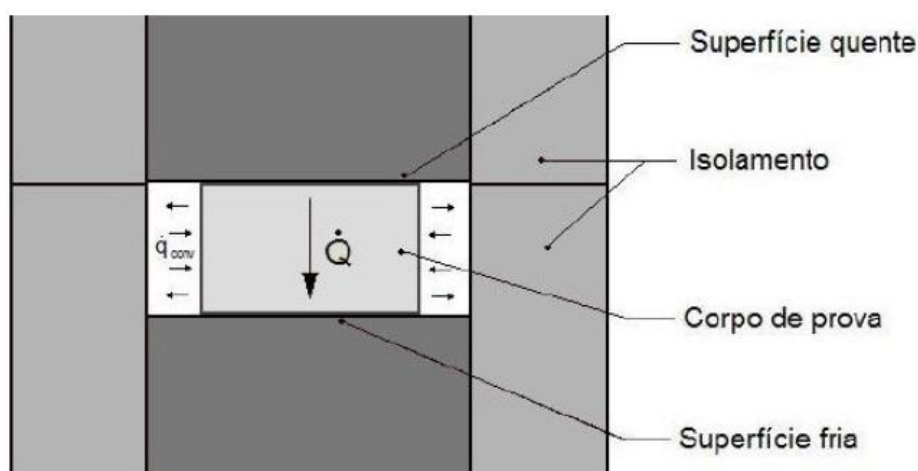


Figura 3.21 - Desenho esquemático do ensaio de determinação de condutividade térmica (Fonte: MOREIRA, 2011)

O método utilizado para a realização da medição foi o método de uma espessura. Os parâmetros utilizados como critério de equilíbrio térmico especificados como padrão para o Fox-50 estão demonstrados na Tabela 3.5. A curva de calibração utilizada foi a *Perspex* devido esta apresentar valores de condutividade térmica próximos da condutividade das amostras estudadas. A diferença de temperatura entre as placas superior e inferior foi definida em 20° C. A condutividade de cada corpo de prova foi medida à temperaturas de 0 e 25° C.

Tabela 3.5 - Critérios de equilíbrio térmico utilizado nos ensaios de condutividade térmica.

Descrição	Valor
Tamanho do Bloco	64
Número de estágio consecutivo em equilíbrio	12
Condição de equilíbrio de temperatura	1°C
Equilíbrio das medidas de vazão entre blocos	20 μ m
Equilíbrio percentual	2%
Blocos de cálculo	3

As análises da efetiva condutividade térmica, avaliadas no presente trabalho, foram efetuadas em compósitos constituídos de copolímero poliéster/estireno, com adição de lama vermelha nos teores de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%, os corpos de prova apresentam forma cilíndrica com diâmetro de aproximadamente 50 mm espessura de 5 mm, foram submetidas a análise de condutividade térmica nas faixas de temperatura de 0, 25, 50 e 75 °C. As amostras são visualizadas na (Figura 3.22), produzidas através do sistema de *hand lay up* e conformadas sob pressão de 0,5 MPa, conforme é apresentado na (Figura 3.23). O fluxograma de processo obedece aos mesmos critérios descritos no item 3.2.5 para a produção de compósito com lama vermelha, modificados apenas pela geometria dos moldes que são cilindros em aço galvanizado.



Figura 3.22 - Corpos de prova para medidas da condutividade térmica



Figura 3.23 - Produção do corpo de prova para análise de condutividade

3.2.8 - Propriedades Morfológicas

Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As morfologias das amostras de poliéster (ou seja, matriz) e compósitos de poliéster isoftálico/LV após a combustão foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura TM3000 operado a um feixe de elétrons primários de tensão de aceleração de 15 kV e a uma distância de trabalho de 9,6 mm. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro antes da observação de aumentar a clareza das imagens.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARATERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 - Características da Lama Vermelha.

Resultado das Análises físico-químicas e física

A lama vermelha procedente da refinaria de alumina Hydro Alunorte S.A, após a recepção no laboratório de engenharia química da UFPA, foi submetida às análises físicas e físico-químicas constatando-se pH com valor de 12,93 e umidade de 47% em peso. Sua massa específica foi de 2,13 g/cm³.

Resultados de análises químicas

A lama vermelha, resíduo da produção de alumina pelo processo Bayer, apresenta características que dependem da sua composição química, da natureza do minério de bauxita e também da técnica empregada no processo Bayer. Os dados foram obtidos de análises químicas efetuadas na lama vermelha por via úmida e por análise de absorção atômica (A.A), e estão apresentadas na Tabela 4.1. Observam-se consideráveis valores para os teores de ferro, alumínio e silício. Estes elementos causam influências significativas nas propriedades térmicas como a condutividade térmica, nas características físicas como massa específica, em materiais como os compósitos poliméricos. Os resultados estão em conformidade com a composição de lama vermelha apresentada por (TAKAHASHI *et al.*, 2007, HUA *et al.*, 2011), que constata considerável teor de ferro, alumínio, silício e sódio como os principais compostos contidos na composição do referido resíduo.

Tabela 4.1 - Composição química da lama vermelha.

Constituintes da (L V)*	(%) (m/m)
Fe ₂ O ₃	39,00
SiO ₂	17,89
CaO	0,91
Al ₂ O ₃	18,00
TiO ₂	4,56
Na ₂ O	9,97
V ₂ O ₅	0,13
MgO	-
K ₂ O	0,18
P.F.	10,92

P.F. (perda ao fogo);* Lama vermelha Hydro Alunorte.

Análise de difração de Raios-X

As composições mineralógicas das amostras de LV foram investigadas por meio da análise de DRX. Nas amostras de LV evidenciam-se picos correspondentes a hematita (Fe₂O₃), goetita (FeO (OH)), gibsitita (Al (OH)₃), sodalita (NaAlSi₄O₁₂Cl), caulinita (Al₆Si₂O₂- (OH)₄) e chantalita (CaAl₂SiO₄ (OH)₄). Os efeitos do tratamento térmico sobre as composições mineralógicas das amostras de lama vermelha nas temperaturas: ambiente, 400°C e 600°C são mostrados na análise de DRX, área pontilhada da (Figura 4.1). Nota-se que a LV em temperatura ambiente, apresenta pico de difração intensa em $2\theta = 20,29^\circ$, característico de gibsitita, assim como, o pico em $2\theta = 21,38^\circ$, característico de goetita. Que são extintos na LV após o referido tratamento nas temperaturas de 400 °C e 600°C, constatando-se a transformação de fase da gibsitita em Al₂O₃ e a goetita em Hematita Fe₃O₃, estes resultados estão em conformidade com os encontrados na lama vermelha pesquisadas por (JANKOVIĆ *et al.*, 2013, ANTUNES *et al.*, 2012 e MERCURY *et al.*, 2010).

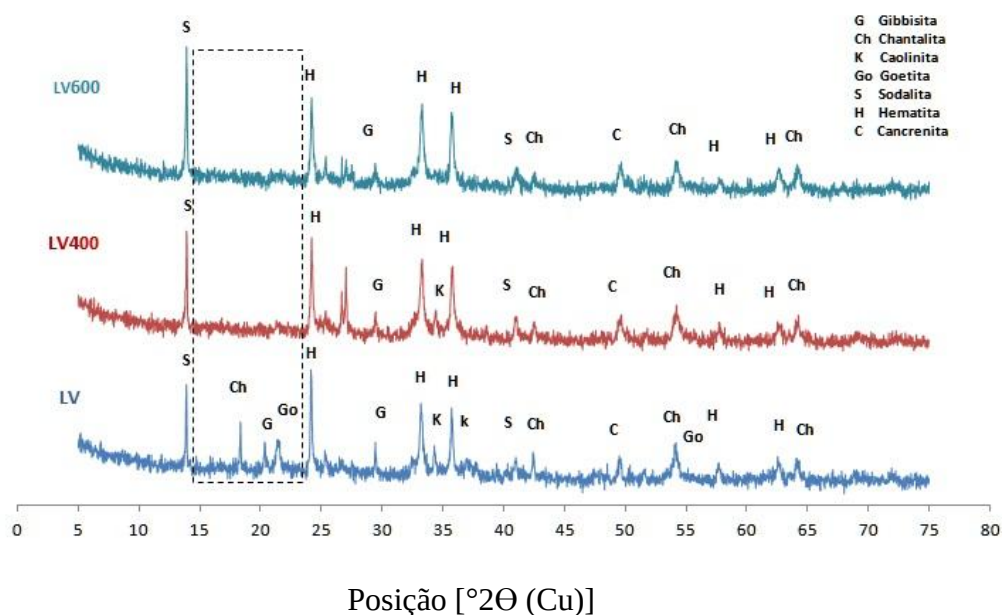


Figura 4.1 - Difração de raios-X da lama vermelha LV sem tratamento térmico, aquecida a 400°C e a 600°C.

4.1.2 - Características físicas, químicas e mecânicas da Fibra de curauá.

Resultado da análise física da fibra de curauá

Na Tabela 3.2 os resultados do teor de umidade das fibras de curauá bruta e cardada, são relativamente baixos. Os resultados das massas específicas encontradas para as fibras de curauá bruta e cardada estão muito próximos dos valores encontrados por (PINTO, 2008, SPINACÉ *et al.*, 2009 e SILVA, 2010).

Tabela 4.2 - Propriedades físicas da fibra de curauá

Fibra	Massa Específica (g/cm ³)	Teor de Umidade (%)	
		Média	Erro Padrão
Curauá bruto	1,14	10,24	0,162
Curauá cardado	1,11	10,94	0,174

Os diâmetros das fibras de curauá bruto e cardado da Tabela 4.3 são apresentados como os diâmetros equivalentes, pois foram medidos a partir das superfícies transversais dos feixes de fibra por microscopia ótica e lentes reticuladas, considerando-se que as fibras apresentam seções transversais circulares. Monteiro et al (2008) efetuaram estudos com a fibra de curauá bruta e encontraram medidas médias para o diâmetro das fibras de 140 μm , valores bem acima dos encontrados no presente trabalho. Estas variações nas dimensões da seção transversal das fibras são atribuídas aos variados procedimentos empregados na extração, limpeza e secagem das fibras, podendo danificar ou apenas promover a fibrilação dos feixes fibrosos e influenciar significativamente nas dimensões da seção transversal, que no estado original é constituída de hemicelulose, pectina e lignina e celulose (SPINACÉ *et al.*, 2009).

É possível observar na microscopia eletrônica de varredura MEV da (Figura 4.2), um feixe da fibra de curauá no estado bruto e na (Figura 4.3), a fibra de curauá cardada, que apresenta feixes de fibrilas com menor conteúdo de gomas, mostrando que numa simples operação podem ocorrer alterações significativas nas superfícies das fibras, capazes de promover mudanças nas propriedades físicas e mecânicas destas.

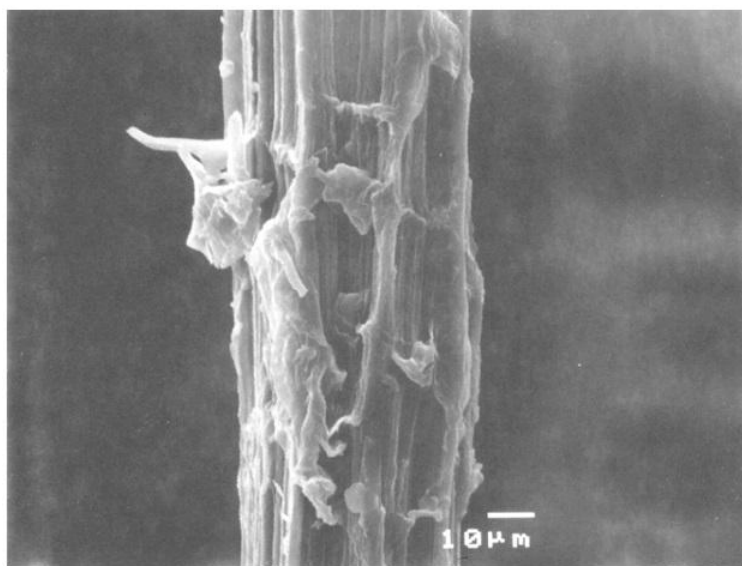


Figura 4.2 - Feixe de microfibrilas bruta de curauá em vista longitudinal na (MEV) 750X

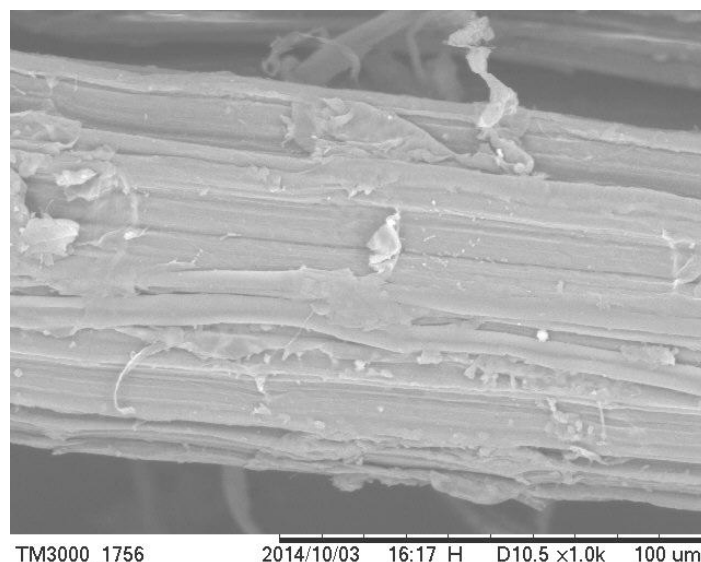


Figura 4.3 - Feixe de fibra de curauá cardada em (MEV)

Tabela 4.3 - Resultados dos diâmetros equivalentes das fibras de curauá bruta e cardada.

Fibra	Diâmetro Equivalente (μ m)	
	Média	Erro Padrão
Curauá bruto	95	0,07
Curauá cardado	65	0,04

Resultado da análise FTIR da fibra de curauá

Os resultados da análise FTIR das amostras de curauá bruto, cardada e tratada com a lixívia da dispersão aquosa da lama vermelha fornecida por Hidro Alunorte, são mostrados na (Figura 4.4).

Os espectros das fibras de curauá não modificadas apresenta uma banda larga na região de 3300 cm^{-1} , relativa à deformação axial do grupo OH envolvidos em ligações de hidrogênio, característicos de compostos como celulose, hemicelulose.

O *dublete* ao redor de 2920 e 2850 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação C-H. A banda característica em 1740 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial do grupo C=O ácido, enquanto que a banda característica próxima de 1630 cm^{-1} está relacionada com a ligação C=O do aldeído conjugada com a ligação C=C, que são característicos da presença de celulose.

A banda na região de 1430 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação C-C do anel aromático (vibração do esqueleto do anel), embora também possa estar relacionada com a deformação angular no plano do anel da ligação O-H, como indicado pela presença de uma banda em 1315 cm^{-1} , correspondem em grande parte a celulose presente na fibra de curauá.

A deformação axial da ligação C-H pode ser observada em 1370 cm^{-1} e a banda característica próxima de 1245 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação C=O aromática. A banda ao redor de 1200 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica C-O-C enquanto que a deformação axial simétrica aparece em 1100 cm^{-1} e 1305 cm^{-1} . Bandas características próximas de 900 e 650 cm^{-1} correspondem à deformação angular dos hidrogênios do anel aromático da lignina presente nas fibras de curauá (SOUZA, 2009).

De acordo com SPINACÉ *et al.*, (2009), picos de absorção intensa correspondem a celulose, hemicelulose e lignina que compõe a fibra de curauá em $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (OH grupo), $2900\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ (grupo CH), $1776\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ (grupo C = O), 1270 cm^{-1} (C-O-C grupo) e em torno de 1050 cm^{-1} (C-O(H)).

Estas distribuições estão de acordo com as análises efetuadas por SOUZA *et al.*, (2009) referente a fibra de curauá bruta. E os resultados apresentados para as fibras tratadas com álcalis (desgomadas) e cardadas, apresentam redução significativa nas bandas características em (3380 cm^{-1}), relativas à deformação axial dos grupos (OH) envolvidos nas ligações de hidrogênio. Ainda de acordo com os resultados obtidos por SPINACÉ *et al.*, (2009), na região em 1070 cm^{-1} , ocorre à redução das intensidades destas bandas, devido à eliminação de hemicelulose halocelulose e lignina. Da mesma foram pela ação do tratamento mecânico e químico, observa-se a diminuição das intensidades das bandas relacionadas aos compostos de hemicelulose e lignina.

