



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CONSTRUÇÃO CIVIL**

**AVALIAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO
MATERIAL POZOLÂNICO EM SUBSTITUIÇÃO AO
CIMENTO PARA PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

**ELIZ PAULA MANFROI
ORIENTADOR: DR. MALIK CHERIAF
FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO 2009.**

**AVALIAÇÃO DA LAMA VERMELHA COMO MATERIAL
POZOLÂNICO EM SUBSTITUIÇÃO AO CIMENTO PARA
PRODUÇÃO DE ARGAMASSAS**

ELIZ PAULA MANFROI

Dissertação julgada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

Especialidade em ENGENHARIA CIVIL e aprovada em sua forma final
pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Prof(a). Dr.Ing. Janaíde Cavalcante Rocha- Coordenadora do PPGEC

Prof. Dr. Ing. Malik Cheriaf (UFSC) – Orientador

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Farias Leal (Examinador Externo)

Prof. Dr. João Cardoso de Lima (Examinador Externo)

Prof. Dr. Luiz Roberto Prudêncio Jr. (Examinador do PPGEC)

*“Tudo vale a pena quando a alma não é pequena”
(Fernando Pessoa).*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Malik Cheriaf pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa, ensinamentos transmitidos e auxílio com os ensaios.

À professora Janaíde C. Rocha pelo incentivo, ensinamentos e colaboração com a pesquisa.

À minha mãe pelo amor incondicional em todas as fases de minha vida. Também, pelo incentivo à continuar na área de pesquisa.

Ao meu marido Augusto Malfatti por ter me ajudado em todos os momentos difíceis, transmitindo otimismo e segurança.

À toda minha família pelo incentivo e carinho.

Aos colegas do laboratório ValoRes da UFSC: Jefferson, Cecília, Lorena, Daiane, Caroline, Gustavo, Leonardo e João.

Aos professores João Cardoso e Luiz Prudêncio pelo apoio na realização dos ensaios e ensinamentos.

Ao professor Antonio Farias Leal por contribuir para a melhoria da presente pesquisa.

Aos funcionários do LMCC: Luiz, Renato e Roque pelo auxílio no manuseio dos equipamentos.

À FINEP Habitare e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À todos que de qualquer maneira contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO.....	18
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo Geral.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
1.3 HIPÓTESES.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 INTRODUÇÃO.....	20
2.2 ALUMÍNIO.....	20
2.2.1 Matéria-prima do alumínio – alumina.....	22
2.3 LAMA VERMELHA.....	27
2.3.1 Características físicas.....	28
2.3.2 Características físico-químicas.....	30
2.3.3 Comportamento térmico da lama vermelha.....	32
2.3.4 Identificação mineralógica da lama vermelha.....	33
2.3.5 Avaliação Ambiental.....	40
2.4 APLICAÇÕES PARA A LAMA VERMELHA.....	42
2.4.1 Aplicação da lama vermelha em matriz cimentícea.....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	60
3.2 MATERIAIS.....	63
3.2.1 Cimento.....	63
3.2.2 Lama vermelha.....	64
3.2.3 Areia.....	65
3.2.4 Aditivo.....	65
3.2.5 Água.....	65
3.3 MÉTODOS.....	65
3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	65
3.3.2 Difração de raios – X.....	66
3.3.3 Análise térmica diferencial.....	67
3.3.4 Massa específica absoluta.....	68
3.3.5 Granulometria – Laser.....	68

3.3.6	Calcinação da lama vermelha	68
3.3.7	Lixiviação	70
3.3.8	Solubilização.....	72
3.3.9	Avaliação da pozolanicidade da lama vermelha - Consumo de hidróxido de cálcio.....	72
3.3.10	Avaliação da pozolanicidade da lama vermelha pelo método da NBR 5752	74
3.3.11	Investigação dos compostos hidratados em pastas.....	75
3.3.12	Avaliação do calor de hidratação	75
3.3.13	Produção das argamassas	79
3.3.14	Massa específica no estado endurecido.....	80
3.3.15	Avaliação da resistência à compressão das argamassas....	80
3.3.16	Propriedade Higroscópica - Absorção de água por capilaridade	80
3.3.17	Ângulo de molhamento aparente	82
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA.....	85
4.1.1	Análise química	85
4.1.2	Análise Mineralógica	87
4.1.3	Análise granulométrica	91
4.1.4	Massa específica	92
4.2	AVALIAÇÃO AMBIENTAL.....	93
4.2.1	Lixiviação	93
4.2.2	Solubilização.....	97
4.3	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	100
4.3.1	Consumo de hidróxido de cálcio.....	100
4.3.2	Índice de atividade pozolânica – NBR 5752.....	106
4.4	INVESTIGAÇÃO DOS COMPOSTOS HIDRATADOS.....	110
4.4.1	Produção das pastas	110
4.4.2	Difração de raios-x em pastas	111
4.4.3	Análise térmica diferencial em pastas.....	113
4.4.4	Estudo do calor de hidratação	116
4.5	ARGAMASSAS.....	122
4.5.1	Produção das argamassas	122
4.5.2	Avaliação da resistência à compressão	123
4.5.3	Absorção de água por capilaridade em argamassas	127
4.5.4	Ângulo de molhamento aparente	137
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	142
6	REFERÊNCIAS.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Disponibilidade do alumínio na crosta terrestre.....	21
Figura 2 – Bauxito e alumina	22
Figura 3 – Processo Bayer.....	24
Figura 4 – Lagoa de deposição do resíduo lama vermelha.....	27
Figura 5 - Curvas granulométricas de diferentes lamas vermelhas	28
Figura 6 – Distribuição granulométrica da lama vermelha da Grécia determinada por granulometria à laser	29
Figura 7 - Variação da área específica da lama vermelha em função da temperatura de calcinação	30
Figura 8 – Termograma da lama vermelha da região norte do Brasil ...	32
Figura 9– Curva de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da lama vermelha da Grécia.....	33
Figura 10 – Difrátograma da lama vermelha da região norte do Brasil	34
Figura 11 – Difrátograma da lama vermelha da região sudeste do Brasil	35
Figura 12 – Difrátograma lama vermelha de Atenas.....	36
Figura 13 – Difrátograma lama vermelha francesa (1997).....	37
Figura 14 – Análise por difração de raios-X da lama vermelha calcinada à 600,650, 700, 750 e 800°C	38
Figura 15 – Difrátograma lama vermelha da França (2000)	39
Figura 16 – Difrátogramas da lama vermelha calcinada à 650, 750 e 900°C.....	39
Figura 17- Difrátograma do cimento Portland produzido com clínquer natural e clínquer com adição de lama vermelha	46
Figura 18- Difrátogramas do clínquer Portland de LV, (a) com resfriamento lento e (b) com resfriamento rápido	47
Figura 19 - Termograma das pastas produzidas com cal e zeolita natural	51
Figura 20 – Representação esquemática da evolução de calor durante a hidratação do cimento Portland.....	53
Figura 21– Evolução de calor hidratação em pastas produzidas com metacaulim	54
Figura 22 - Efeito da substituição de quantidades crescentes de pozolana sobre o calor de hidratação do cimento Portland	55
Figura 23 – Difrátogramas de pastas contendo 30% de lama vermelha calcinada à 700 e 800°C	58
Figura 24- Fluxograma (1) do programa experimental	61

Figura 25 – Fluxograma (2) do programa experimental	62
Figura 26 – Lama vermelha em torrões após secagem em estufa	65
Figura 27 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X	66
Figura 28 – Equipamento de análise térmica diferencial	67
Figura 29- Amostras de lama vermelha na mufla utilizada para calcinação.....	69
Figura 30 – Diagrama de calcinação temperatura <i>versus</i> tempo.....	69
Figura 31 - Procedimentos para determinação da solução de extração.	70
Figura 32 – Recipiente do agitador com amostra de lixiviação	71
Figura 33 – Agitador utilizado no ensaio de lixiviação	71
Figura 34 - Esquema para determinação da área do pico.....	73
Figura 35 – Corpos-de-prova para avaliação da pozolanicidade (a) pastas com LV calcinada à 900°C (b) referência	73
Figura 36 – Ensaio de resistência à compressão nas argamassas.....	74
Figura 37 – Pastas produzidas com CP-II-F-32 e LV calcinada à 800°C	75
Figura 38 – Posicionamento do fio termopar no interior do corpo-de- prova	76
Figura 39 – Posicionamento do corpo-de-prova no interior das caixas térmicas.....	76
Figura 40 - Aparato para a medição da evolução de calor de hidratação	77
Figura 41 – Argamassas produzidas com lama vermelha	79
Figura 42 – Prensa utilizada para o ensaio de resistência à compressão	80
Figura 43 – Aparato utilizado para o ensaio de absorção capilar.....	82
Figura 44 - Esquematização do ângulo de molhamento aparente.....	83
Figura 45 – (a) Lama vermelha in natura (b) seca com granulometria <0,60 mm	85
Figura 46 – Histograma dos constituintes majoritários da lama vermelha seca e calcinada.....	87
Figura 47 – Difratoograma da lama vermelha seca à 105°C.....	88
Figura 48 - Difratoogramas da lama vermelha calcinada à 600, 700, 800 e 900°C	89
Figura 49 – Termograma da lama vermelha seca	90
Figura 50 – Termograma da lama vermelha calcinada à 700°C.....	90
Figura 51-Termograma da lama vermelha calcinada à 900°C	91
Figura 52 – Curva de distribuição granulométrica da lama vermelha ..	92
Figura 53 – Variação da massa específica da lama vermelha em função da temperatura de calcinação.....	93

Figura 54 – Concentrações dos elementos lixiviados das amostras de lama vermelha seca e calcinada	96
Figura 55 – Valores do pH antes e depois do ensaio de lixiviação	97
Figura 56 – Concentrações dos elementos solubilizados das amostras de lama vermelha seca e calcinada	98
Figura 57 – Termogramas das pastas com lama vermelha seca	102
Figura 58 – Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 600°C.....	103
Figura 59 - Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 700°C.....	103
Figura 60 – Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 800°C.....	104
Figura 61 - Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 900°C.....	105
Figura 62 – Termogramas das pastas de referência.....	105
Figura 63 – Consumo de hidróxido de cálcio ao longo do tempo	106
Figura 64 – Índice de atividade pozolânica da lama vermelha com cimento aos 28 dias NBR 5752	108
Figura 65 - Difractogramas das pastas de referência	112
Figura 66- Difractogramas das pastas com 15% de lama calcinada à 600°C.....	112
Figura 67- Difractogramas das pastas com 15% de lama calcinada à 900°C.....	113
Figura 68 - Termograma da pasta produzida com cimento CP-II-F-32	114
Figura 69 - Termogramas das pastas produzidas com 5% de lama vermelha.....	115
Figura 70 - Termogramas das pastas produzidas com 15% de lama vermelha.....	115
Figura 71– Evolução do calor de hidratação nas pastas produzidas com 5% de lama vermelha	118
Figura 72 – Evolução do calor de hidratação nas pastas produzidas com 10% de lama vermelha	118
Figura 73 – Evolução do calor de hidratação nas pastas produzidas com 15% de lama vermelha	119
Figura 74 – Tempo de início de pega das pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha e das pastas de referência.....	120
Figura 75 – Evolução da temperatura nas pastas produzidas com diferentes percentuais de aditivo superplastificante	121

