

Estudo dos efeitos da adição de óxido de cálcio nas propriedades cerâmicas, na morfologia e na produção de agregados cerâmicos produzidos à base de resíduo de bauxita

Study of the effects of calcium oxide addition on the ceramic properties, morphology and production of ceramic aggregates produced from bauxite residue

Carlos Eduardo Costa Brito¹ , Rodrigo Nascimento Marinho², Mailson Batista de Vilhena³ , Emanuel Negrão Macêdo³, José Antônio da Silva Souza³

¹Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Belém, PA, Brasil.

²Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais. Campus Ananindeua, Ananindeua, PA, Brasil.

³Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Belém, PA, Brasil.

e-mail: carlos.brito@ananindeua.ufpa.br, rodrigo.marinho@ananindeua.ufpa.br, mailson.vilhena@abaetetuba.ufpa.br, enegrao@ufpa.br, jass@ufpa.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição do óxido de cálcio na redução da temperatura de sinterização e nas propriedades cerâmicas de agregado sintético à base de resíduo de bauxita. Foram utilizados resíduo de bauxita, óxido de cálcio e argila para a produção de corpos de prova com a adição de 0% e 10% de óxido de cálcio. As propriedades físicas determinadas foram: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, e as matérias-primas foram submetidas a ensaios de Difração de raios X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica. A microestrutura das cerâmicas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e DRX, e foi realizado o ensaio de DSC nas formulações compostas por resíduo de bauxita e argila com e sem a adição de óxido de cálcio. Os resultados indicaram que a adição do óxido de cálcio aumentou a porosidade aparente e, por consequência, a absorção de água, enquanto houve também o aumento da massa específica aparente. Quanto à mineralogia, a presença do óxido de cálcio mostrou-se diretamente ligada às alterações das fases minerais, evidenciado principalmente pelo desaparecimento de fases como quartzo e mulita e o surgimento de magnetita.

Palavras-chave: Lama vermelha; Agregado sintético; Resíduo de bauxita; Óxido de cálcio.

ABSTRACT

This paper has the objective of characterizing and studying the mineralogical behavior and the ceramic properties of aggregates produced from bauxite waste, as a function of the addition of calcium oxide that has been dumped in deposits of bauxite residue, which, in the long term, can represent a considerable increase in the concentrations of this oxide present in the waste deposit. Besides bauxite residue and calcium oxide, clay was also used. Proof bodies were prepared with the addition of 0% and 10% of calcium oxide. The proof bodies were conformed by pelletizing in a rotating cylinder. The physical and technological properties determined were Water absorption, apparent porosity, apparent specific mass. The raw materials were submitted to X-ray diffraction tests (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TG). The microstructure of the ceramics was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and XRD. DSC was also realized for the formulations composed of bauxite residue and clay with and without the addition of calcium oxide. According to the results, the addition of calcium oxide caused an increase in the apparent porosity of the aggregates, and consequently, an increase of water absorption, while there was also an increase in the apparent specific mass. In terms of mineralogy, the presence of calcium oxide demonstrated to be directly associated with changes in the

mineral phases by comparing the proof bodies produced with and without the addition of the oxide, evidenced mainly by the disappearance of phases such as quartz and mullite and the emergence of magnetite.

Keywords: Red mud; Synthetic aggregate; Bauxite waste; Calcium oxide.

1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento da indústria da construção civil 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 [1].

Por conta dessa escassez, a busca por materiais alternativos vem se desenvolvendo constantemente nos últimos anos, isso se deve ao fato de que se faz cada vez mais necessário buscar novos meios de produção de bens, sem a exploração das fontes escassas de matéria-prima. Porém, ao fazer uso de novos materiais é necessário tomar conhecimento de suas propriedades e características para que se possa analisar a influência de sua aplicação em produtos, a exemplo dos produtos confeccionados pela indústria cerâmica [2]. 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, que sem uma destinação adequada podem acarretar sérios problemas, a exemplo de acidentes com barragens de resíduos que ocorreram mundo a fora.

Alguns destes resíduos devido às suas propriedades e quantidades geradas podem se tornar interessantes matérias-primas para outros produtos, diminuindo assim a necessidade de utilização de matérias-primas naturais. Um desses resíduos é o subproduto do processo bayer para a produção de alumina, o resíduo de bauxita (RB), também conhecido como lama vermelha. O RB é um resíduo sólido gerado na indústria de fabricação de alumínio. Seu teor de ferro é alto em geral [3].

Para cada tonelada de alumina produzida, cerca de 1,5 toneladas de RB são geradas. Estima-se que por volta de 169 milhões de toneladas desse resíduo são gerados todos os anos no mundo [4–6]. Todavia, a reciclagem segura desta enorme quantidade de resíduos alcalinos é considerada um sério desafio para as indústrias de alumínio devido ao seu pH e metais pesados. Logo, a reutilização de lama vermelha e sua reinserção na cadeia produtiva é imprescindível tendo em vista esse grande volume gerado que acaba sendo um problema tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental [7].

Em virtude da grande quantidade com que é gerada no processo de fabricação da alumina metalúrgica, o RB 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 [7].

Nesse sentido, muitos pesquisadores tentaram usar RB para reciclagem. O resíduo de bauxita tem sido usado na produção de materiais cerâmicos [8] como o agregado artificial [7], materiais cimentícios [9–11], compósitos geopoliméricos [12], entre outros.

Uma das formas de produção de agregados 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. O problema é que essas reações em alguns casos ocorrem a elevadas temperaturas, o que inviabiliza 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, isso explica a diminuição calórica necessária para o início da sinterização [13], além disso, como algumas empresas vêm descartando compostos a base de óxido de cálcio (como o calcário) nos depósitos de RB, é importante se estudar os efeitos que esse óxido pode representar, haja vista que a concentração do mesmo no resíduo tenda a aumentar com o passar do tempo.