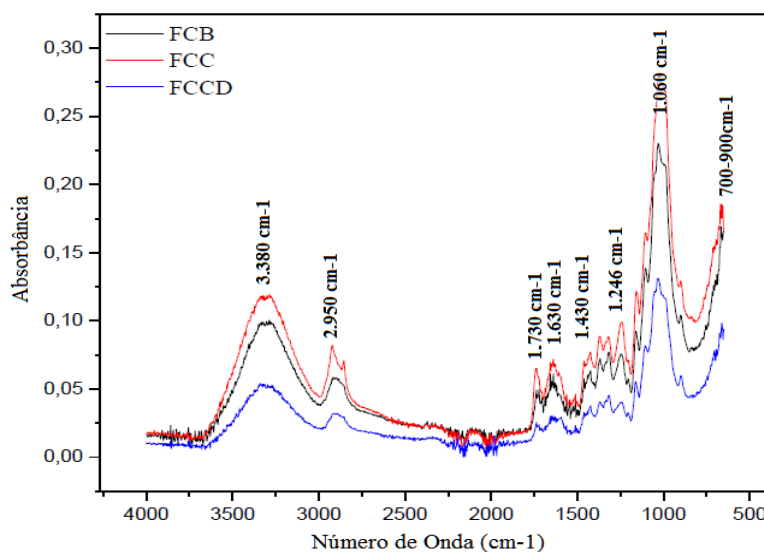


Figura 4.4 - Espectro de FTIR das fibras de curauá Bruta FCB, Fibra de Curauá Cardada FCC e Fibra de curauá tratada Sol. Alcalina FCCD

Resultados das análises térmicas da fibra de curauá bruta e cardada

Na análise de TGA da fibra de curauá em atmosfera inerte, (Figura 4.5), observar-se as etapas de decomposição dos principais constituintes da fibra. Evidencia-se a perda de massa de 6,2 % que ocorre na faixa de temperatura entre (25°C e 200°C) relacionada com a eliminação de água contida nas fibras. Em um segundo estágio, podemos observar dois degraus: sendo o primeiro a 335,5°C com 62,6% e o segundo a 411,9°C com perda de massa de 12,2 %, que representam a degradação dos principais constituintes da fibra: celulose, hemicelulose e lignina. No processo de pirólise é possível identificar os diferentes processos de degradação das fibras, sendo que o primeiro degrau na faixa de 200 e 296°C indica a degradação da hemicelulose, na faixa de 240 e 280°C indica a degradação da celulose e de 280 e 412°C indica a degradação da lignina. Estes resultados da análise TGA estão de bom acordo aos reportados por (TOCZAK *et al.* 2007).

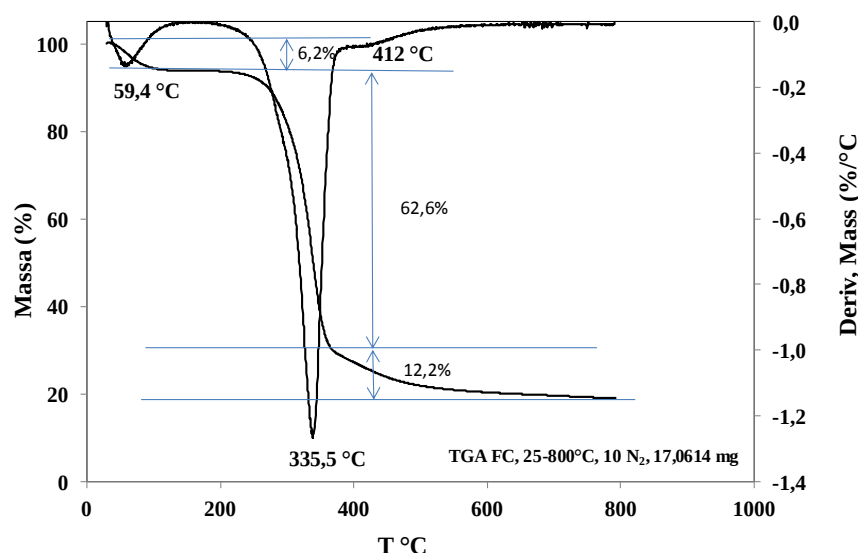


Figura 4.5 - TGA. DTGA da Fibra de Curauá Bruta

Resultados das análises mecânicas da fibra de curauá

A resistência à tração das fibras de curauá de 274,43 MPa, Tabela 4.4, foi 22,24% superior à resistência da fibra de curauá cardada. O coeficiente de variação dos ensaios realizados foi de 25,87%, valor inferior aos encontrados na literatura. Comparados aos resultados encontrados por FARUK *et al.* (2012), 500-1150 MPa, SPINACÉ *et al.* (2009), 900 MPa e SOUZA, (2010), 795,78 MPa, esses resultados são bem maiores que os reportados no presente trabalho. Entretanto, autores como TOMCZAK *et al.* (2007), obtiveram média de resistência para a fibra de curauá de 220,5 MPa, assim como, os resultados encontrado por LOPES *et al.* (2011), 268,3 MPa e TAKAHASHI *et al.* (2011), 285,90 MPa, demonstraram expressiva variação encontrada para os valores de resistência a tração para a fibra de curauá. Este fato pode ser atribuído tanto às condições intrínsecas da fibra, como aos procedimentos de execução dos testes de resistência. TOMCZAK *et al.* (2007), constataram que a resistência à tração de fibras de curauá diminui significativamente com a distância entre as garras e com o aumento do diâmetro das fibras.

Outro fator a ser considerado é a variação da seção transversal das fibras, que para efeito de cálculo são consideradas como circulares e apresentam significativa variação das dimensões dos lumens nos feixes de fibras. Esta informação pode ser constatada em PEREIRA *et al.* (2012), que ao estudar as fibras de sisal, coco e juta, correlacionou a resistência à tração com a seção transversal, analisando a espessura de

parede e dos lumens. Confirmou que estes aspectos contribuem com os resultados de resistência das fibras, porém, ressalta a importância da composição destas com ênfase no conteúdo de celulose.

A fibra de curauá, por exemplo, apresenta menor lúmen e menor área da seção transversal, sendo a mais resistente dentre as fibras estudadas, com resultado de tensão de ruptura de (859-1404 MPa), (SILVA *et al.* 2008), e a fibra de sisal a segunda em resistência a tração com resultados de (530-640 MPa), ((SATHISHKUMAR *et al.* 2015), com conteúdo de celulose de 73% e lumens maiores e espessura reduzida das paredes celulares alcança valores muito próximos à fibra de curauá, atribuído ao elevado teor de celulose. Portanto confirma-se a importância da fibra de curauá como reforço em materiais compósitos poliméricos.

Tabela 4.4 - Resultados de tração das fibras de curauá bruta e cardada

Fibra	Tensão de ruptura (MPa)	
	Média	Erro Padrão
Curauá bruto	274,43	9,06
Curauá cardado	224,50	7,92

4.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.

4.2.1 - Variação da Porosidade com o aumento da fração volumétrica de lama vermelha

Os resultados de porosidade para os compósitos de poliéster insaturado e lama vermelha mostrados na Tabela 4.5, demonstram que o aumento da fração volumétrica de lama vermelha acarreta um leve aumento na porosidade dos compósitos. Estes resultados podem ser explicados, pela formação de agregados de lama vermelha formados com as finas partículas da referida carga na matriz de poliéster isoftálico, que causa a formação de vazios no interior do compósito (Figura 4.17) indicada por setas de cor amarela.

Tabela 4.5 - Porosidade dos Compósitos com Adição de Lama Vermelha

Corpo de Prova	LV (%)	ϕ (%)
PI	0	0,22
PI5LV	5	0,20
PI 10LV	10	0,38
PI 25LV	25	0,59
PI 30LV	30	0,72

ϕ Porosidade expressa em (%)

4.2.2 - Variação da Massa Específica dos compósitos com adição de lama vermelha

Os resultados das massas específicas para os compósitos de poliéster isoftálico e lama vermelha Tabela 4.6, obtidos a partir dos compósitos de poliéster com lama vermelha (Figura 4.6). Evidencia-se que o aumento da adição de lama vermelha promove a elevação da massa específica do compósito. O referido resíduo apresenta elevada da massa específica em relação à matriz de poliéster isoftálico, como observado no gráfico da (Figura 4.7). Nota-se um comportamento linear do acréscimo da massa específica com o aumento da fração de lama vermelha, em conformidade com os resultados encontrados por (SAXENA, 2012), (CUNHA, 2012) e (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Tabela 4.6 - Massa Específica dos Compósitos com Adição de Lama Vermelha

Cp	PI $\rho(\text{g cm}^{-3})$	PI 10%LV $\rho(\text{g cm}^{-3})$	PI 20%LV $\rho(\text{g cm}^{-3})$	PI 30%LV $\rho(\text{g cm}^{-3})$
1	1,1752	1,2722	1,5195	1,6108
2	1,1272	1,2346	1,4459	1,5954
3	1,1567	1,2545	1,5129	1,5892
4	1,1331	1,2890	1,4957	1,5440
5	1,1966	1,3058	1,4957	1,5724
6	1,0969	1,2722	1,4957	1,5900
7	1,1691	1,2631	1,4601	1,5669
Média	1,1507	1,2702	1,4894	1,5813
D. Padrão	0,0338	0,02308	0,0269	0,0219

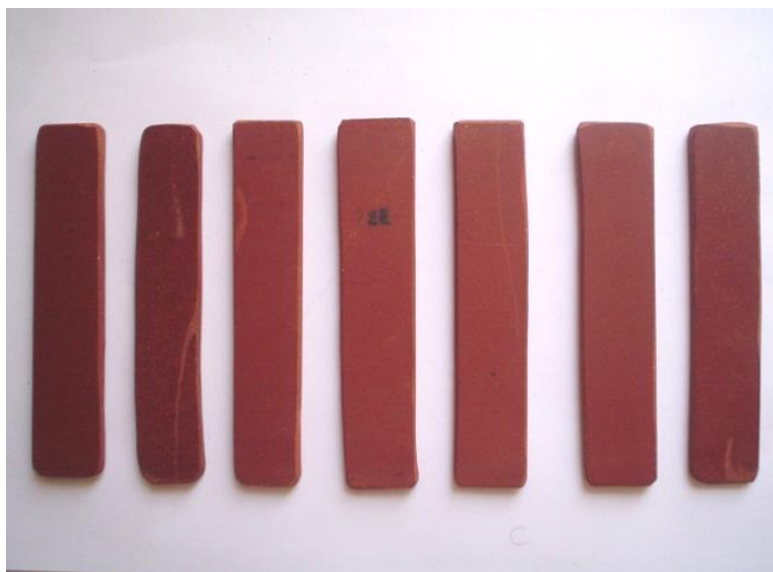


Figura - 4.6 Corpos de prova dos compósitos de matriz de poliéster carregados com LV para análise da massa específica.

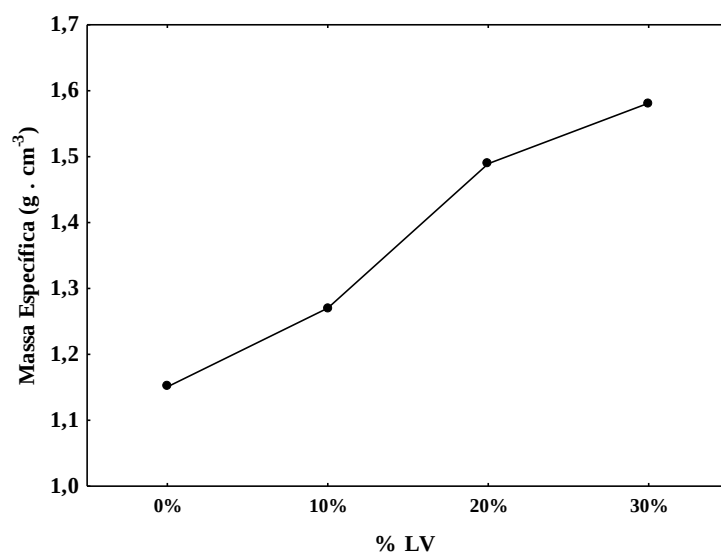


Figura 4.7 - Massa específica dos compósitos com aumento da fração de LV

Os resultados das massas específicas dos compósitos da Tabela 4.6 apresentam distribuição de probabilidade normal, conforme o gráfico da (Figura 4.8), apresenta o valor de P igual a 0,552, ao nível de 0,05 de significância, portanto, ($p > \alpha$).

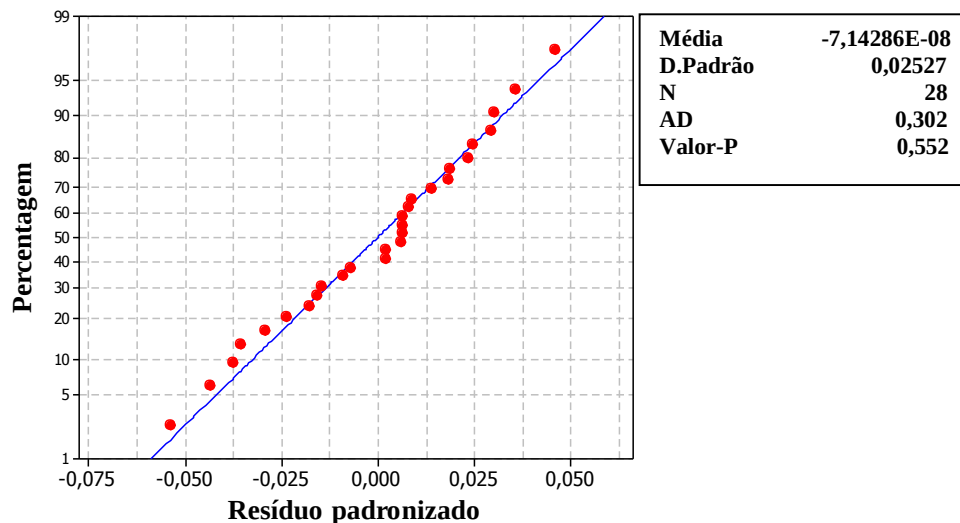


Figura 4.8 - Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos resultados das massas específicas dos compósitos de Poliéster/LV.

A análise de variância para dos resultados das massas específicas dos compósitos com o carregamento de lama vermelha nas frações de (0, 10, 20 e 30%) é exibido na Tabela 4.7. Com base nos resultados da análise de variância, foi possível calcular a mínima diferença significativa entre as médias das massas específicas de cada compósito através do teste “t”.

Tabela 4.7 - ANOVA para os compósitos com poliéster carregados com lama vermelha.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	3	0,81827	0,27276	379,61	0,000
Resíduos	24	0,01724	0,00072		
Total	27	0,83551			

Pelo teste “t”, calcula-se o valor da Mínima Diferença Significativa (MDS) a partir da (Eq. 4.1).

$$MDS = t\left(\frac{\alpha}{2}, GLR\right) \sqrt{\frac{2 QMR}{n}} \quad (4.1)$$

Onde o valor de “t” é obtido da tabela de distribuição t, em função de $\alpha/2$ e dos graus de liberdade do resíduo, GLR; o valor de QMR obtido da tabela de análise de variância (ANOVA, Tabela 4.7). Desse modo o valor de MDS para os compósitos de

poliéster isoftálico com carregamento de lama vermelha de (0, 10, 20 e 30%) é de 0,000212 e as diferenças das médias entre os compósitos são iguais a: (0,1195; 0,3387; 0,4306; 0,2192 e 0,0919 respectivamente), constatando-se a influência da LV em compósitos de poliéster isoftálico pelo aumento da massa específica em 10,38% em relação à matriz de poliester, com carregamento de 10% de LV, aumento de 29,43% com carregamento de 20% de LV e de 37,42% com carregamento de 30% de LV.

4.2.3 - Influência da adição de lama vermelha nas propriedades mecânicas

A partir dos testes de resistência a tração dos compósitos com matriz de poliéster isoftálico carregados com lama vermelha nas proporções de (0, 5, 10, 20, 25 e 30%), foi possível avaliar a influência da lama vermelha a partir da variação das tensões de ruptura e da variação dos módulos de elasticidade desses compósitos. Os resultados de tensão de ruptura podem ser observados na Tabela 4.8 e através do gráfico (tensão *versus* % LV) na (Figura 4.9).

Tabela 4.8 – Resultados da tensão de ruptura dos compósitos carregados com lama vermelha nas frações volumétricas de (0, 10, 20, 25 e 30%)

Cp	PI σ (MPa)	PI 5%LV σ (MPa)	PI 10%LV σ (MPa)	PI 25%LV σ (MPa)	PI 30%LV σ (MPa)
1	14,31	8,90	19,60	11,89	13,68
2	22,31	9,78	16,51	13,27	20,22
3	29,45	11,20	14,28	11,66	18,32
4	23,32	10,20	11,08	13,37	13,08
5	22,35	10,80	8,31	9,53	16,59
Média	22,34	10,17	13,96	11,94	16,38
D.Padrão	5,38503	0,89771	4,43372	1,55746	3,03039

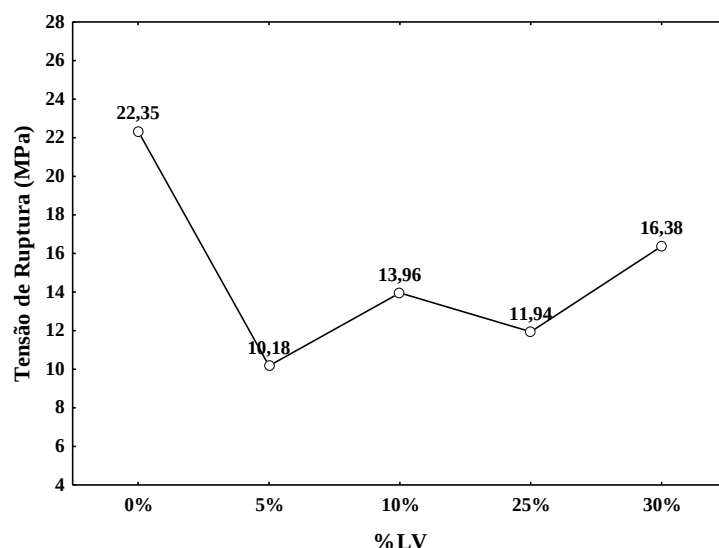


Figura 4.9 - Resistência mecânica dos compósitos com adição de lama vermelha.