Figura 76 – Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 5% de lama vermelha e da argamassa de referência	125
Figura 77 – Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 10% de lama vermelha e da argamassa referência	126
Figura 78 – Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha e da argamassa referência	127
Figura 79 – Absorção de água x tempo – Argamassas com 5% de LV	128
Figura 80 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 5% de LV	129
Figura 81 – Sorptividade das argamassas com 5% de lama vermelha	130
Figura 82 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 10% de LV	131
Figura 83 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – argamassas com 10% de LV	132
Figura 84 – Sorptividade das argamassas com 10% de lama vermelha	133
Figura 85 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 15% de LV	134
Figura 86 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 15% de LV	135
Figura 87 – Sorptividade das argamassas com 15% de LV em função da temperatura	136
Figura 88 – Ângulo de molhamento aparente das argamassas produzidas com 5% de lama vermelha e referência	139
Figura 89 – Ângulo de molhamento aparente das argamassas produzidas com 10% de lama vermelha e referência	140
Figura 90 – Ângulo de molhamento aparente das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha e referência	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de digestão do bauxito em plantas industriais	25
Tabela 2: Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países	31
Tabela 3: Estudos de valorização da lama vermelha.....	42
Tabela 4: Composições das diferentes misturas calcinadas à 1250 °C..	44
Tabela 5: Composição dos clínqueres	45
Tabela 6: Consumo de portlandita nas pastas com lama	57
Tabela 7: % Consumo de Ca(OH) ₂	58
Tabela 8: Propriedades do cimento CP I-S.....	63
Tabela 9: Propriedades do cimento CP-II-F-32.....	64
Tabela 10: Calores específicos considerados para os materiais	79
Tabela 11: Parâmetros característicos dos líquidos utilizados na absorção capilar (T = 20°C)	84
Tabela 12: Teores dos óxidos (%) obtidos nas análises químicas	86
Tabela 13: Massa específica da lama vermelha	92
Tabela 14: Concentrações lixiviadas dos elementos das amostras de lama vermelha seca e calcinada (mg/L)	95
Tabela 15: Concentrações solubilizadas dos elementos das amostras de lama vermelha seca e calcinada (mg/L)	99
Tabela 16: Dosagem das pastas com hidróxido de cálcio (% em massa)	101
Tabela 17: Percentuais de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ nas amostras de lama vermelha.....	107
Tabela 18: Dosagem das argamassas para determinação I.A.P- NBR 5752.....	107
Tabela 19: Índice de atividade pozolânica da lama vermelha - NBR 5752.....	107
Tabela 20: Dosagem em volume das argamassas com mesma relação água/aglomerante	109
Tabela 21: Índice de atividade pozolânica da lama vermelha.....	109
Tabela 22: Dosagem das pastas produzidas com cimento e lama vermelha	111
Tabela 23: Calor máximo gerado, período dormente, de aceleração e pós aceleração.....	117
Tabela 24: Dosagem das argamassas produzidas com lama vermelha..	123
Tabela 25: Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha e da argamassa referência ..	124
Tabela 26: Massas específicas das argamassas produzidas.....	135

Tabela 27: Estoque de líquido infiltrado e ângulo de molhamento
aparente..... 138

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALUNORTE – Alumina do Norte do Brasil S.A
ASTM – American Standard Test Method
ATD – Análise Térmica Diferencial
BET - Brunauer, Emmett e Teller
CASAN - Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
DRX - Difração de Raios-X
EDX -Energia Dispersiva de Raios-X
FRX - Fluorescência de Raios-X
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR - Norma Brasileira de Referência
ValoRes – Laboratório Valorização e Reciclagem de Resíduos Industriais na Construção Civil da Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina
C₄AF – ferro-aluminato tetracálcico
C₂S – belita, silicato dicálcico
C₃A – aluminato tricálcico
C₃S – alita, silicato tricálcico
C-S-H – silicato de cálcio hidratado
LV- lama vermelha

RESUMO

A propriedade pozolânica da lama vermelha, bem como a sua avaliação ambiental, quanto aos metais lixiviados e solubilizados são analisados nesta pesquisa. A lama vermelha é um resíduo proveniente do refino da bauxita durante o processo Bayer para a produção da alumina e posterior produção do alumínio. A primeira etapa do trabalho compreendeu em caracterizar a lama vermelha através dos ensaios de fluorescência de raios-X (EDX), difração de raios-x (DRX), análise térmica diferencial (ATD), granulometria à laser e massa específica. Posteriormente, para avaliação ambiental da lama vermelha efetuou-se o ensaio de lixiviação e solubilização, conforme NBR 10005 e NBR 10006 (2004), respectivamente. Ensaio de avaliação de atividade pozolânica através do consumo de hidróxido de cálcio, utilizando-se análise térmica diferencial foram executados em amostras de lama vermelha seca e calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C durante um período de 1 hora. Também, para efeitos comparativos, executou-se o ensaio de avaliação da atividade pozolânica de acordo com a NBR 5752 (1992). Para avaliação dos compostos hidratados em pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha em substituição ao cimento realizou-se o ensaio de difração de raios-X e análise térmica diferencial. A influência da lama vermelha sobre a cinética de hidratação das pastas foi verificada utilizando o ensaio de calorimetria semi-adiabática. Os resultados dos extratos lixiviados da lama vermelha demonstraram que os metais pesados arsênio, cádmio, cromo e selênio apresentam valores superiores aos estipulados pela NBR 10005 (2004). Também, as concentrações dos metais cobre, arsênio, cádmio e cromo solubilizados foram superiores ao estabelecido pela NBR 10006 (2004). Os resultados da avaliação da atividade pozolânica, formação de compostos hidratados e calor de hidratação em pastas mostraram que a lama vermelha em estudo apresenta certa atividade pozolânica e poderá substituir parcialmente o cimento para produção de argamassas.

Palavras-chaves: lama vermelha, pozolana, argamassa.

ABSTRACT

The pozzolanic properties of the red mud, as well as, its environmental assessment, regarding the leached and solubilized metals, are analyzed in this research. Red mud is a waste from the bauxite processing via the Bayer process for the production of alumina and later production of aluminium. The first part of the research focused on characterizing the red mud through energy dispersive x-ray (EDX), x-ray diffraction (XDR), differential thermal analysis (DTA), particle size distribution by laser, specific gravity. Subsequently, for the red mud environmental assessment, leaching and solubilization tests were carried out, according to NBR 10005 and NBR 100006 (2004), respectively. Pozzolanic activity determination through calcium hydroxide consumption, using differential thermal analysis, was carried out in dried red mud samples; they were calcined at the temperatures of 600, 700, 800 and 900°C for one hour. For means of comparison, the pozzolanic activity determination according to NBR 5752 (1992) was also performed. For the assessment of the hydrated compounds in pastes produced with 5,10 and 15% of red mud in substitution of cement, the x-ray diffraction and the differential thermal analysis were performed. The influence of red mud on cement pastes hydration kinetics was assessed using semi-adiabatic calorimetry. The results of the leached extracts from red mud showed values of the heavy metals arsenic, cadmium and selenium above the standards of NBR 10005 (2004). Moreover, the concentrations of copper, arsenic, cadmium and chromium solubilized were above the standards of NBR 10006 (2004). The results of the pozzolanic activity determination, hydrated compounds formation and the hydration heat in pastes showed that the red mud under study shows some pozzolanic activity and will be able to partially replace cement for the production of mortars.

Keywords: red mud, pozzolan, mortar.

1 INTRODUÇÃO

Devido as excelentes propriedades físico-químicas, entre as quais se ressaltam o baixo peso específico, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade térmica e elétrica, o alumínio torna-se o metal não-ferroso mais consumido no mundo (ALCOA, 2008).

Para a produção do alumínio primário, metal este que é extensamente utilizado em diversas aplicações, são gerados resíduos, destacando-se a lama vermelha pela grande quantidade gerada e aos elevados custos com a sua disposição e gerenciamento ambiental.

A lama vermelha é um resíduo oriundo do refino do bauxito durante o processo Bayer para a produção da alumina e posterior produção do alumínio, sendo geralmente depositada em forma de lagoas.

A quantidade de lama vermelha gerada varia muito em relação ao tipo de bauxito utilizado no processo, podendo variar de 0,3 a 2,5 toneladas para bauxitos de alta e baixa qualidade, para produção de aproximadamente 1 tonelada de alumina e 0,5 toneladas de alumínio (IAI, 2008; EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2008).

Em maio de 2009, o Brasil produziu 129,10 mil toneladas de alumínio (ABAL, 2009). Assim, estimando-se o Brasil gerou na condição mais favorável aproximadamente 77,40 mil toneladas de lama vermelha e, considerando a condição mais desfavorável 645,00 mil toneladas. A estimativa realizada, apesar de ter um caráter meramente ilustrativo, demonstra o tamanho do problema ambiental que a lama vermelha representa para o Brasil.

A disposição inadequada da lama vermelha pode originar problemas como: contaminação da água de superfície e subterrânea por hidróxido de sódio, ferro, alumínio ou outro agente químico; o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina (SILVA FILHO et al., 2007).

Pesquisas têm sido desenvolvidas para valorização da lama vermelha para produção de diferentes materiais de construção civil. Destaca-se uma ampla variedade de pesquisas na área de materiais cerâmicos. Estudos realizados por autores de diferentes países valorizam a lama vermelha para fabricação de produtos cerâmicos, tais como: tijolos, telhas, placas cerâmicas, artigos sanitários e porcelanas (SLAGVO et al., 2000; KAVAS, 2006; YALÇIN, SEVINÇ, 2000; YANG, XIAO, 2007; YANG et al., 2009).

Outros trabalhos têm enfoque na valorização da lama vermelha para produção de material cimentício. Singh et al. (1996), Tsakiridis e

Leonardou (2004) e Vangelatos et al. (2009) avaliaram a qualidade de clínqueres produzidos com lama vermelha. Pera et al. (1997) utilizando a lama vermelha da França como material pozolânico produziram argamassas e concretos.

Estes últimos autores demonstraram que a lama vermelha da França apresenta atividade pozolânica quando calcinada em temperaturas entre 700 e 800°C. Ainda, uma melhor atividade pozolânica foi encontrada quando a lama vermelha é calcinada entre as temperaturas de 650 e 750°C, em função da composição química (AMBROISE, PERA, 2000).

No Brasil, Ribeiro e Morelli (2008) e Montini et al. (2009) observaram a influência da adição de lama vermelha seca no tempo de início e fim pega do cimento Portland através do aparelho de Vicat e, o índice de pozolanicidade do resíduo de acordo com a NBR 5752 (1992).

Através dos estudos mencionados anteriormente, percebe-se a necessidade do desenvolvimento de pesquisas com lama vermelha brasileira que possam ir além da verificação da atividade pozolânica através do procedimento da NBR 5752 (1992), permitindo uma compreensão do efeito da adição da lama vermelha no desenvolvimento da atividade pozolânica. Ressalta-se ainda que, mesmo com os avanços em pesquisas tecnológicas, a lama vermelha ainda é um grande problema para as indústrias produtoras de alumínio.

Pode-se delinear que a composição química da lama vermelha varia de acordo com a origem do bauxito e que existe uma relação entre a temperatura de calcinação da lama vermelha e sua atividade pozolânica.

Diante deste contexto, esta pesquisa tem como um de seus enfoques avaliar a propriedade pozolânica da lama vermelha brasileira seca e calcinada em diferentes temperaturas pelo procedimento do consumo de hidróxido de cálcio adotado por Cheriaf et al. (1999) e comparar com a norma brasileira NBR 5752 (1992). Além disso, analisar os compostos hidratados em pastas produzidas com lama vermelha brasileira em substituição ao cimento, utilizando-se os métodos de difração de raios-X e análise térmica diferencial.

A verificação da influência do calor de hidratação em pastas produzida com lama vermelha seca e calcinada em diferentes temperaturas e, a avaliação da resistência à compressão e propriedades higroscópicas das argamassas confeccionadas com lama vermelha também foram realizadas neste trabalho.

Por fim, a presente pesquisa procurou contribuir com a avaliação ambiental da lama vermelha brasileira através dos ensaios de lixiviação e solubilização descritos na NBR 10005 e NBR 10006 (2004).

1.1 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

A indústria brasileira de alumínio produz a lama vermelha como um de seus subprodutos. Este resíduo, que por sua vez necessita de uma disposição final, é depositado em extensas áreas, na maioria das vezes nos canteiros das próprias fábricas, em forma de lagoas, podendo causar contaminação dos solos e dos aquíferos.

Dentre as alternativas de aproveitamento da lama vermelha, destaca-se a valorização deste resíduo como material pozolânico, devido ao fato da lama vermelha apresentar em sua composição quantidades de sílica e alumina.

Alguns estudos valorizando a lama vermelha como material pozolânico para posterior produção de concretos e argamassas estão sendo desenvolvidas em outros países e no Brasil. Entretanto, nos estudos com lama vermelha brasileira existem lacunas nas preparações das amostras quanto a melhor temperatura de calcinação para o melhor índice de atividade pozolânica. Além disso, algumas pesquisas com lama vermelha brasileira se restringem a uma pequena quantidade de ensaios físicos nas pastas ou argamassas, não se avaliando as reações químicas que ocorreram nas amostras.

Assim, através do desenvolvimento desta pesquisa, com estudos da ativação do potencial pozolânico da lama vermelha calcinada em diferentes temperaturas, espera-se compreender o efeito deste material em pastas e argamassas.

