



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

CARLOS EDUARDO COSTA BRITO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NAS REAÇÕES DE ESTADO
SÓLIDO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO CERÂMICO A BASE DE
ALUMINOSSILICATOS E RESÍDUO DO PROCESSO BAYER**

BELÉM - PA

2023

CARLOS EDUARDO COSTA BRITO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NAS REAÇÕES DE ESTADO
SÓLIDO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO CERÂMICO A BASE DE
ALUMINOSSILICATOS E RESÍDUO DO PROCESSO BAYER**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará - PPGEQ, do Instituto de Tecnologia - ITEC, da Universidade Federal do Pará - UFPA, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo

Coorientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

BELÉM – PA

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo
com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados
fornecidos pelo(a) autor(a)**

B862e Brito, Carlos Eduardo Costa.
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NAS
REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO NA PRODUÇÃO DE
AGRÉGADO CERÂMICO A BASE DE
ALUMINOSSILICATOS E RESÍDUO DO PROCESSO
BAYER / Carlos Eduardo Costa Brito. — 2023.
82 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Coorientador(a): Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Agregado. 2. Agregado Sintético. 3. Resíduo de
Bauxita. 4. Reações de Estado Sólido. 5. Óxido de
Cálcio. I. Título.

CDD 660.2

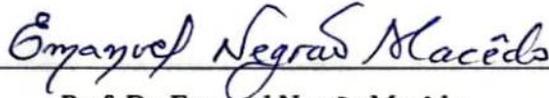
CARLOS EDUARDO COSTA BRITO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO CERÂMICO À BASE DE ALUMINOSSILICATOS E RESÍDUO DO PROCESSO BAYER

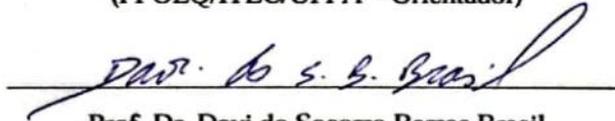
Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 10/02/2023

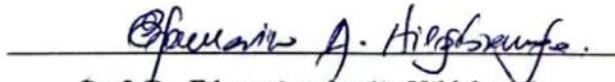
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



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



Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando
(FEMAT/CANAN/UFPA - Membro)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

À minha família, pelo apoio incondicional e compreensão durante toda essa jornada, em especial aos meus pais Carlos Alberto Cardoso Brito e Maria Bernadete Felizarda e Costa, e meus irmãos Luis Alberto Costa Brito e Maria Clara Costa Brito.

Aos meus Orientadores, Professor Doutor José Antônio da Silva Souza e Professor Doutor Emanuel Negrão Macêdo, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pelo apoio, confiança e pela amizade, que foram fundamentais para a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos de projeto e trabalho Leandro Monteiro, Rodrigo Marinho, Mailson Vilhena, Marina Carvalho e Larissa Siqueira pela troca de conhecimentos, amizade e por tornar a batalha diária um pouco menos árdua.

Aos amigos que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho se realizasse. Em especial aos amigos Diogo Pontes, Clara Giovana e Yuri Taffarel, pelo companheirismo até nas noites mais estressantes ao fim dos dias mais cansativos.

Agradeço ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

A todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

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

RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO NAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO CERÂMICO A BASE DE ALUMINOSSILICATOS E RESÍDUO DO PROCESSO BAYER

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Inorgânicos

A grande preocupação em relação a geração de resíduos industriais está relacionada aos efeitos que estes materiais podem ter sobre o meio ambiente e a saúde humana, tendo em vista que os resíduos perigosos produzidos pela indústria necessitam de cuidado e atenção especial, pois se geridos de forma inadequada, podem vir a se tornar uma grave ameaça ao meio ambiente. Neste sentido, este trabalho mostra os estudos realizados para a reciclagem do resíduo proveniente do processo Bayer, como matéria prima na produção de agregado sintético, visando a construção civil. Além disso, este estudo analisou a influência do óxido de cálcio nas reações de estado sólido durante a sinterização na produção de agregados cerâmicos a base de resíduo do beneficiamento da bauxita por conta deste óxido, além de material fundente, também atuar na formação de vidro de menor viscosidade, podendo influenciar de forma positiva na resistência mecânica do material. Para a conformação dos agregados foi adotada uma composição à base de resíduo de bauxita e sílica com e sem adição de óxido de cálcio. As pelotas foram produzidas em tambor rotativo e sinterizado em temperaturas de 1180, 1200 e 1250 °C com patamar de queima de 3h. Para a caracterização das matérias-primas foram empregadas as técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG). Para a caracterização do agregado foram realizados os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), DRX e DSC das formulações compostas por resíduo de bauxita e argila com e sem a adição de óxido de cálcio. As propriedades físicas e tecnológicas determinadas foram: Absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente. Os estudos realizados neste

trabalho mostram que o resíduo de bauxita pode ser aplicado como fonte de matéria-prima alternativa para a produção de agregado cerâmico sintético. Os resultados obtidos mostram ainda que a utilização do óxido de cálcio influenciou diretamente nas reações de estado sólido, principalmente na reação de formação de mulita. Desta forma, a produção de agregado sintético com adição de óxido de cálcio mostrou-se uma destinação promissora para o resíduo do processo Bayer.

Palavras-chave: Agregado; Agregado Sintético; Resíduo de Bauxita; Reações de Estado Sólido, Óxido de Cálcio.

ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF CALCIUM OXIDE IN THE SOLID STATE REACTIONS IN THE PRODUCTION OF ALUMINOSILICATE-BASED CERAMIC AGGREGATE AND BAYER PROCESS RESIDUE

Area of Concentration: Process Development

Research Line: Engineering of Inorganic Process

The most important worry involving the generation of industrial waste is associated with the effects those materials can have on the environment and human health, considering that the dangerous waste produced by the industry requires particular care and attention, because if managed improperly, it can become a serious environmental threat. Therefore, this paper demonstrates the studies conducted to recycle the residue from the Bayer process, as a raw material in the production of synthetic aggregate, intended for civil construction. Furthermore, this paper has analyzed the influence of calcium oxide in the solid-state reactions during sintering in the production of ceramic aggregates based on residue from bauxite processing because this oxide, besides being a melting material, also influences the formation of glass with lower viscosity, and may positively influence the mechanical strength of the material. For the conformation of the aggregates a composition based on bauxite residue and silica was adopted with and without the addition of calcium oxide. The pellets were produced in a rotating cylinder and sintered at temperatures of 1180, 1200 and 1250 °C with a burn time of 3 hours. For the characterization of the raw materials the techniques of X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TG) were employed. For the characterization of the aggregate, scanning electron microscopy (SEM), XRD and DSC tests were performed on the formulations composed of bauxite residue and clay with and without the addition of calcium oxide. The physical and technological properties determined were: Water absorption, apparent porosity and apparent specific mass. The results of this paper indicate that bauxite residue can be used as a source of alternative raw material for the production of synthetic

ceramic aggregate. The results obtained also prove that the use of calcium oxide directly influenced the solid state reactions, especially in the mullite formation reaction. Therefore, the production of synthetic aggregate with the addition of calcium oxide proved to be a promising destination for the Bayer process residue.

Keywords: Aggregate; Synthetic Aggregate; Bauxite Residue; Solid State Reactions, Calcium Oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução cronológica e esquemas dos métodos de produção de alumina.....	22
Figura 2 - Pátio de estocagem de bauxita.....	26
Figura 3 - Acidente com a barragem de resíduo de bauxita na Hungria	29
Figura 4 - Padrão geral de fabricação de peças sinterizadas.....	36
Figura 5 - Estágio inicial de sinterização com a formação do “pescoço”	37
Figura 6 - Matérias-primas: a) lama vermelha; b) argila; c) cal	44
Figura 7 - a) Britador; b) Moinho de bolas.....	44
Figura 8 - Homogeneização das misturas no misturador	46
Figura 9 - Mistura pelotizada (a); material selecionado com aproximadamente 19 mm de diâmetro (b); processo de secagem em estufa por 24h (c)	46
Figura 10 - Fluxograma do processo de beneficiamento e produção.....	47
Figura 11 - Agregados antes (a) e após o processo de sinterização (b)	48
Figura 12 - Corpos de prova mergulhados em água (a); aparato utilizado para a medição das massas imersas (b).....	51
Figura 13 - Difração de raios X da argila de São Miguel	55
Figura 14 -Difração de raios X da lama vermelha	56
Figura 15 - Difratoograma das amostras C0 a 1180, 1200 e 1250 °C.....	57
Figura 16 - Difratoograma das amostras C5 a 1180, 1200 e 1250 °C.....	58
Figura 17 - Difratoograma das amostras C10 a 1180, 1200 e 1250 °C.....	59
Figura 18 - DSC e TG do resíduo de bauxita	61
Figura 19 - DSC e TG da argila.....	62
Figura 20 - DSC e TG da cal.....	63
Figura 21 - Curva de DSC das amostras com 0%, 5% e 10% de cal.....	64
Figura 22 - Mocografias dos agregados sinterizados: (a) 0% de cal a 1250 °C; (b) 5% de cal a 1250 °C, (c) 10% de cal a 1250 °C; (d) 10% de cal a 11800 °C	65
Figura 23- Agregados sinterizados a 1250 °C.....	66
Figura 24 - Gráfico de Porosidade aparente em função da concentração em peso da cal.....	69

Figura 25 - Gráfico massa específica aparente em função da concentração em peso da cal 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos Códigos das Amostras	52
Tabela 2- Composição química do resíduo de bauxita	53
Tabela 3- Análise química da Argila de São Miguel do Guamá	54
Tabela 4 - Composição química da Cal	54
Tabela 5 - Propriedades cerâmicas dos agregados	67
Tabela 6 - Valores médios das porosidades aparentes	68
Tabela 7 - Valores médios das massas específicas aparentes.....	70

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	15
1.1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	15
1.2 Objetivos	18
1.2.1 Objetivos Específicos:.....	18
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Indústria Mineradora e Problema Ambiental	19
2.2 Bauxita	20
2.3 Processo Bayer	21
2.4 Resíduo de Bauxita	24
2.5 Deposição e Estocagem da Bauxita ao Resíduo	25
2.6 Reciclagem da Resíduo de Bauxita	28
2.7 Trabalhos Desenvolvidos Utilizando o Resíduo de Bauxita	29
2.8 Agregados Para Concreto	31
2.9 Classificação dos Agregados	32
2.10 Propriedades dos Agregados	32
2.10.1 Forma e textura superficial	32
2.10.2 Resistência Mecânica.....	33
2.10.3 Porosidade, Permeabilidade e Absorção	33
2.11 Agregado Sintético	34
2.12 Reações de Sinterização	35
2.13 Mulita	38
2.14 Reações de Vitrificação	40
2.15 Influência do Cálcio nas Reações de Estado Sólido de Materiais Cerâmicos	41
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Matérias-primas Utilizadas	43
3.1.1 Resíduo de Bauxita (RB)	43
3.1.2 Cal	43

3.1.3	Argila.....	43
3.2	Equipamentos.....	44
3.3	Procedimento Experimental:.....	45
3.4	Processo de Produção dos Agregados.....	45
3.5	Sinterização dos Agregados	47
3.6	Caracterização das Matérias-Primas e dos Agregados	48
3.6.1	Análise Química.....	48
3.6.2	Difração de Raios x	49
3.6.3	Análise térmica	49
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
3.6.5	Determinação das Propriedades Cerâmicas dos Agregados.....	50
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		53
4.1	Análise Química	53
4.1.1	Análise Química das Matérias-Primas.....	53
4.2	Caracterização Mineralógica	54
4.2.1	Difração de raios X das Matérias-primas.....	55
4.2.2	Difração de raios X dos Agregados	56
4.3	Análises Térmicas.....	59
4.3.1	Análise térmica das matérias-primas.....	59
4.3.2	Análise Térmica das Composições dos Agregados.....	63
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
4.5	Influência do Cal na Produção do Agregado	65
4.6	Medidas das Propriedades Cerâmicas do Agregado	66
4.6.1	Variação da Porosidade.....	67
4.6.2	Variação da Massa Específica.....	69
CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO		72
CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		73
REFERÊNCIAS.....		74

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

A indústria, devido suas inúmeras atividades, vem gerando uma imensa quantidade de subprodutos, que por muitas vezes, representam riscos ao meio ambiente. Devido a isso, há uma grande preocupação em avançar os estudos na reutilização e reaproveitamento de muitos desses detritos e rejeitos oriundos da atividade industrial. Dentre essas diversas atividades industriais podemos destacar a de extração mineral que têm crescido a cada dia mais no mundo todo, contribuindo de forma significativa para alavancar a economia dos países. Segundo dados apresentados pela Alcoa (2022), a Amazônia brasileira possui uma das maiores reservas minerais do planeta. A importância econômica do setor mineral (principalmente da produção de alumínio) na região é considerável. No Estado do Pará, principal Estado mineiro da região Amazônica, o setor mineral responde por 40% das exportações e 12% do Produto Interno Bruto estadual.

Vale ressaltar que o maior problema ambiental da indústria de alumínio é o descarte do resíduo da bauxita. No refino da bauxita é utilizado o processo Bayer, que tem o intuito de produzir o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e alumina (Al_2O_3), que são utilizados na futura produção de alumínio metálico. Durante a fase de clarificação deste processo, óxidos de ferro e demais compostos são separados dos hidróxidos de alumínio, gerando o resíduo de bauxita ou lama vermelha, resíduo sólido insolúvel (WANG *et al.*, 2020).

Outro setor que apresentou um rápido desenvolvimento foi a indústria da construção civil, que junto com seu crescimento levou a uma grave escassez de matérias-primas para a produção de concreto, incluindo agregados naturais. Atualmente, as principais fontes de agregados miúdos na construção incluem areias fluviais, marinhas, desérticas e manufaturadas.

Com isso, a busca por novos materiais ou por materiais alternativos vem se desenvolvendo constantemente nos últimos anos, isso se deve ao fato de que se faz cada vez mais necessária a busca por novos meios de produção de bens, sem que haja a exploração das fontes escassas de matéria-prima. Entretanto, ao fazer uso de novos materiais é necessário se ter o conhecimento sobre suas propriedades e características para que se possa avaliar a influência de sua aplicação em produtos, a exemplo dos produtos confeccionados pela indústria cerâmica (BATISTA *et al.*, 2016). Atrelado a isso, há também a preocupação com a grande quantidade de resíduos gerados anualmente pelos mais diversos ramos industriais, como da mineração, civil e a própria indústria cerâmica.

Deste modo, alguns destes resíduos devido às suas propriedades físico-químicas e quantidades geradas podem vir a se tornar potenciais matérias-primas interessantes para a produção de outros produtos, diminuindo assim a necessidade de utilização de matérias-primas naturais. Um desses resíduos é o resíduo de bauxita (RB). Resíduo que apresenta um alto teor de ferro em geral (WANG *et al.*, 2020).

Estudos apontam que para cada tonelada de alumina produzida, cerca de 1,5 toneladas de resíduos são geradas. Estima-se que por volta de 169 milhões de toneladas desse resíduo são gerados todos os anos no mundo (KOCSEHA *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2021, GUO *et al.*, 2018). Entretanto, a reciclagem segura desta enorme quantidade de resíduos alcalinos é considerada um sério desafio para as indústrias de alumínio devido ao seu elevado pH (por volta de 10 a 12,5) (WANG *et al.*, 2008), além de conter elementos radioativos e metais pesados. Logo, a reutilização de lama vermelha e sua reinserção na cadeia produtiva é imprescindível tendo em vista esse grande volume gerado (ARROYO *et al.*, 2020).

Por conta da grande quantidade gerada durante o processo de fabricação da alumina, o RB passa a ser uma interessante matéria-prima diversas aplicações, todavia, a maioria do foco está sempre relacionado a indústria cerâmica, pelo fato do material não ser quimicamente inerte ($\text{pH} > 12$), necessitando que passe por transformação química para estabilizar os compostos, principalmente de sódio, que estão na forma de hidróxido, sendo uma matéria-prima bastante alcalina (SOUZA, 2010).

Nesse sentido, muitos pesquisadores tentaram usar RB para reciclagem em diversas aplicações. A efeito de ilustração, o resíduo de bauxita tem sido usado na produção de materiais cerâmicos (LEMOUGNA *et al.*, 2017) como o agregado artificial

(SOUZA, 2010; SUN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021), materiais cimentícios (KANG e KWON, 2017; LI *et al.*, 2018), entre outros.

A principal forma de produção de agregados cerâmicos sintéticos é pelo processo de sinterização, que é um tratamento térmico pelo qual partículas são unidas por meio de eventos de transporte de massa. Junto com ela podem ocorrer outras reações de estado sólido, a exemplo da formação de fase vítrea, mulita, entre outros. O problema é que essas reações em alguns casos ocorrem a altas temperaturas, o que dificulta a sua produção em maior escala. Visando melhorar a eficiência dessas reações, alguns elementos podem ser adicionados na composição destes materiais. Um desses elementos são os compostos baseados em cálcio, como o calcário, muito utilizado na indústria cerâmica como material fundente. Tendo em vista que a reação de decomposição do carbonato de cálcio é por si só uma reação fortemente endotérmica, o que explica a diminuição calórica necessária para o início da sinterização (CRUZ, PEDRASSANI, BRAGANÇA, 2022).

Neste contexto, visando uma produção em maior escala e uma forma de se reduzir a temperatura de sinterização de agregados sintéticos graúdos, este trabalho tem como objetivo averiguar a influência da adição do óxido de cálcio nas reações de estado sólido durante a produção de agregado cerâmico sintético à base de resíduo de bauxita.

1.2 Objetivos

Objetivo Geral: o objetivo principal desse trabalho é avaliar a aplicabilidade do resíduo da bauxita como matéria-prima na produção de agregado cerâmico, visando também dar uma destinação adequada a este insumo, além de verificar a influência do óxido de cálcio nas reações de formação de vidro e mulita durante a síntese de materiais cerâmicos a base de sílico-aluminatos.

1.2.1 Objetivos Específicos:

- Estudar as propriedades dos agregados;
- Analisar a influência da temperatura de sinterização;
- Fazer a caracterização física e química do agregado;
- Analisar a morfologia do agregado a fim de evidenciar a formação de fase mulítica.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Indústria Mineradora e Problema Ambiental

A mineração, embora seja uma atividade industrial muito importante, principalmente no que diz respeito a produzir matérias-primas para outros setores industriais, também pode ocasionar problemas ambientais nas fases de extração, beneficiamento e fechamento de mina. Dessa forma, a geração de resíduos provenientes da indústria mineradora tem preocupado a sociedade como um todo, em virtude do aumento da implantação de grandes projetos de mineração em municípios próximos aos grandes centros urbanos, e as implicações ambientais concernentes aos descartes de imensos volumes de resíduos gerados durante os processos de produção da indústria minero-metalúrgica (PINTO *et al.*, 2019).

A produção de resíduos -ou rejeitos- caracterizou-se então como um dos maiores problemas decorrentes da mineração. Estima-se que no Brasil e no mundo existem bilhões de toneladas desses rejeitos que oferecem um risco cada vez maior devido à insegurança da atividade, por falta de monitoramento contínuo e altos custos de manutenção (GUERRA *et al.*, 2017; AIRES *et al.*, 2018).

Na Amazônia, a geração de resíduo na indústria de mineração vem preocupando a sociedade como um todo, em face de crescente implantação de grandes projetos de mineração em municípios próximos aos grandes centros urbanos, e as implicações ambientais referentes aos descartes de grandiosas massas de resíduo gerado nos processos de produção da indústria minero-metalúrgica (PINTO *et al.*, 2019).