Com base no teste de normalidade de Anderson-Darling (Figura 4.10), nota-se que a distribuição dos resíduos das tensões de ruptura dos compósitos de poliéster isoftálico carregados com LV, apresenta distribuição de probabilidade normal, com valor de P igual a 0,102, ao nível de significância ($\alpha = 0,05$), sendo o valor de $P > \alpha$.

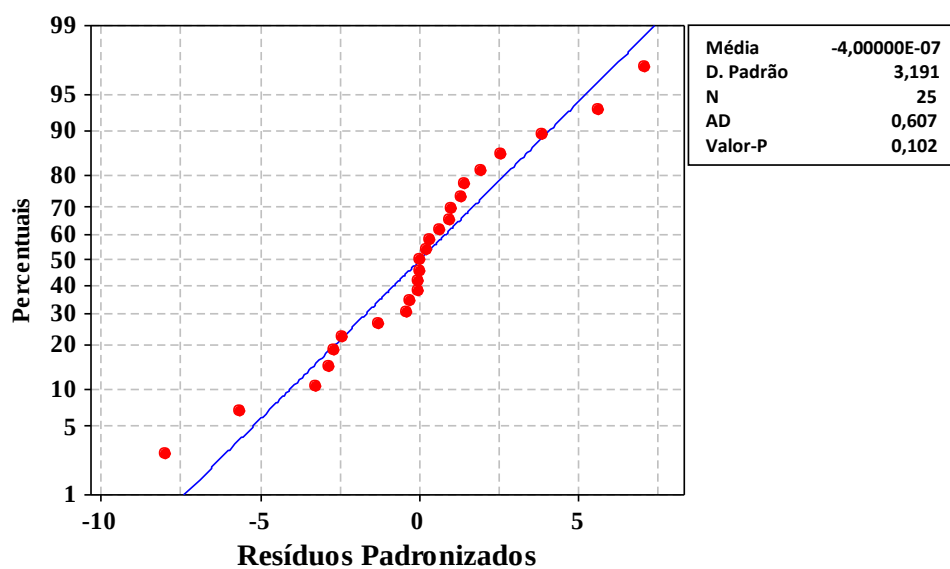


Figura 4.10 - Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos resultados de tensão de ruptura dos compósitos carregados com LV.

A análise de variância dos resultados das tensões de ruptura dos compósitos nas frações de (0, 5, 10, 25 e 30%) de lama vermelha é exibido na Tabela 4.9. Os dados foram calculados com base nos valores das tensões de ruptura dos referidos compósitos,

para aplicação do teste de hipótese ao nível de significância $\alpha = 0,05$, onde a hipótese nula H_0 será considerada quando as tensões de rupturas dos compósitos forem iguais e a hipótese alternativa H_1 , ocorrerá quando pelo menos uma das médias de tensão dos compósitos for diferente das demais.

Tabela 4.9 - ANOVA dos resultados das tensões de ruptura dos compósitos com matriz de poliéster carregada com lama vermelha.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	4	447,891	111,973	9,1638	0,000224
Resíduos	20	244,380	12,219		
Total	24	692,272			

A partir da tabela de distribuição F (Fisher-Snedecor), para um nível de confiança de 5%, com 4 graus de liberdade para o numerador (tratamentos) e 20 graus de liberdade para o denominador (resíduos), o valor de $F_{(0,05; 4; 20)}$ é igual a 2,87 $F_{\text{(tabelado)}}$ e o valor de F obtido da análise de variância da Tabela 4.9, $F_{\text{ANOVA}(0,05; 4; 20)}$ é igual a 9,1638. Portanto constata-se que $F_{\text{(tabelado)}} < F_{\text{ANOVA}(0,05; 4; 20)}$, rejeitando-se, portanto, a hipótese nula H_0 . Conclui-se que pelo menos uma das médias de tensão de ruptura é diferente das demais.

Para avaliar as diferenças entre as médias das tensões de ruptura dos compósitos, foi aplicado o teste “t” de comparação de médias. A partir dos resultados constatou-se haver diferença significativa entre o valor de tensão de ruptura do compósito com poliéster isoftálico (PI) e os valores das médias das tensões dos compósitos com frações de (0, 5, 10, 25 e 30% de LV), onde o valor de P pode ser observado em *itálico* na Tabela 4.10, quando as respectivas médias, comparadas duas a duas, forem diferentes. Estes resultados comprovam que a lama vermelha influencia na redução da tensão de ruptura quando carregada em compósito de poliéster isoftálico, nas frações de LV citadas.

Porém, não há diferença significativa entre os valores das médias de tensão de ruptura dos compósitos com (5, 10 e 25% de LV), com o valor de P, *sem grifo*, na Tabela 4.10. Este resultado comprova que em pequenas frações de carregamento de LV limitando-se em 25%, ocorre a redução da resistência dos compósitos.

Os valores médios das tensões de ruptura do compósito carregado com 30% de LV em comparação com os compósitos com carregamento de (0, 5% de LV) apresentam diferenças significativas ao nível de 0,05 com valores de P exibidos na Tabela 4.10 em *itálico*. Mas, a média da tensão de ruptura do compósito com 30% de LV comparada as médias dos compósitos com (10 e 25% de LV) não apresentam diferença significativa, mostrando que ocorre certa melhoria nas propriedades mecânicas a partir do carregamento com 10% de LV.

Tabela 4.10 Teste de comparação de médias (Teste “t”), para avaliar tensões de ruptura dos compósitos com LV.

Tratamento	(1) 22,34 (MPa)	(2) 10,17 (MPa)	(3) 13,95 (MPa)	(4) 11,94 (MPa)	(5) 16,37 (MPa)
PI		<i>0,000022</i>	<i>0,001135</i>	<i>0,000135</i>	<i>0,013782</i>
PI 5LV	<i>0,000022</i>		0,102775	0,433888	<i>0,010930</i>
PI 10LV	<i>0,001135</i>	0,102775		0,373060	0,286339
PI 25LV	<i>0,000135</i>	0,433888	0,373060		0,058502
PI 30LV	<i>0,013782</i>	<i>0,010930</i>	0,286339	0,058502	

A partir dos dados das análises de tração foram calculados os módulos de elasticidade dos mesmos compósitos com a adição de lama vermelha, para avaliar a influência da adição de lama vermelha em relação à rigidez dos compósitos analisados com auxílio dos resultados das curvas tensão versus deformação. Os resultados dos módulos de elasticidade são apresentados na Tabela 4.10 e do gráfico da (Figura 4.11).

Tabela 4.11 Resultados dos módulos de elasticidade dos compósitos com matriz de poliéster carregada com LV nas frações de (0, 5, 10, 25 e 30%)

Cp	PI E(GPa)	PI 5%LV E(GPa)	PI 10%LV E(GPa)	PI 25%LV E(GPa)	PI 30%LV E(GPa)
1	0,9740	0,9155	0,4970	0,8670	0,8370
2	0,9440	0,5417	0,7986	1,0000	1,0710
3	1,4590	0,6772	0,7729	0,9680	1,3210
4	1,0300	0,9133	0,6540	0,8880	1,0980
5	0,9530	0,5454	1,2424	0,8020	1,2500
Média	1,072	0,71862	0,79298	0,905	1,1154
D.Padrão	0,218908	0,186871	0,278088	0,079586	0,187196

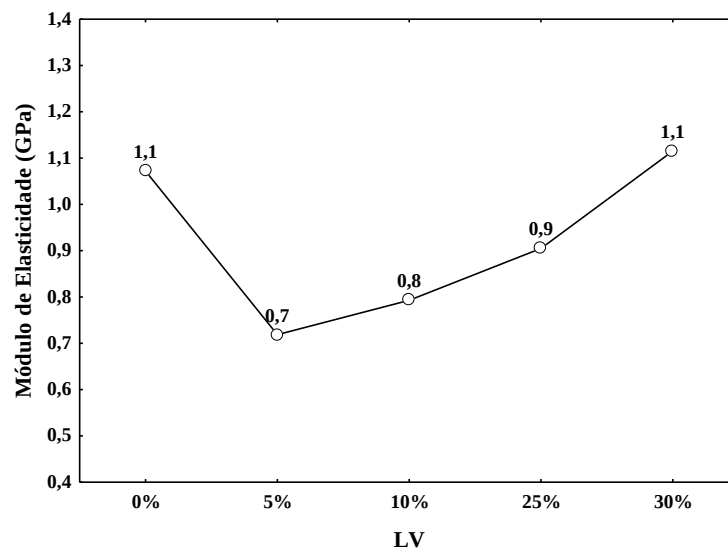


Figura 4.11 - Módulo de elasticidade dos compósitos com adição de lama vermelha.

Constata-se através do teste de normalidade de Anderson-Darling, representado na (Figura 4.12), que os resíduos das médias dos módulos de elasticidade dos compósitos com carregamento de lama vermelha de (0, 5, 10, 25 e 30%), apresentam distribuição de probabilidade normal, com valor de P igual a 0,121 a 0,05 de significância.

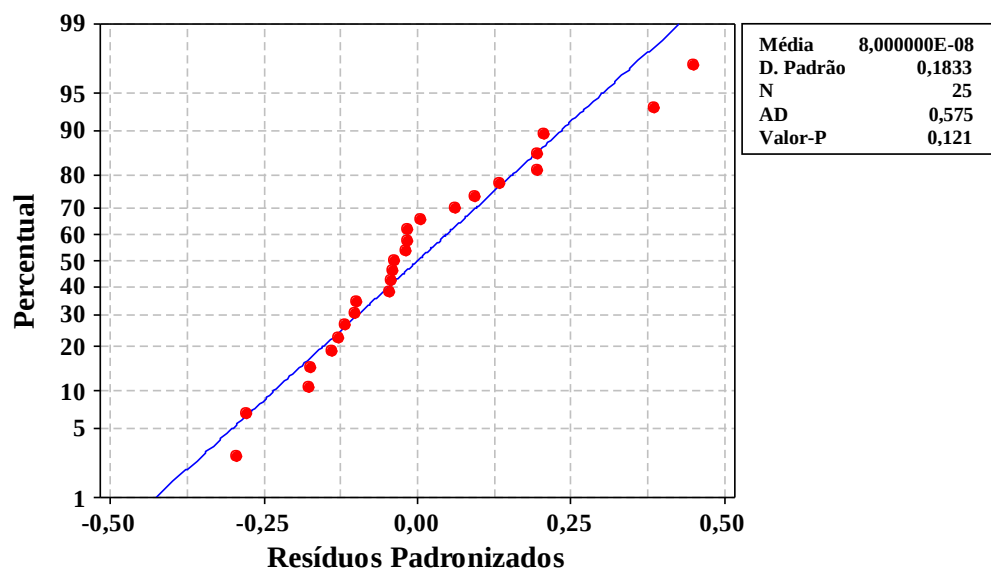


Figura 4.12 - Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos módulos de elasticidade dos compósitos carregados com LV.

A análise de variância dos resultados dos módulos de elasticidade dos compósitos nas frações de (0, 5, 10, 25 e 30%) de lama vermelha é exibido na Tabela 4.11. Os dados foram calculados com base nos valores dos módulos de elasticidade dos referidos compósitos para aplicação do teste “t” de hipótese ao nível de significância $\alpha = 0,05$, não sendo rejeitada a hipótese nula H_0 quando as diferenças entre as médias dos módulos de elasticidade dos compósitos forem menores que o valor de MDS e a hipótese alternativa H_1 aceita quando as diferença forem maiores que o valor do MDS calculados conforme a Eq. (4.1).

Tabela 4.12 - ANOVA dos resultados dos módulos de elasticidade para os compósitos com poliéster carregados com lama vermelha

Causas de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	4	0,59093	0,14773	3,6652	0,021399
Resíduos	20	0,80614	0,04031		
Total	24	1,39708			

Com base nos resultados da análise de variância, foi calculado o valor de MDS para os módulos de elasticidade dos compósitos de poliéster isoftálico com carregamento de lama vermelha de (0, 5, 10, 25 e 30%), sendo o valor de MDS igual a 0,016817 e as diferenças entre as médias dos módulos de elasticidade da matriz e das demais médias dos compósitos iguais á 0,03534; 0,27902; 0,1670 e 0,0434 respectivamente, sendo essas diferenças maiores que o valor de MDS, portanto, rejeita-se a hipótese nula entre a média do poliéster isoftálico e as médias dos outros compósitos.

Deste modo, constata-se a influência da LV nos compósitos com matriz de poliéster isoftálico, causando a redução dos módulos de elasticidade em 32,96%; 26,02% e 15,58% no compósito com (5, 10 e 25% de LV) respectivamente, e o aumento de 4,04% no compósito com 30% de LV.

Estes resultados demonstram que o carregamento em 5% de LV promove a maior redução do módulo de elasticidade dos compósitos com lama vermelha em relação ao módulo da matriz, e a expressiva recuperação do módulo de elasticidade com o aumento do carregamento de LV, alcançando a máxima recuperação com 30% de LV, que supera em 4% o módulo de elasticidade da matriz de poliéster isoftálico.

Para melhor explicar o comportamento mecânico dos compósitos com adição de lama vermelha é preciso entender que a referida carga não é inerte e reage com os compostos presentes na resina, intervindo no processo de reticulação durante a cura.

Estudos utilizando a técnica potenciométrica como uma ferramenta para caracterização das propriedades das superfícies de diferentes tipos de lama vermelha, demonstram que a presença de grupos hidroxílicos e as cargas das superfícies das partículas de lama vermelha devem-se principalmente ao conteúdo de compostos de sílica formados no processo Bayer, precipitados nas superfícies das partículas, onde são constatadas elevadas densidades de cargas que variam com a mudança do pH, conforme estudos efetuados por (CHVEDOV *et al.*, 2001, JANKOVIĆ *et al.*, 2013).

Outro fator importante refere-se à possibilidade de aglomeração das partículas de LV, dificultando a dispersão destas no polímero e o enfraquecimento da adesão poliéster/LV. Entretanto, no presente experimento os resultados de resistência com o aumento de LV contrariam esta hipótese e sugerem haver outro fenômeno associado à recuperação das propriedades mecânicas, sendo o mais provável a formação de estruturas micrométricas mais resistentes entre a resina e a LV.

Para melhor evidenciar o comportamento mecânico em relação aos resultados de tensão deformação foram avaliadas as curvas (tensão versus deformação) dos compósitos de poliéster isoftálico com adição de lama vermelha nas proporções de (0, 5, 10, 20, 25 e 30%), obtidos a partir dos resultados de tração, apresentados na (Figura 4.13).

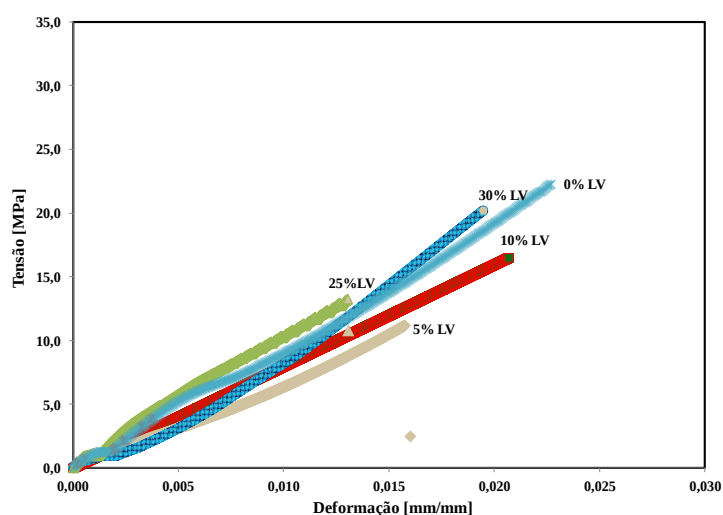


Figura 4.13 - Curva tensão versus deformação para os compósitos de poliéster isoftálico com teores de (0, 5, 10, 25 e 30% de LV).

Observa-se nos resultados do gráfico tensão *versus* deformação dos compósitos com lama vermelha e da matriz isoladamente, que a adição de lama vermelha em pequenas frações volumétricas influencia na redução da resistência a tração e na redução da rigidez dos compósitos com frações de (5 e 10% LV), comparadas com a matriz isoladamente. Entretanto, em frações volumétricas de (25 e 30% de LV), supera-se os valores de resistência a tração e de rigidez em relação aos resultados da matriz. Este fato reforça a hipótese da formação de uma estrutura entre a resina e matriz capaz de promover melhorias significativas nas propriedades mecânicas do compósito a partir de determina fração de LV.

A resina de poliéster isoftálico apresenta caráter ácido, conforme especificação descrita na Tabela 3.1. Nota-se que a resina em maior quantidade, favorece o consumo de prótons na superfície das partículas de LV, o que sugere a presença de ligações indesejadas de monômeros de poliéster e monômeros de estireno com a superfície das partículas de lama vermelha, impedindo a formação do copolímero estireno/poliéster, desejável na cura de poliéster termofixo e a formação de ligações monoméricas estireno/estireno e poliéster/poliéster, que resultando no enfraquecimento da estrutura da matriz, conforme esquema ilustrativo da (Figura 4.14).