Espera-se também, que a valorização da lama vermelha como material pozolânico represente uma alternativa capaz de melhorar a qualidade dos materiais cimentícios e, proporcionar uma redução do volume da lama vermelha armazenada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar as características potenciais da lama vermelha como material pozolânico.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a lama vermelha com intenção de sua valorização como material pozolânico;
- Avaliar o potencial da ativação da lama vermelha através da calcinação em diferentes temperaturas;
- Avaliar o potencial de lixiviação e solubilização da lama vermelha de acordo com as normas NBR 10005 (2004) e NBR 10006 (2004);
- Investigar o efeito da substituição do cimento Portland por 5, 10 e 15% de lama vermelha em argamassas;
- Avaliar a cinética de hidratação de pastas produzidas com lama vermelha.

1.3 HIPÓTESES

- A lama vermelha apresenta um potencial de atividade pozolânica;
- Apesar da composição silico-aluminosa a LV precisa ser calcinada para aumentar a atividade pozolânica;
- A propriedade pozolânica da lama vermelha pode ser avaliada através de pastas com presença de hidróxido de cálcio;
- Constituintes da lama vermelha podem ser lixiviados ou solubilizados tornando a lama vermelha um material não inerte;
- As argamassas confeccionadas com lama vermelha em percentuais de 5,10 e 15% apresentam melhor desempenho nas propriedades higroscópicas e resistência à compressão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Buscou-se na revisão bibliográfica compreender o processo da geração e a diversidade na composição química da lama vermelha originada em diferentes países e, as diferentes aplicações na construção civil. De um modo geral, a característica da LV é função da ocorrência dos bauxitos usados nos processos de produção do alumínio. Os minerais encontrados na LV dependem da formação geológica do bauxito.

Esta abordagem se justifica pelo pouco conhecimento atual sobre as frações mineralógicas, cujas propriedades podem ser interessantes para a Engenharia Civil.

2.2 ALUMÍNIO

O alumínio é facilmente encontrado em diversos produtos do nosso dia-a-dia, conquistando destaque cada vez maior dentro das mais variadas aplicações, tais como: estruturas, esquadrias, telhas, aviões, barcos, automóveis, vagões, indústria eletro-eletrônico, embalagens, máquinas e equipamentos, entre outros (HIND et al., 1999; VALE 2008; ABAL, 2009).

O termo alumínio primário é usado para o alumínio obtido a partir da transformação do bauxito em alumina. Já, o alumínio proveniente do reaproveitamento da sucata de processos industriais ou de produtos com vida útil esgotada (como as latas para bebidas) é denominado alumínio secundário (ABAL, 2009).

Com uma reserva de 8%, o alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre (Figura 1). Assim, a disponibilidade de matéria-prima para a produção de alumínio é quase ilimitada (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2008).

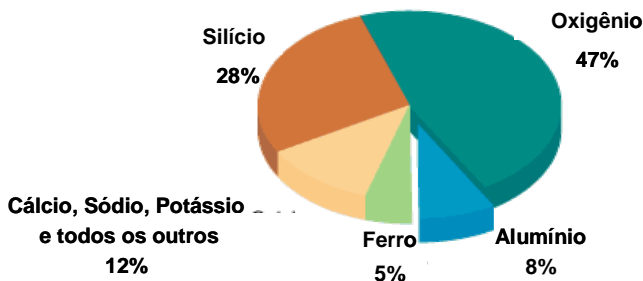


Figura 1 – Disponibilidade do alumínio na crosta terrestre

Fonte: EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION (2008)

O bauxito é uma rocha residual constituída essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio: diáspora ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$), gibbsita ou hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), boemita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$); podendo conter também argilominerais, hidróxidos de ferro e quartzo. Os bauxitos são largamente utilizados na fabricação de refratários, de abrasivos, de sulfato de alumínio, de cimento aluminoso, de adsorventes e clarificantes, de óxidos e hidróxidos de alumínio e na fabricação de alumínio metálico.

A partir da mineração do bauxito até o produto final, o alumínio passa por diferentes fases de produção. Após a extração do bauxito e beneficiamento, o mesmo é encaminhado para a refinaria para a produção da alumina. Posteriormente, realiza-se a redução da alumina em alumínio primário, obtido pelo processo Hall-Héroult. Este processo é baseado na redução eletrolítica da alumina (Al_2O_3) dissolvida em um banho de criolita fundida e fluoreto de alumínio (ABAL, 2009). Segundo ALCOA (2008), mais de 90% da alumina mundial obtida é utilizada no processo eletrolítico Hall-Héroult para a preparação do alumínio metálico. O restante é aplicado na indústria de papel, vidros e outros.

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário, precedido pela China, Rússia, Canadá, Estados Unidos e Austrália. A indústria do alumínio está presente em seis regiões geográficas: África, América do Norte, América Latina, Ásia, Europa e Oceania (ABAL, 2009).

2.2.1 Matéria-prima do alumínio – alumina

A alumina é produzida a partir do minério bauxito (Figura 2). Em todo o mundo são necessárias de 4 a 5 toneladas de bauxito para produzir duas toneladas de alumina, a partir das quais uma tonelada de alumínio pode ser produzida. Na Europa, normalmente, o consumo médio de bauxito é de 4,1 toneladas por tonelada de alumínio (EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2008).

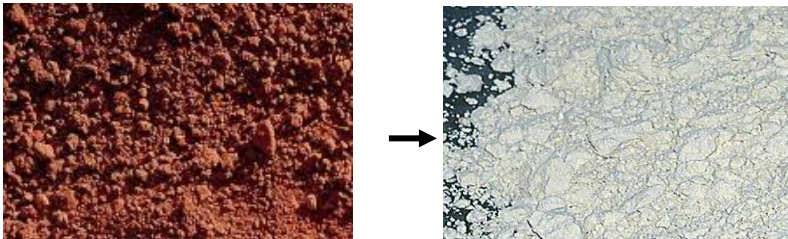


Figura 2 – Bauxito e alumina

Fonte: CBA (2008)

De acordo com ABAL (2009), o bauxito pode ser encontrado em três principais grupos climáticos: o Mediterrâneo, o Tropical e o Subtropical. O Brasil possui a terceira maior reserva mundial de bauxito, com um potencial na ordem de 2,5 bilhões de toneladas, concentrada, sobretudo na região Norte do país.

A qualidade do bauxito, que envolve o grau de impurezas presentes, depende do local e da forma em que ocorreu o processo de bauxitização. Os bauxitos costumam ser classificados pelo tipo de hidróxido de alumínio presente, em bauxitos gibbsíticos, diásporos ou boemitas, sendo a classificação realizada por difração de raios-X e análise térmica diferencial. (AQUINO, 2007; EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION, 2008).

O bauxito brasileiro é basicamente do tipo gibbsítico. Os bauxitos na Europa são predominantemente diásporos, os minérios do resto do mundo são compostos principalmente de gibbsita e uma pequena quantidade de boemita e/ou diáspora. Bauxitos do leste europeu e chinês geralmente contém boemita e diáspora, enquanto, bauxitos do Suriname, Índia e Estados Unidos são predominantemente compostos de gibbsita (AQUINO, 2007; KIRKE, 1982 apud HIND et al., 1999).

Para a produção da alumina é utilizado o processo Bayer, desenvolvido e patenteado por Karl Josef Bayer a 110 anos atrás. Este processo tornou-se a chave fundamental do sistema da produção da

indústria do alumínio no mundo e continua a ser o mais econômico dos meios de obtenção de alumina, que por sua vez, é utilizada em grande escala para a produção de alumínio metálico (HIND et al., 1999; IAI, 2008).

2.2.1.1 Processo de produção da alumina

O processo para a produção da alumina inicia na mineração do bauxito, com retirada planejada da vegetação e solo orgânico no local definido para extração. O bauxito geralmente se encontra depositado próximo à superfície, numa camada que varia de 2 a 10 metros de profundidade (ABAL, 2009; CBA, 2008). Uma vez concluída a mineração de determinada área, procede-se então à sua reabilitação, de forma que retome da melhor maneira possível o seu estado natural, com reposição do solo retirado e reflorestamento (CBA, 2008; VALE, 2008).

Após a mineração é realizado o processo de beneficiamento para que o minério se torne adequado ao processamento posterior, permitindo aproveitar ao máximo o bauxito contido no minério bruto e separar boa parte das impurezas, como argila, areia e outros resíduos. O beneficiamento do bauxito depende dos teores de concentração do minério, além de outras características, e pode incluir a britagem, para redução do tamanho do bauxito; lavagem com água para reduzir (quando necessário) o teor de sílica contida na parcela mais fina, etc. (CBA, 2008; ABAL, 2009).

De acordo com Villar (2002), o mineral que possui comumente uma grande quantidade de blocos grossos, independente do tipo de extração, é submetido na mina a uma primeira britagem. Destaca-se ainda que, quando o transporte do bauxito é de grande quantidade ou longa distância, posteriormente à britagem é realizada uma secagem para eliminar a água livre, que pode alcançar de 10 a 15% do volume total.

Após o beneficiamento, o bauxito é encaminhado para refinarias que utilizam o processo Bayer com o propósito de transformar o bauxito em alumina (EUROPEAN ASSOCIATION ALUMINIUM, 2008).

O processo Bayer, se baseia no princípio de que os hidratos de alumínio são muito solúveis em soda cáustica, não ocorrendo o mesmo com os outros óxidos constituintes da rocha, que não são aproveitáveis (VILLAR, 2002).

Segundo Hind et al. (1999), as principais etapas do processo Bayer envolvem: (1) digestão, (2) clarificação, (3) precipitação e (4) calcinação, como representado na Figura 3.

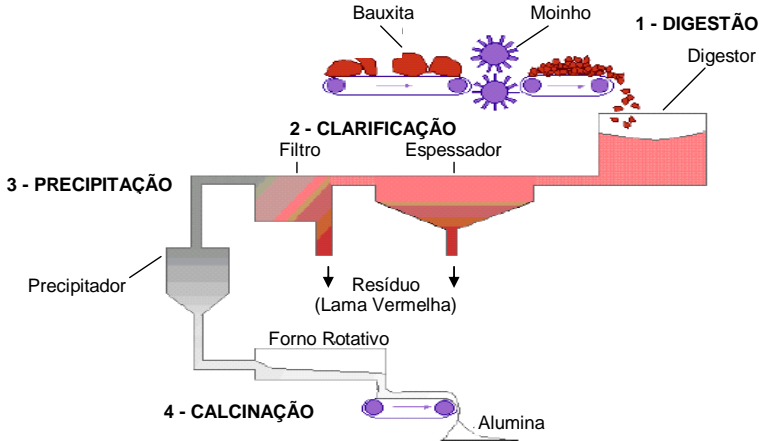


Figura 3 – Processo Bayer

Fonte: SILVA FILHO et al. (2007)

Conforme IAI (2008), a fase inicial do processo envolve primeiramente, a moagem do bauxito, com o objetivo de reduzir a dimensão das partículas minerais e tornar o mineral apropriado para a digestão. O bauxito é moído em moinhos de bola (diâmetros entre 0,08 mm e 0,06 mm).

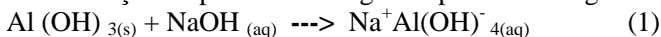
A moagem do bauxito é seguida pela digestão. Nesta etapa, acrescenta-se cal e posteriormente soda cáustica ao bauxito. A adição de cal, tem como principal finalidade promover a redução, por precipitação, de íons carbonato e fosfatos dissolvidos no meio (CBA, 2008; CONSTANTINO et al., 2002).

A etapa da digestão é dependente da forma do alumínio presente no bauxito e varia consideravelmente em todo mundo. Como os principais hidróxidos de alumínio em proporções variadas no bauxito são gibbissita e os isômeros¹, boemita e diáspora, no processo de digestão

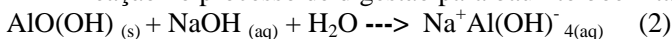
¹ Isômeros – compostos com a mesma fórmula molecular, porém com arranjos atômicos diferentes.

estes hidróxidos são seletivamente extraídos, dissolvendo-se em uma solução de hidróxido de sódio. Nestas condições a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida. Na Equação (1) é apresentada a reação do bauxito gibbissítico e hidróxido de sódio e, na Equação (2) a reação entre bauxito boemita ou diásporo com hidróxido de sódio (IAI, 2008; HIND et al., 1999).

Reação no processo de digestão para bauxito gibbissítico:



Reação no processo de digestão para bauxito boemita e diásporo:



As condições dentro do digestor, tais como, concentração, temperatura e pressão são definidas de acordo com as propriedades do minério de bauxito (IAI, 2008).