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 na sinterização de agregado cerâmico sintético à base de resíduo de bauxita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As matérias-primas utilizadas neste trabalho como material de partida foram o resíduo do processo do beneficiamento da bauxita (RB), cedida por uma indústria que produz alumina, localizada no município de

Barcarena-PA, argila oriunda do município de São Miguel do Guamá-PA, e a cal, que foi adquirida em empresas de materiais de construção na região metropolitana de Belém. A Figura 1, a seguir, apresenta o resíduo de bauxita (a), argila (b) e cal (c) utilizados.

2.2. Métodos

2.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

As matérias-primas foram secas em estufa com recirculação de ar da marca SolidSteel, Modelo: SSDc – 110L, por um período de 24h a uma temperatura de aproximadamente 105 °C a fim de retirar qualquer umidade ali presente. A argila primeiramente foi britada em um britador da marca WEG S.A., Modelo 112M 879 para uma primeira desagregação, tendo em vista que a mesma se apresentava em blocos com granulometria graúda, em seguida foi desagregada em um moinho de bolas da marca: CIMAQ S.A., Modelo: Work Index. O RB, após seco, foi desagregado também em moinho de bolas por um período de 30 minutos.

Após os processos de beneficiamento as matérias-primas todas passaram por um processo de peneiramento utilizando peneiras de aberturas de 65 mesh Tyler (0,212 mm) com intuito de controlar as dimensões das partículas.

2.2.2. Preparação dos agregados

Para a produção dos corpos de provas as matérias-primas foram devidamente pesadas com a composições à base de RB, argila e cal com as devidas proporções representadas na Tabela 1 a seguir, onde C0 e C10 referem-se ao percentual de cal adicionado e o restante do código remete a temperatura de sinterização dos agregados. Posteriormente essas misturas foram homogeneizadas em um misturador da marca Solotest, por um período de 20 minutos. Na Tabela 1 todos os percentuais referem-se aos percentuais em massa.

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

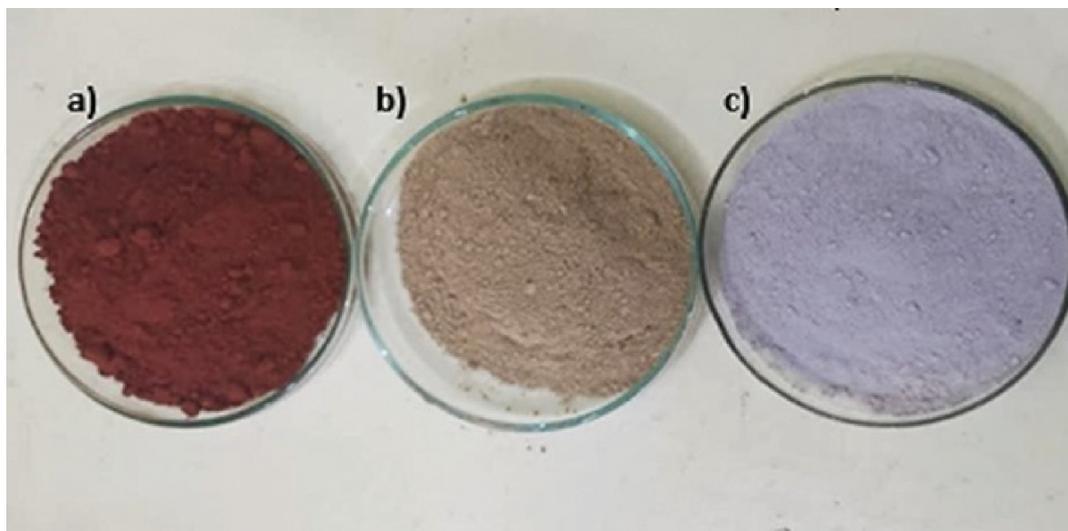


Figura 1: Resíduo de bauxita (a), argila (b) e cal (c).

Tabela 1: Proporções das Amostras Estudadas com percentual em peso.

AMOSTRA	RB (%)	ARGILA (%)	CAL (%)
C0-1180	80	20	0
C0-1200	80	20	0
C0-1250	80	20	0
C10-1180	80	10	10
C10-1200	80	10	10
C10-1250	80	10	10

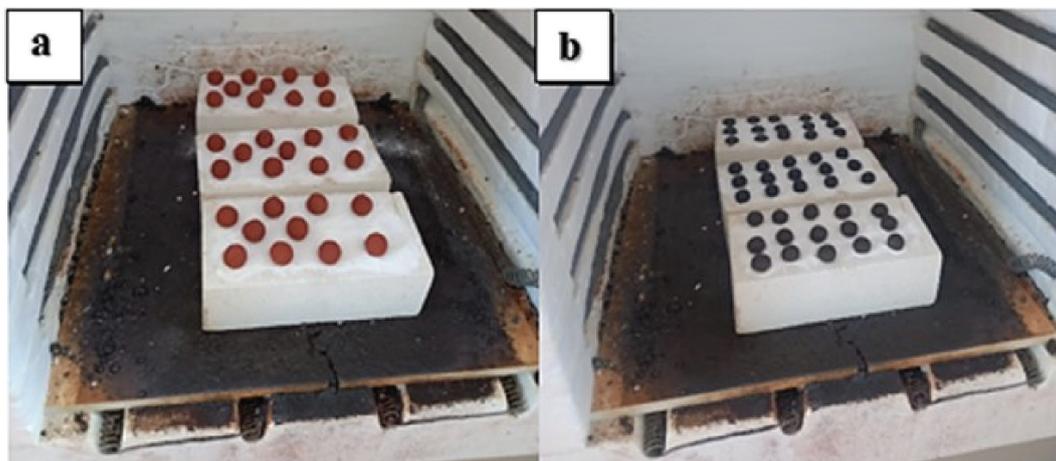


Figura 2: Agregados antes da queima (a); agregados após a queima (b).