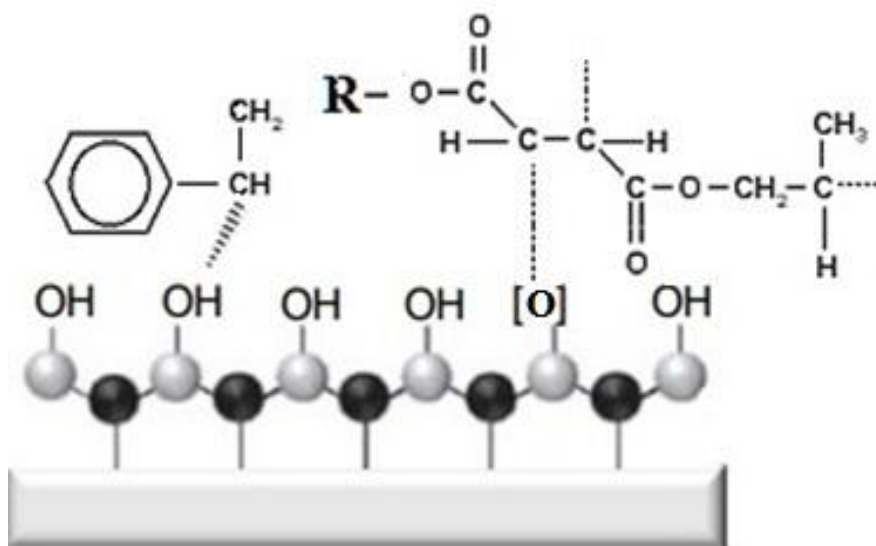


Figura 4.14 - Esquema sugerido para ligação Resina/Lama Vermelha em que a esfera cinza representa os elementos Fe, Al ou Si e as esferas de cor preta o "O" (oxigênio).

Adaptado de (RESENDE, 2012), na catálise oxidativa/adsorção de Dibenzotiofeno (DBT)

Estudos com lama vermelha como catalisador na reação de dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno (DBT), molécula modelo para compostos sulfurados em corrente de diesel simulado, revelam a capacidade reativa da lama vermelha na oxidação do sulfurado, promovendo a formação e a remoção da sulfona e do sulfóxido correspondente por adsorção na superfície das partículas de lama vermelha, em função da expressiva densidade de cargas. Essa intensidade de carga na superfície da LV existe devido à precipitação de compostos de sílica e de grupos hidroxílicos remanescente do processo Bayer (RESENDE, 2012). Porém, com o aumento da LV no compósito, verifica-se a tendência de formações de ligações aniônicas, pela predominância de cargas negativas, promovido pelo aumento de grupos OH⁻ livre, sugerindo a ocorrência de ligações de hidrogênio na superfície das partículas com a matriz. Este fato ocorre intensamente com partículas submicrométricas e nanométricas, que são mais frequentes com o aumento da fração volumétrica de lama vermelha no compósito.

Nos resultados de TGA e DSC dos compósitos com adição de (5, 15, 25% de LV), observa-se que os valores de temperatura do segundo estágio reportados na análise TGA são de 314°C, 320°C e 322°C, (Figura 4.12), indicativos das melhorias da estabilidade térmica dos compósitos com frações volumétricas de (15% e 25% de LV). Estes dados reforçam a melhoria de adesão entre a matriz e a superfície das partículas de lama vermelha, e influenciam expressivamente nas propriedades mecânicas destes.

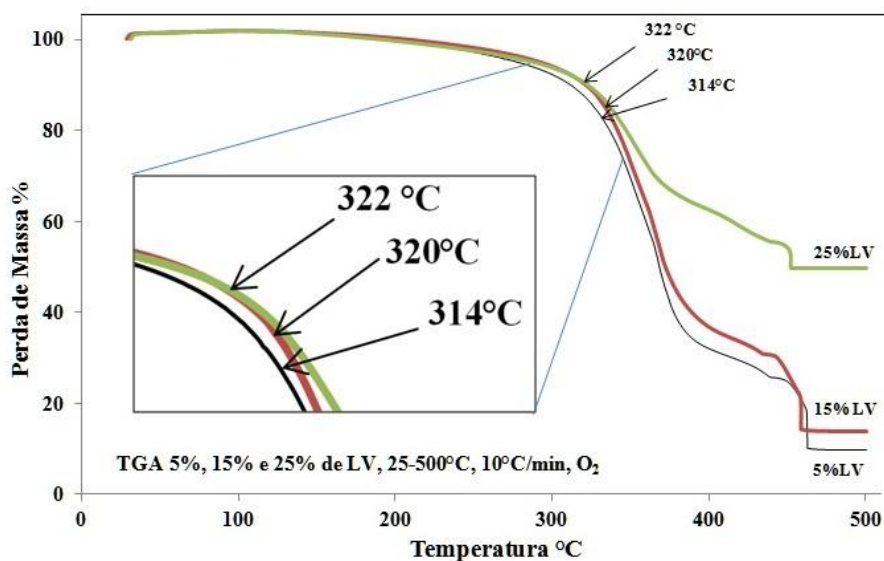


Figura 4.15 - Análise termogravimétrica TGA dos compósitos com 5, 15 e 25% de lama vermelha.

Estudos realizados por ZHANG *et al.* (2011), em compósito de polipropileno com adição de lama vermelha com fração volumétrica de 0, 5, 10, 15, 20, 30 e 50%. Os autores obtiveram resultados de resistência a tração com aumento de resistência mecânica até o percentual de 15% de LV, com acentuada redução até 50% de LV. Porém, na proporção de 20% (v/v) de LV, os valores de resistência superam os resultados com o polímero sem LV. Atribuindo a redução de resistência mecânica com o aumento da referida carga a intensa aglomeração das partículas dificultando a adesão matriz/LV.

SATAPATHY *et al.*, (2010) efetuaram experimentos em compósitos de poliéster isoftálico com frações mássicas de lama vermelha na faixa de 10 a 30%. Constataram a redução de resistência a tração nos compósitos com o aumento do teor de lama vermelha. Atribuíram o fato, a duas possibilidades: a primeira relacionada com as fracas ligações químicas na interface partícula/matriz e a outra possibilidade devida a formas irregulares da geometria das partículas com a formação de cantos irregulares, que resultam em concentrações de tensões na matriz do poliéster, enfatizando a contribuição dos aspectos morfológicos na redução da resistência mecânicas dos compósitos com lama vermelha.

Oliveira *et al.* (2013) apresenta outra hipótese, que se refere à formação de uma estrutura ou conjunto estrutural nanométrico, resultante da interação entre a lama vermelha e a resina de poliéster isoftálico, sendo essa estrutura potencializada pela presença de fibras vegetais que auxiliam na dispersão das partículas. Tais observações foram constatadas no trabalho apresentado por SAXENA *et al.* (2008, 2011 e 2012). A justificativa para a redução das propriedades mecânicas em pequena proporção de lama vermelha (10 a 15%) é atribuída às dificuldades das interligações das “nano estruturas” formadas, que por estarem dispersas no compósito impedem a interligação de forma densa e assim criaram pontos de descontinuidade com a resina poliéster curada, causando redução significativa de resistência à tração.

4.2.4 - MEV de compósitos de poliéster com lama vermelha

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica por varredura (MEV) nos compósitos de poliéster com lama vermelha nas proporções de (5, 15, 25 e 30%), apresentados nas (Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20). Observa-se que a 5% ocorre grande dispersão das partículas visualizadas através dos pontos claros indicados pela

seta branca. Este fato pode explicar a descontinuidade das interligações de “nano estruturas” formadas pela adesão poliéster/matriz, que influencia na redução da resistência mecânica do compósito com carregamento de 5% de LV em relação a matriz isoladamente. Isto é constatado através da redução do módulo de elasticidade em 32,96%, (Figura 4.11).

Os compósitos com teores de 15% de LV apresentam maior concentração de partículas, conforme observado na microscopia. Porém, percebe-se a formação de agregados das partículas de LV, indicada pela seta de cor preta na (Figura 4.17).

A partir do carregamento de 25% de LV, notam-se grandes números de partículas dispersas e maior interação poliéster/LV, conforme a área circundada na microscopia da (Figura 4.18). Mas, com menor formação de agregados, vistos através da seta preta indicada na mesma figura. Estas observações reforçam a hipótese de que o referido carregamento de lama vermelha apresenta maior interligação das “nano estruturas”, conferindo o efeito de reforço ao compósito. Isto pode ser constatado através da comparação dos resultados de resistência mecânica dos compósitos com carregamento entre (5 e 25% de LV), que com (25%) apresenta aumento de 23,24% no módulo de elasticidade, (Figura 4.11).

Com carregamento de 35 e 40% de LV percebe-se a redução de partículas agregadas em comparação aos outros compósitos e melhor adesão entre as partículas e a matriz visualizadas pelas imagens de microscopia das (Figuras 4.19 e 4.20). Sendo este fato fortemente relacionado a recuperação das propriedades mecânicas, conforme observado pelo aumento expressivo do módulo de elasticidade a (30% de LV) em relação ao compósito com carregamento de 5 % de LV, que apresenta recuperação do módulo de elasticidade em 55,21%, (Figura 4.11).

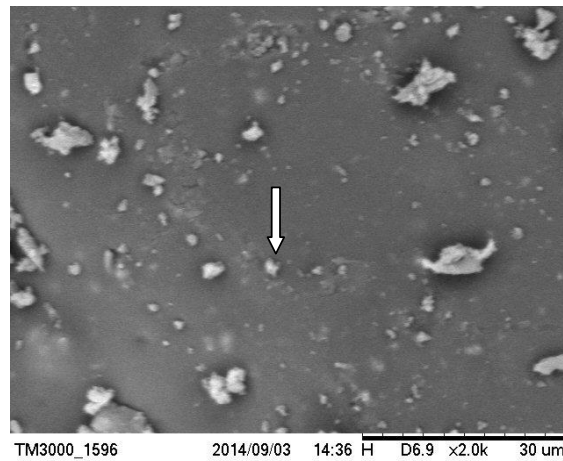


Figura 4.16 - Micrografia Eletrônica por Varredura de compósitos de poliéster com teores de lama vermelha de 5%.

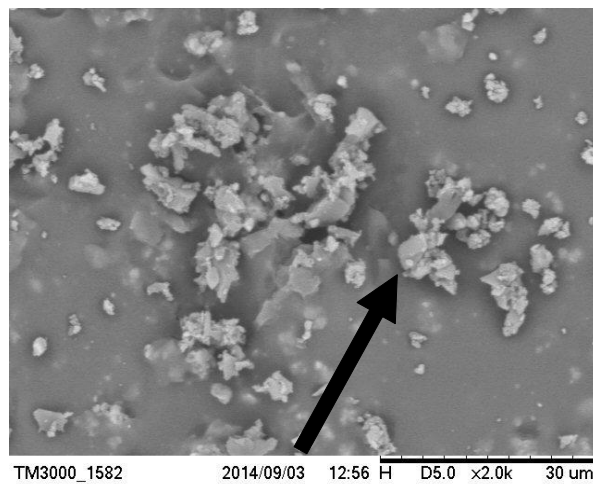


Figura 4.17 - Micrografia Eletrônica por Varredura de compósitos de poliéster com teores de lama vermelha de 15% (2000 x).

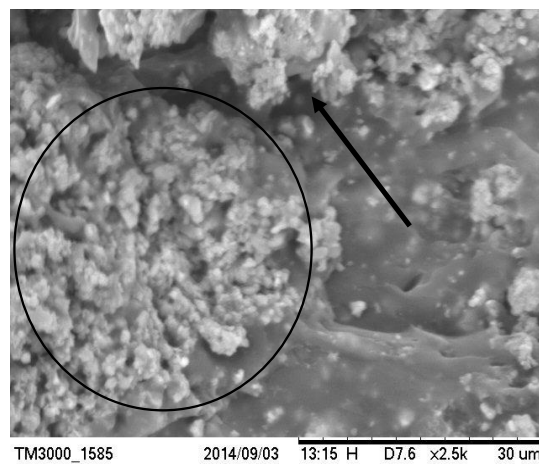


Figura 4.18 - Micrografia Eletrônica por Varredura de compósitos de poliéster com teores de lama vermelha de 25% (2500 x).

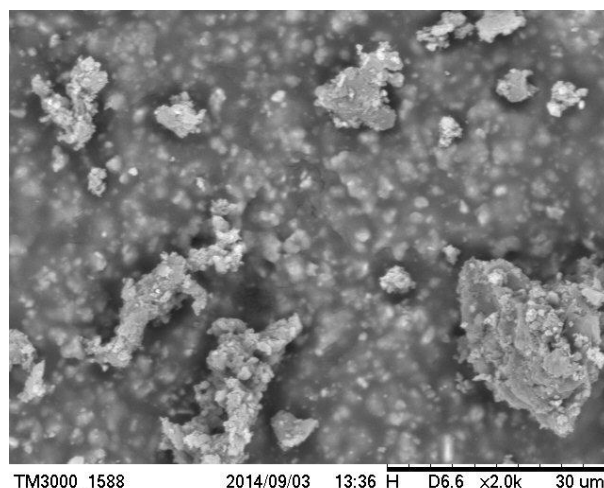


Figura 4.19 - Micrografia Eletrônica por Varredura MEV de compósitos de Poliéster com teores de lama vermelha de 35% (2000 x).

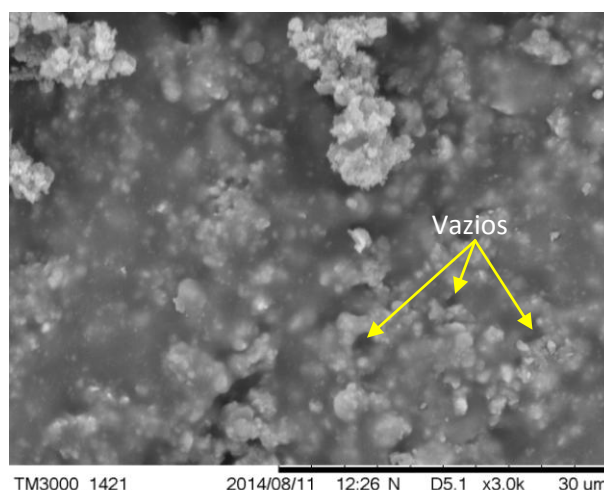


Figura 4.20 - Micrografia Eletrônica por Varredura MEV de compósitos de Poliéster com teores de lama vermelha de 40% (3000 x).

4.2.5 Propriedades Mecânicas dos Compósitos Formados com Fibras de curauá e LV.

Os resultados do módulo de elasticidade para os compósitos com adição LV e fibra de curauá (Tabela 4.12), são apresentados no gráfico da (Figura 4.21), onde a lama vermelha é carregada em frações de (5, 10, 20 e 30%) mantendo-se a fração volumétrica de fibras de curauá em 5%, com duas formas de orientação das fibras, orientadas randomicamente e alinhadas na direção longitudinal, conforme a (Figura 4.22 a, b e c), dos compósitos de poliéster com fibra de curauá com orientação randômica, longitudinal e o compósito com fibra de curauá e lama vermelha.

Tabela 4.13 Módulo de elasticidade de compósitos de poliéster isoftálico com carregamento de LV e fibra de curauá distribuída randomicamente.

% LV	% Fibra	Orientação	Módulo (GPa)
0	5	Randômica	0,5602
10	5	Randômica	0,4959
20	5	Randômica	0,5237
30	5	Randômica	0,7221
0	5	Longitudinal	0,7117
10	5	Longitudinal	0,4616
20	5	Longitudinal	0,4294
30	5	Longitudinal	0,5186

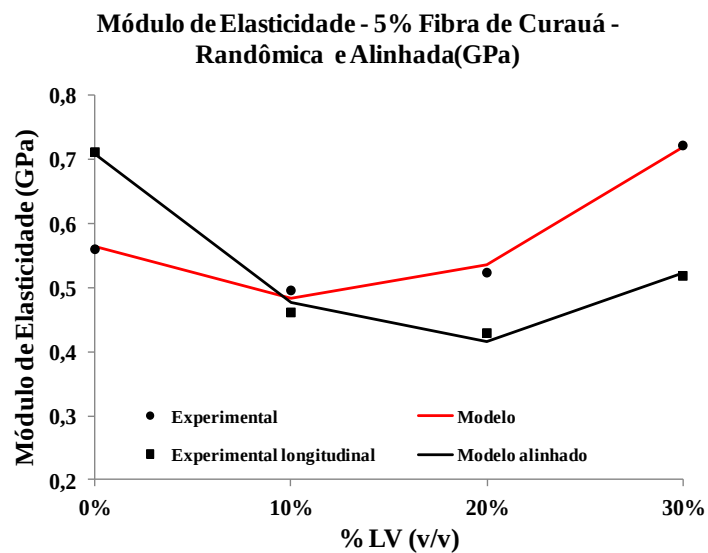


Figura 4.21 - Módulo de elasticidade a 5% de Fibra de curauá com adição de frações volumétricas de 10, 20 e 30% de lama vermelha.