No Pará, constata-se que a exploração de minério tem grande importância para o PIB do estado, sendo que este concentra a maior província mineral do país (MATHIS *et al.*, 2009; CRUZ, 2019). No conjunto de minérios explorados, destacam-se ferro, bauxita, cobre, caulim, manganês, níquel, ouro. Em termos de produção e beneficiamento, o estado se coloca em 2º lugar na produção nacional, o que

consequentemente também o coloca entre um dos maiores geradores de resíduos (FERREIRA, 2015).

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

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

Para os resíduos industriais diversas propostas de aplicação são constantemente desenvolvidas, tendo em vista sempre a reciclagem ou utilização destes resíduos, com o intuito de tentar minimizar os efeitos de armazenagem dos mesmos. A indústria do alumínio tornou-se particularmente conhecida por sua grande geração de resíduos (HILDEBRANDO *et al.*, 1999), pois, é necessário a lavra de cerca de 8 toneladas de minério (bauxita) para a produção de 1 tonelada de alumínio primário.

2.2 Bauxita

O nome bauxita refere-se à cidade de Les Baux, localizada na França, onde o minério foi identificado pela primeira vez pelo geólogo Pierre Berthier, em 1821 (ABAL, 2017).

A bauxita é o minério de grande importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre alumino-silicatos, com o alumínio sendo o terceiro elemento em maior abundância na crosta terrestre, depois do oxigênio e silício (LUZ e LINS, 2008; ABAL, 2017). O alumínio metálico é produzido a partir da bauxita por meio de um processo de duas etapas que envolve,

primeiramente, o refino da bauxita em alumina por um processo de lixiviação química úmida (o processo Bayer) e, em segundo lugar, a redução eletrolítica da alumina ao alumínio metálico (o processo Hall-Heroult). Aproximadamente 85% de toda a bauxita extraída é convertida em alumina para a produção de alumínio metálico, 10% são utilizados para produtos não metálicos, e os 5% restantes são aplicações não metalúrgicas, como a produção de materiais refratários e abrasivos (PLUNKERT, 2001).

Apesar de ser constantemente retratada como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie necessariamente um mineral, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas. Os constituintes principais deste material são a gibbsita, $Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, $AlO(OH)$, e diaspório, $AlO(OH)$ (GREENWOOD e EARNSHAW 1997; KLEIN e DUTROW, 2012), sendo que as proporções das três formas podem se alterar dependendo da localização geográfica do minério.

As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (JOHN WILEY e SONS, 1992; WILLEY, 1998).

2.3 Processo Bayer

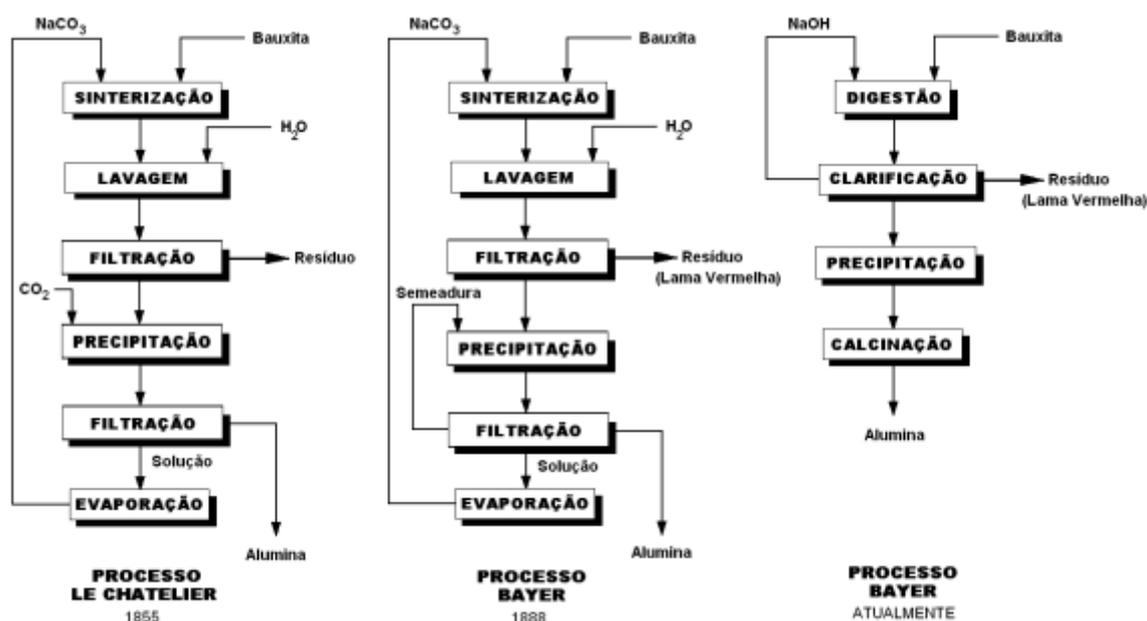
O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, onde que seu principal componente é a alumina (Al_2O_3). Forma-se em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre alumínio silicatos. Para o refino da bauxita, obtenção da alumina e, conseqüentemente do alumínio metálico, é utilizado um processo químico conhecido como o Processo Bayer. Processo este que consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio presentes nas bauxitas mediante ao ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH sob temperatura e pressão. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão) variam de acordo com a composição da bauxita (HIND *et al.*, 1999; SILVA FILHO *et al.*, 2007).

O processo bayer foi desenvolvido e patenteado por Karl Josef Bayer, em 1888, que descobriu que uma carga de semente de tri-hidrato de alumina previamente

precipitada reduz o tempo necessário para precipitação e permite uma medida de controle sobre o tamanho de partícula do produto. Este processo representou um marco na história da metalurgia, pois foi considerado, ao lado do processo de cianetação para tratamento de ouro e prata, o marco do nascimento da hidrometalurgia moderna (HABASHI, 2005).

Anteriormente ao surgimento do processo Bayer, o beneficiamento da bauxita era realizado por meio do processo Le Chatelier, desenvolvido cerca de 30 anos antes por Louis Le Chatelier, onde este método consistia no aquecimento da bauxita com carbonato de cálcio (Na_2CO_3) a 1200°C , removendo os aluminatos formados com água, fazendo precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado é filtrado, seco e limpo. Por apresentar uma drástica redução no custo de produção da alumina, o processo Le Chatelier foi substituído pelo processo Bayer (SILVA FILHO *et al.*, 2007). O processo Bayer é utilizado até hoje praticamente sem grandes mudanças, havendo apenas a substituição do Na_2CO_3 pelo NaOH e pela utilização de pressão durante a digestão (HIND *et al.*, 1999). A figura 1 apresenta um esquema da evolução cronológica dos métodos de produção da alumina.

Figura 1 - Evolução cronológica e esquemas dos métodos de produção de alumina



Fonte: HABASHI, 2005.

Segundo Hind *et al.* (1999), o processo Bayer é usado para a produção em escala industrial de alumina a partir do minério bauxita. Uma planta de processamento é constituída essencialmente por um dispositivo de três estágios para aquecimento e

resfriamento de bauxita em uma grande recirculação corrente de uma solução altamente alcalina. Na primeira grande etapa, a bauxita é adicionada a 3,5-5 M de hidróxido de sódio em altas temperaturas (145-245°C) em vasos, denominados digestores. O licor do produto, que é supersaturado em aluminato de sódio, é filtrado para a remoção de resíduos insolúveis, como óxidos de silício, ferro e titânio e uma fração geo-orgânica chamada de humina. Este resíduo vermelho escuro filtrado é denominado "lama vermelha" ou resíduo de bauxita. Embora os orgânicos insolúveis (humina) sejam removidos nesta fração, os produtos de degradação orgânica solúveis em álcali permanecem no licor de processo e se acumulam na reciclagem (GROCOTT e ROSENBERG, 1988; ARMSTRONG, 1993; ATKINS e GROCOTT, 1988).

Para que o processo Bayer opere de forma econômica, diferentes temperaturas e molaridades do hidróxido de sódio são usadas devido à variabilidade da alumina encontrada nas bauxitas (reações 2.1; 2.2 e 2.3). Para gibbsita, 3,5 M de NaOH e temperaturas de 135-150°C são usadas. Desta forma:



Para boemita, são usados 3,5 M de NaOH e temperaturas de 205-245°C. Por isso:



E para diásporos, 5 M de NaOH, e temperaturas mais altas são comuns. Por isso:



Algumas plantas modernas estão sendo projetadas para o uso de outras temperaturas.

A próxima e mais crítica etapa do processo envolve o resfriamento do licor de produto a aproximadamente 90°C e semeando-o para precipitar hidróxido de alumínio 'trihidratado'. Isso envolve um controle cuidadoso das condições para alcançar alto rendimento e um produto de boa qualidade. É neste ponto que os materiais orgânicos solúveis contribuem negativamente para o processo através da supressão de rendimentos de precipitação, incorporação de íons de sódio, espuma excessiva de licor, evolução de odores, aumento da viscosidade e densidade do licor e efeitos sobre

cristalização e aglomeração de alumina (GROCOTT e ROSENBERG, 1988; ARMSTRONG, 1993; ATKINS e GROCOTT, 1988).

Após a precipitação na terceira e última etapa, o hidróxido de alumínio precipitado é calcinado a 1200°C para produzir alumina (Al₂O₃). Mais uma vez, os materiais orgânicos têm um efeito adverso no processo, causando poeira e descoloração do produto final.

2.4 Resíduo de Bauxita

A produção de alumina via processo Bayer resulta na geração de uma grande quantidade de resíduo de bauxita (RB), também conhecido como “lama vermelha”, que é o resíduo gerado após a solubilização da alumina contida na bauxita utilizando-se de uma solução de hidróxido de sódio a altas temperaturas e pressões. Na indústria, essa etapa é denominada digestão (GÓIS, *et al.*, 2003). O RB é uma mistura insolúvel que é coletada no fundo das autoclaves após a dissolução da bauxita em soda cáustica. Tem um elevado teor alcalino (pH 10-13) além de conter elementos como: sílica, alumínio, ferro, cálcio, titânio, sódio, potássio, cromo, vanádio, nióbio, bário, manganês, cobre, chumbo, zinco e outros em concentrações inferiores (SANTOS, *et al.*, 2021).

Segundo Pradhan *et al.* (1996) e Hind *et al.* (1999), a produção de RB pelas fábricas de alumina constitui um problema ambiental de proporções consideráveis, devido às proporções de resíduo de bauxita gerados em uma fábrica de alumina típica e devido a sua causticidade. Este resíduo é constituído por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 µm, 325 mesh), apresenta uma área superficial de 13-22 mm² g⁻¹ e tem como principal característica uma alta alcalinidade (pH 10-13) (PRADHAN *et al.*, 1996; HIND *et al.*, 1999).

Cerca de 1 e 1,5 toneladas de resíduo de bauxita são gerados para a produção de cada tonelada de alumina. Estima-se que por volta de 169 milhões de toneladas desse resíduo são gerados todos os anos no mundo (KOCSEHA *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2021, GUO *et al.*, 2018). Todavia, a reciclagem segura desta enorme quantidade de resíduos alcalinos é considerada um sério desafio para as indústrias de alumínio devido ao seu pH, conteúdo de elementos radioativos e metais pesados. Logo, a reutilização de lama vermelha e sua reinserção na cadeia produtiva é imprescindível tendo em vista esse grande volume gerado (ARROYO *et al.*, 2020).

No ano de 2017, a produção de alumina atingiu o total de 132.390 mil toneladas métricas, onde a China foi responsável por 53% da produção de alumina no planeta, seguida pela Austrália e Brasil, respectivamente com 13% e 9% da produção mundial, o que quer dizer também, que estes países são os maiores responsáveis pela geração de RB em todo o mundo (WORLD ALUMINIUM, 2022). No Brasil, no mesmo ano de 2016, segundo dados da ABAL, houve cerca de 10,8 milhões de toneladas de alumina produzida o que acarreta uma geração de resíduo superior a 12 milhões de toneladas.

Em virtude da grande quantidade com que é gerada no processo de fabricação da alumina metalúrgica, a lama vermelha passa a ser uma interessante matéria-prima diversas aplicações, todavia, a maioria do foco sempre está ligada à indústria cerâmica, pelo fato do material não ser quimicamente inerte ($\text{pH} > 12$), necessitando que sofra transformação química para estabilizar os compostos, principalmente de sódio, que estão na forma de hidróxido, sendo uma matéria-prima bastante alcalina (SOUZA, 2010).

De acordo com o procedimento descrito pela NBR 10004 (2004), o resíduo de bauxita brasileiro foi classificado como resíduo perigoso - Classe I por causa de sua corrosividade incompatível com as restrições aceitas referente a padronização brasileira (Ribeiro e Morelli, 2008).

2.5 Deposição e Estocagem da Bauxita ao Resíduo

Em Barcarena-PA, a bauxita costumava ser descarregada dos navios no porto de Vila do Conde, de onde era transportada para o pátio de estocagem (com capacidade de 145.000 ton) por meio de uma correia transportadora que alimenta as empilhadeiras de capacidade máxima de 2000 ton/h. Um blend na pilha é necessário para que haja a homogeneização de sua granulometria, devido às diferenças de tamanho de suas partículas. A transferência de bauxita do pátio de estocagem (Figura 2) até a próxima etapa será efetuada através da recuperadora da caçamba de capacidade de 500 t/h, que pode operar automaticamente ou manualmente da cabine de controle no equipamento (SOUZA, 2010)

Figura 2 - Pátio de estocagem de bauxita



Fonte: SOUZA, 2010.

Segundo Hildebrando (1998), os lagos de deposição do resíduo de bauxita (e outras lamas produzidas por outros processos Industriais) devem ser construídos quando a parte líquida leva componentes prejudiciais ao meio ambiente. O impacto desses lagos no meio ambiente pode ser expresso de várias maneiras. Entretanto, o maior perigo é a poluição do solo e poluição da água, especialmente no caso de terras cultiváveis ou áreas densamente povoadas. Há também um certo perigo de poluição do ar pelo pó oriundo da parte seca dos lagos.

Talvez um dos maiores problemas enfrentados pela indústria de beneficiamento de bauxita está relacionada com a destinação ambientalmente adequada para o resíduo gerado no processo de clarificação, a chamada lama vermelha, por este demandar grandes áreas para o seu alocamento, bem como ao fato de o tratamento dessas áreas (lagoas de deposição) ser muito oneroso. Para a construção de uma bacia de estocagem investe-se algo em torno de US\$ 8,3 milhões (ROSÁRIO, 2013). Segundo Medeiros e Lima (2021) os rejeitos das indústrias minerais podem ser dispostos em diferentes tipos de estruturas, tais como, cavas exauridas, minas subterrâneas, pilhas, depósitos, ou barragens de rejeitos, mas que, independentemente da estrutura utilizada para contenção, a disposição de rejeitos sempre pode apresentar riscos tanto para o homem, quanto para o meio ambiente.

Nunn (1998), em seu trabalho diz que para minimizar os impactos ambientais causados pela disposição de RB, a indústria da alumina vem buscando enérgicamente diminuir este efeito e ao longo dos anos, e alguns avanços consideráveis notaram-se pelo (a):

- 1) Redução do volume de pasta de lama enviado à disposição;
- 2) Redução da quantidade de soda cáustica enviada à disposição;
- 3) Desenvolvimento de técnicas para melhor recuperação e reabilitação das áreas de disposição;
- 4) Minimização do impacto ambiental potencial.

No que diz respeito a poluição da água, tem-se que, após o enxague e compactação da lama vermelha, ela é normalmente transportada contendo ainda de 3,5 a 5 chegando até 7% de óxidos de sódio. Determinou-se que a filtração de água com esse conteúdo às vezes eleva a basicidade de água subterrânea de forma que o índice de pH pode ficar maior que 11,5 (SALOPEK e STRAZISAR, 1993).

A construção da barragem de RB ainda continua sendo um processo complicado, caro e perigoso, devido à grande complexidade do seu método de construção. Com isso em vista, a fim de proteger todo o ecossistema que está sujeito aos impactos provocados pelo RB se torna indispensável acompanhar regularmente a qualidade de águas subterrâneas como indicador mais preciso de confiabilidade do lago. Devido aos elevados custos de construção, monitoramento e recultivação, empenhos adicionais de tecnólogos, projetistas e ecologistas para encontrar soluções ecológicas mais favoráveis e também economicamente viáveis se tornam inevitáveis para um projeto 'ideal' dos lagos de deposição de lama vermelha (SALOPEK e STRAZISAR, 1993).

Os métodos convencionais ou úmidos recebem esse nome devido à grande quantidade de água utilizada, que segue para a lagoa junto ao resíduo sólido, que consiste em um grande dique com um baixo teor de material sólido. Posteriormente ocorre a sedimentação desse sólido dando origem a um sobrenadante alcalino.

Entretanto, os custos desse processo são altos pois onde há um potencial para a contaminação de lençol freático, devem ser instaladas camadas impermeáveis, onde tal camada pode ser feita na forma de uma membrana plástica ou uma cobertura adequada de argila impermeável, ou de RB, caso a impermeabilidade da do resíduo seja adequada e a cobertura é posta corretamente em lugar para estabelecer uma selagem satisfatória (NUNN, 1998; SILVA FILHO *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2021).

Desta forma, outros métodos mais atuais vem sendo adotados pelas indústrias a fim de reduzir os riscos e os custos provenientes deste processo de estocagem. Atualmente, na Hydro Alunorte, quando a alumina é extraída da bauxita, o processo produz a mesma quantidade de resíduo. Esse resíduo deve ser tratado de maneira

adequada visando proteger o meio ambiente, tal processo representa um desafio a produção de alumina. O armazenamento de RB que anteriormente era realizado em lagoas, está sendo substituída por métodos de empilhamento a seco, que é muito mais eficiente e seguro, tal método já vem sendo empregado pela mineradora (HYDRO ALUNORTE, 2021).

Alguns dos fatores que dificultam a logística reversa do RB estão relacionadas, principalmente, às suas características mineralógicas e químicas, em virtude dos diversos minerais presentes em sua composição. Ambroise e Péra (2000) explicam que a composição química deste material varia de acordo com a qualidade da bauxita e do processo de produção da alumina adotado, podendo conter minerais que não são dissolvidos pelo processo Bayer, a exemplo dos óxidos e hidróxidos de alumínio (gibbsita, boemita e diásporo), os óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita), além dos neo-formados como a sodalita e a cancrenita, bem como os elementos-traço como V, Ga, P, Mn, Zn, Th, Cr e Nb.

2.6 Reciclagem da Resíduo de Bauxita

Com o passar dos anos, a sociedade moderna vem valorizando cada vez mais os processos que envolvam reciclagem de materiais. Deste modo, os investimentos relacionados ao reaproveitamento de resíduos tornaram-se essenciais ao desenvolvimento como alternativa de proteção ambiental (QUARESMA *et al.*, 2017).

Em anos anteriores a questão ambiental envolvendo a indústria da alumina voltou à tona, devido ao ocorrido no município de Barcarena, no Pará, onde, grande quantidade de RB vazou, devido ao transbordamento das barragens ocasionado pelas chuvas, sempre presentes na região. Outros exemplos de desastres como esses foram o incidente que ocorreu em outubro de 2010 na Hungria, onde houve o transbordamento de cerca de 1 milhão de m³ de suspensão de lama vermelha (Figura 3) ou o que aconteceu também em agosto de 2016, onde duas aldeias na província de Henan, na China, foram cobertas com lama vermelha após o colapso de uma barragem liberando 2 milhões de m³ de resíduo (ALUMINIUM INSIDER, 2019).