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 da marca SolidSteel modelo SSDC-110L, localizada na Faculdade de Engenharia Química- UFPA com o intuito de vaporizar a água de hidratação.

2.2.3. Sinterização dos agregados

O processo de sinterização dos agregados foi realizado em fornos elétricos da marca Jung, modelo 16513, localizados no Laboratório de Caracterização de Materiais – ITEC/PRODERNA/UFPA, com temperaturas de 1180, 1200 e 1250 °C, adotando-se um patamar de queima de 3h, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A Figura 2 apresenta o agregado antes (a) e depois da sinterização (b).

2.2.4. Difração de raios X

Para a caracterização mineralógica foi realizada a 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 Instituto de Geociências da UFPA em Difratômetro de Raios X (DRX) modelo Empyrean 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 1×1 , no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35 mA. Varredura 3° a $75^\circ 2\theta$, tamanho do passo $0,006^\circ$ em 2θ e tempo/passos de 20 s. Fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm.

2.2.5. 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.

2.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para observar a morfologia predominante do material utilizou-se 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 o MEV operando com feixes de elétrons de 15 KV.

2.2.7. Determinação das propriedades cerâmicas

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 1; absorção de água (% AA), apresentada na Equação 2 e massa específica aparente (MEA (g/cm³)) mostrada na Equação 3. As análises foram realizadas baseadas no princípio de Arquimedes (que diz que todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo E do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado) 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). Utilizando as equações a seguir:

$$PA (\%) = \frac{MU - MS}{MU - MI} \cdot 100 \quad (1)$$

$$AA (\%) = \frac{MU - MS}{MS} \cdot 100 \quad (2)$$

$$MEA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{MS}{MU - MI} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3)$$

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 colocados em água) e a massa úmida (massa medida após submersa pelo período de 24h). Para aferir a massa imersa, foi utilizado uma base de madeira, para elevar a balança acima do nível da bancada, com uma haste de alumínio acoplados a balança para suspender as amostras, de modo que o corpo de prova ficasse submerso em água e pudesse ser aferida sua massa.

Para facilitar o entendimento das etapas descritas aqui, a Figura 3 apresenta o fluxograma simplificado desde a etapa de beneficiamento das matérias primas até a etapa de caracterização das amostras sintetizadas.

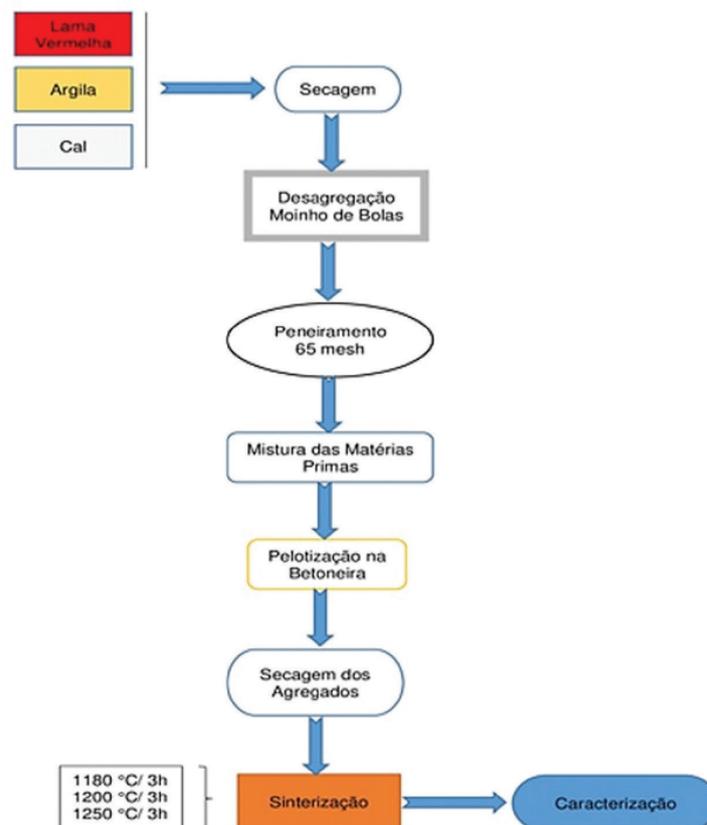


Figura 3: Metodologia de produção do agregado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização mineralógica

3.1.1. Difração de raios X das matérias-primas

A Figura 4, 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.* [14] e Racanelli *et al.* [15], 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) – 96-101-1177. Nota-se também a presença de caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) – 96-9009235 e muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) – 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.

A Figura 5, apresenta a análise difratométrica do RB. Dentre as fases mineralógicas encontradas, podemos dividi-las em duas categorias, onde na primeira categoria classificamos aqueles provenientes da própria

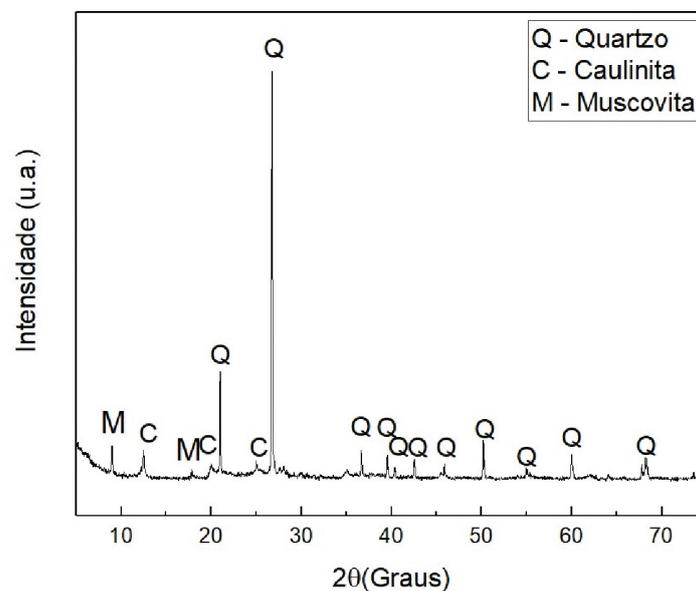


Figura 4: Difração de raios X da argila de São Miguel.