Figura 4.22 - Compósitos com matriz de poliéster e fibra de curauá (a) Orientação randômica (b) Orientação longitudinal e (c) Corpo de prova com fibra de curauá e lama vermelha.

O compósito formado por resina poliéster e fibra de curauá a 5% (v/v) alinhadas, apresenta módulo de elasticidade superior aos compósitos com fibras randômicas na mesma proporção de fibra e 0% de LV. É preconizado pela literatura que os compósitos reforçados com fibras de orientação longitudinal oferecem maior resistência à tração do que os reforçados randomicamente.

A adição de lama vermelha em compósitos com 5% de fibra de curauá, (Figura 4.21) com orientação longitudinal e randômica apresentaram redução dos módulos de elasticidade nas duas formas de orientação, em frações 5 e 10% (v/v) de LV. Estes resultados reforçam a hipótese da influência da lama vermelha na redução da resistência mecânica, devido a um conjunto de fatores relacionados como: a elevada reatividade da lama vermelha com a resina poliéster, a presença de particulados de tamanho e forma variada, que danificam a fibra utilizada no reforço da matriz, e o efeito térmico causado durante o processo de cura, chegando a elevar a temperatura de cura em mais de 20 °C.

É observado que acima de 10% da fração volumétrica de LV, nos compósitos de poliéster isoftálico com 5% de fibra de curauá com orientação randômica, ocorre certa estabilidade dos resultados do módulo de elasticidade até 20% (v/v) de fração de LV, sendo que o aumento para 30% de lama vermelha acarreta a recuperação de 29% do módulo de elasticidade nesses compósitos.

A partir da utilização de 5% (v/v) de fibras de curauá em que a divergência dos resultados com fibras alinhadas longitudinalmente, é justificada pela dificuldade de manter estas alinhadas a 0°, pois são observados desvios da orientação de 20%, causando redução na resistência de tração. E as fibras distribuídas randomicamente auxiliam na maior dispersão das partículas, tendo como resultado a melhoria de adesão entre a matriz e as fases dispersas.

Os resultados dos compósitos de poliéster isoftálico com 5% de fibra de curauá carregados com lama vermelha nas frações de (0, 10, 20 e 30%), sendo as fibras orientadas randomicamente e longitudinalmente foram ajustados estatisticamente a modelos matemáticos de regressão.

Utilizou-se o método da minimização dos quadrados dos resíduos (mínimos quadrados). Não houve condições do ajuste dos modelos com base na regra das misturas, tendo em vista que o comportamento não é linear e o coeficiente de determinação para tais regressões foram próximos de 26%, indicando a inadequação de tais modelos. E de acordo com o comportamento quadrático apresentado no gráfico da Figura 4.21, sendo esse o modelo escolhido para realizar as regressões dos módulos de elasticidade com 5% de fibra de curauá com orientação randômica e longitudinal em função da fração de lama vermelha.

Para a orientação randômica a equação (Eq. 4.2) descreve o modelo com coeficiente de determinação igual a 99,25%. O modelo ajustado é representado pelo gráfico (Figura 4.23).

$$E = 6,56677(\%LV)^2 - 1,45658 (\%LV) + 0,56413 \quad (4.2)$$

Sendo %LV = porcentagem de lama vermelha (base unitária).

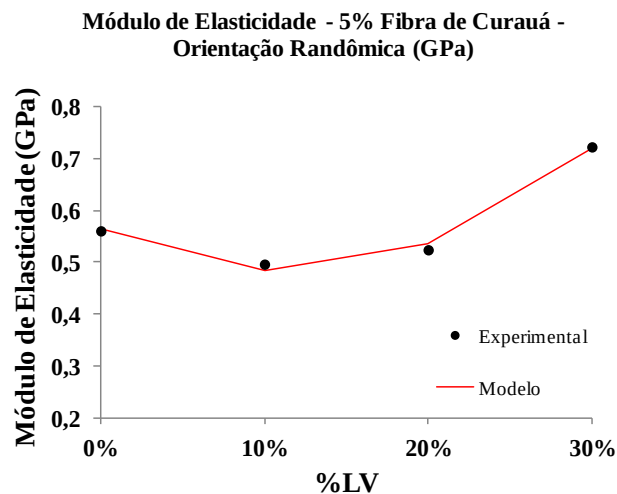


Figura 4.23 - Módulo de elasticidade a 5% de fibra randômica modelado.

Para a orientação longitudinal, a Eq. (4.3) descreve o modelo com coeficiente de determinação igual a 99,08%. O ajuste pode ser observado no gráfico (Figura 4.24).

$$E = 8,485076(\%LV)^2 - 3,15696 (\%LV) + 0,706883 \quad (4.3)$$

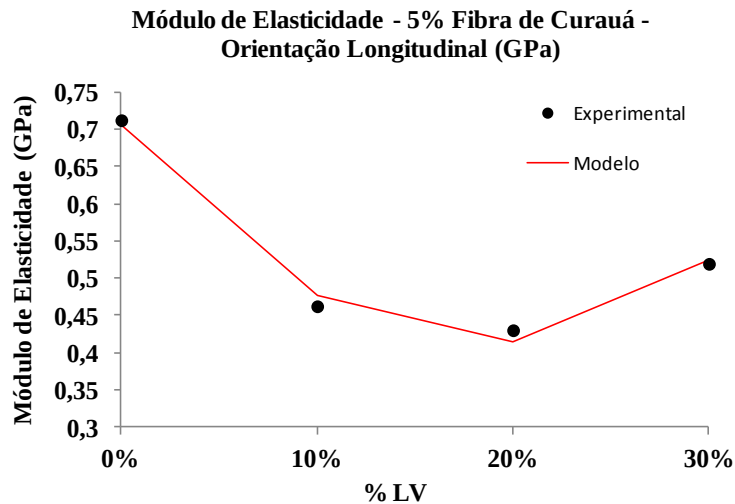


Figura 4.24 - Módulo de elasticidade a 5% de fibra longitudinal modelado.

Os testes de normalidade dos resíduos das duas regressões são visualizados nos gráficos (Figura 4.25) e (Figura 4.26), demonstrando que os resíduos satisfazem a distribuição de probabilidade normal.

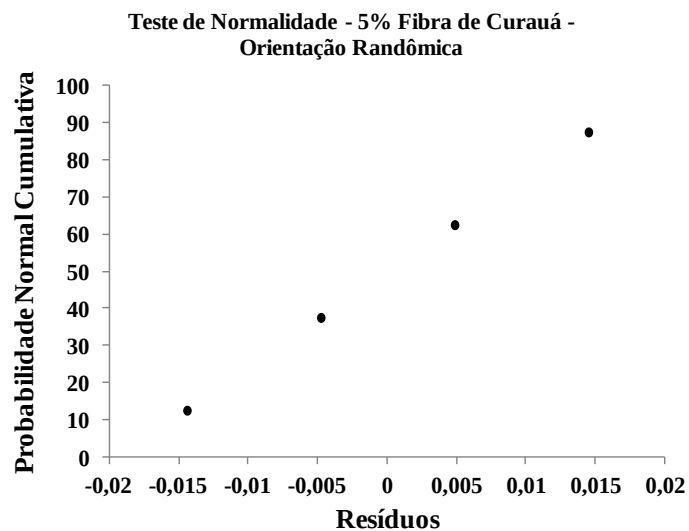


Figura 4.25 - Teste de Normalidade de resíduos a 5% de fibra randômica.

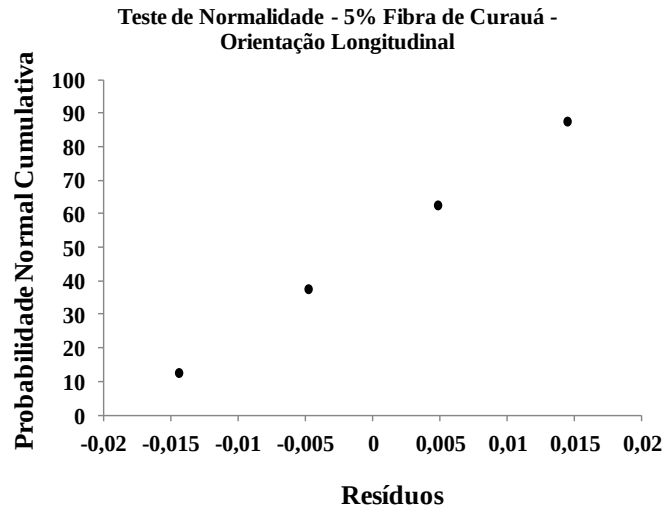


Figura 4.26 - Teste de Normalidade de resíduos a 5% de fibra longitudinal.

Foram fabricados compósitos mantendo-se as percentagens de lama vermelha com a variação do teor de fibras orientadas randomicamente Tabela 4.13, visualizados no gráfico da figura (Figura 4.27). Nota-se que o fenômeno da melhoria das propriedades mecânica é também observado com o aumento da quantidade de lama vermelha, afirmando que tanto a variação do teor de lama vermelha quanto de fibra de curauá contribuem com a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos. Constata-se assim a relevante contribuição da fibra de curauá e de lama vermelha nas propriedades mecânicas dos compósitos fabricados, (Figura 4.28).

Tabela 4.14 Módulos de elasticidade dos compósitos com matriz de poliéster carregada com LV na frações de (5%) e Fibra de curauá cardada FCC nas frações de (5, 10 e 25%)

Cp	PI E(GPa)	PI 5LV 5FCC E(GPa)	PI 5LV 10 FCC E(GPa)	PI 5LV 25FCC E(GPa)
1	0,9740	1,177	0,343	1,293
2	0,944	0,904	0,893	1,299
3	1,459	1,578	0,816	1,329
4	1,030	1,057	0,984	1,589
5	0,953	0,954	0,588	1,145
Média	1,072	1,134	0,7248	1,331
D.Padrão	0,218908	0,240921	0,231637	0,143967

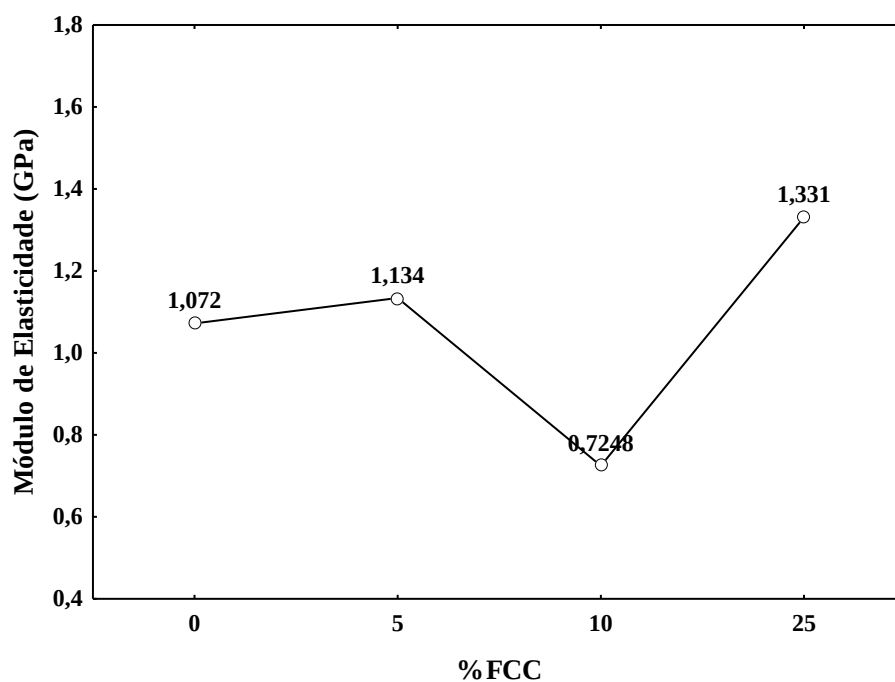


Figura 4.27 - Módulo de elasticidade de compósito com 5% de LV com adição de fibra nas frações volumétricas de (5, 10 e 25%).



Figura 4.28 - Compósitos com matriz de poliéster isoftálico com carregamento de lama vermelha e fibra de curauá.

Com base no teste de normalidade de Anderson-Darling (Figura 4.29), nota-se que a distribuição dos resíduos das tensões de ruptura dos compósitos de poliéster isoftálico carregados com LV a 5% e fibra de curauá cardado nas frações de (5, 10 e 25%), apresenta distribuição de probabilidade normal, com valor de P igual a 0,198, ao nível de significância ($\alpha = 0,05$), sendo o valor de $P > \alpha$.

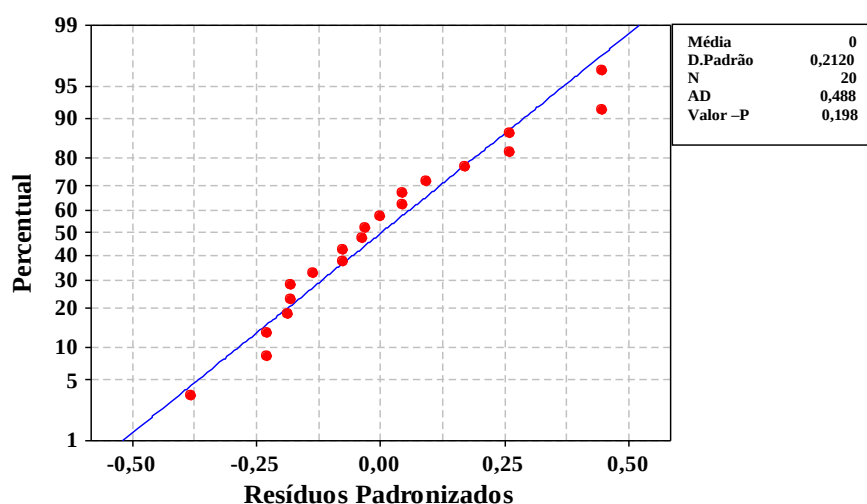


Figura 4.29 - Teste de Normalidade de Anderson-Darling, aplicado aos resíduos dos módulos de elasticidade dos compósitos carregados com LV a 5% e fibra de curauá nas frações de (5, 10 e 25%).

A análise de variância dos resultados dos módulos de elasticidade dos compósitos nas frações de (5%) de lama vermelha e de fibras de curauá cardado de (5, 10 e 25%) é exibido na Tabela 4.14. Os dados foram calculados com base nos valores dos módulos de ruptura dos compósitos com LV e fibra de curauá, para aplicação do teste de hipótese de Fisher (teste F) ao nível de significância $\alpha = 0,05$, onde a hipótese nula H_0 será constatada quando os módulos de elasticidade dos compósitos não apresentarem diferença significativa e a hipótese alternativa H_1 , ocorrerá quando pelo menos uma das médias de tensão dos compósitos for diferente.

Tabela 4.15 - ANOVA dos resultados dos módulos de elasticidade para os compósitos com poliéster carregados com lama vermelha a 5% e fibra a (5, 10 e 25%).

Causas de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	3	0,95651	0,31884	5,9748	0,006224
Resíduos	16	0,85381	0,05336		
Total	19	1,81031			

A partir da tabela de distribuição F, para um nível de confiança de 5%, com 3 graus de liberdade para o numerador (tratamentos) e 16 graus de liberdade para o

denominador (resíduos), o valor de $F_{(0,05; 3; 16)}$ é igual a 3,24 $F_{\text{(tabelado)}}$ e o valor de F obtido da análise de variância da Tabela 4.14, $F_{\text{ANOVA}(0,05; 3; 16)}$ é igual a 5,9748. Portanto constata-se que $F_{\text{(tabelado)}} < F_{\text{ANOVA}(0,05; 3; 16)}$, rejeitando-se a hipótese nula H_0 , havendo pelo menos uma das médias do módulo de elasticidade diferente das demais.

Para avaliar as diferenças entre as médias dos módulos de elasticidade dos compósitos, foi aplicado o teste “t” de comparação de médias. A partir dos resultados constatou-se a diferença significativa entre os valores dos módulos de elasticidade do compósito com poliéster isoftálico (PI) e os compósitos (PI 5LV 10FCC), onde o valor de P pode ser observado em itálico na Tabela 4.15, quando as respectivas médias, comparadas duas a duas, forem diferentes. Estes resultados comprovam que a lama vermelha influencia na redução do módulo de elasticidade quando carregada em compósito de poliéster isoftálico, nas frações de 5% de LV e 10%FCC.

Porém, não há diferença significativa entre os valores das médias do módulo de elasticidade dos compósitos (5LV 5FCC) e (5LV 25FCC) com o valor de P sem grifo na tabela 4.15. Este resultado comprova que em frações de 5% E 25 % de fibra de curauá com carregamento de LV de 5% LV, não promovem alterações significativa no módulo de elasticidade, a 5%FCC pelo efeito de reforço da fibra de curauá, sem haver concentrações de tensões. Porém, com 25% de FCC ocorre a melhor dispersão das partículas de LV, fortalecendo a adesão fibra/partícula de LV/poliéster mantendo a resistência do compósito próxima a da matriz. Contata-se com esses resultados a influência da fibra de curauá na fase dispersa como reforço ao compósito com matriz de poliéster isoftálico, em que ocorre a recuperação de 24% do módulo de elasticidade em relação ao compósito com 10% de fibra de curauá.

Tabela 4.16 Teste de Probabilidade *Post Hoc* (Fisher LSD), para avaliar a hipótese entre as médias dos módulos de elasticidade dos compósitos com fibra e LV.