A gibbsita apresenta maior solubilidade em solução de soda do que a boemita e a diáspora. As condições empregadas na solubilização dos compostos de alumínio em uma planta industrial são fornecidas na Tabela 1. No caso do minério ser constituído de dois ou dos três compostos, as condições de digestão são escolhidas considerando-se o componente menos solúvel (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 1998 apud CONSTANTINO et al., 2002).

Tabela 1: Condições de digestão do bauxito em plantas industriais

Composição do bauxito	Temperatura		NaOH	Al ₂ O ₃
	K	°C	g/L	g/L
Gibbsita	380	107	260	165
	415	142	105-145	90-130
Boemita	470	197	150-250	120-160
	510	237	105-145	90-130
Diáspora	535	262	150-250	100-150

Fonte: ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA (1998) apud CONSTANTINO et al. (2002)

Segundo Vale (2008), após a etapa da digestão alcalina, onde o hidrato de alumina é dissolvido, é formado o licor concentrado² de aluminato de sódio e impurezas. A solução que contém o aluminato de sódio e os resíduos do bauxito em suspensão são transferidos aos espessadores onde, com auxílio de agentes flocculantes, os resíduos são

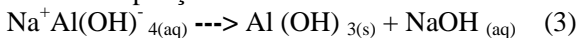
² Licor concentrado ou lixívia é a denominação da solução alcalina cuja concentração foi acertada para a digestão da bauxita.

separados por sedimentação, formando o resíduo lama vermelha. Este resíduo é lavado e filtrado para recuperar o residual de soda, sendo transferido para o depósito de rejeitos. Um conjunto de filtros verticais retira os últimos traços de partículas suspensas na solução de aluminato (licor rico).

A separação do resíduo insolúvel (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio é denominada clarificação.

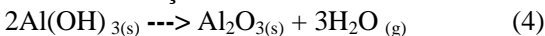
Após a etapa de clarificação, essa solução é resfriada e transferida para os precipitadores, onde cristais finos de hidrato de alumina (semente) são adicionados para estimular a precipitação. A suspensão é mantida em agitação por algum tempo. Essencialmente na etapa de precipitação ocorre a inversão do processo de dissolução inicial, conforme pode ser analisado na Equação (3) (VALE 2008; HIND et al., 1999).

Precipitação:



Depois de passar pelo processo de precipitação, é realizada a lavagem, os fornos calcinadores estacionários de leito fluidizado recebem o hidrato úmido, que em ambiente de alta temperatura (1000°C), forma o óxido de alumínio, mais comumente conhecido por alumina, Equação (4) (VALE, 2008; HIND et al., 1999).

Calцинаção:



2.2.1.2 Resíduos provenientes da produção da alumina

No processo de beneficiamento do bauxito onde é realizada a lavagem do mineral com água é originado a lama de lavagem. Esta lama, resultante das atividades de mineração do bauxito, constitui-se basicamente de argila, areia e partículas ferruginosas (VILLAR, 2002; CBA, 2008).

Outro resíduo, proveniente do processo de produção de alumina é gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer, denominado lama vermelha, sendo normalmente disposto em lagoas projetadas especialmente para este fim, conforme ilustrado na Figura 4 (SILVA FILHO et al., 2007).



Figura 4 – Lagoa de deposição do resíduo lama vermelha

Fonte: VILLAR (2002)

2.3 LAMA VERMELHA

O resíduo sólido lama vermelha contém as impurezas que não são dissolvidas de forma significativa, além da alumina que não é extraída na etapa da digestão. As principais impurezas são os óxidos de ferro, sílica e titânio, enquanto que outros elementos, como zinco, fósforo, níquel e vanádio são encontrados em vestígios (VILLAR, 2002; CBA, 2008).

Aproximadamente 90 milhões de toneladas de lama vermelha são produzidas anualmente no mundo. Os custos para disposição da lama vermelha podem chegar à 5% do custo total da produção de alumina (KUMAR et al., 2006).

Silva Filho et al. (2007) estimaram a produção anual de lama vermelha no Brasil no ano de 2002 e, considerando a estimativa mais favorável foram geradas 1,189 milhões de toneladas de lama. Por outro lado, considerando a estimativa mais desfavorável a quantidade de lama vermelha gerada, neste mesmo ano, alcançou a marca de 9,905 milhões de toneladas.

2.3.1 Características físicas

A lama vermelha é composta de aproximadamente 15 à 40% de sólidos. Também, a lama vermelha contém partículas extremamente finas (LI, 2000).

De acordo com Villar (2002), a granulometria da lama vermelha é uma característica que está estritamente relacionada a mineralogia da rocha de origem, ao processo de extração, processamento e deposição (adição de flocculantes). Assim, como estas características variam de região para região e, mesmo de indústria para indústria, é praticamente impossível determinar uma curva granulométrica padrão para este tipo de material, podendo no máximo ser definida uma faixa de variação da mesma, o que é apresentado na Figura 5. O mesmo autor destaca que para aqueles rejeitos cuja forma de disposição inicial é na forma de lama, necessariamente eles têm de ter uma granulometria mais fina.

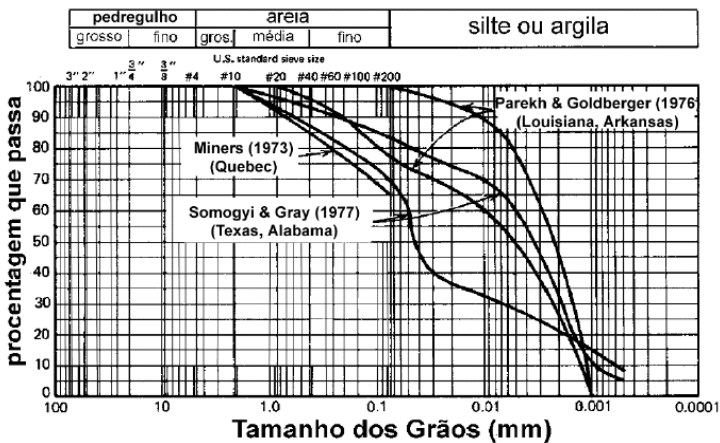


Figura 5 - Curvas granulométricas de diferentes lamas vermelhas

Fonte: VILLAR (2002) adaptado de VICK (1983)

Caracterização granulométrica à laser, realizada por Leonardou et al. (2008) demonstraram que a lama vermelha da Grécia também é extremamente fina, apresentando 100% das partículas com diâmetro inferior à 28,00 μm e 50% com diâmetro inferior à 2,4 μm (Figura 6).

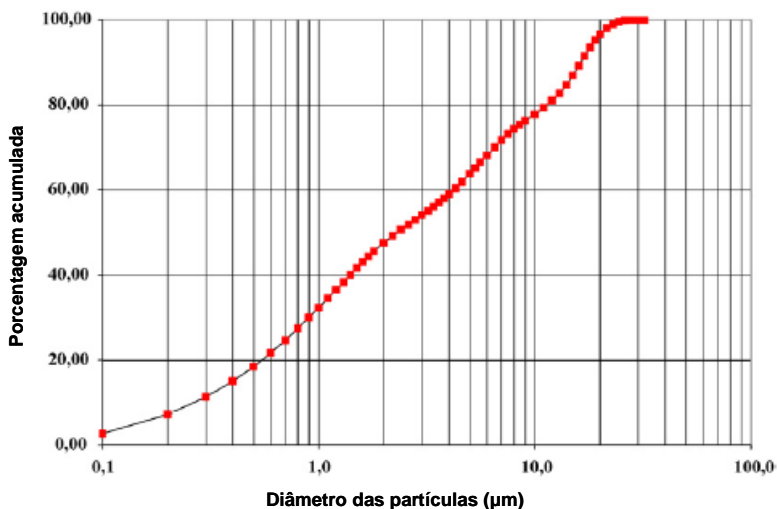


Figura 6 – Distribuição granulométrica da lama vermelha da Grécia determinada por granulometria à laser

Fonte: LEONARDOU et al. (2008)

As características como massa específica e área específica também variam de acordo com a origem da lama vermelha. Chandra (2009) comenta que a lama vermelha no estado seco pode apresentar massa específica de 2,5 à 2,7 g/cm³. Já, Han et al. (2002) determinaram uma massa específica de 3,04 g/cm³ para a lama vermelha da Coreia.

Huang et al. (2008) verificaram a área específica (BET) da lama vermelha australiana e encontraram valores de 22,71 m²/g. Em caracterização da lama vermelha da Coreia, Han et al. (2002) determinaram uma área específica (BET) de 23,53 m²/g.

Pera et al. (1997) observaram que a área específica da lama vermelha varia de acordo com a temperatura de calcinação (Figura 7). Os autores avaliaram a área específica (BET) da lama vermelha seca à 20°C e calcinada durante 5 horas à 600, 650, 700, 750 e 800°C.

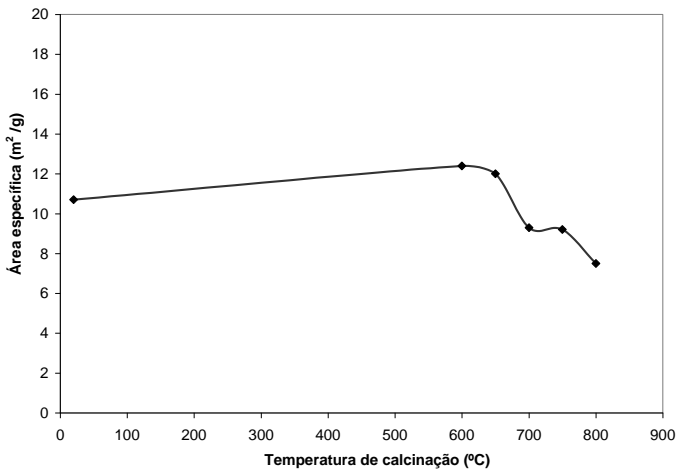


Figura 7 - Variação da área específica da lama vermelha em função da temperatura de calcinação

Fonte: PERA et al. (1997)

De acordo com Menezes et al. (2006), os materiais amorfos sempre têm uma grande área específica, a exemplo da sílica amorfa, constituinte comum em cerâmicas tradicionais. Porém, os materiais cristalinos têm área específica menor que a dos amorfos.

2.3.2 Características físico-químicas

Devido ao tratamento com soda cáustica, a lama vermelha apresenta um pH alto podendo chegar a valores superiores à 12,00 (LI, 2001).

Como o bauxito não é uma espécie mineralógica definida, a sua composição mineralógica, bem como de seus resíduos, tanto de lavagem como de processamento (lama vermelha), podem variar de acordo com a jazida de origem (VILLAR, 2002). Existe uma grande variação na composição da lama vermelha, mesmo para as geradas em um mesmo país, conforme apresentada na Tabela 2 (SILVA FILHO et al., 2007).

Tabela 2: Composição química da lama vermelha (%) gerada em diferentes países

Referência	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	LOI	País
Wang et al., (2005)	60	15	5	16	5	-	-	-	-	Austrália
Díaz et al., (2004)	37,00	12,00	-	5,00	20,00	-	6,00	-	-	Espanha
Haláz et al., (2004)	33-48	16-18	9-15	8-12	4-6	0,3-1	0,5-3,5	-	-	Hungria
Peng et al., (2005)	14,17	28,72	5,81	2,70	4,09	-	-	-	-	China
Park et al., (2002)	16,60	23,70	22,90	11,60	6,70	-	6,70	-	11,80	Coreia
Altundogan et al., (2002)	36,94	20,39	15,74	10,10	4,98	-	2,23	-	8,19	Turquia
Gordon et al., (1996)	48,50	16,40	3,90	1,70	6,70	-	6,20	-	13,10	Jamaica
Singh et al., (1996)	33,10	18,20	8,80	5,80	19,60	-	2,70	-	-	India
Kuomanova et al., (1997)	48,40	26,60	5,50	-	2,80	0,90	1,20	-	14,60	Guiné
Piga et al., (1995)	31,60	25,30	13,20	7,70	12,10	-	7,70	-	-	Itália
Shimano e Koga, (1979)	45,50	20,60	4,00	3,20	8,40	-	4,0	-	-	Japão
Tsakiridis e Leonardou, (2004)	40,80	19,95	6,8	-	5,8	-	12,6	-	-	Grécia
Pera et al., (1997)	26,62	15,00	4,98	1,02	15,76	0,95	22,21	0,02	12,10	França
Ambroise e Pera , (2000)	37,20	15,60	7,20	6,20	9,5	0,3	13,90	<0,10	12,00	França
Freitas (2003)	46,60	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	-	Brasil
Hildebrando et al., (2006)	40,2	19,1	19,9	9,01	3,07	0,04	1,23	0,12	9,12	Região Norte Brasil
Ribeiro e Morelli (2008)	39,45	29,98	1,91	17,13	2,26	-	6,88	0,28	-	Brasil
Montini et al., (2009)	27,06	21,05	19,45	5,70	-	0,20	2,86	1,72	-	Região Sudeste Brasil

Fonte: Adaptado de SILVA FILHO et al. (2007)

2.3.3 Comportamento térmico da lama vermelha

Os termogramas da análise térmica diferencial da lama vermelha da região norte do Brasil (Figura 8) indicam: uma variação endotérmica na região de 100 °C a 280 °C, que segundo Hildebrando et al. (2006) pode ser atribuída, até 150 °C, a perda de água de umidade, enquanto que, a região da banda endotérmica entre 150 °C e 280 °C pode ser atribuída a perda de água zeolítica e a desidroxilação dos compostos de ferro presente na lama vermelha. O pico endotérmico a 310 °C corresponde à temperatura de decomposição do hidróxido de alumínio gibbsita.