Figura 3 - Acidente com a barragem de resíduo de bauxita na Hungria



Fonte: SANTOS, 2019.

Devido à grande quantidade gerada e às características físico-químicas deste material, há hoje uma grande preocupação com a reciclagem e reutilização do resíduo. A técnica de reciclagem consiste no reaproveitamento dos resíduos e reutilização dos mesmos como um novo produto. Isso nos leva a várias vantagens que vai desde a preocupação com a preservação dos recursos naturais, minimizando a utilização dessas fontes, bem como com a melhoria da qualidade de vida, saúde e segurança da população. E levando em conta esse conceito de reciclagem, o RB tem sido reaproveitada como uma das matérias-primas da indústria cerâmica, pois é produzida em elevadas quantidades e possui um custo relativamente baixo. O RB apresenta um elevado teor de material fundente e argila expandida, fazendo assim com que possa ser muito bem aplicada na produção de agregado leve para a construção civil (SANTOS, 2019).

Seguindo esse conceito de reciclagem, estudos foram realizados por diversos autores fazendo a reciclagem de RB em plantas de produção de cimento Portland (TSAKIRIDIS *et al.*, 2004). Dentre eles foi unânime enfatizar que o elevado teor de ferro atua 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.

2.7 Trabalhos Desenvolvidos Utilizando o Resíduo de Bauxita

O resíduo de bauxita, já há algum tempo, tem sido objeto de estudos de diversos pesquisadores ao redor do planeta, nas mais diversas áreas de aplicação, dentre as quais, os trabalhos a seguir mostram algumas das possibilidades de utilização deste resíduo:

Souza (2010), em sua tese estudou e avaliou o uso do resíduo do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil. No referido trabalho foram produzidos agregados graúdos a partir da mistura de lama vermelha, argila e areia em 9 composições diferentes. Estes agregados sintéticos foram analisados por meio de ensaios como: porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente, e posteriormente foram usados na produção de concretos. O autor conclui então que na mistura de resíduo de bauxita, sílica e argila apresenta grande potencial para o uso na produção de agregados sintéticos, pois as análises realizadas com os concretos produzidos com os agregados obtiveram resultados satisfatórios, principalmente quando se trata de resistência, já que foram realizados os ensaios de resistência a compressão axial simples, módulo de elasticidade, tração por compressão diametral e ensaio á abrasão.

Hildebrando (1998), em seu trabalho, avaliou o uso do rejeito do processo Bayer como matéria-prima para aplicação na industrial de cerâmica estrutural. Confeccionando corpos de prova com 50 % e 70 % de RB e argila respectivamente, e realizando queimas em varais temperaturas(950, 1000, 1050 e 1190 °C). Também avaliou as propriedades cerâmicas em comparação com a literatura.

Bonet - Martínez *et al.* (2018), utilizaram RB, metacaulim e cinza de casca de arroz a fim de produzir geopolímero. O estudo revelou que os produtos de geopolimerização apresentam estrutura homogênea com propriedades mecânicas aceitáveis. Dentre os geopolímeros confeccionados, um apresentou boas propriedades mecânicas (30 MPa) após 60 dias de cura. Desta maneira, concluiu-se que os geopolímeros obtidos parecem oferecer uma alternativa viável aos Cimento Portland contribuindo para a valorização dos resíduos.

Oprčkal *et al.* (2020), fez o estudo sobre o uso do RB e as cinzas de papel como aditivos no processo de remediação de solos contaminados. O procedimento proposto envolve a preparação de compósitos geotécnicos feitos de solo contaminado e com 25% em peso de aditivos de imobilização e uma quantidade ideal de água para obter consistência. Os resultados obtidos apontam que a utilização de resíduo de bauxita e cinzas de papel combinados podem ser reciclados com sucesso nos compósitos

propostos, que podem ser benéficamente usados *in situ* para reabilitação de locais contaminados.

Mahinroosta *et al.* (2020), fez um estudo sobre uso do resíduo de bauxita na adsorção de metais pesados, onde foi abordado diferentes aspectos da lama vermelha, incluindo o processo de produção, caracterização, efeitos ambientais, métodos de utilização, e os desafios além de suas principais aplicações, e dentre essas, na aplicação de adsorção, o RB parece precisar ser ativada para exibir capacidades de adsorção adequadas para uma ampla gama de poluentes aquáticos.

Song *et al.* (2021), produziram a partir da lama vermelha e rejeito da lixiviação ácida do carvão mineral, agregado leve para a construção civil. Após sinterizar a formulação a uma temperatura de 1080 °C, obteve um agregado com absorção de água na faixa de 1,46%, densidade aparente de 728,76 kg.m⁻³ e resistência a compressão de 10,77 Mpa. Esses resultados foram obtidos sem a adição de argila, e constataram então a partir dos resultados obtidos que as propriedades físicas dos agregados fabricados satisfaziam as normas adotadas como parâmetros, assim como a toxicidade de lixiviação de metais pesados, que se encontrava muito abaixo da norma estabelecida, tornando o agregado apto para a utilização na construção civil, além do que mostrou que tal aplicação é de grande importância por ser uma alternativa viável para o descarte de resíduos sólidos na indústria de extração de vanádio do carvão mineral e extração de alumínio da bauxita.

2.8 Agregados Para Concreto

O agregado reciclado é aquele obtido pela reciclagem dos resíduos de construção e demolição ou de algum outro resíduo que tenha condições de ser utilizado no concreto. Atualmente, a principal fonte de resíduos para a produção destes agregados é a própria construção civil.

Segundo Rosário (2013), os agregados para Construção Civil são materiais granulares, sem forma ou volume definidos, de dimensões e propriedades adequadas a serem usadas nas obras de engenharia, sendo comumente utilizados na produção de concretos e argamassas de concreto. Alguns exemplos de agregados são a brita, o cascalho, areias naturais ou obtidas por moagem de rocha, argilas e dos substitutivos como resíduos inertes reciclados, escórias de aciaria, produtos industriais, entre outros.

A princípio, os agregados desempenhavam um papel secundário na fabricação de concretos devido principalmente ao fato de se conseguir agregados em abundância e baratos. Entretanto, com a utilização do concreto em larga escala, logo foi possível perceber o seu valor, tendo em vista que para a fabricação de concretos se é utilizado cerca de 60 a 80% do volume do concreto, em agregado. A partir de então deu-se real importância técnica, econômica e social a este insumo.

2.9 Classificação dos Agregados

Santos (2019), fez a classificação dos agregados quanto a sua origem e quanto a dimensão dos grãos, onde tem-se que:

a) o agregado natural é um material pétreo granular que pode ser utilizado da forma que é encontrado na natureza, sem necessidade de beneficiamento, como por exemplo, areia e seixo obtidos nos leitos dos rios.

b) o agregado artificial, que é material granular resultante de processo industrial envolvendo alteração mineralógica, química ou físico-química da matéria-prima original. Argila expandida e peletizada, o folhelho expandido por tratamento térmico, a vermiculita expandida são exemplos desse material.

c) o agregado reciclado é um material granular obtido de processos de reciclagem de rejeitos ou subprodutos da produção industrial, mineração ou construção civil, como por exemplo: escória de alto forno, entulhos de construção/demolição, resíduos cerâmicos provenientes de olarias entre outros.

A Classificação quanto a dimensão dos grãos é feita de acordo com a norma ABNT NBR 7211 (2009), onde os agregados são classificados como miúdos e graúdos, conforme mostrado a seguir:

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

2.10 Propriedades dos Agregados

2.10.1 Forma e textura superficial

A textura superficial e o formato das partículas do agregado exercem maior influência sobre as propriedades do concreto no estado fresco do que as no estado endurecido. A forma faz referência às características geométricas, tais como

arredondada, angulosa, alongada ou achatada. Tais características estão atreladas às propriedades do concreto por conta de interações como aderência à massa do concreto.

Um dos aspectos determinantes para a resistência do concreto é a compactidade, a qual faz referência ao volume de vazios decorrentes da acomodação dos agregados. Partículas que possuem formato mais arredondado, de modo geral ocasionam menor espaço intersticial, e conseqüentemente, misturas mais compacta e com maior potencial de produzir concretos com maiores valores de resistência (SOUZA, 2010).

Segundo Neville (1997), a textura superficial dos grãos, por sua vez, influencia a aderência do agregado a pasta de cimento. Uma textura mais áspera resulta em maiores forças de aderência entre as partículas de agregado e a matriz de cimento, o que confere uma maior resistência mecânica ao concreto, principalmente a flexão.

2.10.2 Resistência Mecânica

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

2.10.3 Porosidade, Permeabilidade e Absorção

Para Souza (2010), essas três propriedades dos agregados exercem influência direta sobre o desempenho de um concreto, de forma que são responsáveis por algumas propriedades como: aderência entre o agregado e a pasta de cimento, resistência à abrasão e estabilidade química.

Como o agregado representa cerca de três quartos do volume do concreto, sua porosidade contribui de forma marcante para a porosidade global do concreto. Os poros da superfície da partícula têm influência sobre a aderência entre o agregado e a pasta de cimento e, portanto, sobre a resistência mecânica do concreto. Agregados cujas partículas têm superfícies polidas podem desenvolver menos aderência a pasta

de cimento, o que pode diminuir a resistência do concreto pois tende a uma possível ruptura na parte externa do agregado devido à sua baixa aderência.

2.11 Agregado Sintético

Segundo Barcellar (2001), na região amazônica, só as suas duas maiores metrópoles, Manaus e Belém, consomem cada cerca de 600.000 m³ de agregado gráudo anualmente, sendo que desse total, cerca de 90% é de agregado na forma de seixo rolado. Devido à essa massiva utilização de agregados naturais, as jazidas de onde estes materiais são retirados se tornam cada vez mais desgastadas e escassas. A retirada destes materiais além de prejudicar a natureza, também prejudica a produção e comercialização, tendo em vista que os processos de extração apresentam custos cada vez mais elevados, muito por conta de as jazidas se encontrarem cada vez mais distantes, acarretando num encarecimento do transporte (SANTOS, 2019).

Segundo Rosário (2013), diversos estudos sobre a utilização de material calcinado como agregado sintético vem sendo realizado porque além de ser uma alternativa viável para a indústria da construção civil, tem um papel fundamental no que se refere à diminuição dos impactos ambientais na medida em que se reduz a utilização de matéria-prima obtido de fontes naturais como, por exemplo, o seixo rolado.

É de se ressaltar que características como resistência satisfatória e o fato dos agregados sintéticos serem inertes, são normalmente obtidas por meio da queima destes materiais em altas temperaturas. Vale enfatizar ainda que a qualidade do produto acabado depende fundamentalmente de três fatores: matéria-prima utilizada, temperatura de queima e do processo de conformação da massa cerâmica (CABRAL *et al.*, 2008; ROSÁRIO, 2013).

Define-se então agregado artificial como material oriundo da transformação de solo, folhelho argiloso, resíduo sílico-aluminoso ou argila, previamente processado, em um material inerte e com resistência mecânica satisfatória para uma determinada finalidade. A qualidade do produto acabado depende fundamentalmente de algumas variáveis como a matéria-prima utilizada, a temperatura de queima e o processo de conformação da massa cerâmica como normalmente são chamados os solos argilosos destorroados, misturados, umedecidos, laminados que são a base do processo cerâmico (CABRAL *et al.*, 2008).

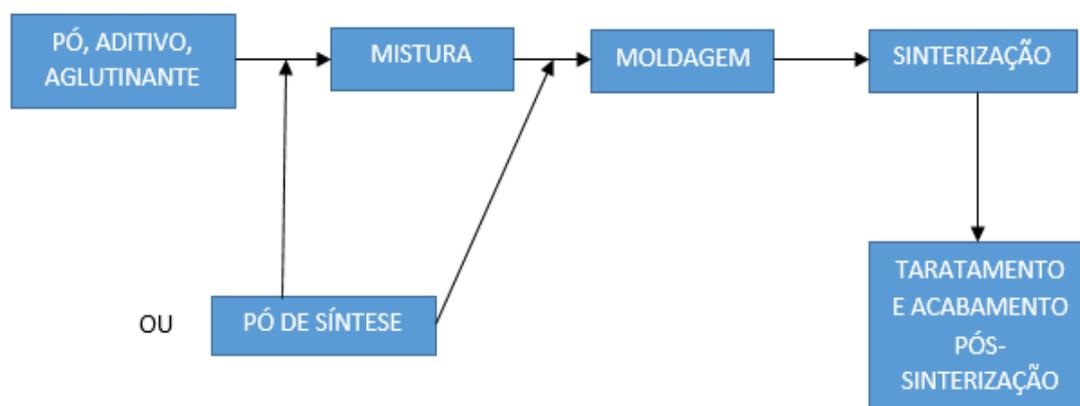
2.12 Reações de Sinterização

A sinterização é, de fato, uma das tecnologias humanas mais antigas, originada na era pré-histórica com a cozedura da cerâmica. A produção de ferramentas a partir de ferro-esponja também foi viabilizada pela sinterização. No entanto, foi somente a partir da década de 1940 que a sinterização passou a ser estudada fundamentalmente e cientificamente. Desde então, notáveis desenvolvimentos na ciência da sinterização foram feitos. Um dos usos mais importantes e benéficos da sinterização na era moderna é a fabricação de peças sinterizadas de todos os tipos, incluindo peças metalúrgicas do pó e componentes cerâmicos a granel (KANG, 2005).

Brito *et al.* (2007), define sinterização como sendo um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas que consegue através da diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso. A sinterização é utilizada para se fabricar peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, sendo parte integrante e principal de técnicas denominadas metalurgia do pó e cerâmica, que se incumbem justamente da fabricação de produtos metálicos e cerâmicos a partir dos pós dos constituintes. Esse aquecimento, chamado sinterização, normalmente confere à massa de pó aglomerada as propriedades físicas e mecânicas desejadas.

A Figura 4 mostra o padrão geral de fabricação de peças sinterizadas. Ao contrário de outras tecnologias de processamento, várias etapas e variáveis de processamento precisam ser consideradas para a produção de tais peças. Por exemplo, na etapa de conformação, pode-se utilizar a compactação de molde simples, prensagem isostática, fundição por deslizamento, moldagem por injeção, etc., de acordo com a forma e as propriedades requeridas para o produto final. Dependendo das técnicas de conformação utilizadas, não apenas as condições de sinterização, mas também as propriedades de sinterização podem variar consideravelmente. Na etapa de sinterização também existem várias técnicas e variáveis de processamento; podem resultar variações na microestrutura e propriedades sinterizadas (KANG, 2005).

Figura 4 - Padrão geral de fabricação de peças sinterizadas



Fonte: autoria própria, 2023.

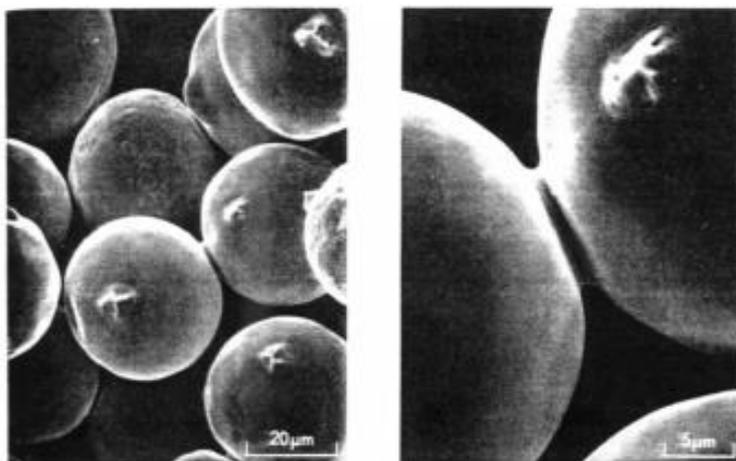
A grande maioria das fases cerâmicas são derivadas de matérias-primas com estrutura de sílico-aluminatos (misturas de estruturas de sílica SiO_2 e Al_2O_3). Tais estruturas formam em seu equilíbrio a elevadas temperaturas, fases compactas, resistentes e densas, constituídas principalmente por fase amorfa, tais como vidro e mulita estável, que juntas formam a estrutura cristalina da maioria dos materiais sinterizados derivados de aluminatossilicatos. As argilas são reconhecidamente os sílico-aluminatos mais importantes, consiste essencialmente em alumino-silicatos hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com pequenas quantidades de outros óxidos, como TiO_2 , FeO , MgO , Na_2O e K_2O . Outras materiais-primas a base de sílico-aluminatos também podem ser utilizadas como: Feldspatos (fundentes), Pirofilitas (refratários) e sílica (NORTON, 1973).

Os sistemas particulados heterogêneos utilizados no processo de sinterização em materiais cerâmicos são formados normalmente por partículas, aglomeradas e poros, de diferentes tamanhos, formas e afinidades químicas. As transições entre essas etapas de sinterização ocorrem em variadas taxas, e em distintas regiões microscópicas do granulado. A diminuição da área superficial específica dos grãos é resultado das mudanças ocorridas na sinterização, como interação entre as partículas e redução dos poros com o aparecimento da fase amorfa. Em sínteses convencionais, a redução da energia livre do sistema, ocorre devido ao decréscimo da área de superfície específica dos grãos. A densificação do produto cerâmico durante a sinterização ocorre através dos mecanismos de transporte de massa (NORTON, 1973).

Dentre os mecanismos de transporte existentes, há alguns que não causam densificação diretamente. Exemplo disto é a difusão de superfície, que é um mecanismo de transporte, que promove modificação na superfície dos grãos, união das partículas e arredondamento dos poros, mas não produz diretamente contração de volume ou densificação. O principal mecanismo que também não causa densificação é o transporte de massa ao longo do volume dos grãos (NORTON, 1973).

Ainda segundo o mesmo autor, os principais mecanismos de difusão, que causam contração, são difusão de contorno dos grãos e difusão de rede. O mecanismo de difusão ao longo do contorno dos grãos ocasiona o crescimento do chamado pescoço entre as partículas (fase amorfa) (Figura 5). Esse crescimento do pescoço reduz o tamanho dos vazios, e desloca-os para regiões côncavas do granulado. O mecanismo de difusão de rede transporta estes vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. O efeito combinado destes mecanismos de difusão provocam a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento uniforme e densificado, do material cerâmico sinterizado.

Figura 5 - Estágio inicial de sinterização com a formação do “pescoço”



Fonte: GERMAN, 1991.

Os mecanismos de escoamento viscoso e deformação plástica são efetivos somente se houver presença de fase líquida sob uma pressão aplicada. Estes últimos mecanismos também causam contração, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios. As reações termoquímicas, entre os pós componentes da maioria das cerâmicas, são completadas durante o processo original de manufatura do corpo cerâmico desejado, por reações químicas,

que ocorrem durante tempos prolongados de queima ou múltiplas queimas (KINGERY, 1976).

O processo de sinterização no estado sólido apresenta três estágios de sinterização, sendo um estágio inicial, um estágio intermediário e um estágio final.

O primeiro estágio ou estágio inicial se caracteriza pela formação do pescoço entre as partículas. Corresponde a uma microestrutura com gradiente de curvatura, pequena retração do material (geralmente inferior a 3%), mantendo-se as mesmas dimensões da partícula inicial, apresentando uma pequena densificação como resultado dos eventos de coalescimento (GERMAN, 1991).