Tratamento	(1) 1,072 (GPa)	(2) 1,1340 (GPa)	(3) 0,7248 (GPa)	(4) 1,3310 (GPa)
PI		0,676949	<i>0,030305</i>	0,095304
PI 5LV 5FCC	0,676949		<i>0,012820</i>	0,196311
PI 5LV 10FCC	<i>0,030305</i>	<i>0,012820</i>		<i>0,000755</i>
PI 5LV 25FCC	0,095304	0,196311	<i>0,000755</i>	

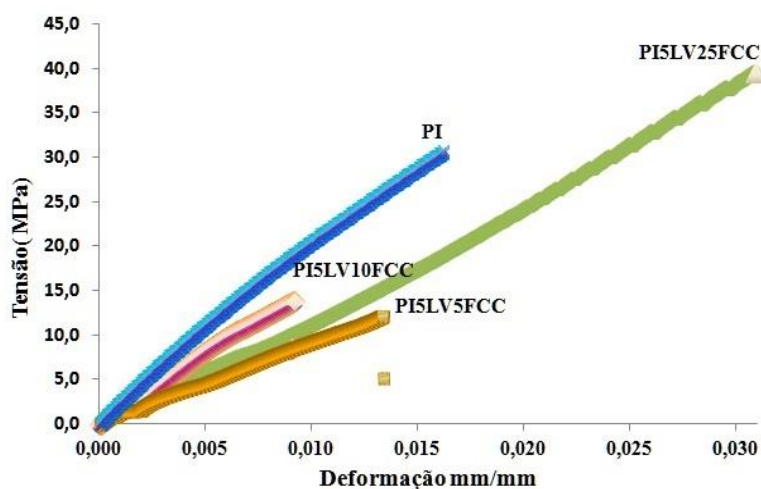


Figura 4.30 - Curva tensão versus deformação para os compósitos com 5% de LV e adições de fibra nas frações volumétricas de 5, 10 e 25%.

O gráfico tensão deformação apresentado na (Figura 4.30), revela a influência da adição de fibra de curauá e lama vermelha em compósitos com adição de 5, 10 e 25% v/v de fibra de curauá e fração constante de lama vermelha. Os resultados dos módulos de elasticidade e da tensão de ruptura no teste de resistência a tração são reduzidos com adição em pequenas frações volumétricas de fibra, mas, apresentam expressiva recuperação com o aumento do percentual de fibra de curauá.

Os resultados de tenacidade calculados a partir das integrais das curvas tensão versus deformação, em aplicativo Orig. Pro. 8., revelaram valores de 1,34 MPa para o compósito com 25% de Fibra, superando em 124% o valor médio calculado, para o poliéster puro de 0,273 MPa, mostrando a influência positiva da aplicação da fibra de curauá na recuperação das propriedades mecânicas dos compósitos a partir de 25% de fibra de curauá e 5% de lama vermelha.

4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO COMPOSITO COM LAMA VERMELHA.

4.3.1 - Flamabilidade dos compósitos com lama vermelha

Resultado das Análises de termogravimetria TGA

Evidencia-se nas análises de TGA, mostrados na Tabela 4.16, que a decomposição térmica do compósito de poliéster com 5% LV iniciou a 314,6 °C. E a decomposição térmica do compósito de poliéster com frações volumétricas de 15% e 25% de LV começou a 320,9 °C e 322,5 °C, respectivamente. Portanto, constata-se que

a estabilidade térmica dos compósitos aumenta na medida em que cresce a fração volumétrica de LV.

Estudos revelam evidências semelhantes da decomposição da LV em temperaturas próximas as observadas no presente estudo, assim como, a formação de vapores d'água pela parcial transformação de fase da goetita (FeOOH) em Hematita Fe_2O_3 e da gibbsita (AlOOH) em Al_2O_3 presente na LV (SAXENA *et al.*, 2008).

Três estágios de decomposição foram observados nas análises de TGA dos compósitos. A primeira fase identificada pela perda de água na superfície 68-120°C, 63-152°C e 63-130°C a partir dos materiais compósitos contendo 5, 15 e 25 % LV, respectivamente. O segundo e o terceiro estágio na temperatura de 418-490°C, 420-501°C e 409-490°C respectivamente, foram exemplificados pela perda de massa descrita na Tabela 4.16.

Vários autores discutiram a degradação térmica da LV, e confirmaram que na faixa de temperatura de 243 a 321 °C descrevem a cinética de transformações de fase complexas relacionadas com as conversões de goetita em hematita e a conversão de gibbsita em alumina (ATASOY, 2005, WANG *et al.*, 2012).

Estes eventos estão intimamente relacionados à retirada de calor do meio, devido a transformação de fase endotérmicas dos metais hidróxidos presentes na lama vermelha, que também promovem formação e desprendimento de vapor d'água, alterando a estabilidade térmica do compósito na fase de pirólise, demandando maior quantidade de calor para a propagação da chama.

Outro fenômeno importante relacionado com o retardo de chama é a barreira de carvão formada pela degradação do polímero na fase de pirólise, que dificulta a liberação dos gases infláveis como anidrido ftálico e estireno que são os principais gases responsáveis pela alimentação da chama nos compósitos de matrizes com poliéster isoftálico. Isto pode ser observado na microscopia eletrônica de varredura dos compósitos a 5% de LV na (Figura 4.36 c), em conformidade com YU *et al.* (2015).

Tabela 4.17 - Resultados de TGA em compósitos de poliéster Isoftálico/LV.

Etapas	T _D .(°C)			P.M.(%)		
	PI 5LV	PI 15LM	PI 25LM	PI 5LV	PI 15LV	PI 25LV
I	68-120	63-152	63-130	6	3	4
II	120-418	152-420	130-409	56	73	58
III	418- 490	420-501	409-490	26	15	13
Resíduo	490-600	501-600	490-600	12	9	25

T_D (Temperatura de decomposição em (°C)); P.M. (Perda de massa em (%)).

Calorimetria exploratória diferencial

Nas análises de DSC, a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos contendo 5, 15 e 25% LV foram de 68,14 °C, 65,29 °C e 64,11 °C, respectivamente, conforme ilustrado na (Figura. 4.31 (a) e (b)) e a (Figura. 4.32), respectivamente. Uma diminuição da (T_g) pode ser atribuída às alterações causadas pela LV na estrutura da matriz como uma consequência da aderência na superfície. Picos endotérmicos característicos da decomposição da gibsita na faixa de temperatura de 214-238 °C, apresentando resultado da integral da área referente ao pico endotérmico em 49,96 mJ, que dividido pela fração de gibsita contida na lama vermelha é de 0,0583 mg, onde a integral normalizada apresentou valor de $\Delta H_{Dec} = 856,94 \text{ J/g}$, tendo em vista que o compósito contem 5% de lama que apresenta teor de 11% de Al (OH)₃ segundo (MERCURY, 2010), sabendo-se que 100% de gibsita apresenta $\Delta H_{Dec} = 100,89 \text{ kJ/mol}$, ou 1.293,46 J/g, (CHEN e ZENG, 1996), constata-se que 66,25% de gibsita foi decomposta. E a partir de cálculos semelhantes, com massa de gibsita de 0,06875 mg, obtém-se o valor da integral normalizada para a fração de gibsita do compósito com 15% de lama vermelha de $\Delta H_{Dec} = 924,5 \text{ J/g}$, na faixa de temperatura de 186,8-214,9 °C, equivalente a 71,47% da gibsita contida no compósito; e para o compósito com 25% de LV, no intervalo de temperatura de 168-219 °C, após os cálculos semelhantes aos primeiros constatou-se valores da integral normalizada para a massa de gibsita de 0,06655 mg no compósito, valor de $\Delta H_{Dec} = 1235,16 \text{ J/g}$, representando um total de 95,49 da decomposição da gibsita contida no compósito. A transformação de fase pode

ser atribuída também a goetita ou também pode estar associada com a perda de moléculas de água a partir das estruturas de gaiola da sodalita a cátions não estruturais, resultando em reações de degradação característicos da LV (ATASOY, 2005, JANKOVIĆ *et al.*, 2013).

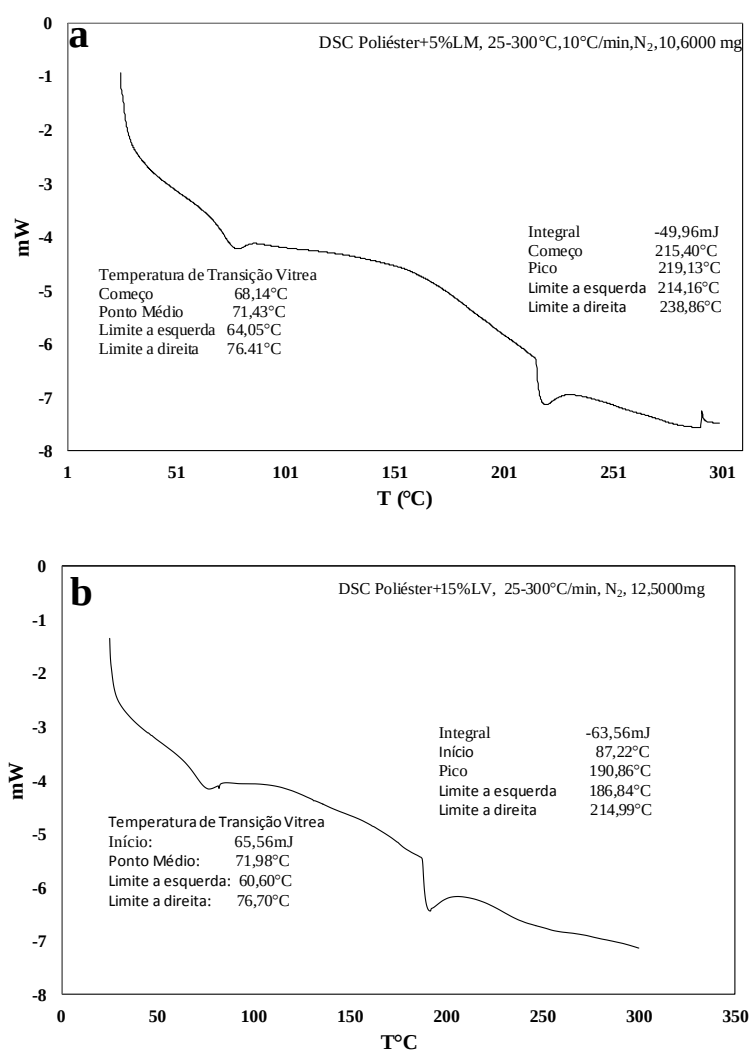


Figura 4.31 - DSC dos compósitos que contêm a) 5% LV e b) 15% LV.

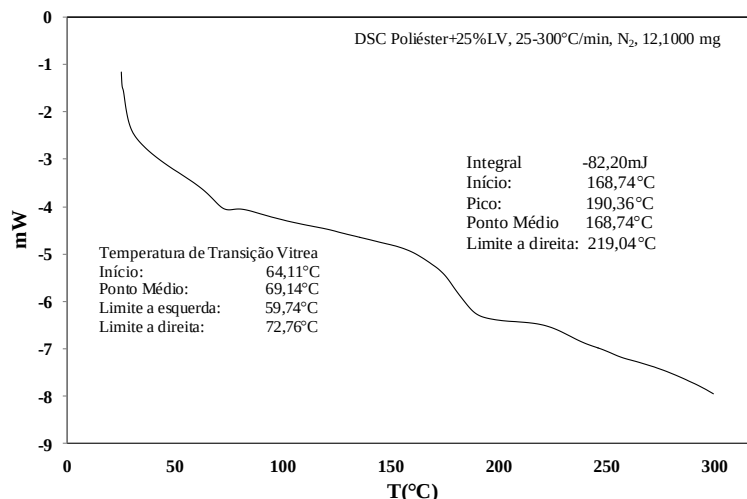


Figura 4.32 - Curva de DSC do compósito contendo 25% de LV.

As análises de DSC realizada nos compósitos com matriz de poliéster com concentrações LV que variam de 5 a 25% são mostrados nas (Figuras. 4.31 e 4.32). Esses resultados de DSC são característicos da desidratação de goetita e gibssita, que são minerais presentes em LV, tal como foi confirmado pelas análises de XRD, como mostrado na (Figura 4.1). Estes resultados também estão de acordo com os resultados obtidos nos estudos efetuados por (MERCURY *et al.*, 2010, ANTUNES *et al.*, 2012). A transformação de fase dos sais minerais presentes na LV influencia a estabilidade térmica dos compostos em conformidade com o aumento do teor de LV.

As curvas das análises térmicas diferenciais dos compósitos com lama vermelha, (Figuras 4.31) e (Figura 4.32). Visualiza-se 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 dos minerais hidróxidos como gibssita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e goetita $\text{Fe}(\text{OOH})$. Acima de 280°C ocorre a transformação de fase, onde a gibssita transforma-se em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e a goetita em Hematita, Fe_2O_3 , como foram observados no referido difratograma: presentes na lama vermelha sem tratamento térmico, mas ausentes quando a LV é aquecida a 400°C e a 600°C, inscrita na linha pontilhada do referido difratograma, (Figura 4.1).

Outro fenômeno que contribui significativamente para reduzir a flamabilidade dos compósitos preparados neste estudo está relacionada com os efeitos de fenômenos físicos promovidos pelo envolvimento da porção interna da matriz e as partículas sub-micrométricas de LV. Esta suposição é corroborada por estudos com nano partículas de alumina “tri-hidratada” e de partículas de alumina submicrométricas, na proporção de

50/50 em matrizes como agentes de carga compósitos de poliéster insaturado, em que os efeitos sinérgicos reduziram a flamabilidade causada por efeitos físicos resultantes da grande área de superfície específica das nano partículas de óxidos de alumínio (TIBILETTI *et al.*, 2011).

Estes efeitos são semelhantes aos observados quando LV é usada como carga em poliéster insaturado. LV tem elevada superfície específica ($12,96 \text{ m}^2/\text{g}$) e varia no tamanho e na forma de partículas com dimensões na escala nano a micrométricas. Estas partículas consistem de goetita e gibbsita (MERCURY *et al.*, 2010). E apresentam um tamanho médio de partícula D50 de $1,9 \mu\text{m}$ (ZHANG, 2014).

Análise de Flamabilidade

Os testes de flamabilidade mostraram que os compósitos de poliéster contendo 5 a 25% LV não cumprem na totalidade os requisitos da norma americana UL 94. Nestas amostras, a intensidade da propagação de chama observada foi além dos limites de tempo para o V-0 e V-1. Excetuando, o compósito com 25% de LV que se qualifica para V-1, pois ocorre a extinção da chama após os 10 s de aquecimento e não projeta fragmentos na sua base, como mostrado nas (Figura 4.33 (a) - (d)).



Figura 4.33 - Teste de flamabilidade: Estrutura para a análise com uma amostra posicionada para testes (a); compósito com 5% de LV (b); compósito com 15% LV (c); e compósito com 25% LV (d).

Microscopia Eletrônica por Varredura

Nas (Figuras 4.34 e 4.35) é mostrado o compósito poliéster sem LV e o poliéster/LV após o teste de flamabilidade. Foram observadas diferenças nas texturas da superfície (região externa) dos materiais em relação à parte central (região interna). Nas

figuras mencionadas, uma fina camada carbonizada está presente na região externa, e a textura original foi conservada na região interna, devido à formação monomérica de poliestireno que não participou da formação de copolimerização estireno/poliéster. Este fato é mais pronunciado em compostos que contenham LV, (Figura 4.36), apresentando diferenças entre a camada exterior e interior dos compósitos após os ensaios de flamabilidade.

As finas camadas carbonizadas, também são encontradas partes de material com aparência de ter atingido a temperatura de fusão durante a combustão (característica de material termoplástico); no entanto, este fenômeno não é observado na região interna, onde os aspectos do material de origem antes do teste de flamabilidade são mantidos. Estes resultados confirmam a presença de uma fase monomérica de estireno/estireno, que com a adição da LV forma-se uma fina camada carbonizada inibindo a propagação das chamas na superfície o que mantém inalterado o compósito no interior do corpo de prova. Essas observações corroboram com as análises TGA, DSC do material compósito e DRX da lama vermelha nas temperaturas a 400°C e 600°C, pois constataam as ações de transformação de fase dos minerais hidróxidos contidos na lama vermelha que justificam a ação retardante de chama do compósito.

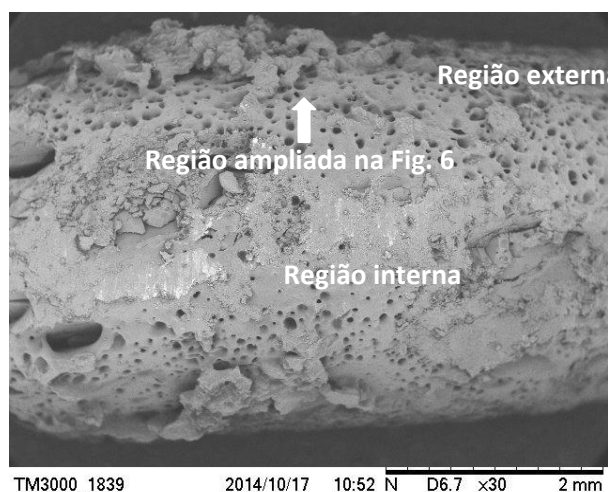


Figura 4.34 – Microscopia do perfil transversal do poliéster insaturado sem LV após o teste de flamabilidade.