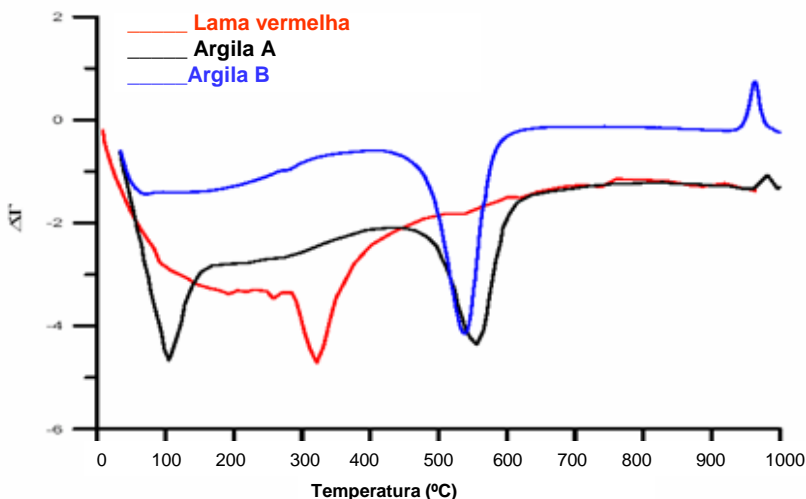


Figura 8 – Termograma da lama vermelha da região norte do Brasil

Fonte: HILDEBRANDO et al. (2006)

Leonardou et al. (2008) para caracterização da lama vermelha da Grécia utilizaram análise térmica diferencial (DTA) e em conjunto a análise termogravimétrica (TG), conforme apresentado na Figura 9.

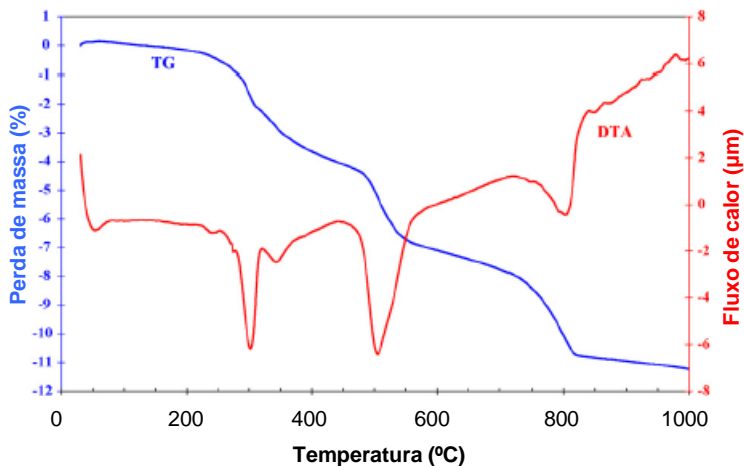


Figura 9– Curva de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da lama vermelha da Grécia

Fonte: LEONARDOU et al. (2008)

O termograma mostra quatro fases de perda de massa. A primeira ocorreu no intervalo de 30-145 °C (perda de massa foi de cerca de 1% da massa total), correspondente à evaporação de água adsorvida fisicamente. A segunda e a terceira ocorreram na faixa de 145-440 °C (perda de massa: 4%) e na faixa de 440-600 °C (perda de massa: 3,15%), respectivamente, que foram atribuídos à perda de água quimicamente adsorvida (principalmente devido à decomposição da gibbsita e diáspora). Na faixa de 600-800°C (perda de massa foi aproximadamente 3,69% da massa total), o que corresponde a liberação de CO₂ durante a calcinação da calcita.

O picos endotérmicos da DTA entre 270 e 320°C estão associados a desidratação da gibbsita. O segundo pico endotérmico em 510°C é atribuído a decomposição de diáspora e, o pico endotérmico a cerca de 805°C é resultado da decomposição da calcita (LEONARDOU et al., 2008).

2.3.4 Identificação mineralógica da lama vermelha

Hildebrando et al. (2006) classificaram os minerais presentes na lama vermelha da região norte do Brasil em duas categorias. Primeiro aqueles provenientes do próprio bauxito, tais como: a gibbsita, devido o

bauxito ser de origem gibbsítico; observando-se ainda a presença de hematita, goetita, anatásio, quartzo, e uma leve presença do argilomineral caulinita (Figura 10). Em uma segunda categoria, a presença de fases minerais formadas durante o processo Bayer, sendo estas zeólitas de sódio, tais como a sodalita e a cancrenita.

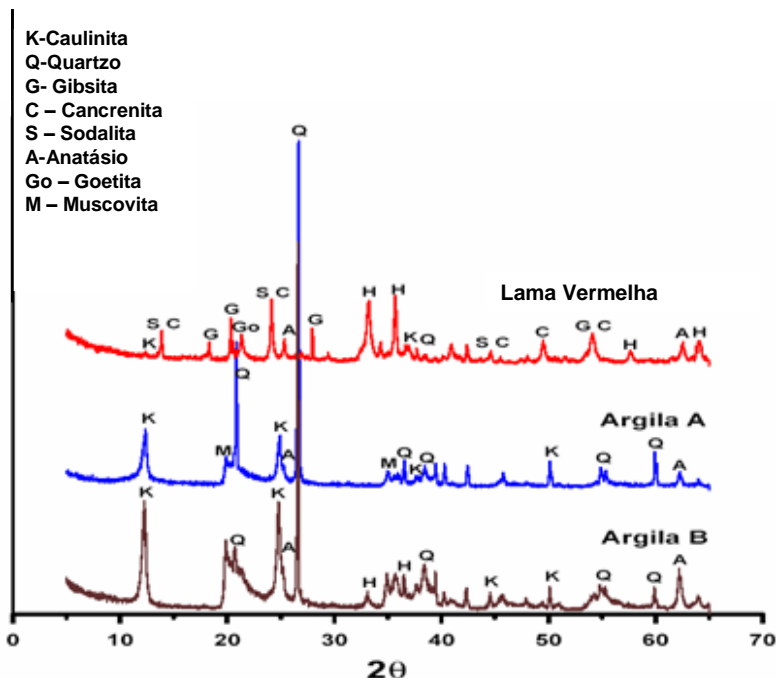


Figura 10 – Difratoograma da lama vermelha da região norte do Brasil

Fonte: HILDEBRANDO et al. (2006)

Villar (2002), através da análise por difração de raios-X, também verificou a presença de hematita, quartzo, gibbsita e anatásio na lama vermelha da região do sudeste do Brasil (Poços de Caldas-MG), com predominância dos picos de hematita, como apresentado na Figura 11. Compostos como óxido de potássio, óxido de cálcio, tridymita, ulvospinel também foram encontrados na lama vermelha.

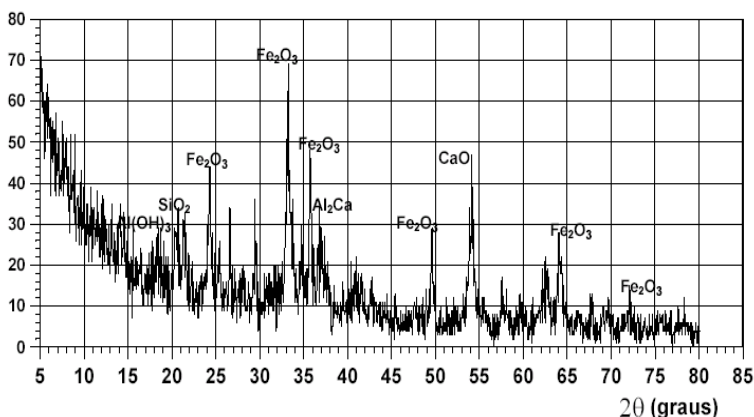


Figura 11 – Difratoograma da lama vermelha da região sudeste do Brasil

Fonte: VILLAR (2002)

Tsakirids e Leonardou (2004) na caracterização da lama vermelha da região de Atenas identificaram como maiores constituintes através de análise química Fe_2O_3 (40,8%), Al_2O_3 (19,95%), Ca (12,60%) e TiO_2 (5,80%) e, também, um baixo teor de SiO_2 (6,8%). Os mesmos autores, por meio da análise de difratogramas, verificaram picos predominantes de hematita estes seguidos de calcita e diáspora. Destaca-se a presença de diáspora, este presente devido a diferente origem do bauxito. Também, outros compostos, tais como, goetita e bayerita estão presentes na lama vermelha, como apresentado na Figura 12.

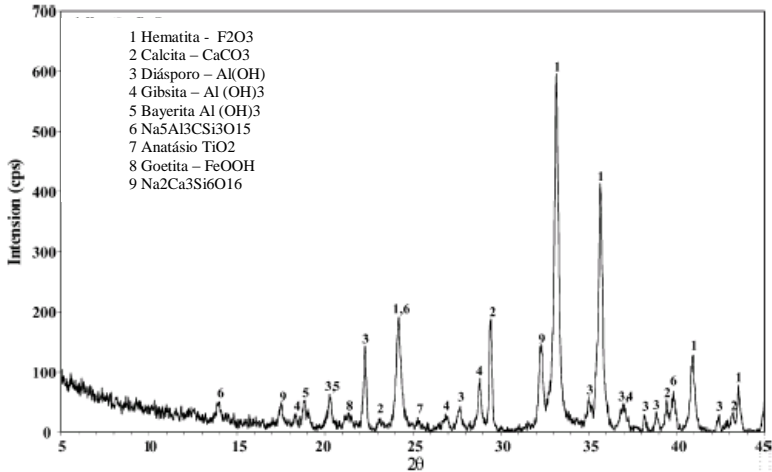


Figura 12 – Difratoograma lama vermelha de Atenas

Fonte: TSAKIRIDIS, LEONARDOU (2004)

Pera et al. (1997) baseados no princípio de que boemita e gibbsita presentes na lama vermelha francesa desenvolvem atividades pozolânicas quando calcinadas, realizaram um estudo comparativo por meio de difração de raios-X na lama vermelha seca e calcinada nas temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 800°C. O difratograma da lama vermelha seca a 50°C é apresentado na Figura 13. Os autores observaram que a lama vermelha seca apresenta picos predominantes de hidrogranada seguidos de picos de hematita e boemita.

Diferente das análises por difração observadas em outros estudos percebe-se nesta lama vermelha a presença de hidrogranada, rutilo e perovskita. Os autores explicam que a presença de hidrogranada e perovskita é devido a reações químicas que ocorrem entre carbonato de cálcio e o bauxito durante o processo Bayer. Já, o rutilo está presente devido a origem do bauxito.