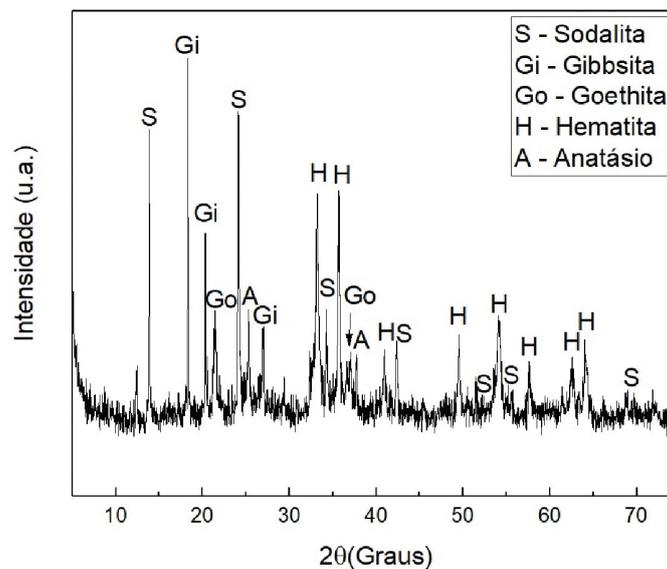


Figura 5: Difração de raios X do resíduo de bauxita.

bauxita como o anatásio (TiO_2) – 96-720-6076, a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) – 96-154-4376, a hematita (Fe_2O_3) – 96-900-9783 e o goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) – 96-901-0411, e uma segunda categoria sendo aqueles formados durante o processo Bayer, como é o caso da sodalita ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$) – 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 Wang *et al.* [16] e Magalhães [17]. Dentre os elementos presentes nessa fase destacamos o Fe e o Ca, que por normalmente serem fundentes, diminuem a temperatura de sinterização.

3.1.2. Difração de raios X dos agregados

A Figura 6, mostra a análise da difração de raios X das amostras C0-1180, C0-1200 e C0-1250. Dentre as fases minerais encontradas, destaca-se a presença, majoritária de nefelina ($\text{Na}_3\text{K}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$) – 96-400-2836, e hematita (Fe_2O_3) – 96-901-4881, fases relacionadas ao resíduo de bauxita. Há também a presença de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – 96-900-1622 é proveniente da decomposição da caulinita [13], o anatásio (TiO_2) – 96-101-0943 e quartzo (SiO_2) – 96-500-0036, estas duas últimas fases são comumente encontradas em argilas caulínicas [14, 15], 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. Observa-se também que após o processo de sinterização, a fase goethita decompõe-se em hematita, a sodalita é convertida em nefelina e a gibbsita sofre desidroxilação formando alumina criptocristalina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [18].

A Figura 7, apresenta os difratogramas das amostras C10-1180, C10-1200 e C10-1250. Dentre os minerais encontrados tem-se a presença de nefelina ($\text{Na}_3\text{K}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}$) – 96-900-4996, e hematita (Fe_2O_3) – 96-901-5965

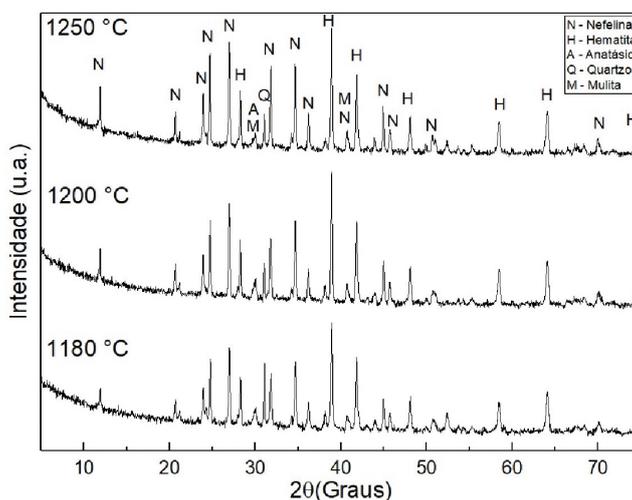


Figura 6: Difratograma das amostras C0 a 1180, 1200 e 1250 °C.

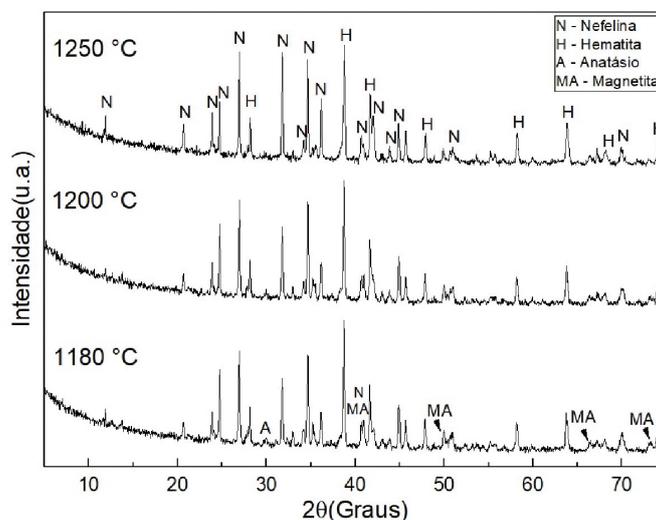


Figura 7: Difratograma das amostras C10 a 1180, 1200 e 1250 °C.

como principais constituintes, além de anatásio (TiO₂) – 96-101-0943, e magnetita (Fe₃O₄) – 96-900-4156, fase essa que é resultado da reação de redução da hematita presente no RB durante o processo de sinterização.