No estágio intermediário a estrutura é formada por poros conectados entre si e por canais à superfície livre. A porosidade é mais uniforme nos contornos de grão, de onde começa a surgir crescimento dos cristalitos. A força motriz é menor e termina quando os poros conectados entre si e com a superfície tornam-se isolados aprisionando o gás do ambiente de sinterização. A eliminação desses poros se torna muito difícil. A densidade do material sinterizado neste estágio aumenta até 95% da densidade final e é importante ressaltar que as propriedades do agregado são predominantemente desenvolvidas neste estágio (GERMAN, 1991).

No estágio final, onde a área de contato entre os grãos é máxima, ocorre a definição final do tamanho dos grãos. Nela os poros cilíndricos colapsam em poros esféricos (com menor energia superficial), isolados entre si. Para se conseguir um material de alta densidade é importante reduzir a mobilidade dos contornos de grãos e o crescimento de grão, de maneira que os poros localizados próximos aos contornos possam ser eliminados. Os contornos de grão não podem se afastar de poros evitando a obtenção de um sinterizado com porosidade residual (GERMAN, 1991).

2.13 Mulita

A mulita é a única fase intermediária estável no sistema alumina-sílica à pressão atmosférica. Embora esta fase de solução sólida seja comumente encontrada em cerâmicas feitas pelo homem, raramente ocorre como um mineral natural. No entanto, a mulita é um componente importante da cerâmica de aluminossilicato e foi encontrada em refratários e cerâmicas que datam de milênios.

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

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

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

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

Vale ressaltar também a importância da reação de formação de mulita dentro da sinterização, levando em conta que essa estrutura é fundamental para a resistência do material cerâmico. A reação responsável pela formação de mulita secundária (de morfologia acicular) está representada pela reação 2.4, a seguir. Esta fase é a grande responsável pela melhoria nas propriedades mecânicas do material cerâmico que irá determinar, juntamente com a fase amorfa, as características mecânicas do mesmo (SOUZA, 2010).



O crescimento e a nucleação da mulita dependem diretamente da viscosidade da fase vítrea para ser finalizada. Também pode ser constatado pela viscosidade que as diferentes fases amorfas produzidas por diversos cátions vitrificantes como o ferro e o cálcio afetam diretamente o crescimento e a nucleação da mulita. A partir de 1200°C, a maioria dos processos de sinterização de aluminossilicatos tem mulita secundária em forma de agulhas.

A formação de mulita a partir de pós reativos, ocorre através das reações no estado sólido ou por decomposição térmica. No caso das misturas estequiométricas à base de pós de alumina e sílica, a mulitização ocorre através de reações no estado

sólido com temperaturas entre 1400°C e 1800°C (MAZDIYASNI e BROWN, 1972; TUAN e CHEN, 2001, KONG *et al.*, 2004; LEE e RAINFORTH, 1994). Uma alternativa menos onerosa de síntese, é a utilização de pós de matérias-primas naturais como: caulinita, caulim, silimanita, alumina, gibbsita, quartzo, boemita. Neste caso ocorre a formação de mulita por decomposição térmica, através da liberação de sílica que reage com a alumina calcinada a temperatura aproximada de 1000°C (SAINZ *et al.*, 2000; TEMUJIN *et al.*, 2000; REZAIIE *et al.*, 1997; CRUZ, PEDRASSANI, e BRAGANÇA, 2022).

Com a utilização do resíduo da bauxita, que é um material composto principalmente de um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio (gibbsita, boemita, diásporo) e possui uma quantidade variável de argilominerais, principalmente aluminossilicatos, óxido de ferro, sílica e titânia (alguns destes podem agir como fundentes), é possível se observar a formação de mulita primária e secundária. A mulita primária se forma a partir da caulinita encontrada na bauxita, a aproximadamente 1000°C. Já a mulita secundária se forma por precipitação a partir da fase líquida entre 1200°C e 1600°C (PERPELITSYN *et al.*, 2005; PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000; CRUZ, PEDRASSANI, e BRAGANÇA, 2022).

2.14 Reações de Vitrificação

Geralmente as reações de vitrificação ocorrem em materiais que contem em sua composição pelo menos um elemento que possui uma fase vítrea, como no caso das cinzas provenientes da queima do bagaço de cana de açúcar que possuem em média 33% de silício. Na sinterização, o material deve possuir um teor de vidro suficiente em baixa viscosidade na temperatura de formação, com o intuito de preencher a maioria dos poros e reter os gases formados; a presença do NaOH na lama vermelha é responsável pela maioria da fase vítrea formada, através das reação de vitrificação, como mostrado na reação 2.5 (formação de fase amorfa) (BRINDLEY e NAKAHIRA, 1958).



Segundo Souza (2014), os materiais que sofrem vitrificação são materiais constituídos por duas fases diferentes, que durante o processo, uma delas chega ao ponto de fusão pelo aquecimento ou por meio da reação entre as fases constituintes do material. A partir da fusão a quantidade dessa fase líquida passa a ser muito

importante nas propriedades físicas do material, tendo em vista que durante o processo de resfriamento ocorre a solidificação de todo o material e como um dos elementos que o constituem possui uma fase vítrea, este passa a solidificar primeiro, deixando poros que serão preenchidos com o restante da fase líquida presente, preenchimento o qual influencia diretamente nas propriedades do material resultante como, por exemplo, o aumento da sua resistência mecânica.

As reações de vitrificação são responsáveis pela redução dos poros na estrutura dos materiais cerâmicos. De acordo com Mörtel e Heimstadt (1994), esta etapa da transformação de fase nestes materiais é influenciada diretamente pela redução da viscosidade da fase vítrea, que é favorecida pela presença de metais alcalinos como o sódio e o potássio.

2.15 Influência do Cálcio nas Reações de Estado Sólido de Materiais Cerâmicos

Na indústria cerâmica é bastante comum a adição de diversos materiais ou resíduos a fim de corrigir deficiências da matéria-prima, visando melhorar as especificações do produto final. Este procedimento é interessante, pois não altera a planta industrial existente.

São exemplos desses materiais os compostos à base de cálcio, que dependendo da sua composição, podem influenciar nas características físicas de massas cerâmicas, assim como nas suas reações de estado sólido.

Ballvé e Bragança (2010), fez a utilização de wollastonita (CaSiO_3) como um fundente, substituindo parcialmente o feldspato potássico para a produção de porcelana de ossos. A wollastonita é um silicato de cálcio que nesse estudo serviu como fonte óxido de cálcio. Os efeitos dessa substituição se evidenciaram por uma diminuição da temperatura de queima sem que houvesse a deformação piropilástica das peças. Outro efeito notado foi o aumento da viscosidade da fase vítrea pelo aporte de óxido de cálcio, o que possibilitou um maior intervalo de queima. A redução da temperatura de queima é explicada pela reação do óxido de cálcio com a sílica, a alumina e os óxidos alcalinos, mesmo estes presentes em pequenas quantidades.

Oliveira *et al.* (2011), verificou a influência do carbonato de cálcio na fabricação de tijolos cerâmicos. Neste estudo foi usado o calcário –que é um carbonato de cálcio– como fonte de óxido de cálcio, onde os resultados apontaram que este óxido foi capaz

de reduzir a temperatura de sinterização em torno de 50 °C e aumentar a resistência de ruptura à compressão em 29,4%.

Resultados semelhantes foram obtidos por Betancourt *et al.* (2007), que ao produzir tijolos cerâmicos vermelhos analisou a incorporação de carbonato de cálcio em teores menores que 10% do peso da argila utilizada. Onde os dados apresentados apontam uma redução no gasto energético na queima dos tijolos numa faixa de 30 a 50%, e que a adição do carbonato diminuiu significativamente a quantidade de poros, relacionando isso ao fato da reação com o cálcio ser um melhorador do processo de vitrificação, o que conseqüentemente promove o fechamento dos poros. Além do mais, ficou evidenciado que a presença desse aditivo não influenciou na durabilidade dos tijolos, tendo em vista que tanto os tijolos produzidos sem e com a presença do carbonato de cálcio se comportaram de forma semelhante.

É fato que o óxido de cálcio atua em composições de massas cerâmicas como um facilitador do processo de queima, tendo em vista que por agir como fundente, ele faz com que reações possam ocorrer em temperaturas relativamente mais baixas. Além disso, ele age também na viscosidade da fase vítrea, que pode influenciar nas reações de estado sólido, como a formação de mulita, haja visto que a nucleação dessa fase mineral está diretamente relacionada com a viscosidade da fase vítrea, onde quanto menor a viscosidade, maior a tendência de nucleação da mulita secundária.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas Utilizadas

3.1.1 Resíduo de Bauxita (RB)

A principal matéria-prima utilizada neste trabalho foi o resíduo de bauxita. O RB foi cedido pela mineradora Hydro Alunorte situada no município de Barcarena - Pa. Depois de sua aquisição o RB passou por três estágios: primeiramente realizou-se um processo de secagem em estufa a 105 °C durante 24h. Após a obtenção do material seco, foi realizada uma etapa de moagem em moinho de bolas durante 20 minutos, com a finalidade de desagregar e realizar o ajuste da granulometria do material. E em seguida passou por peneiramento em peneira de malha de 65 mesh Tyler (0,212 mm) com intuito de controlar as dimensões das partículas que posteriormente influenciará no processo de sinterização.

3.1.2 Cal

A cal, utilizado como principal fonte de óxido de cálcio neste trabalho, foi adquirida em empresas de materiais de construção na região metropolitana de Belém. No seu beneficiamento foram aplicados os mesmos três estágios utilizados no beneficiamento do RB: secagem em estufa a 105 °C durante 24h, em seguida ocorreu a etapa moagem em moinho de bolas durante 20 minutos, e por último, realizou-se o peneiramento em peneira de malha de 65 mesh Tyler (0,212 mm) a fim de controlar as dimensões das partículas.

3.1.3 Argila

A argila utilizada neste trabalho é oriunda do município de São Miguel do Guamá– Pa. Material responsável por ser a principal fonte de argilominerais e sílica, está ligada também à plasticidade da massa cerâmica. Durante a sua preparação, a argila passou pelas seguintes etapas: inicialmente realizou-se um processo de secagem em estufa a 105 °C durante 24h. Após a obtenção do material seco, foi

realizada uma primeira desagregação em um britador, em seguida passou etapa de moagem em moinho de bolas, para a desagregação e realizar o ajuste granulométrico do material. E em seguida passou por peneiramento em peneira de malha de 65 mesh Tyler (0,212 mm).

Para representar o material base utilizado, a Figura 6 apresenta as matérias-primas usadas no trabalho.

Figura 6 - Matérias-primas: a) lama vermelha; b) argila; c) cal



Fonte: autoria própria, 2023.

Alguns dos equipamentos utilizados para o beneficiamento das matérias-primas estão representados na Figura 7, que mostra a etapa de beneficiamento da argila.

Figura 7 - a) Britador; b) Moinho de bolas



Fonte: autoria própria, 2023.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho estão especificados a seguir:

- Estufa da marca SolidSteel, Modelo: SSDc – 110L
- Moinho de bolas da marca CIMAQ s.a, Modelo: Work Index, serie 005 - USIMAT, laboratório de engenharia química-UFPA.
- Britador da marca WEG S.A., Modelo: 112M 879 - USIMAT, laboratório de engenharia química-UFPA.
- Betoneira da marca Fischer, 130L - USIMAT, laboratório de engenharia química-UFPA.
- Misturador da marca Solotest USIMAT, laboratório de engenharia química-UFPA.
- Forno elétrico tipo mufla da marca Jung, modelo: 16513 - Laboratório de Caracterização de Materiais – ITEC/PRODERNA/UFPA.
- Balança semi-analítica da marca BEL Engineering, Modelo: S622 - Laboratório de Caracterização de Materiais – ITEC/PRODERNA/UFPA.

3.3 Procedimento Experimental:

O processo experimental empregado no processo de produção do agregado a base de resíduo de bauxita consiste em duas rotas, quais sejam:

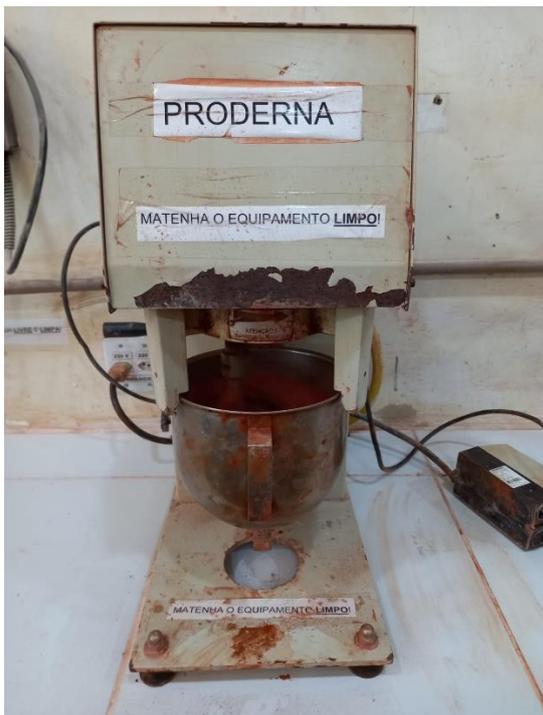
A primeira rota consiste na produção de agregado sintético a partir de resíduo de bauxita, argila e sem a adição de cal;

A segunda rota consiste na produção de agregado sintético a partir de resíduo de bauxita, argila com a adição de cal.

3.4 Processo de Produção dos Agregados

A metodologia usada na pesquisa foi a mesma usada por Santos (1989) e Souza (2010), onde este trabalho tem como objetivo analisar a influência da adição de cal nas propriedades físicas dos agregados. Para a produção dos corpos de provas as matérias-primas foram devidamente pesadas com as seguintes composições: I) 80 % lama vermelha, 20% de argila, 0% de cal; II) 80 % lama vermelha, 15 % de argila, 5% de cal; III) 80 % lama vermelha, 10% de argila, 10% de cal e posteriormente essa mistura foi homogeneizada em um misturador, por um período de 20 minutos. A Figura 8 apresenta a mistura sendo homogeneizada.

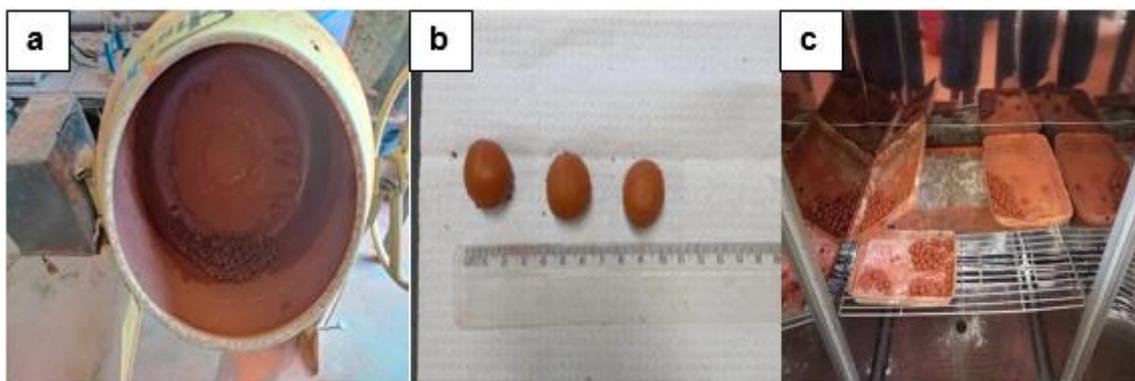
Figura 8 - Homogeneização das misturas no misturador



Fonte: autoria própria, 2023.

Em seguida a massa foi levada para uma betoneira onde foi adicionada água por meio de um borrifador a fim de se formar as pelotas, onde ao final no processo adquire um formato esférico que posteriormente são selecionadas as amostras com granulometria de aproximadamente 19 mm pensando em uma futura aplicação em concretos. Após esse processo os agregados são levados para uma estufa, com o intuito de vaporizar a água de hidratação. A Figura 9 mostra o material pelotizado na betoneira (a), após selecionado por granulometria (b) e por último levado à estufa (c).

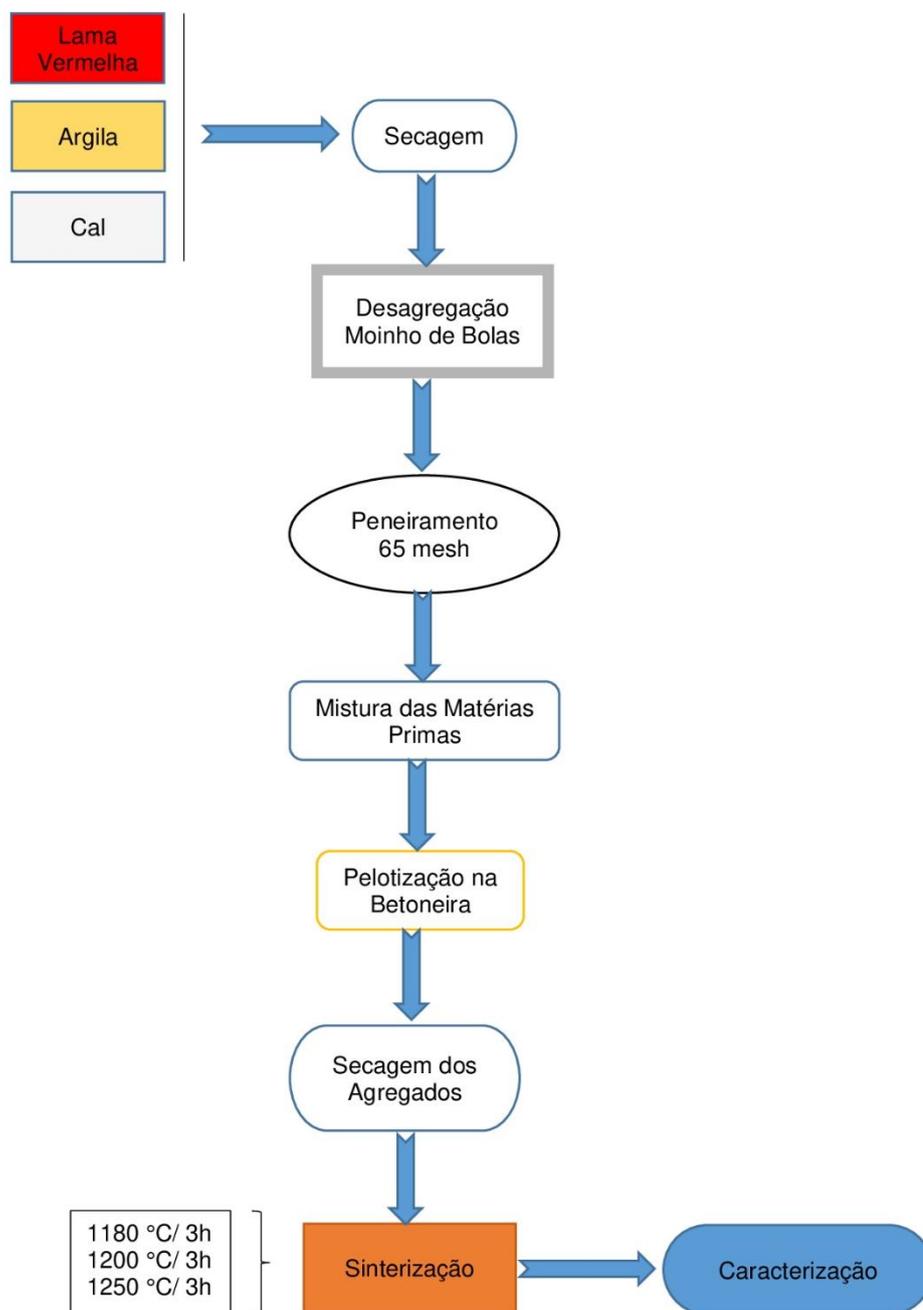
Figura 9 - Mistura pelotizada (a); material selecionado com aproximadamente 19 mm de diâmetro (b); processo de secagem em estufa por 24h (c)



Fonte: autoria própria, 2023.