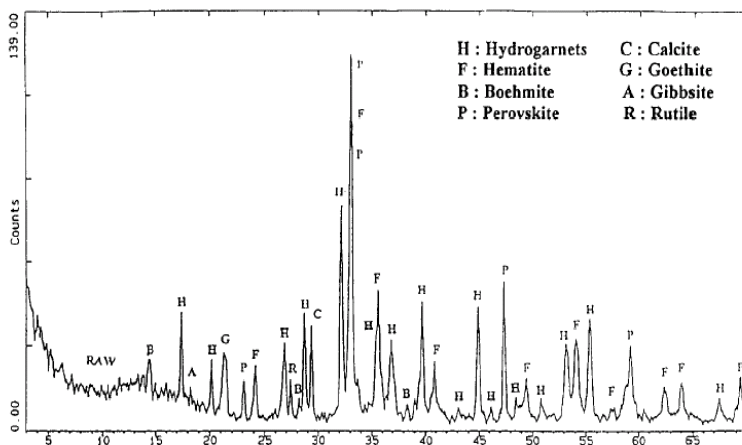


Figura 13 – Difratoograma lama vermelha francesa (1997)

Fonte: PERA et al. (1997)

As fases mineralógicas presentes na lama vermelha calcinada em diferentes temperaturas determinadas por difração de raios-X no estudo de Pera et al. (1997) são apresentadas na Figura 14. Os picos correspondentes a boemita, gibbsita e goetita desaparecem na faixa de temperatura de 600°C. A intensidade do pico de hidrogranada também diminui. Calcita é retida até a temperatura de aproximadamente 750°C. Cal aparece aos 800°C. Um “halo” indicativo de fases nanocrystalinas é notável aos 600 e 650°C, este está presente entre $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$.

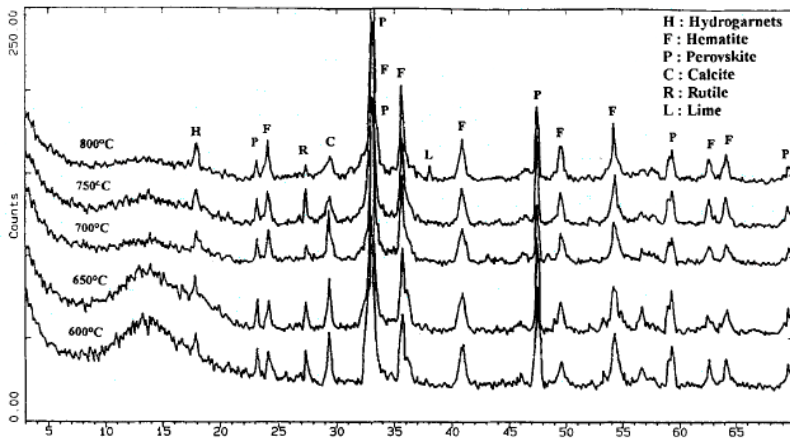


Figura 14 – Análise por difração de raios-X da lama vermelha calcinada à 600,650, 700, 750 e 800°C

Fonte: PERA et al. (1997)

Ambroise e Pera (2000) também com a intenção de verificar a pozolanicidade em outra lama vermelha da França, esta com percentuais de F_2O_3 e SiO_2 superiores e TiO_2 e CaO inferiores aos encontrados na lama vermelha do estudo anterior, verificaram os compostos na lama seca e calcinada nas temperaturas de 650, 750 e 900°C através da análise de difração de raios-X. A análise da difração de raios-X (Figura 15) na lama vermelha seca apresentou os seguintes minerais: hidrogranadas (hidroxissilicato de ferro e alumínio, referido como hidrossilicato Al, Fe; hidroxicanrenita $NaAl_6Si_6O_{24}(OH)_2 \cdot 2H_2O$, referido como silicato Al, Na), goetita, akageneita (mineral próximo a goetita), boemita, calcita e hematita.

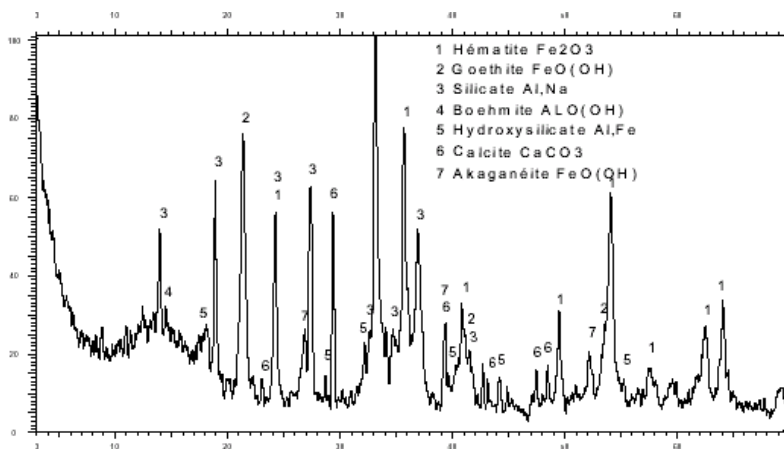


Figura 15 – Difratoograma lama vermelha da França (2000)

Fonte: AMBROISE, PERA (2000)

Após a calcinação da lama vermelha, Ambroise e Pera (2000) observaram somente a presença de hematita e de óxido ternário. Hidrogranadas, calcita e boemita foram dissociadas, como mostra a Figura 16.

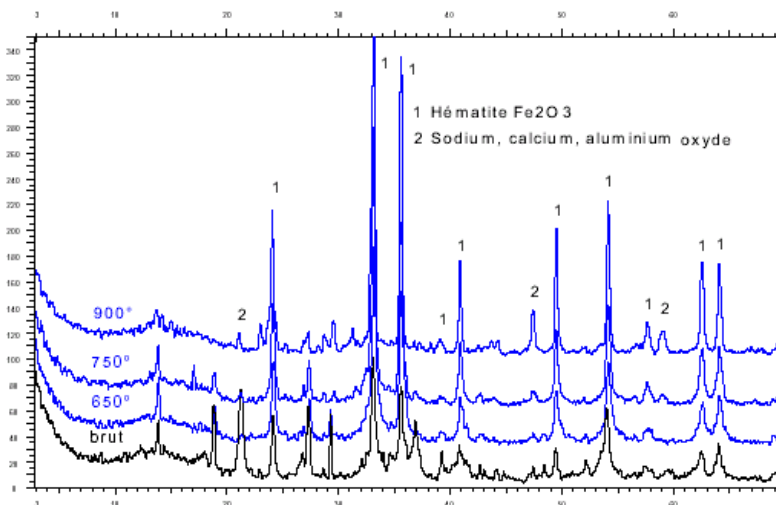


Figura 16 – Difratoogramas da lama vermelha calcinada à 650, 750 e 900°C

Fonte: AMBROISE, PERA (2000)

Através da análise da caracterização da lama vermelha de diferentes estudos percebe-se variação em sua composição química, até mesmo para lamas vermelhas geradas em um mesmo país.

Pera et al. (1997) destacam que a natureza da lama vermelha depende principalmente da natureza do bauxito utilizado e das condições experimentais empregadas no tratamento Bayer. Basicamente, existem dois tipos de constituintes na lama vermelha. Aqueles provenientes da origem dos bauxitos, estes são minerais não dissolvidos de óxidos e hidróxidos de alumínio (boemita, gibbsita, diaspora), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goetita, limonita), e outros (rutilo, anátase, calcita, dolomita). O segundo tipo, segundo os autores, inclui novas fases formadas no processo Bayer, tais como sódio alumínio hidrosilicatos (sodalita, cancrinita), hidrargilita, titanates de Na, Ca ou Mg, cálcio e silicatos de alumínio.

2.3.5 Avaliação Ambiental

De acordo com Bertochi et al. (2005), devido à natureza altamente cáustica da lama vermelha, a mesma é classificada como resíduo perigoso e, como tal, é necessária sua neutralização antes do seu transporte. Estudos demonstram que a lama vermelha tratada com água do mar pode reduzir a concentração de sódio, assim reduzir o pH a níveis aceitáveis ambientalmente.

Conforme Silva Filho et al. (2007), a literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. Silva Filho et al. (2007) destacam que a *Environmental Protection Agency (EPA)* não classifica a lama vermelha como um rejeito perigoso. Entretanto, os mesmos autores destacam que lama vermelha possui elevados teores de cálcio e hidróxido de sódio, sendo considerada tóxica.

As diferentes classificações quanto a toxicidade da lama vermelha estão relacionadas com as diferentes metodologias de ensaios de avaliação utilizados e também a variedade da composição química da lama vermelha, esta que por sua vez pode ser diferente de acordo com o tipo de tratamento (Bayer) ou origem do bauxito. Entretanto, em geral, a lama vermelha é considerada um resíduo perigoso por possuir metais pesados em sua composição química e elevada corrosividade.

Segundo a NBR 10004 (2004), a qual classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, avaliações quanto à inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade devem ser realizadas para classificar um resíduo como perigoso ou não perigoso. Para a classificação da lama

vermelha quanto à resíduo perigoso ou não perigoso são necessárias as caracterizações quanto à corrosividade e toxicidade

Ribeiro e Morelli (2008), através dos procedimentos descritos na NBR 10004 (2004), classificaram a lama vermelha brasileira como um resíduo perigoso - classe I, pois a mesma apresentou corrosividade acima dos limites estipulados pela normalização brasileira.

Elevadas concentrações de metais pesados na composição química da lama vermelha também podem caracterizar a mesma como um resíduo perigoso. Brunori et al. (2005) detectaram a presença dos metais pesados arsênio, cádmio, níquel, zinco, chumbo, cobre, cromo e vanádio na lama vermelha italiana. Já, Leonardou et al. (2008) verificaram somente a presença de cromo na lama vermelha da Grécia. Em pesquisa com a lama vermelha da França, Ambroise e Pera (2000) verificaram a existência dos seguintes metais pesados: arsênio, cádmio, cromo e zinco.

Para a aplicação da lama vermelha em matrizes cimentícias devem ser consideradas as interações dos metais pesados da lama vermelha e a matriz cimentícia, pois os metais pesados presentes na lama vermelha podem alterar algumas propriedades dos materiais cimentícios.

Concentrações elevadas de **Cr** aceleram a hidratação do cimento e também o tempo de pega. Concentrações elevadas de **Ni** retardam o tempo de pega. O **Zn** retarda a hidratação do cimento e tempo de pega (STEPHAN et al., 1999).

Em matrizes cimentícias com presença de arsênio podem ocorrer formações de produtos insolúveis como o **Ca₃(AsO₄)₂** na superfície das partículas de cimento hidratadas (MOLLAH et al. Apud HALIM et al., 2004)

A presença de cádmio (**Cd**) forma um precipitado na superfície do **C-S-H** e dentro dos poros da matriz de cimento, prejudicando o mecanismo de lixiviação. Quando o cádmio se apresenta na forma de hidróxido **Cd(OH)₂** pode ser encapsulado na matriz de **C-S-H** ou nos cristais de **Ca(OH)₂** (CARTLEDGE et al. apud HALIM et al., 2004).

O metal chumbo pode ser absorvido pelo silicato de cálcio hidratado ou então, pode precipitar como silicato de chumbo (HALIM et al., 2004).

2.4 APLICAÇÕES PARA A LAMA VERMELHA

Pesquisas têm sido desenvolvidas visando a valorização da lama vermelha para produção de novos materiais, principalmente em materiais de construção civil. Na Tabela 3 encontra-se uma síntese dos principais estudos realizados em diferentes países com a valorização da lama vermelha para a produção de novos materiais.

Tabela 3: Estudos de valorização da lama vermelha

Referência	País	Materiais produzidos com lama vermelha
Sglavo et al. (2000)	Itália	Produtos cerâmicos (colorante)
Kavas (2006)	Turquia	Tijolos queimados produzidos com resíduos provenientes da indústria de boro
Yalçın e Sevinç (2000)	Turquia	Placas cerâmicas, artigos sanitários, porcelanas e eletroporcelanas (isoladores de alta tensão)
Yang e Xiao (2007)	China	Tijolos sem queima, produzidos com cinzas, areia, cal, gesso e cimento Portland
Yang et. al (2009)	China	Telhas cerâmicas
Gordon et al. (1996)	Jamaica	Compósito cimentício (cal hidratada, microssilica, calcário)
Singh et al. (1996)	Índia	Clínquer
Tsakiridis e Leonardou (2004)	Grécia	Clínquer
Vangelatos et al. (2009)	Grécia	Clínquer
Martins et al. (2008)	Brasil	Clínquer e pozolana (lama seca)
Ribeiro e Morelli (2008)	Brasil	Pozolana (lama seca)
Rossi et al. (2008)	Brasil	Agregado graúdo
Sotero et al. (2009)	Brasil	Blocos de concreto para pavimentação
Pera et al. (1997)	França	Concreto colorido (lama como pozolana)
Pera e Pera (2000)	França	Concreto auto-nivelante (lama como agente de viscosidade) e concreto colorido (lama como pozolana)

Dentre os diversos materiais de construção civil percebe-se uma grande quantidade de pesquisas na área de materiais cerâmicos, com resultados de pesquisas bastante avançados. Quanto aos produtos cimentícios nota-se um crescimento no desenvolvimento de novos estudos em diferentes países valorizando a lama vermelha para produção do clínquer. Destacam-se o desenvolvimento de pesquisas utilizando a lama vermelha para materiais de construção distintos, tais como: concreto auto-nivelante, blocos de concreto para pavimentação e agregado graúdo.