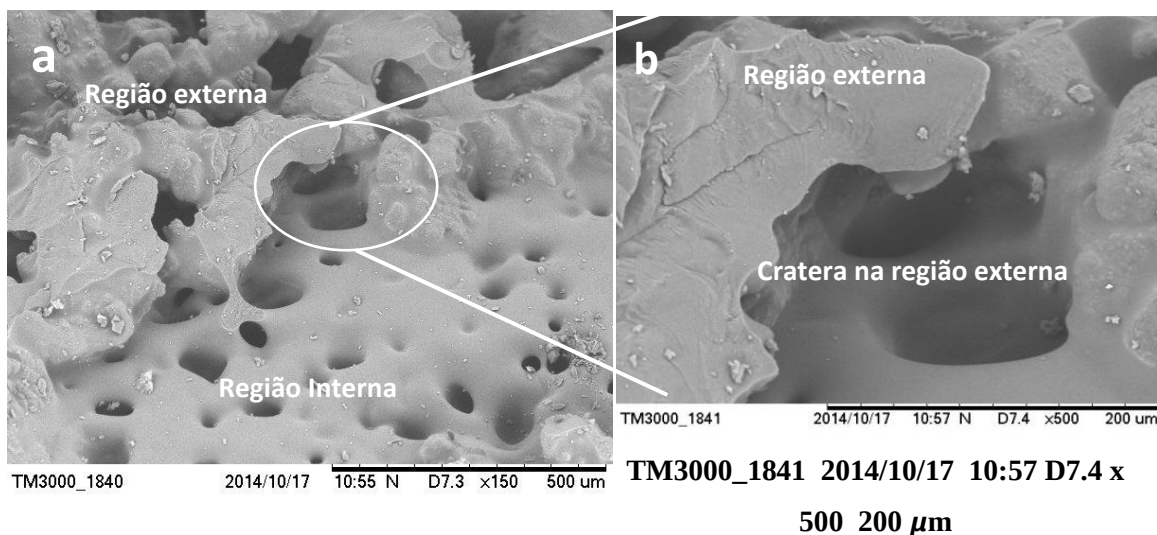


Figura 4.35 - Microscopia do poliéster Isoftálico após o teste de flamabilidade, a) área ampliada da Figura. 4.23; b) ampliação da área (a) da presente figura.

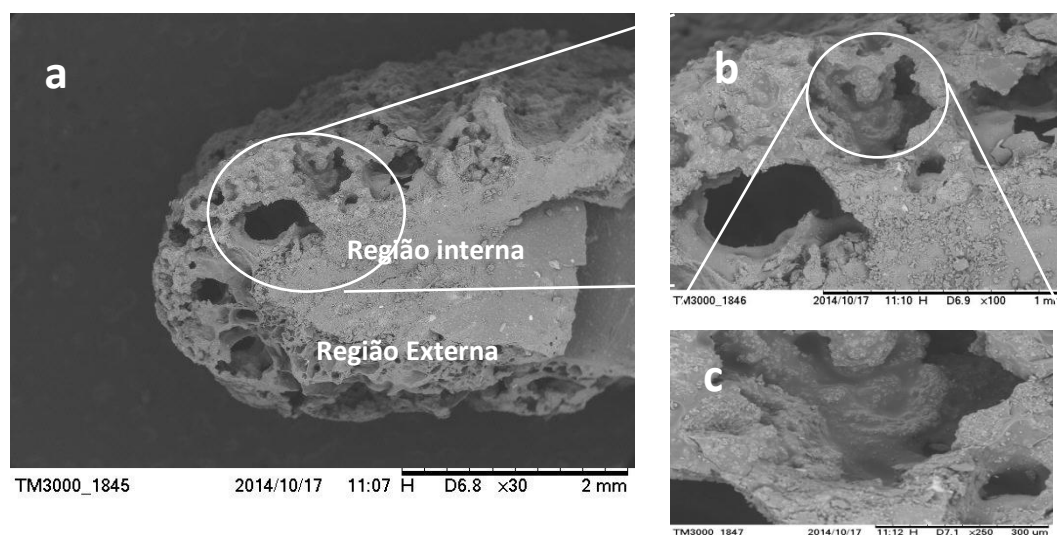


Figura 4.36. – Microscopia do compósito PI 25LV: região externa e interna do compósito (a); ampliação da região externa (b); ampliação da região externa da parte b (c)

4.3.2 - Condutividade Térmica do Compósito com Lama Vermelha

A condutividade térmica efetiva média do poliéster isoftálico puro e com adição de lama vermelha do processo Bayer, com diferentes frações volumétricas medida em diferentes temperaturas estão apresentadas na (Figura 4.37). Os compósitos apresentam aumento de condutividade térmica em (92,37% a 0°C), de (71,11% a 25°C) e (68,53% a 50°C) comparando-se os teor de lama vermelha entre (5 e 40%). Entretanto, observa-se

que os compósitos com teores de lama vermelha em (30 e 40%), não obedecem a sequência do aumento da condutividade térmica com o carregamento de LV nos compósitos. Os compósitos com 40% de LV apresentam resultados inferiores aos dos compósitos com 30% de LV. Esse comportamento pode ser justificado pela dificuldade de dispersão das partículas em frações volumétricas de 40%. Isso acarreta aglomerações das partículas de LV e favorecem o preenchimento desses espaços pela matriz de baixa condutividade, acarretando discrepâncias no resultado. Outra observação importante é o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, que é justificado pela presença de óxidos metálicos na lama vermelha, proporcionando a transferência de calor por elétrons e fônons e pelas impurezas condutoras por ocasião dos processos térmicos (DUARTE *et al.*, 2014).

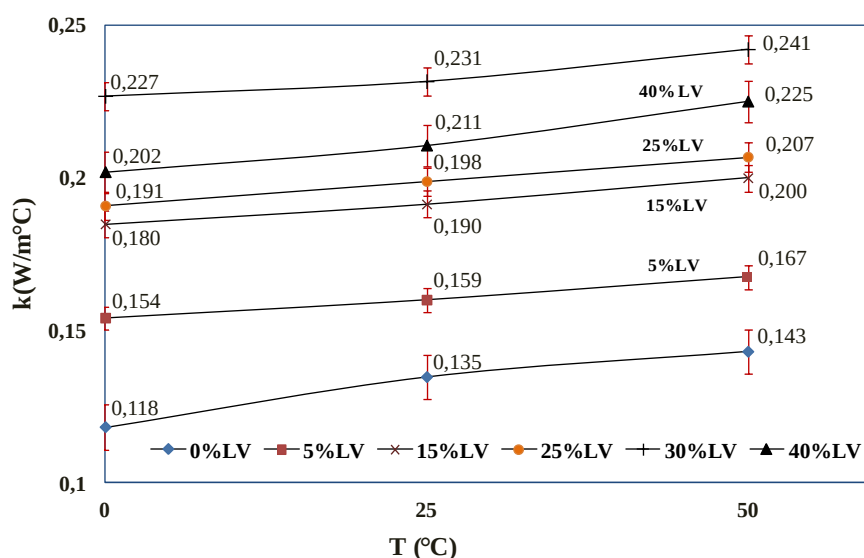


Figura 4.37 - Resultado das análises de condutividade térmica nos compósitos com adição de lama vermelha nos teores de 5 a 40%.

No gráfico da (Figura 4.38), é apresentada a razão entre a condutividade térmica do compósito (K_c) e da resina (K_r), atribuída ao acréscimo da fração volumétrica de lama vermelha nos percentuais de (5, 15, 25, 30 e 40%), nas temperaturas de (0, 25 e 50°C), que mostra a influência da lama vermelha na condutividade de compósitos com matriz de poliéster isoftálico, em uma função linear em relação a variação do percentual de resíduo. Este resultado é esperado, em virtude da composição química e mineralógica da lama vermelha, que apresenta expressiva quantidade de óxidos metálicos, aumentando a transferência de calor no material. Por outro lado é significativa a

variação da condutividade térmica com o aumento da temperatura entre (0 e 50°C) e entre (25 e 50°C), constatado pela aplicação do teste Tukey, obtendo-se valores de p menores que 0,05 de significância, mas, entre (0 e 25°C) os resultados não rejeitam a hipótese nula, isto é, não existe diferença a 0,05 de significância, representado pela precisão entre os resultados observados.

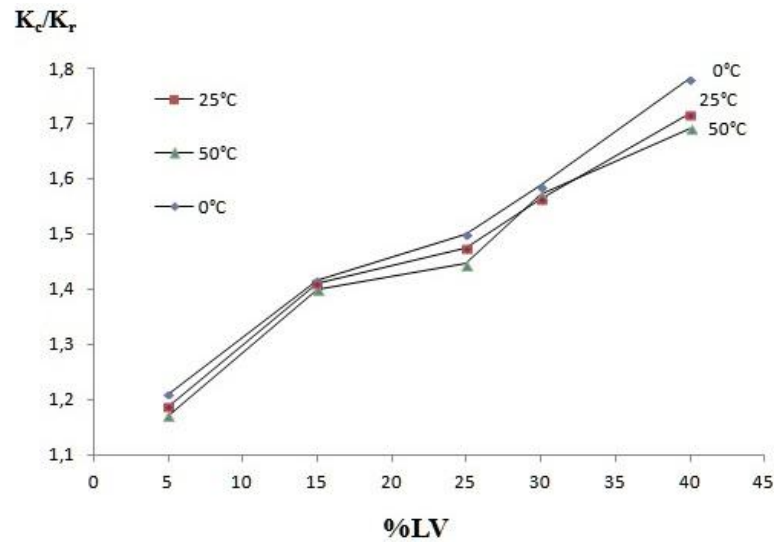


Figura 4.38 - Relação de intensidade (K_c/K_r) de condutividade em compósito de poliéster isoftálico com adição de lama vermelha.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

A utilização do resíduo de bauxita do processo Bayer (lama vermelha) é uma alternativa viável na aplicação em compósitos de matrizes de poliéster isoftálico, ressaltando-se a significativa influência na redução da resistência ao esforço de tração em (54, 38, 47 e 27%)da tensão de ruptura dos compósitos com (5, 10, 25 e 30%) de LV em relação a matriz, limitando-se a aplicação na proporção de 30% da fração volumétrica de LV nas condições de processamento utilizadas no presente trabalho.

Na aplicação de lama vermelha nos compósitos de poliéster isoftálico, constata-se a recuperação da resistência a tração entre os compósitos com 5 e 30% de LV, evidenciando aumento significativo de 61% na tensão de ruptura, não havendo diferença significativa entre os demais compósitos.

A aplicação de lama vermelha em compósitos de matriz de poliéster isoftálico, apresentam mudanças nas propriedades térmicas, com alterações da condutividade térmica em (92% a 0°C), (71% a 25°C) e (69% a 50°C) em compósitos com 30% de LV comparados com a matriz, que está diretamente relacionada com a elevação do carregamento da fração volumétrica da lama vermelha no compósito.

A utilização de fibras de curauá *Ananás lucidus*. Mill, como reforço de compósito com matriz de poliéster isoftálico e a adição de lama vermelha, é pertinente, pela influência exercida no material, proporcionando a recuperação da resistência ao esforço de tração, com significativa melhoria em 24% do modulo de elasticidade.

A lama vermelha em frações volumétricas acima de 25% em compósito de poliéster isoftálico, auxilia no retardo de chama, contribuindo com a redução do calor na fase de pirólise e na formação de carbono residual na etapa de degradação do polímero, limita a liberação dos gases inflamáveis, e contribui com a extinção da chama no processo de combustão.

A adição de lama vermelha no compósito de poliéster isoftálico, promove a alteração da temperatura de transição vítrea do compósito, com o aumento da fração volumétrica do referido resíduo como carga, constatado nas frações de 5, 15 e 25% de LV.

A adição de lama vermelha no compósito de poliéster isoftálico, nas proporções de 15 e 25% de LV, melhora efetivamente a estabilidade térmica do compósito, constatado pela melhoria da adesão resina/fase dispersa, conforme os resultados das propriedades mecânicas do compósito, com o aumento da tensão de ruptura na fração de LV mencionada.

O uso de fibras de curauá no compósito de matriz de poliéster isoftálico com adição de lama vermelha influencia significativamente na dispersão das partículas de lama vermelha, potencializando a recuperação da resistência a tração em frações volumétricas bem reduzidas de LV e eleva a resistência ao esforço de tração, acima da resistência do polímero sem cargas.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os mecanismos reológicos e cinéticos do processo de reticulação, em compósitos poliméricos com polímeros termofixos, com adição de lama vermelha, visando identificar os parâmetros de controle na formação dos compósitos.

- Estudar a influência das partículas submicrométricas e nanométricas nos compósitos com adição de lama vermelha, no sentido de identificar as estruturas formadas e a influência destas estruturas nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos.

- Estudar a aplicação de lama vermelha em compósito com matrizes termoplásticas a partir da separação granulométrica das partículas, visando a elaboração de nano compósitos.

- Estudar a produção de compósitos com elevados teores de lama vermelha, visando a sinterização do material em altas temperaturas, para produção de material sintético para formação de pisos.

- Estudar a cinética de degradação dos compósitos com polímeros termofixos com adição de lama vermelha, em diferentes razões de aquecimento da análise termogravimétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALCOA. 2009 Annual Report. Pittsburgh, 2009.

http://www.alcoa.com/global/en/news/news_detail.asp?pageID=20090915005882en&newsYear=2009

ALMEIDA JÚNIOR, José Humberto Santos, ORNAGHI JÚNIOR, Heitor Luiz, AMICO, Sandro Campos, AMADO. Franco Dani Rico, “Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites”, *Materials and Design*, v. 42, p. 111-117, 2012.

ANANTHASURESH, G. K., and KOTA, Sridhar, “Designing compliant mechanisms”, *Mechanical Engineering-CIME*, v. 93, 1995.

ANTUNES, M. L. P., COUPERTHWAIT, S. J., DA CONCEIÇÃO, F. T., COSTA, de Jesus C. P., KIYOHARA, P. K., COELHO, A. C. V., “Red mud from Brazil: thermal behavior and physical properties”, *Ind Eng Chem Res*, v. 51, n.2: p.775-779, 2012.

ASAAD, Jeannette N, “Synthesis and Characterization of Unsaturated Polyester /Carborundum Composites”, *Journal Applied Polymer. Polymer Science*, v. 129, n. 4: p. 1812-1819, 2013.

ASBRAE, “Emater-PA discute cultivo do curauá, notícia acessada em janeiro de 2015”, Endereço eletrônico: <http://www.asbrae.org.br/noticias,emater-pa-discute-cultivo-do-curaua,64018>, 2013, Aurora do Pará.

ASTM D 3801, “Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position” (**IEC 60695-11-10, Fire hazard testing Part 11-10: Test flames 50 W horizontal and vertical flame test methods**).

ATASOY, A, “An investigation on characterization and thermal analysis of the Aughinish red mud”, *Journal Therm Anal Calorim*, v. 81, n.2: p. 357-361, 2005.

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

BISWAS, Sandhyarani, SATAPATHY, Alok, “A Comparative Study on Erosion Characteristics of Red Mud Filled Bamboo-Epoxy and Glass-Epoxy Composites”, ***Journal of Materials and Desingn***, v. 31, n. 4: p. 1752-1767, 2010.

BOURBIGOT S, Bras, M. L., LEEUWENDAL, R, SHEN, K. K., SCHUBERT, D., “Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA”, ***Polym Degrad Stab***, v. 64 n. 3: p. 419-425, 1999.

BRANDTZÆG, Svein Richard, 2014, *Segundo-trimestre-de-2014-precos-all-in-de-metal-ontinua-a-aumentar-enquanto-os-resultados-sazonais-da-Energia-sao-mais-baixos*, Disponível em: <www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Imprensa/Noticias>. Acessado em: 26 Jan. 2015.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral/Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2013. 137 p.: il.; 29 cm.

CALLISTER, W. D. Rethwisch, 2012, “Compósitos”. In: *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, 8ª ed., capítulo 16, Rio de Janeiro: LTC.

CHVEDOV, D., OSTAP, S., LE, T. “Surface properties of red mud particles from potentiometric titration”, ***Colloids Surf A Physicochem Eng Asp***; v. 182, n. 1-3: p.131-141, 2001.

CUNHA, E. J. S.; MIRANDA, R. M.; SOUZA, J. A. S.; OLIVEIRA, M. Jr., A. de, 2012, “Influence of the addition of red mud from Bayer process in polymer matrixes of isophthalic polyester”. In: ***19º Internacional Symposium/[Program ICSOBA - 13 Oct 12, Alumina Program G52***, v. AA, n. 35, 2012.

DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK. **Composite materials handbook, metal matrix composites**. Department of defense, United States of America. MIL-HDBK-17-4, v.4: p. 168, 1999.

DUARTE, T. M., REIS, J. M. L., “Experimental Investigation of Heat Conduction in Red Mud/Epoxy and Red Mud/Polyester Composites”, *International Journal Thermophys*, v. 35, n. 8: p. 1590-1600, 2014.