A Figura 10 apresenta um fluxograma que representa de forma resumida o processo de beneficiamento e produção dos agregados.

Figura 10 - Fluxograma do processo de beneficiamento e produção



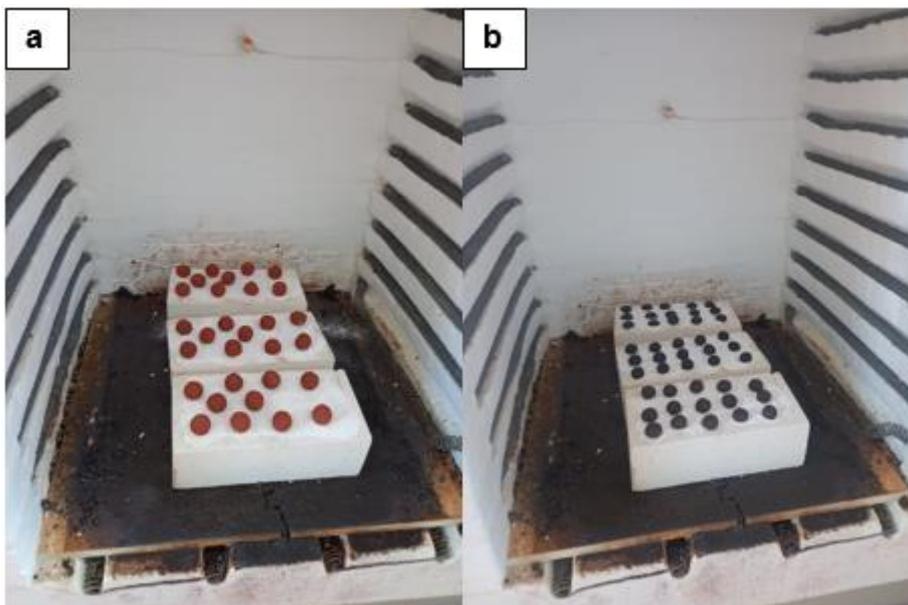
Fonte: autoria própria, 2023.

3.5 Sinterização dos Agregados

O processo de sinterização dos agregados foi realizado em fornos elétricos, com temperaturas de 1180, 1200 e 1250 °C, adotando-se um patamar de queima de

3h, com uma taxa de aquecimento de 40 °C/min. A Figura 11 mostra os agregados antes (a), e após o processo de sinterização (b).

Figura 11 - Agregados antes (a) e após o processo de sinterização (b)



Fonte: autoria própria, 2023.

3.6 Caracterização das Matérias-Primas e dos Agregados

3.6.1 Análise Química

A análise química dos materiais pode ser realizada através de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos geralmente são feitos através de reações de precipitação seletiva e reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser realizados através de espectrofotometria ou por fluorescência de raios X. Atualmente a fluorescência de raios X é regularmente utilizada para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não destrutivo.

Por ser uma técnica não destrutiva, permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mais também quantitativa, estabelecendo a proporção em que cada elemento se encontra na amostra em questão.

As composições químicas da argila e da lama vermelha utilizadas neste trabalho foram analisadas pela técnica de Fluorescência de Raio- X (FRX), para analisar a composição em óxidos referentes a cada um deles. Já a composição em óxidos da cal foi fornecida pelo próprio fornecedor.

Foram feitas pastilhas para cada uma das amostras, onde estas foram compactadas com um aglomerante da marca Cera Wax na proporção de 10g de amostra para 2g de aglomerante até sua completa homogeneização. Foi utilizado um equipamento da marca Bruker S2 Ranger, de configuração X Flash para essa análise.

3.6.2 Difração de Raios x

A técnica de difração de raios X é um dos métodos mais frequentemente usados para determinar fases cristalinas nos mais diversos tipos de materiais, tanto de origem natural quanto os de origem sintética (SANTOS, 2019). A difração de raios X possibilita a identificação dos minerais presentes, e também permite estudar as características cristalográficas e mineralógicas dos minerais. O equipamento de difração de raios X consiste basicamente em um tubo emissor de raios X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios X (com um comprimento de onda já conhecido), sobre uma camada fina de pó, que gira no centro do goniômetro. Com isso o feixe se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o difratograma correspondente a cada fase mineral.

Para a caracterização mineralógica foram realizadas pela técnica de Difração de Raios x com o intuito de observar as fases presentes nos materiais, para isto, foi adotada a técnica conhecida como método do pó, onde todos os materiais passaram por um ajuste granulométrico, sendo desagregados em moinho de bolas e em seguida passaram em uma peneira de 200 mesh para se obter partículas com granulometria padrão. As análises por DRX foram realizadas no Difrátômetro de Raios X (DRX) modelo Empryan da PANalytical, tubos de raios X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo *scanning*, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Varredura 3° a $75^\circ 2\theta$, tamanho do passo $0,006^\circ$ em 2θ e tempo/passo de 20 s. Fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm.

As caracterizações das amostras foram realizadas a partir do software High Score Plus 2.0 da PANalytical, por meio da comparação dos difratogramas gerados com padrões de referência organizados em fichas, disponíveis no banco de dados ICDD PDF2.

3.6.3 Análise térmica

Foi retirada de cada matéria-prima e composição, uma pequena parcela para Análise Exploratória Diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG), pois, a partir dos dados destas análises é possível realizar um estudo das transformações térmicas nas amostras de agregado sintético.

O equipamento utilizado é da marca Hitachi localizado no Laboratório MATCAM do PRODERNA, na UFPA. As condições empregadas na análise térmica foram: temperatura de ambiente até 1200° C. Taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em atmosfera de nitrogênio.

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a morfologia predominante do material foi utilizado um microscópio modelo TM3000 (HITACHI), localizado no Laboratório MATCAM do PRODERNA, na UFPA. As amostras foram preparadas por embutimento em resina, após essa etapa as peças passaram por uma etapa de lixamento e polimento para posteriormente ser realizado o ataque ácido. O ataque ácido foi realizado por um período de 1 minuto e 30 segundos em uma solução de ácido fluorídrico (HF a uma concentração de 10% em volume. O objetivo do ataque ácido é a remoção da fase vítrea do material para uma melhor visualização das fases cristalinas. Após o ataque as amostras foram lavadas com água destilada em abundância, e levadas a estufa com recirculação de ar a 105°C por um período de 24h. Por fim, as características morfológicas foram analisadas com um MEV operando com feixes de elétrons de 15 KV.

3.6.5 Determinação das Propriedades Cerâmicas dos Agregados

Após a etapa de sinterização os corpos foram submetidos para a determinação das propriedades físicas dos agregados, conhecidas como propriedades cerâmicas (porosidade aparente (% PA), dada pela Equação 3.1; absorção de água (% AA), apresentada na Equação 3.2 e massa específica aparente (MEA (g/cm³)) mostrada na Equação 3.3. As análises foram realizadas baseadas no princípio de Arquimedes na qual foram aferidas as massas dos corpos de prova secos (MS), a massa úmida após 24h (MU) e a massa imersa em água (MI). Para a análise dos mesmos, foram adotados os métodos especificados por Souza Santos (1989) e Souza (2010), utilizando as equações a seguir:

$$PA (\%) = \frac{MU - MS}{MU - MI} \times 100 \quad (\text{equação 3.1})$$

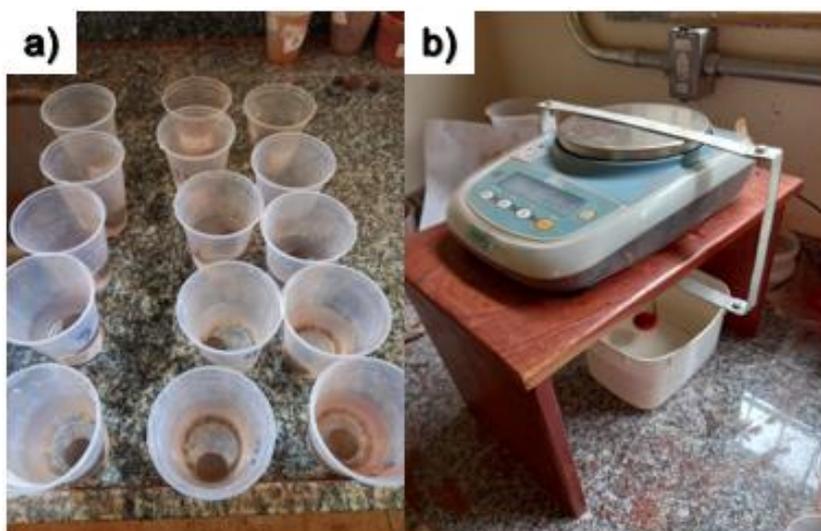
$$AA (\%) = \frac{MU - MS}{MS} \times 100 \quad (\text{equação 3.2})$$

$$MEA (\text{g/cm}^3) = \frac{MS}{MU - MI} \times \rho_{H_2O} \quad (\text{equação 3.3})$$

Onde MS é a massa seca (g), MU massa úmida (g), MI massa imersa (g) e ρ_{H_2O} a massa específica da água.

Para a realização do ensaio foram selecionadas 15 amostras de modo aleatório de cada temperatura e composição, e pesadas em balança semi-analítica de 2 casas decimais para determinar a massa seca (massa dos corpos de prova antes de serem colocadas em água) e a massa úmida (massa medida após submersa pelo período de 24h). Para aferir a massa imersa, foi utilizado um artefato produzido com uma base de madeira e com uma haste de alumínio acoplados a balança, de modo que o corpo de prova ficasse submerso em água e pudesse ser aferida sua massa. A Figura 12 apresenta os corpos de prova imersos em água pelo período de 24h e o aparato utilizado na realização do ensaio.

Figura 12 - Corpos de prova mergulhados em água (a); aparato utilizado para a medição das massas imersas (b)



Fonte: autoria própria, 2023.

A Tabela 1 mostra os códigos referentes a cada amostra analisada relacionando o percentual de cada composição e suas temperaturas (°C) de sinterização.

Tabela 1 - Relação dos Códigos das Amostras

Amostra	%RB	%Argila	%Cal	°C
C0 1180	80	20	0	1180
C0 1200	80	20	0	1200
C0 1250	80	20	0	1250
C5 1180	80	15	5	1180
C5 1200	80	15	5	1200
C5 1250	80	15	5	1250
C10 1180	80	10	10	1180
C10 1200	80	10	10	1200
C10 1250	80	10	10	1250

Fonte: autoria própria, 2023.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Química

4.1.1 Análise Química das Matérias-Primas

Podemos observar na Tabela 2 a composição química da lama vermelha que apresenta como principais componentes o óxido de ferro, silício e alumínio. Tais óxidos estão relacionados as fases minerais Hematita (Fe_2O_3), Goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), Quartzo (SiO_2) e Alumina (Al_2O_3) conforme observado no difratograma da lama vermelha. É de grande importância também se considerar a presença de outros óxidos, tais como os de sódio, cálcio e potássio, que em formulações cerâmicas atuam como fundentes, diminuindo assim a temperatura de sinterização e facilitando as reações de estado sólido, como por exemplo, na produção de camada vítrea.

Tabela 2- Composição química do resíduo de bauxita

Compostos	%
Fe_2O_3	34,31
Al_2O_3	21,27
SiO_2	17,72
Na_2O	9,25
TiO_2	6,89
CaO	1,22
P.F(perda ao fogo)	8,11

Fonte: autoria própria, 2023.

Já na Tabela 3, observamos a análise química da argila, verificou-se em sua composição um percentual elevado de óxido de silício (65,6%), além de consideráveis valores de óxidos de alumínio e de ferro. A presença dessa quantidade de óxido de silício está relacionado à fase mineral quartzo (SiO_2) e a presença de sílica livre existente na constituição dos argilominerais conforme observado na difração de raios X que indicou a presença de muscovita e caulinita que em suas composições químicas apresentam óxido

de alumínio, o qual também poderá ser visualizado na composição química da argila. Estes argilominerais estão diretamente ligadas a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), fase essa que confere aumento na resistência mecânica do material.

Tabela 3- Análise química da Argila de São Miguel do Guamá

Compostos	%
SiO_2	65.5
Al_2O_3	20.3
Fe_2O_3	7.23
K_2O	2.67
MgO	1.74
CaO	0.124
TiO_2	1.71
ZrO_2	0.111

Fonte: autoria própria, 2023.

A Tabela 4 a seguir apresenta a composição química da cal disponibilizada pelo próprio fornecedor, onde nota-se a presença majoritária de óxidos de cálcio (39,19%) e óxido de magnésio (26,35%), além da presença de óxido de ferro e de silício. O óxido de cálcio presente na cal, assim como o pertencente a lama e a argila atuam diminuindo as temperaturas de fusão dos materiais, o que pode ter um resultado significativo, tendo em vista que a fase vítrea começa a se formar a uma temperatura mais baixa, o que significa que a temperaturas mais elevadas o vidro formado se torna menos viscoso o que facilita a nucleação da mulita.

Tabela 4 - Composição química da Cal

Compostos	%
CaO	39,19
MgO	26,35
Fe_2O_3	0,4
SiO_2	2,03

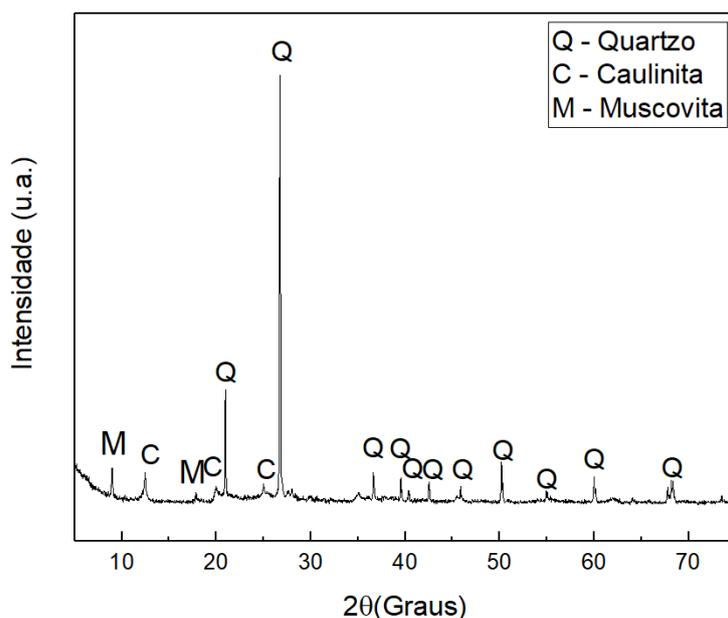
Fonte: Fabricante, 2023.

4.2 Caracterização Mineralógica

4.2.1 Difração de raios X das Matérias-primas

A Figura 13, mostra a análise da difração de raios X da argila utilizada na conformação dos agregados, da mesma forma que em trabalhos anteriores de autores como Racanelli *et al.* 2019 e Racanelli *et al.* 2020, que e caracterizou a argila também coletada na região de São Miguel do Guamá-PA, observa-se a presença significativa da fase mineral quartzo (SiO_2) – (ICDD 96-101-1177). Tal fase mineralógica, em formulações cerâmicas, participa de forma efetiva das reações em estado sólido, favorecendo as reações de vitrificação, assim como pode auxiliar na formação de fase mulítica. Nota-se também a presença de caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) – (ICDD 96-9009235) e muscovita ($\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) – (ICDD 96-101-1050), como argilominerais constituintes muito comuns em argilas da região, os quais favorecem na conformação do agregado, principalmente no que diz respeito a plasticidade.

Figura 13 - Difração de raios X da argila de São Miguel

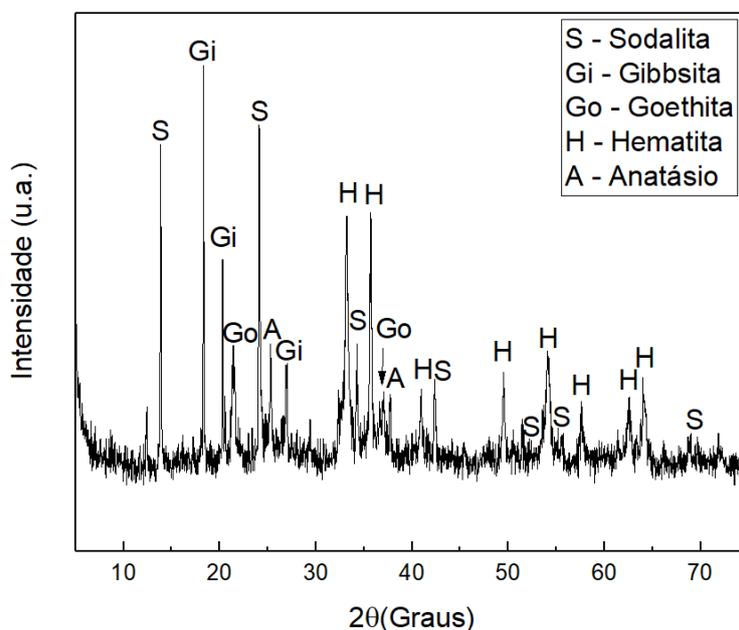


Fonte: autoria própria, 2023.

A Figura 14, apresenta a análise difratométrica da lama vermelha. Dentre as fases mineralógicas encontradas, podemos dividi-las em duas categorias, onde na primeira categoria classificamos aqueles provenientes da própria bauxita como o anatásio (TiO_2) – (ICDD 96-720-6076), a gibbisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) – (ICDD 96-154-4376), a hematita (Fe_2O_3) – 96-900-9783 e o goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) – (ICDD 96-901-0411), e uma segunda categoria sendo aqueles formados durante o processo Bayer, como é o caso da sodalita ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$) – (ICDD 96-900-5053). Tais fases estão de acordo com as fases minerais encontradas por estudos de autores que também caracterizaram o

resíduo de bauxita, a exemplo de Magalhães (2012) e Wang *et al.* (2019). Dentre os elementos presentes netas fases destacamos o Fe, que por normalmente ser um elemento fundente, ajuda a diminuir a temperatura de sinterização.

Figura 14 -Difração de raios X da lama vermelha

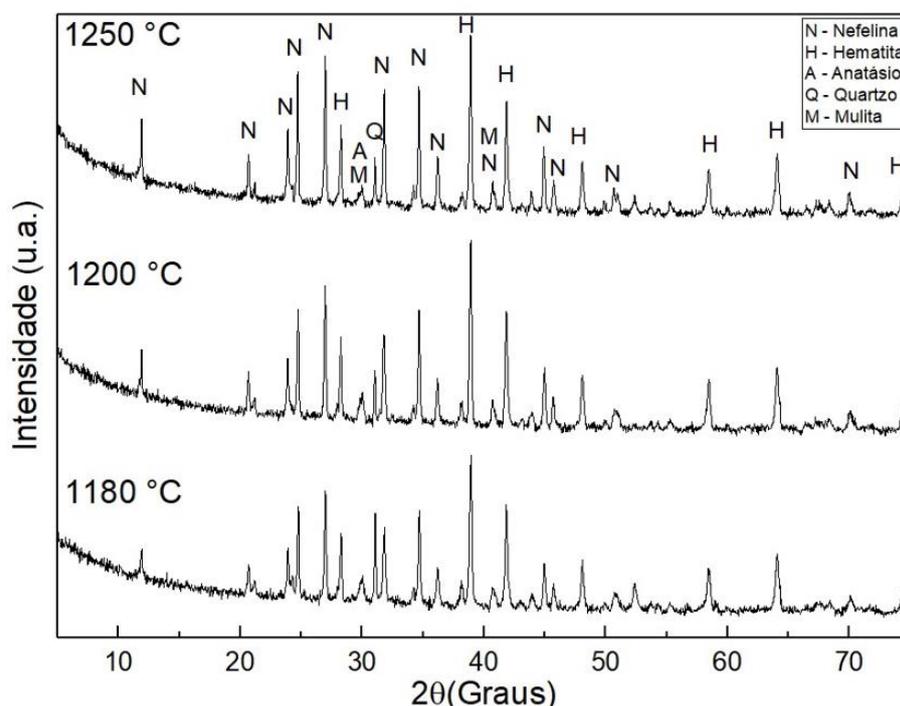


Fonte: autoria própria, 2023.