Já, quanto a utilização da lama vermelha como material pozolânico existem poucos estudos quando comparados com os outros materiais. Na valorização da lama vermelha como material pozolânico ressalta-se um progresso das pesquisas realizadas na França. No Brasil, alguns estudos têm sido realizados com a intenção da avaliação da atividade pozolânica da lama vermelha, entretanto, devido às exigências descritas na normalização brasileira para determinar a pozolanicidade dos materiais muitos pesquisadores acabam por identificar a lama vermelha como um material não pozolânico.

2.4.1 Aplicação da lama vermelha em matriz cimentícia

Entre os principais estudos realizados com lama vermelha, para diferentes materiais de construção civil, destaca-se a valorização da lama vermelha para produção de clínquer e material pozolânico. Os principais compostos da lama vermelha procurados pelos pesquisadores são a sílica e a alumina, pois estes compostos reagem com o hidróxido de cálcio, formando compostos hidratados que aumentam a resistência da pasta de cimento.

Gordon et al. (1996), com o objetivo de produzir um compósito cimentício para utilização como material de construção, sem empregar cimento Portland como ligante, realizaram a adição de diferentes quantidades de cal hidratada, microssílica e calcário na lama vermelha jamaicana. A composição química da lama vermelha do estudo de Gordon et al. (1996) é apresentada na Tabela 2.

Com a intenção de obter silicatos de cálcio, Gordon et al. (1996) utilizaram a microssílica para reagir com cal livre. Esta reação de materiais silicosos com cal é conhecida como reação pozolânica. Uma outra possibilidade para a produção de compostos cimentícios, que foi revelada em trabalhos anteriores pelos autores, sugere que cal hidratada reage com a alumina deixada na lama vermelha para produzir aluminatos de cálcio (CA e, possivelmente, C_5A_3). Estes também

hidratados produzem compostos cimentícios, em reações que são conhecidas, devido ao fato de que são eles os responsáveis pelas resistências dos cimentos aluminosos. A reação da cal com alumina é considerada um tipo de reação pozolânica.

Gordon et al. (1996) após realizar misturas com diferentes proporções de lama vermelha, microssílica, cal hidratada e calcário para obtenção de um novo composto cimentício encontraram resistências na faixa de 15-18 MPa aos 28 dias e 18-22 MPa aos 122 dias nas misturas contendo 39,5% de lama vermelha, 39,5% de calcário, 14% de cal hidratada e 7% de microssílica. Através da análise por difração de raios-X os mesmos autores concluíram que a resistência do novo composto está associada com a formação de stratlingita (C_2ASH_8). Gordon et al. (1996) destacam que as resistências ainda não são comparáveis com as resistências à compressão obtidas com cimento Portland, entretanto, é provável que os componentes da mistura possam ser otimizados para produzir resistências mais altas.

Singh et al. (1996) investigaram através de diferentes misturas contendo lama vermelha indiana a produção de três variedades de cimentos, nomeados como: (a) aluminoferrita (C_4AF) - belita (βC_2S) através de misturas contendo cal, lama vermelha, cinzas volantes e bauxita (b) aluminoferrita - ferrita (C_2F)-aluminatos (C_3A e $C_{12}A_7$) utilizando cal, lama vermelha e bauxita e, (c) sulfoaluminato aluminoferrita - ferrita (C_4A_3S) utilizando cal, lama vermelha, bauxita e gesso. A composição química da lama vermelha utilizada para a produção dos cimentos está apresentada na Tabela 2.

Singh et al. (1996) após realização das misturas das matérias-primas, moeram as amostras em moinho de bolas. Das misturas resultantes produziram pastas, cubos com arestas de dimensões de 5 cm. A fim de encontrar a correta composição química, conjuntos de cinco séries foram queimadas à 1250 °C durante duas horas (Tabela 4).

Tabela 4: Composições das diferentes misturas calcinadas à 1250 °C (2 horas)

	Cal	Gesso	Lama	Bauxita	Cinza volante
Série A	65,0	-	0 - 35,0	-	35,0 - 0
Série B	50,0	-	5,0 - 50,0	45,0 - 0	-
Série C	47,5	7,5	0 - 45,0	45,0 - 0	-
Série D	50,0	25,0	0 - 25,0	-	25,0 - 0
Série E	35,0	10,0	5,0 - 30,0	45,0 - 20,0	5,0

Fonte: SINGH et al. (1996)

Singh et al. (1996) verificaram que é possível preparar cimentos com resistências aos 28 dias semelhantes ou superiores à do cimento Portland comum utilizando como matérias-primas, misturas contendo cal + lama vermelha + bauxita ou gesso + cal + lama vermelha + bauxita e, não é possível produzir cimentos com resistências tão boas como as do cimento Portland comum de quaisquer mistura de matérias-primas contendo cinzas volantes. Os autores comentam que o aumento da resistência é atribuído a formação de C4AF, C3A e C12A7, no caso dos cimentos fabricados a partir de cal, lama vermelha e bauxita e, C4A3S, C3A nos cimentos produzidos com cal, lama vermelha, bauxita e gesso.

Tsakiridis e Leonardou (2004) investigaram a possibilidade da produção de um clínquer com adição de lama vermelha da Grécia (Tabela 2) para a fabricação de cimento Portland. As amostras de clínquer com adição de lama vermelha foram moldadas em esferas de 2 cm de diâmetro e secas à 110 °C. Posteriormente, as amostras foram calcinadas à uma temperatura de 1450 °C e moídas em moinho de bolas (área específica 3950 cm²/g). Como referencial, os autores produziram clínquer sem adição de lama vermelha, para posteriores comparações. A composição dos clínqueres é apresentada na Tabela 5 (TSAKIRIDIS, LEONARDOU, 2004).

Tabela 5: Composição dos clínqueres

Amostras	Composição (%)					
	Calcário	Xisto	Bauxita	Areia Milos	Areia fundição	Lama vermelha
(CP) _{Ref}	75,28	14,30	4,50	5,73	0,20	0,00
(CP) _{LV}	74,80	11,40	3,00	7,30	0,00	3,50

Fonte: TSAKIRIDIS, LEONARDOU (2004)

Os difratogramas dos clínqueres produzidos com e sem lama vermelha são apresentados na Figura 17. Como se pode visualizar, em ambos os tipos de clínqueres as principais fases mineralógicas, C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF, foram bem formadas.

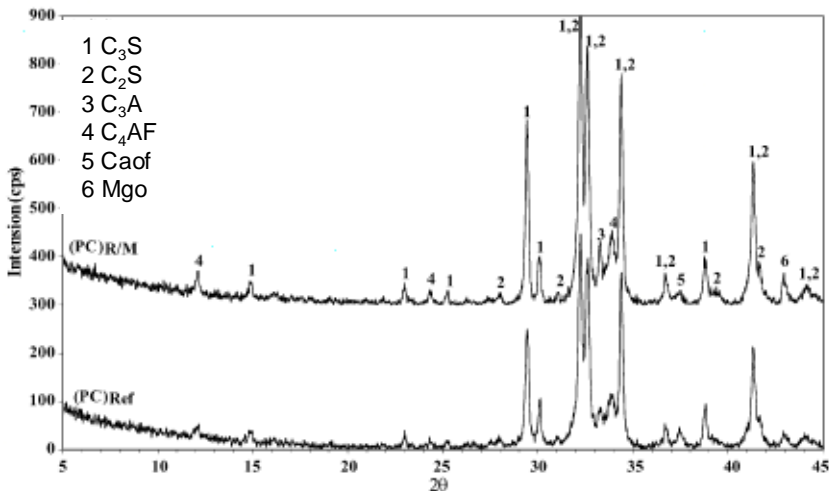


Figura 17- Difratograma do cimento Portland produzido com clínquer natural e clínquer com adição de lama vermelha
 Fonte: TSAKIRIDIS, LEONARDOU (2004)

Os autores constataram que a adição do resíduo lama vermelha na matéria-prima não afetou em nada a sinterização ou a hidratação durante o processo de produção de cimento Portland. Para avaliar se as fases mineralógicas formadas não apresentariam interferência na qualidade do cimento produzido, os autores, fizeram as análises de controle de qualidade do cimento. Os valores para o tempo de pega, conteúdo de água para consistência normal e expansão foram similares as obtidas com a amostra referência de cimento Portland. As resistências à compressão das amostras com lama vermelha foram semelhantes as amostras de referência (TSAKIRIDIS, LEONARDOU, 2004).

No Brasil, Montini et al. (2009) também avaliaram o uso da lama vermelha como matéria-prima para produção de clínquer. O clínquer foi produzido com 12,14% de lama vermelha (Tabela 2), 9,87% de areia, 2,26% de argila e 75,70% de calcário. Após mistura, o clínquer foi dividido em duas amostras uma para calcinação à 1450°C e resfriamento rápido e outra para calcinação à 1450°C e resfriamento lento.

Os difratogramas do clínquer de resfriamento lento (Figura 18a) e clínquer de resfriamento rápido (Figura 18b) mostraram que as fases principais do clínquer, como C_3S (Ca_3SiO_5), C_2S (Ca_2SiO_4), C_3A ($Ca_3Al_2O_6$), C_4AF ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) foram formadas. Entretanto, em ambos os clínqueres, Montini et al. (2009) observaram linhas de

difração características da fase CaO-livre, indicando que a reação de clínquerização não foi completa. Os pesquisadores atribuem à presença da fase CaO-livre às condições de preparo do clínquer, que não foram capazes de representar adequadamente as condições cinéticas e térmicas de um forno rotativo.

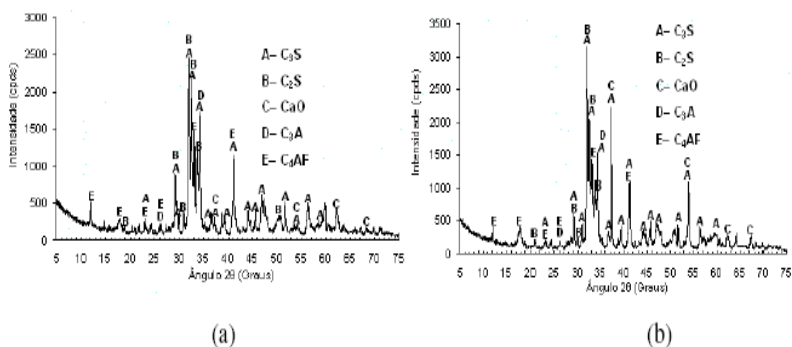


Figura 18- Difratomogramas do clínquer Portland de LV, (a) com resfriamento lento e (b) com resfriamento rápido

Fonte: MONTINI et al. (2009)

Outros pesquisadores que produziram clínquer com a lama vermelha foram Vangelatos et al. (2009). Os autores utilizaram percentuais de 1,3 e 5% de lama vermelha da Grécia para produção de clínquer, observando que a adição de lama vermelha é viável em até 5% em peso em composição com outras matérias-primas. Análises de difração de raios-X e microscopia óptica mostraram que a adição de lama vermelha no clínquer não afetou qualitativamente as fases mineralógicas formadas nos clínqueres produzidos.

Além dos estudos de valorização da lama vermelha para produção de clínqueres, destacam-se as pesquisas desenvolvidas com o intuito de utilizar a lama vermelha como pozolana.

Uma pozolana é definida como um material silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, tem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas quando finamente dividido e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes para formar compostos com propriedades cimentantes (NBR 5752,1992). De acordo com Lea (1970), as pozolanas são classificadas em dois grupos: natural e artificial. A maioria das pozolanas naturais são

de origem vulcânica, mas também incluem terras diatomáceas. As pozolanas artificiais são produtos obtidos através do tratamento térmico de materiais naturais, tais como: rochas silicosas, bauxito, cinzas da casca de arroz, sílica ativa, e cinza volante pulverizada.

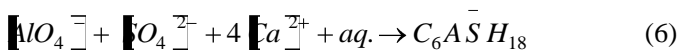
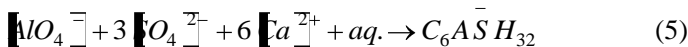
No Brasil, um material para ser considerado pozolânico, deve atender as determinações físicas e químicas estabelecidas pela NBR 5752 (1992) e NBR 12653 (1992). Estas determinações são baseadas em percentagens mínimas e máximas compreendendo a composição química (ex: quantidade de total de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 , teor de SO_3 e teor de álcalis), finura e atividade pozolânica do material com o cimento Portland. Também, no Brasil, cimentos são produzidos com adição de pozolanas, sendo estes normalizados pela NBR 5736 (1991).