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 (pois os picos que evidenciam a presença destas fases minerais de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [1] desaparecem ou não se evidenciam nos difratogramas das amostras com óxido de cálcio) 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 probabilidade de nucleação de tais fases, produzindo um quantitativo insuficiente para ser detectado por análise de DRX.

Posteriormente, a análise de fenômenos térmicos pelos quais as matérias-primas passam durante a sinterização ajudam a validar estas hipóteses, tendo em vista que as reações de transformações pela qual a argila passa são importantes para no processo de formação de mulita e que algumas das reações sofridas pela cal, como a decomposição de carbonatos (no caso o carbonato de cálcio conforme a Reação 1 que mostra a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono), são altamente endotérmicos, explicando a diminuição das temperaturas necessárias para o início da sinterização.



3.2. Análises térmicas

3.2.1. Análise térmica das matérias-primas

A Figura 8 mostra o resultado da análise térmica diferencial e termogravimétrica do resíduo de bauxita. Na curva de DSC (em vermelho) encontram-se resultados similares à encontrados na literatura [19], 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° um discreto pico endotérmico que refere-se a desidroxilação da goetita com a formação da hematita, e por fim, nota-se um fenômeno térmico ocorrendo entre 800 e 1200 °C, que é onde ocorre a fusão dos silicatos presentes na amostra [20]. 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%.

A Figura 9 apresenta o resultado da DSC e TG da argila. Em conformidade com dados encontrados na literatura [13, 21] 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%.

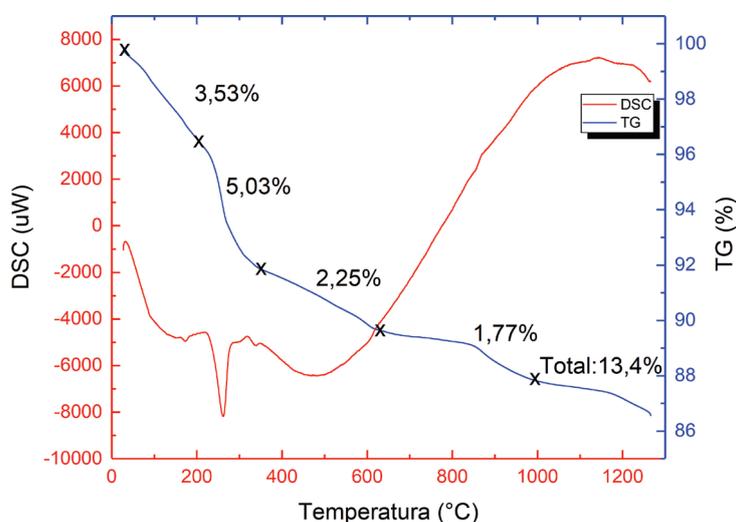


Figura 8: DSC e TG do resíduo de bauxita.

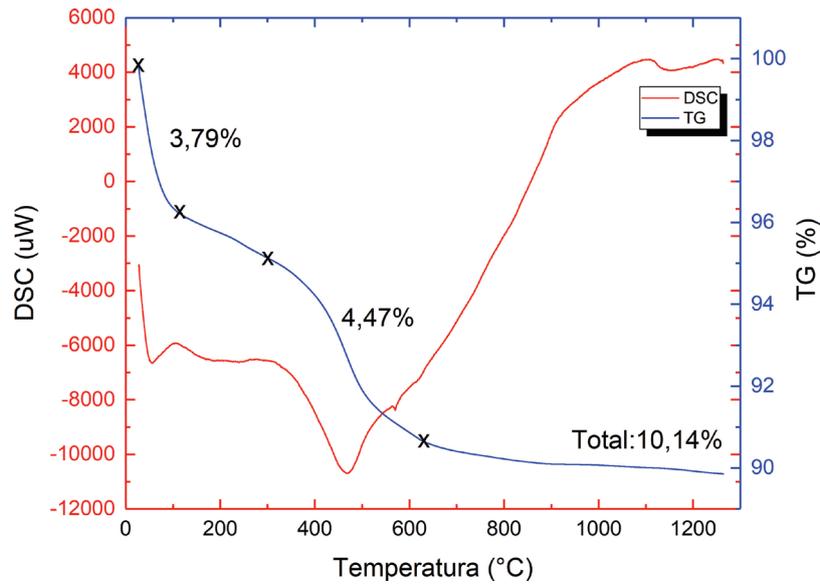


Figura 9: DSC e TG da argila.