4.2.2 Difração de raios X dos Agregados

A Figura 15, mostra a análise da difração de raios X das amostras C0-1180, C0-1200 e C0-1250, produzidas sem cal. Dentre as fases minerais encontradas, destaca-se a presença, majoritária de nefelina ($\text{Na}_3\text{K}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$) – (ICDD 96-400-2836), que é produzida durante o processo bayer, e hematita (Fe_2O_3) - 96-901-4881, fase relacionada ao resíduo de bauxita. Há também a presença de anatásio (TiO_2) - 96-101-0943, quartzo (SiO_2) - (ICDD 96-500-0036), e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) - (ICDD 96-900-1622), onde quartzo e anatásio são fases comumente encontradas em argilas caulínicas, como a argila de São Miguel-PA utilizada neste trabalho, além da argila presente em rochas de bauxita utilizadas no processo de produção de alumina.

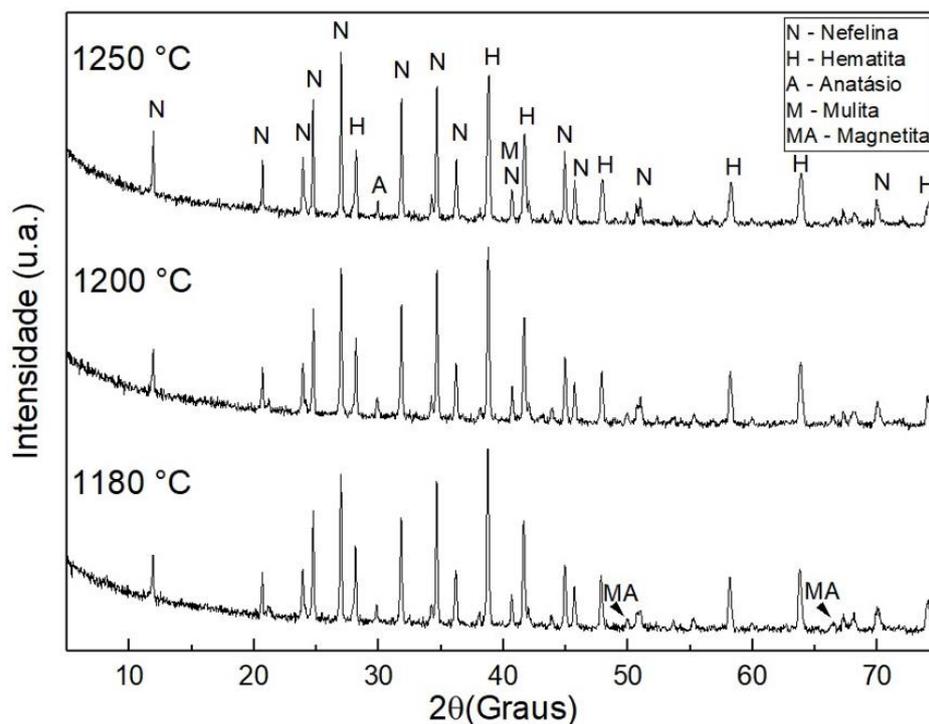
Figura 15 - Difratograma das amostras C0 a 1180, 1200 e 1250 °C



Fonte: autoria própria, 2023.

A Figura 16, apresenta os difratogramas das amostras C5-1180, C5-1200 e C5-1250, produzidas com 5% de cal. Entre os minerais encontrados tem-se a presença de nefelina ($\text{Na}_3\text{K}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$) - (ICDD 96-900-4996), e hematita (Fe_2O_3) - (ICDD 96-901-5965) como principais constituintes, além de anatásio (TiO_2) - (ICDD 96-101-0943), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) - (ICDD 96-900-16220, e magnetita (Fe_3O_4) - (ICDD 96-901-0211), fase essa que é resultado da reação de redução da hematita presente no RB. Para esta composição é importante ressaltar o aparecimento da magnetita e o desaparecimento da fase mineral quartzo.

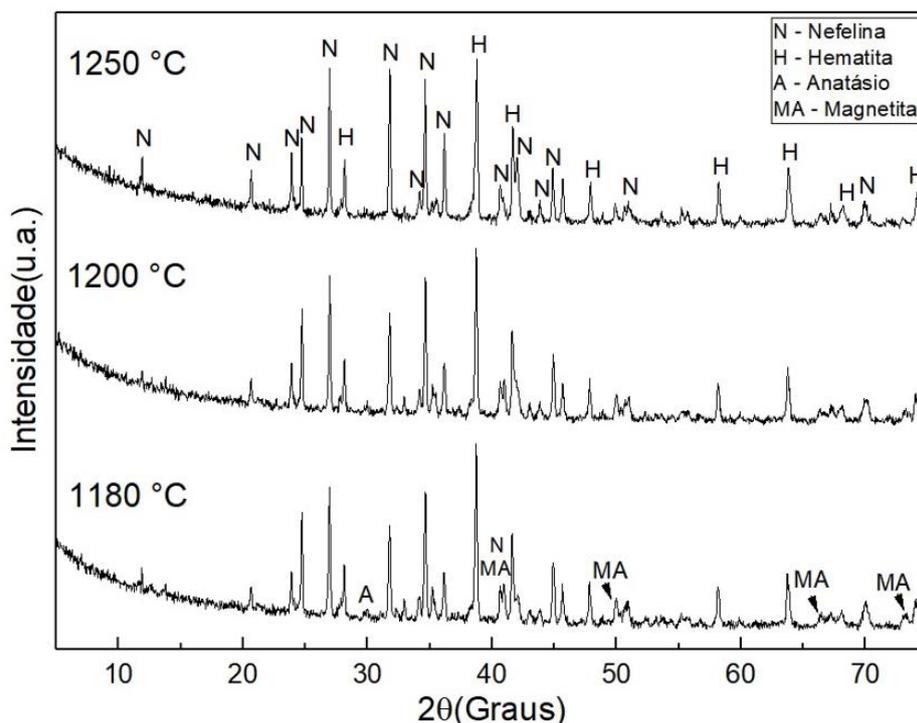
Figura 16 - Difratograma das amostras C5 a 1180, 1200 e 1250 °C



Fonte: autoria própria, 2023.

A Figura 17, apresenta os picos de DRX das amostras C10-1180, C10-1200 e C10-1250, produzidas com 10% de cal. Nota-se a presença de minerais tais como nefelina ($\text{Na}_3\text{K}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$) - (ICDD 96-900-4996), e hematita (Fe_2O_3) - (ICDD 96-901-5965) como principais constituintes, além de anatásio (TiO_2) - (ICDD 96-101-0943), e magnetita (Fe_3O_4) - (ICDD 96-900-4156). Para esta análise nota-se a ausência da mulita, que pode não ter sido notada por uma possível sobreposição de picos, haja vista que os difratogramas apresentam muitos ruídos.

Figura 17 - Difratoograma das amostras C10 a 1180, 1200 e 1250 °C



Fonte: autoria própria, 2023.

A partir dos resultados de difração de raios-X, é possível apontar que a presença do óxido de cálcio a partir da cal resultou no desaparecimento de fases minerais como o quartzo e a mulita, e no surgimento de uma nova fase, a magnetita. Quanto ao desaparecimento dos picos de quartzo e mulita, isso pode estar ligado quanto a característica fundente que o óxido de cálcio tem, diminuindo a temperatura necessária para as reações, podendo ter ocasionado a dissolução destas fases, ou em função da quantidade de cal adicionada substituir a argila, o que reduz a quantidade de caulinita e sílica presente na massa cerâmica, diminuindo a nucleação de tais fases, produzindo um quantitativo insuficiente para ser detectado por análise de DRX.

4.3 Análises Térmicas

4.3.1 Análise térmica das matérias-primas

A Figura 18 mostra o resultado da análise de calorimetria exploratória diferencial e termogravimétrica do resíduo de bauxita. Na curva de DSC (em vermelho) encontram-se resultados similares à encontrados na literatura (SGLAVO, 1999; RIVAS MERCURY *et al.*, 2010), em temperaturas próximas a 100 °C ocorre a

perda de água livre presente no material, em torno de 280 °C nota-se a presença de um pico endotérmico que caracteriza a decomposição da gibbsita em alumina de transição, e na região em torno de 350°C um discreto pico endotérmico que refere-se a desidroxilação da goetita com a formação da hematita. Para o TG o gráfico em destaques vermelho mostra as perdas de massa do material com o aumento da temperatura, observando para esta curva apresenta uma perda de massa em torno de 13%.

SGLAVO (1999) em seu trabalho aponta algumas das possíveis reações de estado sólido da lama vermelha, que podem ser resumidas da seguinte maneira:

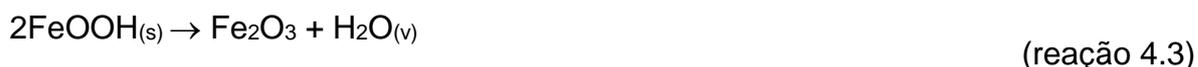
Em temperaturas próximas a 100 °C ocorre a perda de água livre presente no material:



Entre 250°C e 280°C, a gibbsita se decompõe e dá lugar a uma alumina de transição crisptocristalina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}k$), de acordo com a reação a seguir:



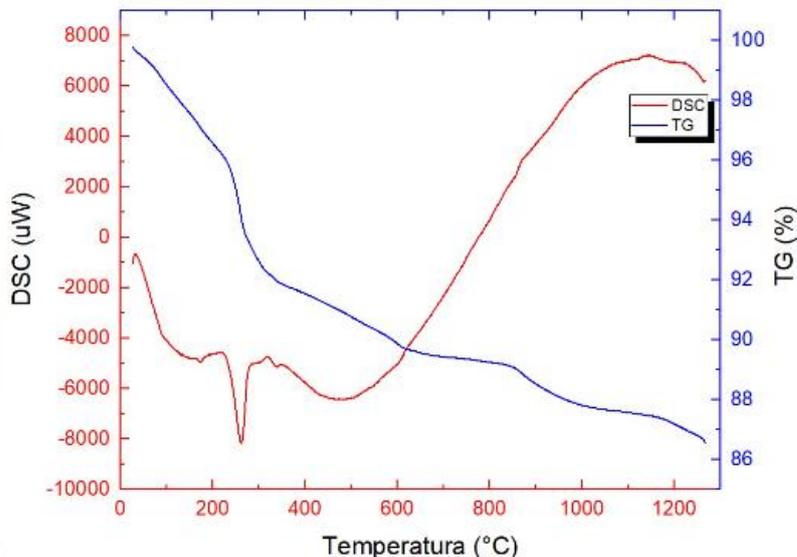
No intervalo de temperatura entre 300°C e 350°C, ocorre a desidroxilação da goetitacom a formação da hematita:



A faixa de temperatura entre 388°C e 850°C, ocorre uma sequência de eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como a descarbonatação da calcita e dasodalita:

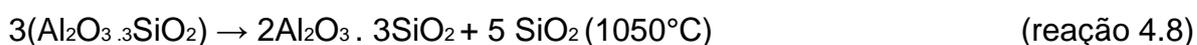
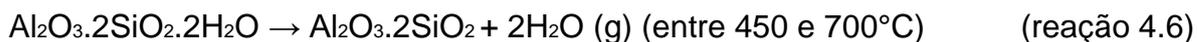


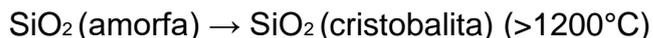
Figura 18 - DSC e TG do resíduo de bauxita



Fonte: autoria própria, 2023.

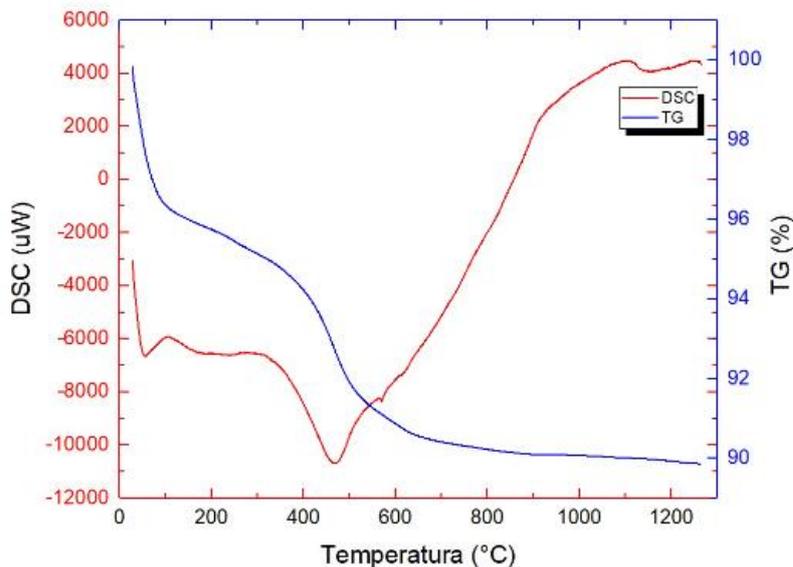
A Figura 19 apresenta o resultado da DSC e TG da argila. Em conformidade com dados encontrados na literatura (CRUZ *et al.*, 2012; CRUZ, PEDRASSANI, BRAGANÇA, 2022) encontra-se um pico endotérmico até cerca de 100 °C referente a perda de água de absorção, há outro pico endotérmico entre 450 e 600 °C característico da reação de desidroxilação da caulinita transformando-se em metacaulinita e um pico exotérmico a partir de 1050 °C que refere-se a formação de mulita. Analisando o gráfico da TG, nota-se que a perda de massa para esta matéria-prima é na faixa de 10%. CRUZ, PEDRASSANI e BRAGANÇA2 (2022), descrevem em seu trabalho as reações de estado sólido pelas quais a caulinita passa inclusive em temperaturas superiores a 1200 °C, onde após a desidroxilação da caulinita, a metacaulinita formada se transforma em uma fase tipo espinélio, liberando a sílica amorfa entre 925 e 1050°C, o qual, por sua vez, se transforma em mulita e sílica amorfa em 1050°C. Por último, a sílica amorfa se transforma em cristobalita acima de 1200°C. Essas transformações podem ser representadas pelas reações a seguir:





(reação 4.9)

Figura 19 - DSC e TG da argila

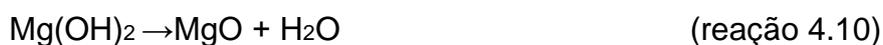


Fonte: autoria própria, 2023.

A Figura 20 mostra o resultado do ensaio de calorimetria exploratória diferencial e termogravimétrica da cal. A curva de DSC apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro entre 330-390 °C e o segundo entre 395-490 °C, de duas reações que ocorrem em simultâneo, seguido por um pequeno pico endotérmico na região entre 630-695 °C. Autores na literatura (Cincotto, 2012, Batista *et al.*, 2016), em estudos realizados sobre a cal hidratada encontraram também duas reações ocorrendo a temperaturas próximas a essas, onde o primeiro pico relaciona-se a decomposição da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e o próximo pico endotérmico estaria associado a decomposição da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), já o último que se encerra próximo a 700 °C está ligada a perda de CO_2 da calcita (CaCO_3). Tais reações de decomposição acarretam em uma perda de massa de cerca de 29%.

Cincotto (2012) retratou algumas das reações para a cal hidratada, onde ocorrem várias reações de perda de massa em sequência, onde tais reações foram divididas de tais formas:

Na faixa de temperatura entre 350 °C e 400 °C ocorre a decomposição da brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



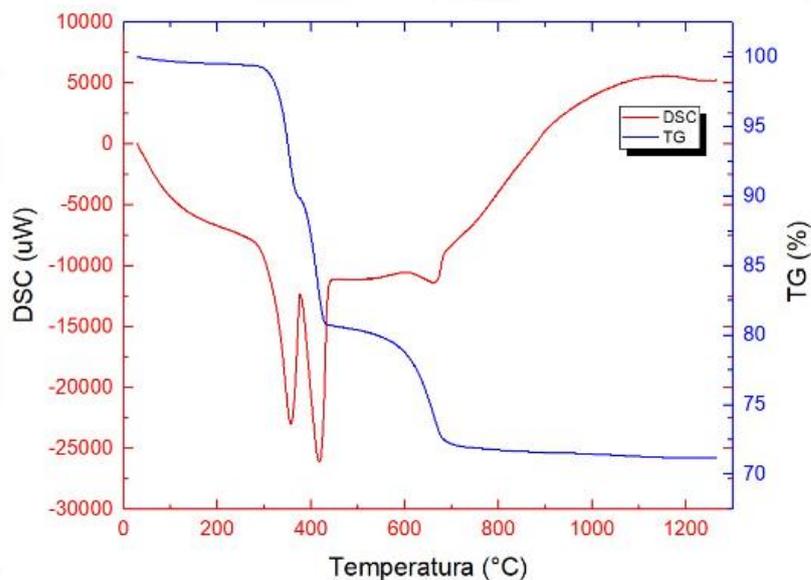
Decomposição da portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acontecendo entre 500 °C e 550 °C:



E por fim, ocorre a decomposição da calcita CaCO_3 :



Figura 20 - DSC e TG da cal

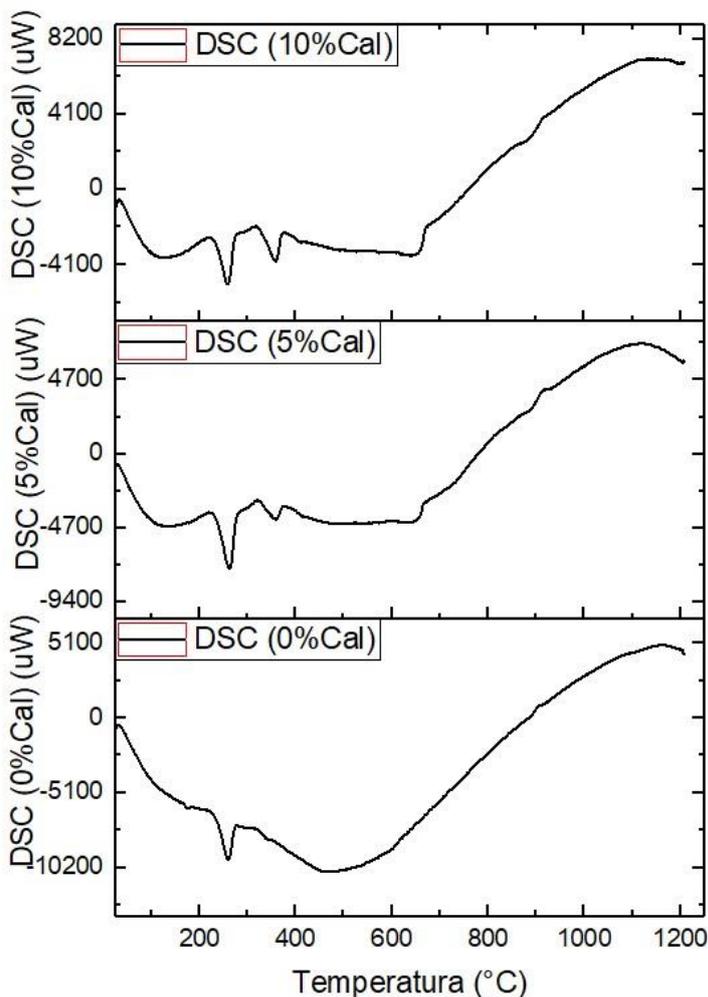


Fonte: autoria própria, 2023.