DUBOIS, C. L. J., “Plantas Amazônicas como Potencial Agro-Industrial”. In: **MITSCHEIN, T. PINHO, J., FLORES, C. Plantas Amazônicas e seu aproveitamento tecnológico, Belém: POEMA/UFPA**, junho, p.26, 1993.

ENRÍQUEZ, Maria Amélia Rodrigues e DRUMMOND, José Augusto, 2007, “Mineração e Desenvolvimento Sustentável – Dimensões, Critérios e Propostas de Instrumentos”, Parte III, Cap. 2. In: **FERNANDES, F. R. C., MATOS, G. M. M., CASTILHOS, Z. C., LUZ, A. B. (Ed(s)), Tendências Tecnológicas Brasil**, Geociências e Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

ERHARDT, T. **Curso Técnico Têxtil**. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária, v.2: p. 8-9, 1976.

FAHN, A. **Plant Anatomy**. 4 ed. São Paulo: Pergamon Corporation, 1990

FAHN, A. **Plant Anatomy**. Madrid: H. Blume, 1974.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M., “Biocomposites reinforced with natural fibers 2000-2010”. *Progress in Polymer Science*, n. 37, p. 1552-1596, 2012.

FERRAZ Nilson e HAMAOKA Marcos. Alumar comemora marca de 5 mil atracções de navios em terminal, Maranhão Maravilha, 2014, <http://maranhaomaravilha.blogspot.com.br/2014/10/alumar-comemora-marca-de-5-mil.html>

FORZZA RC, COSTA A., SIQUEIRA-FILHO J. A., MARTINELLI, G., 2010, “Bromeliaceae”. In: **Catálogo de plantas e fungos do Brasil – I**. Rio de Janeiro, Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, p. 778-816.

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.

GÖK, Ayoegül, OMASTOVÁ, Mária, PROKEN, Jan., “Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability”, *European Polymer Journal*, v.43: p. 2471–2480, 2007.

Google Earth, **Imagem da Refinaria de alumina em Barcarena, Pará, 2014**, acesso em fevereiro de 2015.

HARPER, Charles A. (Editor in Chief), 1999, “Modern Plastics”, Cap. 2, Ed. McGraw-Hill, New York San Francisco Washington.

HE, Jian, JIE, Yuxin, ZHANG, Jianhong, YU, Yuzhen, ZHANG, Guoping, “Synthesis and Characterization of Red Mud and Rice Husk Ash-Based” Geopolymer Composites”, *Cement & Concrete Composites*, v. 37, 2013.

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

HILDEBRANDO, Edemarinho A., SOUZA, José Antônio da Silva, NEVES, Roberto Freitas, 2006, “Influência do Tipo de Argila nas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Obtidos com Lama Vermelha do Processo Bayer”, **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Ilasil, 15-19 de Novembro.

HSU, C.P.; JAMES, LEE L., “Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 3 kinetics-gelation mechanism”. *Polymer*, v. 34 nº 12: p. 2263 -2271, 1991.

HUA, Fang, GUO, N. X., “The Current Situation of Recovery and Utilization of Red Mud from Alumina Solid Waste (In Chinese)”. **China Resour. Compr. Util**, v. 29: p. 21–24, 2011.

JANKOVIĆ, Bojan, SMIČIKLAS, Ivana, STAJIĆ-TROŠIĆ, Jasna, ANTONOVIĆ, Dušan, “Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy”. **International Journal of Mineral Processing**, v. 123: p. 46-59, 2013.

JARMAN, C. G., CANNING, A. J., MYKOLUK, S., “Cultivation, extraction and processing, of ramie fibre: a review”, **Trop. Science, London**, v. 20, n.2: p.102-112, 1978.

KEHAGIA, Fotini, “An Innovative Geotechnical Application of Bauxite Residue”. In: **Highway Laboratory of Civil Engineering Department, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece**, v. 13, Bund. G, 2008.

KENNY, J. M., MAFFEZZOLI, A. NICOLAIS, & L., “A Model for the Thermal and Chemorheological Behavior of Thermoset Processing: (II) Unsaturated Polyester Based Composites”, **Composites Science and Technology**, v. 38: p. 339-358, 1990.

KLOPROGGE, J. T., RUAN, H. D., FROST, R. L., “Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor”, **Journal of Materials Science**, v. 37: p. 1121-1129, 2002.

LEÃO, Alcides L.; ROWELL, Roger; TAVARES, Nilton, “Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil – Thermoforming process”, **Science and Technology of Polymers and Advanced Materials**, N.Y., p. 755-761, 1998.

LEDO, I. A. M. O., “Cultivo do curauá no Lago Grande da Franca”, **Banco da Amazônia**, Belém, 1976.

LI, X., TABIL, L. G. and PANIGRAHI, S., “Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review”, ***Journal of Polymers and the Environment***, v.15: p. 25-33, 2007.

LIONETTO, F.; RIZZO, R.; LUPRANO, V.A.M; MAFFEZZOLI, A., “Phase transformations during the cure of unsaturated polyester resins”. ***Materials Science and Engineering A***, v. 370: p. 284–287, 2004.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R., “Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação”, ***Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental***, v. 15, n. 3: p. 316-321, 2011.

LOPES, I. A. F., 2009, *Estudo do processo de infusão a vácuo em materiais compósitos – Produção de tampa de bagageira para autocarro*, Dissertação Mestrado, Universidade do Porto, Porto, Portugal.

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.

MAGALHÃES, E. M., 2010, *Estudos da Extração de Compostos de Ferro da Lama Vermelha Visando a Concentração e/ou Extração de Compostos de Titânio*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

MAZUMDAR, Sanjay K., 2002, ***COMPOSITES MANUFACTURING Materials, Product, and Process Engineering***, Cap.2. Raw Materials for Part Fabrication, Boca Raton London New York Washington, CRC PRESS.

MEDINA, Heloísa V. de, 2007, ***Reciclagem de Materiais: Tendências Tecnológicas de um Novo Setor***, Parte III, Cap. 3: PRODUÇÃO E USO SUSTENTÁVEL DE MATERIAIS. In: FERNANDES, F. R. C., MATOS, G. M. M., CASTILHOS, Z. C., LUZ, A. B. (Ed(s)). Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

MEDINA, J. C., 1959, *Plantas fibrosas da flora mundial*, p. 913, Campinas-SP.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., “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, 2002.

MERCURY, J. M. R., GALDINO, L. G, VASCONCELOS, N. S. L. S, PAIVA, A. E. M, CABRAL AA, ANGÉLICA RS, “Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha [Thermal behavior and physical-mechanical properties of red mud]”. *Matéria (Rio J)*, v.15 n.3: p. 445-460, 2010.

MILAČIČ, Radmila, Tea, ŠČANČAR, Janez, “Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures”. *Science of the Total Environment*, v. 426, p 359–365, 2012.

MIRANDA, J. Ordonez, YANG, Ronggui, and GIL, J. J. Alvarado, “A crowding factor model for the thermal conductivity of particulate composites at nondilute Limit”, *Journal of Applied Physics*, v.114: p. 064306 (1-7), 2013.

MONTEIRO, Sergio Neves, AQUINO, Regina Coeli M. P., LOPES, Felipe Perisse D., “Performance of curaua fibers in pullout tests”. *Journal Mater Sci*, v. 43: p. 489-493, 2008.

MOTHÉ, C. G., ARAÚJO, C. R., “Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá”, *Ciência e Tecnologia*, v. 14: p. 274-278, 2004.

NICOLET Analytical Instruments, FT-IR Theory, Nicolet Analytical Instruments, Madison, WI, 1986.

OLIVEIRA, M. Jr. A.; CUNHA, E.J.S.; SOUZA, J.A.S.; NEGRÃO, E. M., “Influence Of The Red Mud Content In Mechanical Properties Of Natural Fiber- reinforced Polymer Composites”. *Characterization of Minerals, Metals and Materials – TMS (The Minerals, Metals and Materials)*, 2013.

PAL, Rajinder, “Mechanical properties of composites of randomly oriented platelets”, ***Composites Part A***, v. 39, p. 1496–1502, 2008.

PAN, Xiaolin, YU, Haiyan, TU, Ganfeng, “Reduction of alkalinity in bauxite residue during Bayer digestion in high-ferrite diasporic bauxite”, ***Hydrometallurgy***, v. 151: p. 98-106, 2015.

PARDINI, Luiz Claudio, “Pré-formas para Compósitos Estruturais”. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 10, nº 2, p. 100-109, 2000.

PERKINELMER, "Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide", perkinelmer.com - TGABeginnersGuide.pdf visitado em 19/04/2014

PEREIRA, Artur Camposo, INÁCIO, Wellington Pereira, MARGEM, Frederico Muylaert, MONTEIRO, Sergio Neves, “Effect of the Fiber Equivalent Diameter on the Elastic Modulus and density of Sisal Fibers”, ***Characterization of Minerals, Metals and Materials – TMS (The Minerals, Metals and Materials)***, 2012.

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.

POWER, G., GRÄFE, M., KLAUBER, C., “Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices”, ***Hydrometallurgy***, v. 108: p. 33–45, 2011.

RAKOTOMALALA, M., WAGNER, S., DÖRING, M., “Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications”, ***Materials***; v. 3, n. 8: p 4300-4327, 2010.

RELATÓRIO ANUAL 2011, HYDRO/ALUNORTE - Alumina do Norte do Brasil S.A. Relatório de Administração – Ano de 2011, em: <http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Download-center/>, acessado em: 26 Jan.2015.

RESENDE, Eliane Cristina de, 2012, *APLICAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO CATALISADOR EM PROCESSOS OXIDATIVOS/REDUTIVOS*, Tese de doutorado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil.

RIBEIRO, D. V., SILVA, A. M. S., LABRINCHA, J. A., MORELLI, M. R., “Estudo das reações alcalis-sílica associadas ao uso da lama vermelha em argamassas colantes e de revestimento (Study of alkali-silica reactions associated with the use of red mud in plastering mortars)”, *Cerâmica*, v. 58: p. 90-98, 2012.

SAGAFOS, Ole Johan, “Refinaria de alumina da Hydro no Brasil é processada por transbordo ocorrido em 2009”, Notícia Hydro, junho 8, 2012, <http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Imprensa/Noticias/Refinaria-de-alumina-da-Hydro-no-Brasil-e-processada-por-transbordo-ocorrido-em-2009/>.

SAMAL, Sneha, RAY, Ajoy K., BANDOPADHYAY, Amitava, “Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 118: p. 43-55, 2013.

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

SATAPATHY, A., PATNAIK, A., “Analysis of dry sliding wear behavior of red mud filled polyester composites using the Taguchi method”, *Journal Reinfor Plast and Composites*, v. 29 n. 24: p. 2883-2897, 2010.

SAXENA, M., MORCHHALE, R.K., ASOKAN, P., PRASAD, B. K., “Plant fiber– industrial waste reinforced polymer composites as a potential wood substitute material”, *Journal of Composite Materials*, v. 42 n. 4: p.367-384, 2008.

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

SATHISHKUMAR, T. P., NAVANEETHAKRISHNAN, P., SHANKAR, S., RAJASEKAR, R. and RAJINI, N., “Characterization of natural fiber and composites – A review”. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 19: p. 1457-1476, 2015.

SILVA, G. Goulart, SOUZA, D. A. de, MACHADO, J. C., HOURSTON, D. J., “Mechanical and thermal characterization of native Brazilian coir fiber”, **Journal of applied polymer science**, v. 76, p. 1197-1206, 2000.

SILVA, R. V., AQUINO, E M. F., “Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites”, **Journal of Reinforced plastics and composites**, v. 27, n. 1: p. 103-112, 2008.

SILVA, Thayse Alves de Lima e, 2012, *Estudo da Estabilidade da Enzima Bromelina Extraída do Curauá (Ananas erectifolius L. B. SMITH)*, Tese de Doutorado, São Paulo SP, Brasil.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A., “Princípios de Análise Instrumental”, [S.l.]: **Bookman**, 2002.

SLEA/Almaco. “Setor de compósitos faturou R\$ 850 milhões no 1º trimestre”, Blog do plástico, 3/06/2014, <https://blogdoplastico.wordpress.com/tag/compositos>, acessado em 11de janeiro de 2015.

SMILJANIĆ, S., SMIČIKLAS, I., PERIĆ-GRUJIĆ, A., LONČAR, B., MITRIĆ M., “Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions”, **Chemical Eng. Journal**, v. 162, n. 1: p. 75-83, 2010.

SOUZA, Burielo Wander, 2008, *Estudos da Adição de Lama de Bauxita em Polímero de Poli (Metacrilato de Metila), por Meio de Polimerização em Massa e Moldagem em Casting*, Dissertação de Mestrado, USP São Paulo, SP, Brasil.

SOUZA, Burielo Wander, PARRA, DUCLERC Fernandes, LUGÃO, Ademir Benelove, “Avaliação de propriedades Mecânicas e Térmicas do Compósito de Poli (metacrilato de metila) Carregado com “Lama Vermelha de Bauxita”, **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009.

SOUZA, S. F., 2010, *Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA*, Dissertação, UNESP, Botucatu, SP, Brasil.

SOUZA, Fernando G. Jr, OLIVEIRA, Geiza E., RODRIGUES, Cezar H. M., SOARES, Bluma G., NELE Márcio, PINTO José Carlos Macromol, “Natural Brazilian Amazonian (Curauá) Fibers Modified with Polyaniline Nanoparticles”, **Macromol. Mater. Eng.**, v. 294: p. 484-491, 2009.

SOUZA, J. A. S., 2010, *Estudo e Avaliação do uso de Resíduos do Processo Bayer como Matéria-Prima na Produção de Agregados Sintéticos para a Construção Civil*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 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.

SPINACÉ, Márcia A. S., LAMBERT, Carlos S., FERMOSELLI, Karen K. G., DE PAOLI, Marco-A., “Characterization of lignocellulosic curauá fibres”, **Carbohydrate Polymers**, v. 77: p. 47-53, 2009.

TAIPINA, Marcia de Oliveira, FERRAREZI, Marcia Maria Favaro, GONÇALVES, Maria do Carmo, “Morphological evolution of curauá fibers under acid hydrolysis”, **Cellulose**, v. 19: p. 1199-1207, 2012.

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.

TAVARES, Susiele, TENFEN, Volnei, PINTO, Pedro, REIS, Ademir e BOURSCHEID, Kurt, 2014, *Recuperação de Áreas Mineradas na Amazônia por Meio da Técnica de Nucleação*, Projeto Premiado com o 16º Prêmio de Excelência da Indústria Mineral-metalúrgica Brasileira, Belo Horizonte - MG.

TARGA, G. N., PIRES, E. N., AL-QURESHI, H. A., BARRA, G. M. O., 2009, *Produção e caracterização de um compósito de fibra de juta e resina de poliéster insaturado*, In: **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

The website of the International Aluminium Institute. Total for thousand metric tonnes of alumina (total), 2008 <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#map>, acesso em janeiro de 2015.

The website of the International Aluminium Institute. “Total for thousand metric tonnes of alumina (total)”, 2014, <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#map>, acesso em janeiro de 2015.

TIBILETTI, L., LONGUET, C., FERRY, L, COUTELEN, P., MAS, A., ROBIN, J. J., “Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides”. **Polym Degrad Stab**, v. 96, n.1: p. 67-75, 2011.

TOMCZAK, F., SATYANARAYANA, K. G., SYDENSTRICKER, T. H. D., “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – morphology and properties of Brazilian curauá fibers”. **Composites: Part A**, n. 37, p. 2227-2236, 2007.

TOMCZAK, Fábio, 2010, *Estudos Sobre a Estrutura e Propriedades de Fibras de Coco e Curauá do Brasil*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR,, Brasil.

TURMANOVA, S. Ch., GENIEVA, S. D., DIMITROVA, A. S., VLAEV, L. T., “Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropene composites”. **EXPRESS Polym. Lett**, v.2, n. 2: p. 133–146, 2008.

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

VASILIEV, Valery V., EVGENY, Morozov V., “Mechanics and Analysis of Composite”, **Materials I Composite Materials - Mechanical Properties**, First edition, 2001. ISBN 0-08-042702-2

VYAZOVKIN, S., WIGHT, C.A., “Isothermal and nonisothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids”, **Int. Rev. Phys. Chem**, v.3, n. 17: p. 407-433, 1998.

WANG, Ping, LIU, Dong-Yan, “Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization”, **Materials**, v. 5: p. 1800-1810, 2012.

YU, Zhuoli, LIU, Jichun, ZHANG, Yanbin, LUO, Jie, LU, Chang, PAN, Bingli, “Thermo-oxidative degradation behavior and fire performance of high impact polystyrene/magnesium hydroxide/microencapsulated red phosphorus composite with an alternating layered structure”, **Polymer Degradation and Stability**, v. 115: p. 54-62, 2015.

ZHANG, M., EL-KORCHI, T., ZHANG, G., LIANG, J., TAO, M., “Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers”. **Fuel**, v. 134: p. 315-325, 2014.

ZHANG, Yihe, ZHANG, Anzhen, ZHEN, Zhichao, LV, Fengzhu, CHU, Paul K., and JI, Junhui, “Red mud/polypropylene composite with mechanical and thermal properties”, **Journal of Composite Materials**, v. 45 n. 26: p. 2811, 2011.