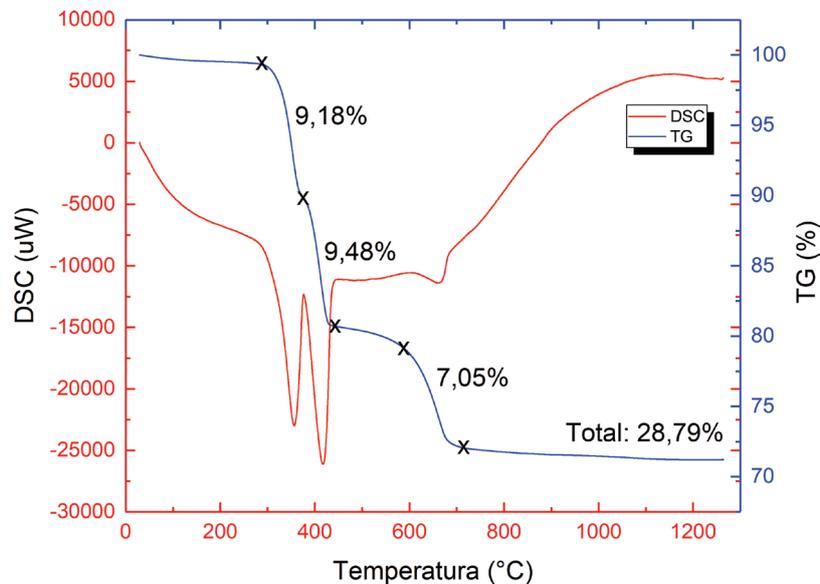


Figura 10: DSC e TG da cal.

A Figura 10 mostra o resultado da análise térmica 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 [2, 22], 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 ($Mg(OH)_2$) e o próximo pico endotérmico estaria associado a decomposição da portlandita ($Ca(OH)_2$), 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%.

3.2.2. Análise térmica das composições dos agregados

A Figura 11 mostra o resultado da análise térmica diferencial das amostras preparadas com 10 % e 0% de adição de cal em suas composições. Comparando as curvas de DSC das alíquotas 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

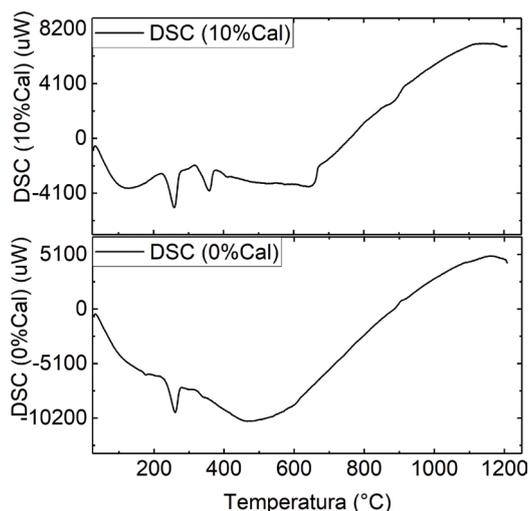


Figura 11: Curva de DSC das amostras com 0% e 10% de cal.

do pico endotérmico por volta de 280 °C, que caracteriza na decomposição da gibbsita em alumina de transição, oriunda do resíduo de bauxita. Na amostra com 10% de cal, o pico próximo a 280 °C também mostra-se presente, entretanto, outras reações endotérmicas características 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 ($CaCO_3$).

3.3. Análise morfológica dos agregados

Através das imagens de MEV da Figura 12 é possível verificar a mudança na morfologia dos agregados produzidos sem adição de cal – Figuras 12a (C0-1180), 12b (C0-1200), 12c (C0-1250) – quando comparados aos agregados com adição de cal – Figuras 12d (C10-1180), 12e (C10-1200), 12f (C10-1250). A morfologia predominante encontrada nas Figuras 12a, 12b e 12c, amostras produzidas com 0% de cal, é a de um aglomerado de pequenos cristais com formato de escama, indicando a presença de mulita em sua forma primária, representada pelas setas amarelas, chamada assim por geralmente se formar a temperaturas mais baixas, já nas demais microscopias apresentadas nas Figuras 12d, 12e e 12f, produzidas com adição de 10% de cal, nota-se a presença de uma morfologia de grãos mais alongados, de forma acicular que estão representados indicados pelos círculos vermelhos, característicos da mulita secundária. O que reforça a hipótese de uma formação de mulita em baixa quantidade, não sendo suficiente para ser detectada por DRX.

3.4. Influência da cal na produção do agregado

A Figura 13 apresenta os agregados antes (Figura 13a) e após sinterizados a temperatura de 1250 °C, com as composições utilizando 0% (Figura 13b) e 10% (Figura 13c) de cal em sua composição. 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 deformação. Provavelmente por conta da presença de wollastonita que é um silicato de cálcio, que além de conseguir diminuir as temperaturas das reações de sinterização, também influencia na viscosidade da fase vítrea presente no material [23]. Possivelmente, essa quantidade de cálcio a essa temperatura ocasionou a formação de fase vítrea de baixa viscosidade, fato esse que segundo Souza [1], está diretamente ligado à nucleação e crescimento de mulita secundária de morfologia acicular a partir da mulita primária.

3.5. Propriedades cerâmicas

A Tabela 2, apresenta os resultados das propriedades cerâmicas dos agregados, onde nota-se que ao comparar as amostras com 0% (C0) e 10% (C10) de teor de cal para qualquer temperatura, fica evidente que a adição do óxido de cálcio proporciona um aumento na PA e conseqüentemente aumento também na AA, pois como se pode observar na Figura 13, a adição de cal produziu uma fase vítrea menos viscosa que preenche toda a parte externa do agregado, e não se nota a presença de poros na superfície, o que indica que os gases liberados durante a sinterização tendem a ser aprisionados dentro do corpo de prova, aumentando assim a quantidade de