4.3.2 Análise Térmica das Composições dos Agregados

A Figura 21 mostra o resultado da análise térmica diferencial das amostras preparadas com 10 %, 5% e 0% de adição de cal em suas composições. Comparando as curvas de DSC das amostras nota-se a clara influência da adição do óxido de cálcio na massa cerâmica nas reações dos agregados. Na amostra com 0% de cal, temos a presença do pico endotérmico por volta de 280 °C, que caracteriza na decomposição da gibbsita em alumina de transição, oriunda do resíduo de bauxita. Nas amostras com 5% e 10% de cal, o pico próximo a 280 °C também mostra-se presente, entretanto, outras reações endotérmicas característicos da cal também surgiram. A exemplo, temos a reação que ocorre a 380 °C, que relaciona-se a decomposição da brucita ($Mg(OH)_2$), enquanto o pico endotérmico próximo a 700 °C mostra a reação de decomposição da calcita ($CaCO_3$).

Figura 21 - Curva de DSC das amostras com 0%, 5% e 10% de cal



Fonte: autoria própria, 2023.

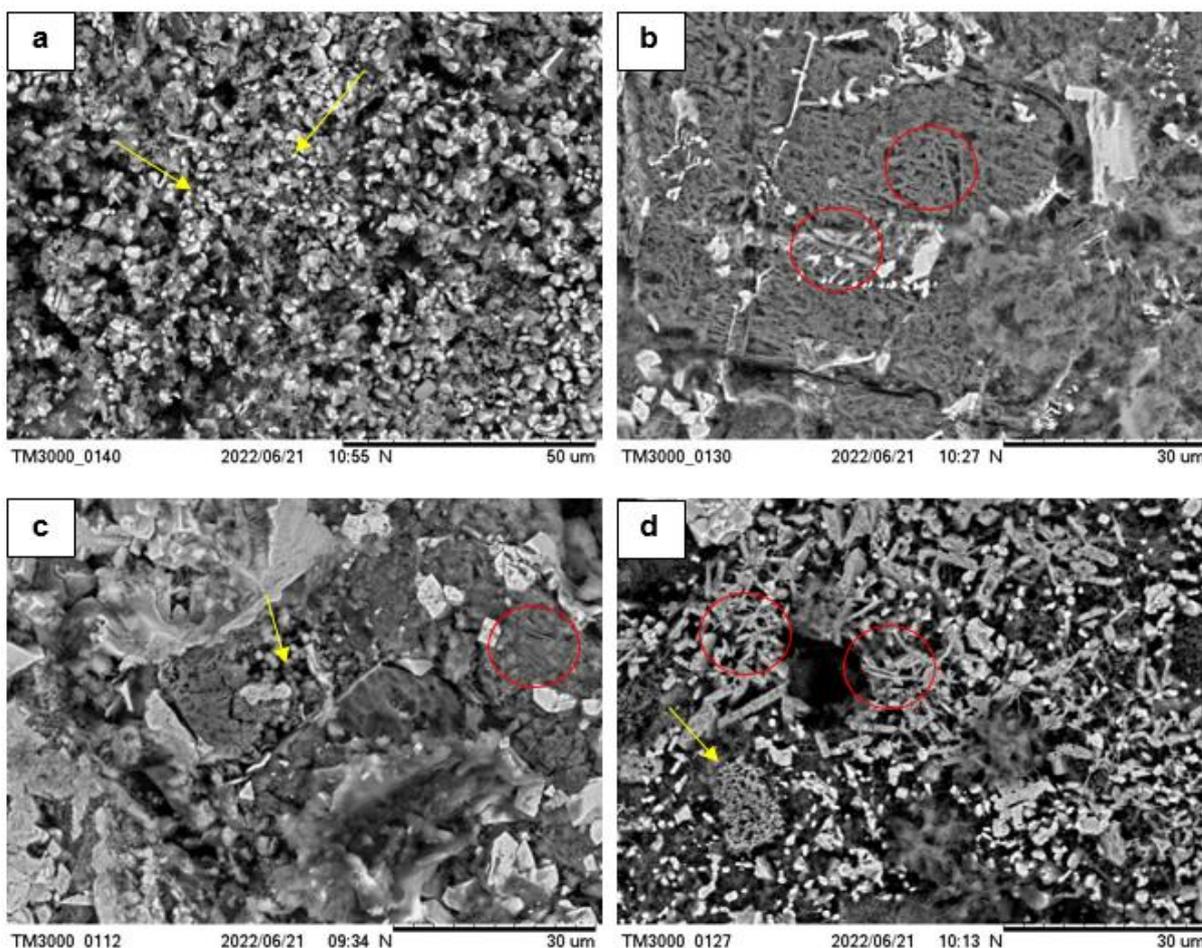
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens de MEV da Figura 22 é possível verificar o progresso das reações de estado sólido por meio das mudanças morfológicas que ocorrem entre o material sintetizado a 1250 °C sem adição de óxido de cálcio (Figura 22a) e as com 5% de cal (Figura 22b) e 10% de cal (Figura 22c), além da amostra sinterizada a 1180 °C com adição de 10% de cal (Figura 22d).

A morfologia predominante encontrada na Figura 22a é a de um aglomerado de pequenos cristais com formato de escama, indicando a presença de mulita em sua forma primária (setas amarelas), chamada assim por geralmente se formar a temperaturas mais baixas, já nas demais microscopias nota-se a presença de uma morfologia de grãos mais alongados, de forma acicular, característicos da mulita secundária (círculos vermelhos). Essa morfologia é semelhante a demonstrada por Chinelatto e Souza (2004). É de se ressaltar a presença desses cristais na Figura 22d

que refere-se à amostra sinterizada a 1180 °C com 10% de cal, mostrando-se efetiva a presença do óxido de cálcio na redução da temperatura necessária para a nucleação da fase mulítica, muito por conta da formação de silicatos de cálcio, comumente a wollastonita, que segundo Mörtel (1978), favorece para a formação de uma fase vítrea de menor viscosidade, tornando mais viável o crescimento de mulita secundária.

Figura 22 - Mocografias dos agregados sinterizados: (a) 0% de cal a 1250 °C; (b) 5% de cal a 1250 °C, (c) 10% de cal a 1250 °C; (d) 10% de cal a 11800 °C

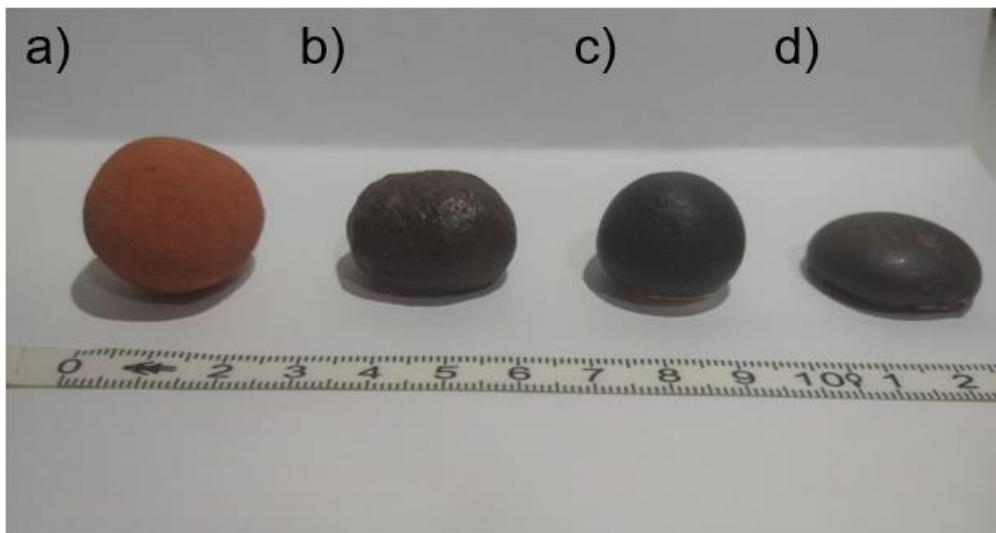


Fonte: autoria própria, 2023.

4.5 Influência do Cal na Produção do Agregado

A Figura 23 apresenta o agregado “cru” (Figura 23a) e os agregados sinterizados a temperatura de 1250 °C, com as composições utilizando 0% (Figura 23b), 5 % (Figura 23c) e 10% (Figura 23d) de cal em sua composição.

Figura 23- Agregados sinterizados a 1250 °C



Fonte: autoria própria, 2023.

Uma prévia análise macroscópica dos agregados sinterizados nos mostra a presença de uma camada vítrea aparente na parte externa dos agregados com cal, e que o material com 10% de cal em sua composição sofreu uma deformação mais nítida em comparação às demais amostras. Provavelmente por conta da presença de compostos à base de cálcio, que além de conseguir diminuir as temperaturas das reações de sinterização, também influencia na viscosidade da fase vítrea presente no material (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010). Possivelmente, essa quantidade de cálcio a essa temperatura ocasionou a formação de fase vítrea de baixa viscosidade, fato esse que segundo Souza (2010), está diretamente ligado à nucleação e crescimento de mulita secundária de morfologia acicular a partir da mulita primária.

4.6 Medidas das Propriedades Cerâmicas do Agregado

Nessa etapa do trabalho serão apresentados os resultados encontrados referentes às propriedades cerâmicas dos agregados produzidos.

A Tabela 5 apresenta os resultados médios das propriedades cerâmicas calculados para os agregados produzidos variando o percentual de cal e as temperaturas empregadas no processo de sinterização.

Tabela 5 - Propriedades cerâmicas dos agregados

Amostra	PA%	AA%	MEA (g/cm³)
C0 1180	0,969±0,490	0,427±0,220	2,271±0,033
C0 1200	1,184±0,386	0,550±0,170	2,155±0,232
C0 1250	1,596±0,284	0,804±0,143	1,986±0,020
C5 1180	5,156±0,390	2,261±0,180	2,280±0,020
C5 1200	4,786±0,415	2,225±0,202	2,151±0,017
C5 1250	2,459±0,353	1,231±0,183	1,998±0,026
C10 1180	9,161±0,774	3,828±0,329	2,393±0,016
C10 1200	7,663±0,789	3,226±0,340	2,375±0,027
C10 1250	2,666±0,359	1,123±0,157	2,374±0,018

Fonte: autoria própria, 2023.

Para os valores de porosidade aparente, a amostra C0 1180 apresentou o menor valor, com 0,969%, já a amostra C10 1180 apresentou o maior valor (9,161%), o que se reflete também nos valores de absorção de água, onde o menor e maior percentual também pertencem às amostras C0 118 e C10 1180 respectivamente. Quanto à massa específica aparente, os agregados C0 1250 e C5 1250 apresentaram os menores valores, sendo os únicos com densidades menores que 2 g/cm³, já o agregado mais denso foi o C10 1180.

4.6.1 Variação da Porosidade

O conhecimento sobre esta propriedade é importante, pois serve como excelente parâmetro de medida de “grau de maturação ou de sinterização” em função da temperatura e do tempo de queima (SOUZA, 2010). Os valores percentuais médios da porosidade aparente são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores médios das porosidades aparentes

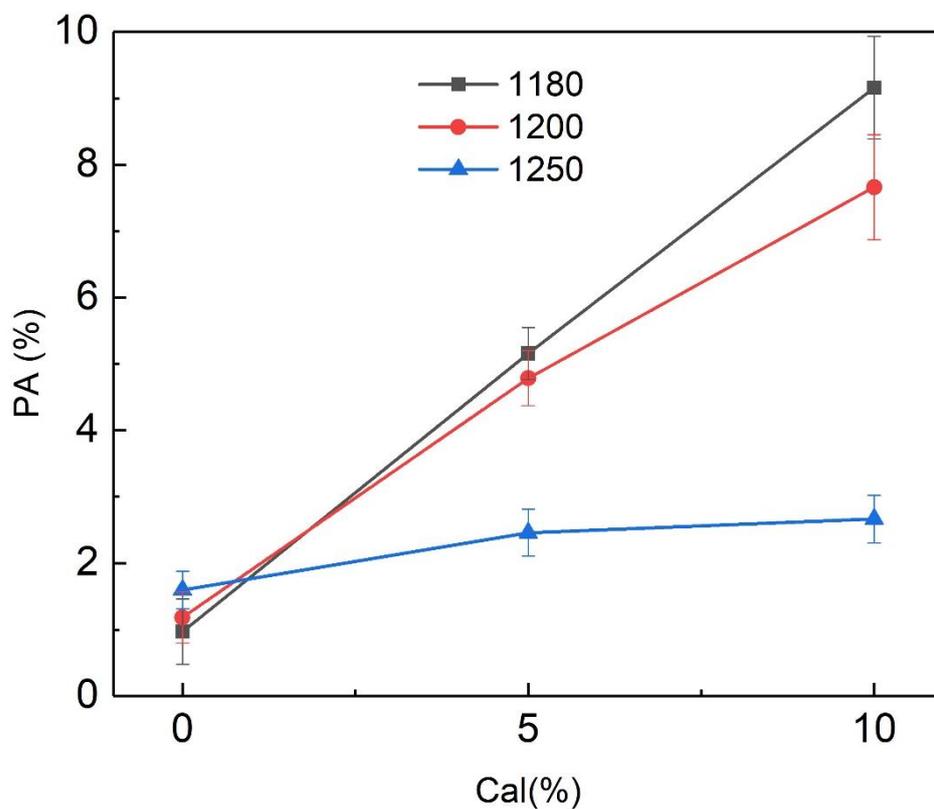
Amostra	PA%
C0 1180	0,969±0,490
C0 1200	1,184±0,386
C0 1250	1,596±0,284
C5 1180	5,156±0,390
C5 1200	4,786±0,415
C5 1250	2,459±0,353
C10 1180	9,161±0,774
C10 1200	7,663±0,789
C10 1250	2,666±0,359

Fonte: autoria própria, 2023.

Os dados obtidos mostram que a porosidade aumenta com o aumento da concentração da cal na mistura. Em especial para a temperatura de 1180°C que apresenta uma variação na escala de 8%. Já o para a temperatura de 1250 °C, esse aumento de porosidade não se mostra tão acentuada.

A Figura 21 deixa evidente a tendência ao aumento da porosidade com o aumento do teor de cal, apresentando o valor máximo para o teor de 10% em peso. Esse aumento na porosidade pode ser explicado de acordo com os resultados obtidos pelas DSC, que evidencia que a adição de cal na formulação é responsável por provocar algumas reações de decomposição, reações essas que liberam gases, a exemplo do gás CO₂, que pode ter sido aprisionado dentro do agregado, promovendo uma maior formação de poros. Também se permite identificar que o agregado feito sem cal apresenta um aumento na porosidade em função do aumento da temperatura, que pode ser explicado pela maior presença de sílica, principalmente proveniente da argila e também da lama vermelha, podendo ocasionar a expansão piropiástica na massa cerâmica. Já os agregados feitos com adição de cal tem o comportamento inverso, apresentando uma diminuição da porosidade com o aumento da temperatura. Isso se dá pois a presença do óxido de cálcio promove a formação de uma fase vítrea menos viscosa, que conseqüentemente, tem uma tendência maior de preencher os poros formados.

Figura 24 - Gráfico de Porosidade aparente em função da concentração em peso da cal



Fonte: autoria própria, 2023.

4.6.2 Variação da Massa Específica

Outra propriedade também interessante para o agregado é a massa específica aparente do material, a qual também é importante se estudar. A Tabela 7 mostra os resultados médios da massa específica aparente (g/cm^3).

Tabela 7 - Valores médios das massas específicas aparentes

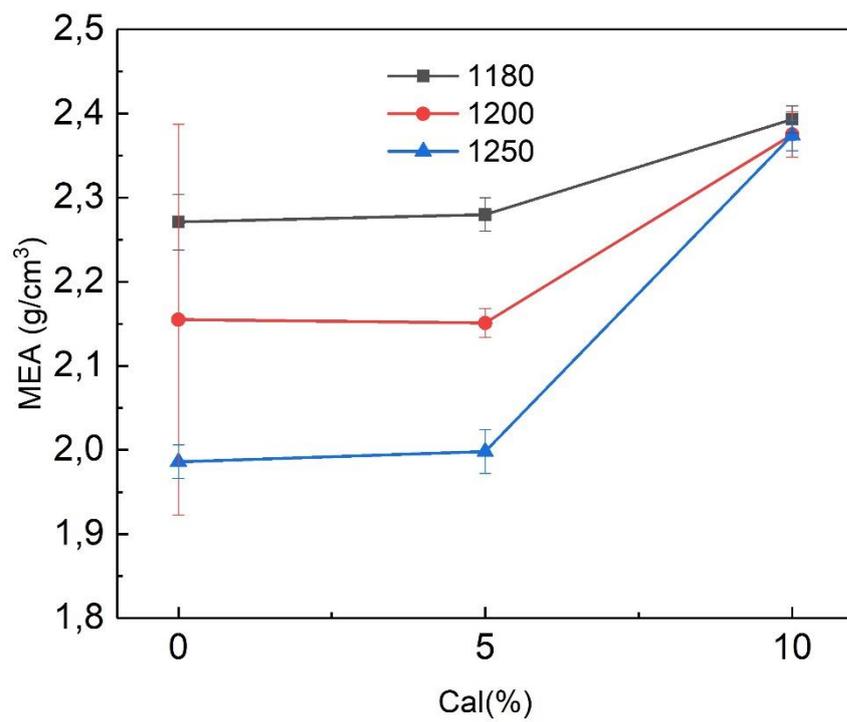
Amostra	MEA (g/cm³)
C0 1180	2,271±0,033
C0 1200	2,155±0,232
C0 1250	1,986±0,020
C5 1180	2,280±0,020
C5 1200	2,151±0,017
C5 1250	1,998±0,026
C10 1180	2,393±0,016
C10 1200	2,375±0,027
C10 1250	2,374±0,018

Fonte: autoria própria, 2023.

A partir desses dados pode-se observar que as massas específicas aparentes foram maiores para a concentração de 10% de cal. Já para as concentrações de 0 e 5%, notou-se que estas apresentam valores semelhantes

A Figura 22 evidencia a tendência de aumento na massa específica com o acréscimo de cal na composição. Fica claro que a adição de cal na formulação acarreta no aumento da massa específica, pois com a formação de um vidro de menor viscosidade, a nucleação e crescimento de fases como mulita são facilitadas (SOUZA, 2010), além disso houve a formação de magnetita, fases que apresentam densidades maiores que o quartzo por exemplo, e por consequência os agregados apresentam uma maior massa específica.

Figura 25 - Gráfico massa específica aparente em função da concentração em peso da cal



Fonte: autoria própria, 2023.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Os dados obtidos por Difração de raios X e Fluorescência de raios x apontam que as matérias-primas possuem elementos comumente usados como fundentes, que diminuem a temperatura de reações de sinterização.