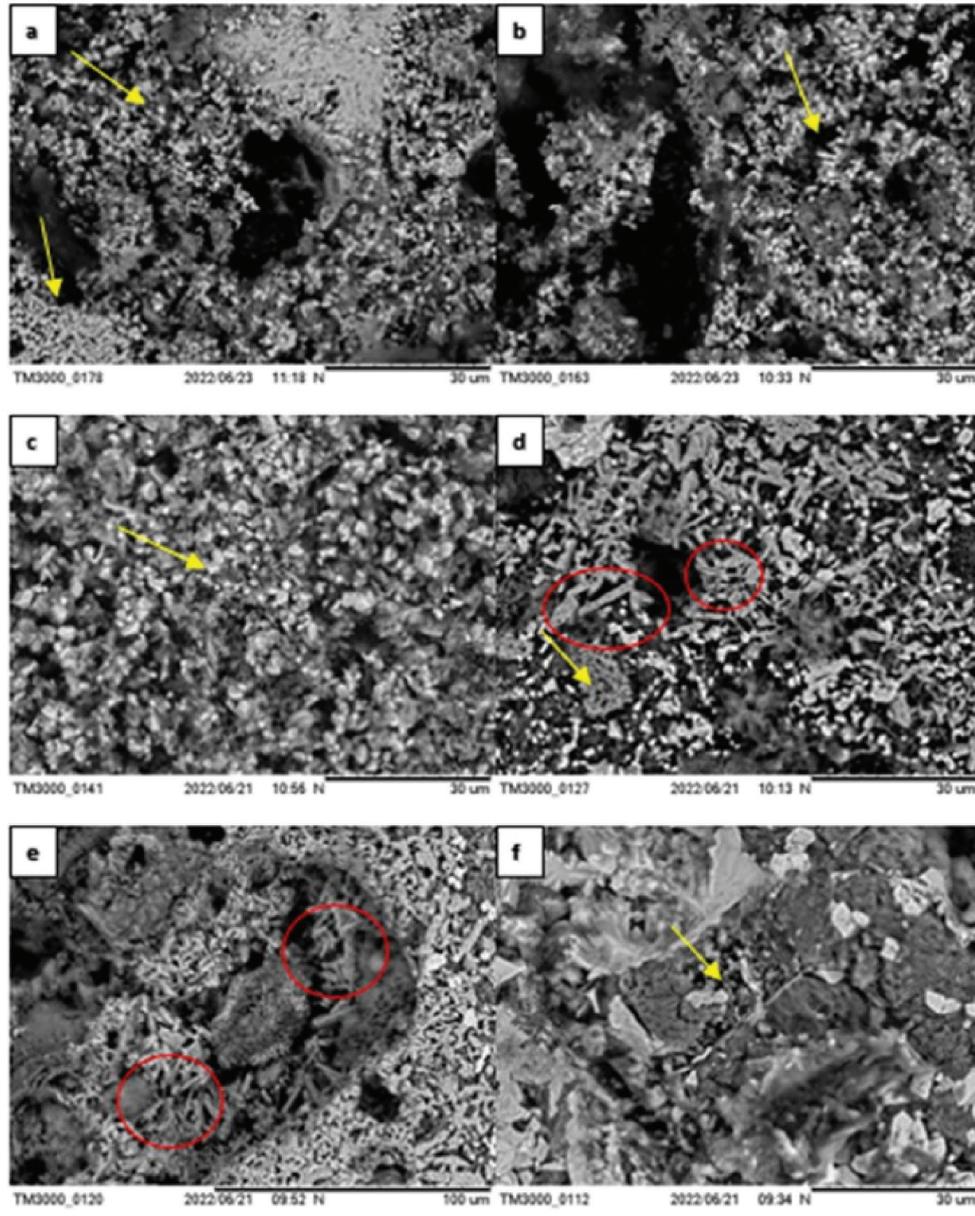


Figura 12: MEV das amostras: C0-1180 (a), C0-1200 (b), C0-1250 (c), C10-1180 (d), C10-1200 (e), C10-1250 (f).

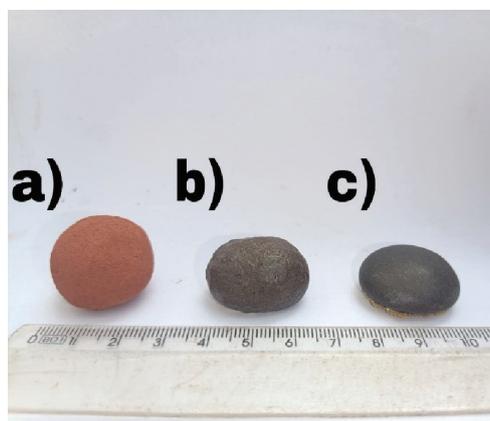


Figura 13: Agregados antes da queima (a) e sinterizados a 1250 °C com 0% (b) e 10 % de cal (c).

Tabela 2: Propriedades cerâmicas dos agregados.

AMOSTRA	PA %	AA %	MEA (g/cm ³)
C0-1180	0,969 ± 0,489	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
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	2,373 ± 0,018

poros no material. Já no que diz respeito à MEA, o aumento do teor de cal ocasiona um aumento na densidade do agregado, que pode estar relacionado com a ação fundente do cálcio, que facilita na formação de fase vítrea de baixa viscosidade [1], o que pode acarretar na formação de nova uma fase cristalina mais densa, a exemplo da magnetita (encontrada nas amostras com 10% de cal) que tem densidade maior que o quartzo e a mulita, encontrados nas amostras sem cal.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se afirmar que a adição de óxido de cálcio proveniente da cal esteve ligado diretamente às mudanças apresentadas nas propriedades cerâmicas e na mineralogia dos agregados sintetizados. Com esses dados é possível se tirar as seguintes conclusões:

A adição de óxido de cálcio ajudou a reduzir as temperaturas das reações de sinterização.

A determinação das propriedades cerâmicas mostrou que a adição do óxido de cálcio gerou um aumento na porosidade aparente e na absorção de água, além de um aumento na massa específica aparente dos agregados.

A análise térmica nos mostra que a amostra feita com cal apresenta reações de decomposições que estão diretamente relacionadas com compostos à base de cálcio, tendo em vista que picos notados na alíquota com cal não se mostram presentes na amostra à base somente de resíduo de bauxita e argila.

De acordo com os resultados dos DRX, concluiu-se que o óxido de cálcio esteve relacionado com o desaparecimento de fases como mulita e quartzo, no entanto ocasionou o aparecimento da fase magnetita.

A análise por MEV mostrou que a adição de cal ocasionou a mudança na morfologia predominante nos agregados sintéticos produzidos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa Hydro-Alunorte, a Universidade Federal do Pará, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo suporte fornecido a este trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SOUZA, J.A.S., “*Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo bayer como matéria prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil*”, Tese de Ph.D., Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2010. <http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/4050>, acessado em dezembro de 2022.
- [2] BATISTA, W.R.R.F., AZEVEDO, L.M.M., NUNES, C.G.L., *et al.*, “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.
- [3] WANG, L., CHEN, L., GUO, B., *et al.*, “Mechtcherine, Red mud-enhanced magnesium phosphate cement for remediation of Pb and As contaminated soil”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 400, pp. 123317, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123317>
- [4] KOCSERHA, I., HAMZA, A., GÉBER, R., “The effects of red mud on clay compounds”, *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, v. 1, n. 426, pp. 012026, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/426/1/012026>
- [5] SONG, C., ZHANG, H., DONG, Y., *et al.*, “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. 32, pp. 353–359, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.020>

- [6] GUO, T., YANG, H., LIU, Q., *et al.*, “Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using different types of red mud”, *Water Science and Technology*, v. 2017, n. 2, pp. 570–577, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2018.182>. PubMed PMID: PMid:29851410.
- [7] ARROYO, F., LUNA-GALIANO, Y., LEIVA, C., *et al.*, “Environmental risks and mechanical evaluation of recycling red mud in bricks”, *Environmental Research*, v. 186, pp. 109537, Abr. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2020.109537>. PubMed PMID: 32315825.
- [8] LEMOUGNA, P.N., WANG, K.-T., TANG, Q., *et al.*, “Synthesis and characterization of low temperature (<800_C) ceramics from red mud geopolymer precursor”, *Construction & Building Materials*, v. 131, pp. 564–573, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.108>
- [9] KANG, S.-K., KWON, S.-J., “Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar”, *Construction & Building Materials*, v. 133, pp. 459–467, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.123>
- [10] LI, Y.-W., JIANG, J., XUE, S.-G., *et al.*, “Effect of ammonium chloride on leaching behavior of alkaline anion and sodium ion in bauxite residue”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 28, n. 10, pp. 2125–2134, 2018. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64857-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64857-5)
- [11] DONG, M., RUAN, S., ZHAN, S., *et al.*, “Utilization of red mud with high radiation for preparation of autoclaved aerated concrete (AAC): performances and microstructural analysis”, *Journal of Cleaner Production*, v. 347, n. 131, pp. 131293, Maio. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131293>
- [12] QAIDI, S.M.A., TAYEH, B.A., ISLEEM, H.F., *et al.*, “Sustainable utilization of red mud waste (bauxite residue) and slag for the production of geopolymer composites: a review”, *Case Studies in Construction Materials*, v. 16, pp. e00994, Jun. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00994>
- [13] CRUZ, R.T., PEDRASSANI, J., BRAGANÇA, S.R., *Faianças, grês e porcelanas*. Porto Alegre: Científica, 2022.
- [14] RACANELLI, L.A., BRITO, W.S., CARDOSO, D.N.P., *et al.*, “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, pp. 3803–3812, Abr. 2019. doi: <https://doi.org/10.34117/bjdv5n5-1549>
- [15] RACANELLI, L.A., CÂNDIDO, V.S., SOUZA, J.A.S., *et al.*, “Caracterização e estudo das propriedades físicas, químicas e mecânicas das argilas caulínicas da Região Nordeste do Estado do Pará”. *Revista Matéria*, v. 5, n. 1, pp. e12593, 2020. doi: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0919>
- [16] WANG, D., LI, Y., JIN, L., *et al.*, “Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 258, pp. 117944, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117944>
- [17] MAGALHÃES, E.M., “Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a concentração e/ou extração de compostos de titânio”, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2019. <https://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Edilson.pdf>, acessado em março de 2022.
- [18] RIVAS MERCURY, J.M., CABRAL, A.A., PAIVA, A.E.M., *et al.*, “Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 104, pp. 635–643, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-010-1039-7>
- [19] SGLAVO, V.M., CAMPOSTRINI, R., MAURINA, S., *et al.*, “Bauxite, red mud, in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n. 3, pp. 235–244, 1999. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00088-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00088-6)
- [20] ATASOY, A., “An Investigation on characterization and thermal analysis of the Ausghinish red mud”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 81, n. 2, pp. 357–361, 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-005-0792-5>
- [21] CRUZ, R.T., BERGMANN, C.P., BRAGANÇA, S.R., “Caracterização tecnológica da argila plástica de Pântano Grande, RS”, *Cerâmica*, v. 58, n. 345, pp. 66–70, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000100011>
- [22] MATTANA, A.J. “*Estudos de cales hidratadas de mercado – caracterização química, física e comportamento reológico da pasta*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/35250/R%20-%20D%20%20ALECIO%20JUNIOR%20MATTANA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>, acesso em janeiro de 2023.
- [23] BALLVÉALLVÉ, M.P., BRAGANÇA, S.R., “Novos fundentes para produção da porcelana de ossos”, *Cerâmica*, v. 56, n. 337, pp. 57–65, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-6913201000010001069132010000100010>