A variável temperatura foi extremamente importante para a variação das propriedades cerâmicas do agregado, assim como também esteve ligada às reações de estado sólido.

Os resultados mostram que a adição de óxido de cálcio tem influência direta nas reações de estado sólido no processo de sinterização dos agregados cerâmicos produzidos neste trabalho.

O aumento do teor de cálcio provocou um aumento nos valores de porosidade aparente, e conseqüentemente na absorção de água. Também foi mostrado que o aumento do óxido de cálcio ocasionou um processo de densificação dos agregados, tendo em vista o aumento da massa específica aparente com o também aumento do percentual em peso de cal na formulação cerâmica.

Os parâmetros como composição e temperatura devem ser controlados, dependendo da finalidade a qual o agregado será submetido, tendo em vista que houve uma deformação da peça que foi produzida com 10% de cal a 1250 °C. Sendo assim, o mais indicado seria a produção de agregados com variáveis inferiores a essas.

A fabricação de agregado cerâmico com adição de óxido de cálcio se mostra uma alternativa viável e promissora como alternativa para a destinação do resíduo do processo Bayer.

CAPÍTULO 6

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização desta pesquisa, foi possível identificar vários aspectos relevantes a este assunto, nos quais se viu uma possibilidade de aprofundar o conhecimento ou adquirir um maior esclarecimento sobre o tema dessa dissertação. A seguir apresentam-se algumas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Em relação à produção dos agregados, utilizar no processo de queima, um forno rotativo, a fim de que o aquecimento ocorra de maneira homogênea, visando uma aproximação às condições de produção industrial;
- Utilizar o agregado sintético na produção de concreto e avaliar sua melhor empregabilidade;
- Aplicar esses agregados em corpos de provas estruturais, como lajes e vigas a fim de avaliar a resistência mecânica que este material pode conferir a essas estruturas e comparar com outros agregados naturais comumente utilizados na construção civil, a exemplo do seixo;
- Utilizar materiais alternativos e economicamente mais acessíveis para substituir a argila e cal utilizados para a produção do agregado. Para substituir a argila de São Miguel – PA seria interessante utilizar a própria argila retirada do solo para a construção dos depósitos de resíduos de bauxita, como fonte de cálcio poderia ser utilizado o calcário.

REFERÊNCIAS

- ABAL. **BAUXITA NO BRASIL: MINERAÇÃO RESPONSÁVEL E COMPETITIVIDADE**. 2017. Disponível em: <http://www.abal.org.br/downloads/ABAL_Relatorio_Bauxita_2017_1.pdf>. Acesso em: 28, abril de 2022.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “**NBR 9938: Agregados – Determinação da resistência ao esmagamento de agregados graúdos**”, Rio de Janeiro. 1987.
- ABNT – Associação Brasileira De Normas Técnicas. NBR 7211. “**Agregados para concreto – Especificação**”. Rio de Janeiro, 2009.
- AIRES, U. R. V.; SILVA, D. D. Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil. **Land Use Policy**, v. 70, p. 63-70.
- ALCOA. Disponível em: <https://www.alcoa.com/brasil/pt>. Acesso em: 29, abril de 2022.
- AMBROISE, J.; PÉRA, J. Red mud, an interesting secondary raw material. *Construction & Environment*. 2000.
- ARMSTRONG, L. Bound soda incorporation during hydrate precipitation. **Proceedings of the Third International Alumina Quality Workshop**, Hunter Valley, Australia, p. 282-292, 1993.
- ARROYO, F.; LUNA-GALIANO, Y.; LEIVA, C.; VILCHES, L. F.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Environmental risks and mechanical evaluation of recycling red mud in bricks. **Environmental Research**, v. 186, 109537. Abr. 2020.
- ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; AGUIAR, J. B.; LABRINCHA, J. A. Red mud-based geopolymers with tailored álcali diffusion properties and pH buffering ability. **J. Cleaner Prod.** v. 148, p. 23–30, 2017.
- ATKINS, P.; GROCOTT, S. C. **The impact of organic impurities on the production of refined alumina**. Proceedings of Science, Technology and Utilisation of Humic Acids, CSIRO Division of Coal and Energy Technology, Sydney, Australia, p. 85-94. 1988.
- BACELLAR, A. A. *et al.* Geração de renda na cadeia produtiva do açaí em projeto de abastecimento de energia elétrica em comunidades localizadas no município de Manacapuru-Am. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6, 2006, Campinas. **Anais online**. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000200001&lng=en&nrm=abn. Acesso em: 20 abr. 2022.
- BALLVÉALLVÉ, M. P.; BRAGANÇA, S. R. Novos fundentes para produção da porcelana de ossos. **Cerâmica**. v. 56, p. 57-65, 2010.

BATISTA, W.R.R.F., AZEVEDO, L.M.M., NUNES, C.G.L., SOUZA NETO, V.F., MENDONÇA, A.M.G.D., “**Determinação das propriedades físicas, químicas e mineralógicas da cal hidratada visando uso na construção civil**” In: *Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências*, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 1-3 de junho de 2016.

BETANCOURT, D.; FERNANDO MARTIRENA, F.; ROBERT DAY, D.; DIAZ, Y. Influência de la adición de carbonato de calcio en la eficiencia energética de la producción de ladrillos de cerámica roja. *Revista Ingeniería de Construcción*. v. 22, n. 3, p. 187-196, 2007

BONET - MARTÍNEZ, E.; PÉREZ - VILLAREJO, L.; ELICHE - QUESADA, D.; CARRASCO - HURTADO, B.; BUENO - RODRÍGUEZ, S.; CASTRO-ALIANO, E. Inorganic polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system. *Materials Letters*, 225, 161–166, 2018.

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

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE A SINTERIZAÇÃO NA METALURGIA DO PÓ. *Holos*. n. 23, v. 3, p. 204-211. 2007.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n.1, p. 55-63, fev. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.010>. Acesso em: 17 abr. 2022.

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

CHINELATTO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. *Cerâmica*, São Paulo. v.50, n.313, p.62-68, 2004

CINCOTTO, M. A. **Análise Quantitativa da Cal Hidratada: Quantificação da fração não hidratada**. Texto apresentado ao CE 18:100.06 - Comissão de Estudos de Cal. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. CB-18 Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados. ATA: 2ª Reunião 2012. 19 de Abril de 2012.

CRUZ, A. G. DOIS SÉCULOS DE EXTRATIVISMO E ESPECIALIZAÇÃO PRIMÁRIO-EXPORTADORA NA AMAZÔNIA: uma análise comparada entre os ciclos da borracha e do minério de ferro. *CADERNOS CEPEC*, v. 8, n. 1, p. 43-66, 2019

CRUZ, R.T., BERGMANN, C.P., BRAGANÇA, S.R., “Caracterização tecnológica da argila plástica de Pântano Grande, RS”. *Cerâmica*. v. 58, p. 66-70, 2012.

CRUZ, R.T., PEDRASSANI, J., BRAGANÇA, S.R., Faianças, Grês e Porcelanas, 1 ed, Porto Alegre, Científica, 2022.

FERREIRA, D. L. N. **Conflito pelo uso da água na Amazônia Brasileira: uma análise envolvendo a atividade minero - metalúrgica e as comunidades ilha São João e Curuperé no município de Barcarena.** (2015). 135f. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Pará, Instituto de Filosofia e Ciências Humanas, rograma de Pós-Graduação em Geografia, Belém, 2015.

GERMAN, R. M. Fundamentals of Sintering In: Engineered Materials Handbook, v. 4. Ceramics and Glasses. ASM International. Metals Park, Ohio, p. 261-269. 1991.
GÓIS, C. C.; LIMA, R. M. F.; MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida. **R. Esc. Minas**, n. 56, v. 2, p. 119-122, abr. jun. 2003

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann**; Oxford, 2^a ed., p. 216-277, 1997.

GROCOTT, S. C.; ROSENBERG SP. Soda in Alumina. Possible mechanisms for soda incorporation . Proceedings of the Second International Alumina Quality Workshop, Gladstone, Australia, p. 271-287, 1988.

GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. J.; SCHAEFER, C. E. G. Post-catastrophe Analysis of the Fundação Tailings Dam Failure in the Doce River System. **Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils.** Water Air Soil Pollut. p. 228-252. 2017.

GUO, T., YANG, H., LIU, Q., HANNIAN, G., WANG, N., YU, W., & DAI, Y. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using different types of red mud. **Water Sci. Technol.** v. 2017, p. 570-577, 2018.

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

HE, J.; JIE, Y.; ZHANG, J.; YU, Y.; ZHANG, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cem. Concr. Compos.** v. 37, p. 108–118, 2013.

HILDEBRANDO E. A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F. **Aplicação do rejeito do processo bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural.** In: **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul**, p. 28101-28111, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.

HILDEBRANDO, Edemarino Araujo. **Aplicação do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha) como Matéria-Prima na Indústria Cerâmica Estrutural.** 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química.) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 1998.

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

HYDRO. **Depósito de resíduos sólidos**. 2021. Disponível em: <https://www.hydro.com/pt-BR/sobre-a-hydro/a-hydro-no-mundo/north-america/brasil/barcarena/alunorte/deposito-de-residuos-solidos/> . Acesso em: 27 nov.2021.

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

JHON WILEY; SONS. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 1992.

KANG, S. J. L. **Sintering Densification, Grain Growth and Microstructure**. Elsevier Butterworth-Heinemann, Nova York: 2005.

KANG, S-K.; KWON, S-J. Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar, **Constr. Build. Mater.** v. 133, p. 459–467, 2017.

KINGERY, W. D.; BOWER, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd. New York: Wiley, 1976.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Tradução Rualdo Menegat. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. ISBN 978-85-7780-963-9. Disponível em: <https://dageoufba.files.wordpress.com/2013/08/manual-de-cic3aancia-dos-minerais-klein-edutrow.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2021.

KOCSERHA, I.; HAMZA, A.; GÉBER, R. The effects of red mud on clay compounds. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, n.426, v. 1, 2018.

KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z. MA, J.; BOEY, F; HUANG, H. Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process **Ceram. Int**, v. 30, p. 1313-1317, 2004.

LEE, W. E. RAINFORTH W. M. **Structural oxides I: Al₂O₃ and mullite**. In: **Ceramic microstructures property control by processing**, Chapman & Hall, London, UK, 1994.

LEMOUGNA, P.N.; WANG, K-T; TANG, Q.; CUI, X-M. Synthesis and characterization of low temperature (<800_C) ceramics from red mud geopolymer precursor. **Constr. Build. Mater.** V. 131, p. 564–573, 2017.

LI, Y.-W.; JIANG, J.; XUE, S.-G.; MILLAR, G.J.; KONG, X. F.; LI, X. F.; LI, M.; LI, C. X. Effect of ammonium chloride on leaching behavior of alkaline anion and sodium ion in bauxite residue. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** 28, 2125–2134. 2018.

LI, Y-C.; MIN, X-B.; KE, Y.; CHAI, L-Y.; SHI, M-Q.; TANG, C-J.; WANG, Q-W.; LIANG, Y-J.; LEI, J.; LIU, D-J. Utilization of red mud and Pb/Zn smelter waste for the

synthesis of a red mud-based cementitious material, **J. Hazard. Mater.** v. 344, p. 343–349, 2018.

LIU, X. Z. N. Utilization of red mud in cement production: a review, **Waste Manage. Res.** v. 29, n. 10, p. 1053–1063, 2011.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 990p., 2008.

MAGALHÃES, E. M. **ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE FERRO DA LAMA VERMELHA VISANDO A CONCENTRAÇÃO E/OU EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE TITÂNIO**. 2019. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

MAHINROOSTA, M.; KARIMI, Z.; ALLAHVERDI, A. **Recycling of Red Mud for Value - Added Applications: A Comprehensive Review**. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Elsevier Ltd. (2020).

MATHIS, A.; PEREGOVICH, B. **A sustentabilidade da mineração na amazônia – O caso do estado do Pará (Brasil)**. Belém: Papers do NAEA, n. 257, 2009.

MAZDIYASNI, K.S; BROWN, L. M. Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, p. 548-552, 1972.

MEDEIROS, L. T. B.; LIMA, A. M. M. Método de dimensionamento espacial aplicado para vazamentos hipotéticos de depósitos de rejeitos de mineração. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. 1-13. 2021.

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

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

NBR 10004: **“Resíduos sólidos – Classificação”**, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro 2004.

NEVILLE, A. M., **Propriedades do concreto**, São Paulo, Editora Pini Ltda, 1997. New York, n. 4, vol. 2, p. 252-267, 1992.

NIE, Q.; HU, W.; AI, A.; HUANG, B.; SHU, X.; HE, Q. Strength properties of geopolymers derived from original and desulfurized red mud cured at ambient temperature. **Constr. Build. Mater.** V. 125, p. 905–911, 2016.

NORTON, F. H. **Introdução a tecnologia cerâmica**. 1º ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1973.

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

OLIVEIRA, J. C. S.; LIRA, B. B.; YADAVA, Y. P.; MUNIZ E SILVA, C. M.; SANTOS, T. W. G. Importância do Carbonato de Cálcio na Fabricação de Tijolos. **Cerâmica Industrial**, v. 16, p. 5-6. 2011.

OPRČKAL, P.; MLADENOVIČ, A.; ZUPANČIČ, N.; ŠČANČAR, J.; MILAČIČ, R.; ZALAR SERJUN, V. Remediation of contaminateds oil by red mud and paper ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, 2020.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I: **Cerâmica**, Jun., vol.46, n.298, p.76-82, 2000.

PEREIRA, S. *et al.* Estudo químico ambiental do Rio Murucupi - Barbacena, PA, Brasil, área impactada pela produção de alumínio. **Ambiente e Água – Na Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v.2, num. 3, 2007.

PERPELITSYN, V. A.; KORMINA, I. V.; KARPETS, P. A. Materials composition and properties of refractory bauxites. Refractories and Industrial ceramics. **Translated from Novye Ogneupory**, n. 8, p. 66 – 73, August, 2005.

PINTO, A. F.; SOUSA, A. L. F.; MOREIRA, M. A.; MARTINS, C. M. **A GESTÃO DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS SOB A ÓTICA DA ECONOMIA CIRCULAR. In: X Colóquio Organizações, Desenvolvimento e Sustentabilidade – CODS.** Anais [...] Belém, 2019

PLUNKERT, P.A., Bauxite and Alumina-2001, n U.S. Geol. Survey, Minerals Yearbook 2001: Volume I.- **Metals and Minerals**. 2001. Disponível em: <<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/bauxmyb01.pdf>> Acesso em: 28, abril de 2022.

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

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

RACANELLI, L. A.; BRITO, W. S.; CARDOSO, D. N. P.; VIVEIROS, D. C. S.; SOUZA, J. A. S. Caracterização de dois tipos de argilas do município de São Miguel do Guamá utilizados para fabricação de telhas e blocos de vedação. **Brazilian Journal of Development**. v. 5, n. 4, p. 3803-3812. 2019.

RACANELLI, L. A.; CÂNDIDO, V. S. SOUZA, J. A. S.; CARDOSO, D. N. P. Caracterização e Estudo das Propriedades Físicas, Químicas e Mecânicas das Argilas Cauliníticas da Região Nordeste do Estado do Pará. **REVISTA MATÉRIA**. v. 5, n. 1, 2020.

REZAIIE, H. R.; RAINFORTH, W. H.; LEE, W. E. Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite with added α -alumina and sol-gel precursors. **Trans. Br. Ceram. Soc.**, v.96, p.181-187, 1997.

RIBEIRO, D.V; MORELLI, M. R. **Estudo da viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento Portland.** In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 2008, Pernambuco. Anais. Pernambuco: CBECIMAT, 2008.

RIVAS MERCURY, J. M.; CABRAL, A. A.; PAIVA, A. E. M.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; SCHELLER, T. Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. **J Therm Anal Calorim**, v. 104, p. 635-643, 2010.

ROSÁRIO, K. A. **Concreto com utilização de agregado graúdo sintético produzido a partir da lama vermelha: estudos de dosagem, propriedades e microestrutura.** 2013. 113f. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2013.

SAINZ, M. A.; SERRANO, F. J.; AMIGO, J. M.; BASTIDA, J.; CABALLERO, A. XRD micro structural analysis of mullite obtained from kaolinite-alumina mixtures. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.20, p.403-412, 2000.

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

SANTOS, D. H. **Influência da Sílica e Temperatura nas Propriedades Físicas dos Agregados Sintéticos Produzidos com Resíduos do Processo Bayer.** 2019. 95 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

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

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2. ed. Sao Paulo: E. Blucher, 1989.

SANTOS, R. M.; MAGALHÃES, R. S.; SOBRINHO, N. O.; GOMES, E. R. Incorporação de lama vermelha na indústria cerâmica: uma revisão. **Research, Society and Development.** v. 10, n. 10, 2021.

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

SGLAVO, V, M., Bauxite, red mud, in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. **Journal of European Ceramic Society**, February 1999.

SILVA FILHO, F.E.B; ALVES, M.C.M; MOTTA, D.M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**. v. 12, n.3, p. 330- 336. 2007.

SONG, C.; ZHANG, H.; DONG, Y.; PEI, L.; LIU, H.; JIANG, J.; XU, H. Investigation on the fabrication of lightweight aggregate with acid - leaching tailings of vanadium - bearing stone coal minerals and red mud. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. V. 27, n. 8. 2021.

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

SOUZA, M. A. **ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR FORNO RESISTIVO E DE VITRIFICAÇÃO POR COMBUSTÃO DE GÁS NATURAL ASSISTIDO POR TOCHA DE PLASMA TIPOARCO DESLIZANTE**. 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale da Paraíba, São José dos Campos, 2014.

SUN, Y.; LI, J.; CHEN, Z.; XUE, Q.; SUN, Q.; ZHOU, Y.; CHEN, X.; LIU, L.; POON, C. S. Production of lightweight aggregate ceramics from red mud and municipal solid waste incineration bottom ash: Mechanism and optimization, **Construction and Building Materials**, v. 287, 2021

TEMUJIN, J.; MACKENZIE, K. J. D.; SCHEMUKER, M.; SCHNEIDER, H.; McMANUS, J.; WIMPERIES, S. Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite). **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.20, p.413-421, 2000.

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

TUAN, W. H.; CHEN, C. Y. The processing of kaolin powder compact. **Ceram Int.**, v. 27, p.795-800, 2001.

VILLAR, L.F.S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita**. 2002. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil). PUC: Rio de Janeiro, 2002.

WANG, D.; LI, Y.; JIN, L.; HAO, K.; WEI, B.; YAO, D.; HU, H. Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 258, 2019.

WANG, S., ANG, H.M., TADÉ, M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**. v. 72, p. 1621-1635, 2008.

WANG, S.; JIN, H.; DENG, Y.; XIAO, Y. *Comprehensive utilization status of red mud in China: a critical review*. **J. Cleaner Prod.** 125136, 2020.

WILLEY, V. C. H. ***Ullmann's Encyclopedia - Industrial Inorganic Chemicals and Products***. Weinheim, v. 1, p. 25- 83, 1998.

WORLD ALUMINIUM - **The website of the international aluminium institute** – disponível em: <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/> Acesso em: 04/04/2022.

ZHANG, C.; WANG, G.; WU, C.; LI, J.; WU, S.; JIANG, W.; WANG, X.; WANG, W.; FENG, M. Investigation of hierarchical porous cold bonded lightweight aggregates produced from red mud and solid-waste-based cementitious material, **Construction and Building Materials**, v. 308, 2021.