O material para ser classificado como pozolana de alta reatividade deve combinar dois fatores: uma estrutura amorfa e uma grande área específica (MEHTA; MONTEIRO, 1996).

Neville (1997) destaca que é importante que a pozolana esteja finamente subdividida, pois somente assim a sílica pode combinar com hidróxido de cálcio (liberado pela hidratação do cimento Portland) na presença de água para formar silicatos estáveis com propriedades cimentícias. Também, o mesmo autor destaca que a sílica deve estar no estado amorfo, isto é vítreo, pois quando cristalina sua reatividade é muito pequena. O teor de sílica vítrea pode ser determinado por espectroscopia por difração de raios-X ou por dissolução de um ácido clorídrico e hidróxido de potássio.

Algumas pozolanas, como por exemplo, o metacaulim, possuem em sua composição química sílica e alumina que reagem com hidróxido de cálcio formando compostos cimentícios (SILVA, 2005).

Dentre os compostos cimentícios formados durante a hidratação de um cimento Portland comum tem-se a etringita primária (Equação 5), resultante da reação entre o C_3A e o sulfato de cálcio. Depois de todo sulfato de cálcio ter sido consumido, a etringita torna-se instável sendo convertida lentamente em cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado, conforme apresentado na Equação (6) (MEHTA, MONTEIRO, 1994):

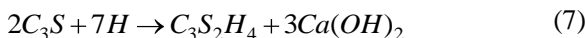


A hidratação do ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) conduz à formação de sulfoaluminatos e sulfoferratos de cálcio hidratados similares àqueles produzidos pelo C_3A . No entanto a velocidade de

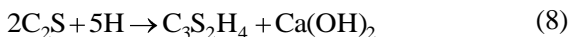
hidratação destes compostos é mais lento que os C_3S e C_3A . O (C_4AF) reage menos rapidamente que o C_3A . Dependendo da concentração de sulfato a hidratação do C_4AF pode produzir $C_6A(F)\check{S}_3H_{32}$ ou $C_4A(F)\check{S}H_{18}$, que possuem composições químicas variáveis, porém estruturas similares à etringita e monossulfoaluminato, respectivamente (LEA, 1970).

A hidratação do C_3S e do C_2S no cimento Portland produz silicatos hidratados. Os silicatos de cálcio hidratados são, em geral, representados como C-S-H (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997). No caso da hidratação completa a composição aproximada do material corresponde ao $C_3S_2H_3$.

Para o C_3S : forma-se o silicato de cálcio hidratado, usualmente denominado CSH e o hidróxido de cálcio, conforme Equação (7) (NEVILLE, 1997):



Para o C_2S : o processo é análogo ao C_3S . O C_2S fornece os mesmos silicatos de cálcio hidratado que o C_3S , mas com menos hidróxido de cálcio, conforme a Equação (8) (NEVILLE, 1997):



Cálculos estequiométricos mostram que a hidratação do C_3S produz 39% de hidróxido de cálcio, enquanto a hidratação de C_2S produziria 18% de hidróxido de cálcio. Desta forma, a resistência final de um cimento Portland com alto teor de C_3S é menor do que a de um cimento com alto teor de C_2S (MEHTA, MONTEIRO, 1994).

Lea (1970) destaca que as pozolanas são geralmente utilizadas em argamassas e concretos de cimento Portland devido as suas propriedades de combinação com o hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação do cimento Portland, este que com a presença de umidade ou de agentes químicos podem resultar em deteriorações das argamassas ou concretos. Assim, com a adição de pozolana o hidróxido de cálcio é removido e no seu lugar um novo composto é formado.

A reação pozolânica entre o hidróxido de cálcio e a sílica, resultando em silicato de cálcio hidratado, pode ser expressa de acordo com a Equação (9):



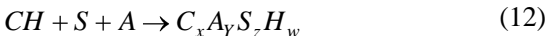
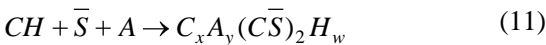
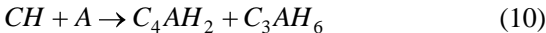
sílica desorganizada

Onde:

CH – hidróxido de cálcio;

CSH – silicato de cálcio hidratado.

Também, existe a possibilidade de outras reações pozolânicas, conforme apresentado nas Equações (10), (11) e (12).



Onde:

CH – hidróxido de cálcio;

$A - Al_2O_3$;

$S - SiO_2$;

$\bar{S} - SO_3$.

Algumas pozolanas têm finura suficiente (ordem de $10\mu m$) que permite que as mesmas possam ter também papel de fíler (preenchimento de vazios) e desempenhem efeitos benéficos sobre as propriedades das argamassas e concretos, tais como: trabalhabilidade, densidade, permeabilidade, exsudação ou tendência à fissuração (NEVILLE, 1997).

De acordo com Grigoli e Helene (2001), as adições minerais (pozolanas, fílers) são introduzidas aos concretos, para diminuir tanto a porosidade como a conectividade entre os grãos.

Os produtos da hidratação de cimento com pozolana tendem a preencher os vazios capilares grandes com um material microporoso de baixa densidade. A nucleação na pasta de cimento resultante das partículas finas e bem distribuídas de pozolana terá o efeito de substituir os cristais grandes orientados de hidróxido de cálcio por inúmeros cristais, pequenos e menos orientados. O processo de transformação de um sistema contendo grãos grandes de um componente em um produto contendo grãos menores é o refinamento do tamanho do grão (GRIGOLI, HELENE, 2001).

Entre os métodos utilizados para determinação da atividade pozolânica de um material, destaca-se a metodologia desenvolvida por Cheriaf et al. (1999), a qual avalia a atividade pozolânica de um material através do consumo de hidróxido de cálcio em pastas produzidas com

50% do material e 50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizando-se a análise térmica diferencial.

Mertens et al. (2009) avaliaram a atividade pozolânica de zeolitas naturais preparando misturas na proporção de 1:1 com cal e zeolitas naturais. Após período de 3, 7, 14, 28, 90 e 180 dias, os pesquisadores submeteram as amostras ao ensaio de termogravimetria diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Mertens et al. (2009) verificaram que as zeolitas naturais reagem com a cal formando silicatos de cálcio hidratados (CSH) e monossulfoaluminatos (Afm), conforme apresentado na Figura 19.

Fases Afm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}_2\text{O}_3\text{-mono}$) são formadas quando os seus íons se unem em concentrações apropriadas, em sistemas aquosos à temperatura ambiente. Estas fases estão entre os produtos de hidratação do cimento Portland. Afm fases tem a fórmula geral $[\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6]\cdot\text{X}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, onde X é uma unidade de fórmula de um ânion simplesmente carregado ou metade de uma unidade de fórmula de um ânion duplamente carregado. Muitos ânions diferentes podem ser denominados como X, dos quais os mais importantes para a hidratação do cimento Portland são OH^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (TAYLOR, 1990).

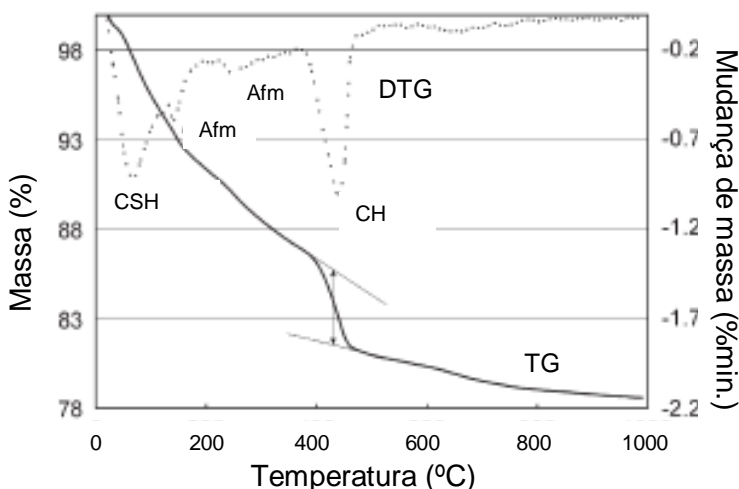


Figura 19 - Termograma das pastas produzidas com cal e zeolita natural

Fonte: MERTENS et al. (2009)

Os materiais pozolânicos podem aumentar ou diminuir o calor de hidratação. O aumento do calor de hidratação é mais evidente em

materiais com alta atividade pozolânica tais como microssílica e metacaulim. No entanto, as pozolanas com baixa atividade inicial tais como as cinzas volantes, bem como pozolanas naturais diminuem o calor de hidratação (LOMAS et al., 2007).

O calor de hidratação, como é determinado, consiste do calor químico das reações de hidratação e do calor de adsorção da água na superfície do gel formado pelo processo de hidratação. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com a água para atingir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de energia na forma de calor, ou seja, as reações de hidratação dos compostos do cimento Portland são exotérmicas (MEHTA, MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

Frias et al. (2000) investigaram a atividade pozolânica do metacaulim e sua relação com a evolução do calor de hidratação em argamassas com diferentes percentuais de metacaulim. Os resultados mostraram que o metacaulim tem um comportamento semelhante a microssílica, de forma a gerar mais calor do que a argamassa referência. Segundo os mesmos autores, este aumento do calor de hidratação é devido à rápida reação de algumas pozolanas com o hidróxido de cálcio.

Também, como diferentes compostos do cimento se hidratam a velocidades diferentes, a velocidade de desprendimento de calor, bem como o calor total, dependem do teor de compostos do cimento. A finura do cimento também tem influência sobre a velocidade de desprendimento de calor, de modo que um aumento de finura acelera as reações de hidratação e, portanto, o desprendimento de calor. Outro fator que interfere no desprendimento total de calor, é a quantidade de cimento na mistura. Portanto, o teor de cimento pode ser alterado para controlar o desprendimento de calor (MEHTA, MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

De acordo com Taylor (1990), a evolução do calor de hidratação ao longo do tempo pode ser dividida em cinco estágios: períodos iniciais de reação, indução, aceleração e desaceleração e o período final de reação lenta.

A curva de evolução da taxa de calor é dividida e apresentada segundo a cronologia de processos químicos, devido às reações de hidratação do cimento Portland (Figura 20).

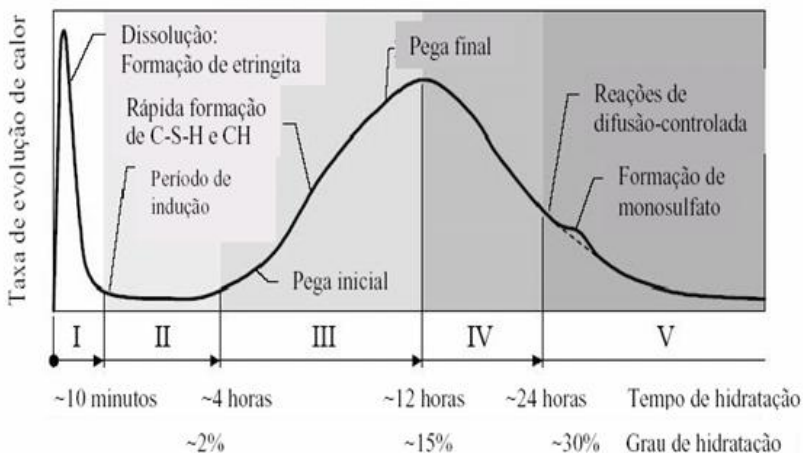


Figura 20 – Representação esquemática da evolução de calor durante a hidratação do cimento Portland

Fonte: ESPING (2007) apud ANDRADE (2008)

Após o contato do cimento com a água ocorre uma alta liberação de calor (I), correspondente à hidratação inicial na superfície das partículas, em que as reações ocorrem de uma maneira rápida e intensa. No período (II) uma pequena quantidade de calor é liberada, correspondendo ao período denominado período de indução, período de latência ou período de dormência, durante o qual a velocidade é reduzida. É o período de inércia térmica (TAYLOR, 1990).

De acordo com Lea (1970), a liberação inicial e rápida de hidróxido de cálcio para a solução deixa uma camada externa de silicato de cálcio hidratado com aproximadamente 10 μm de espessura. A presença desta camada dificulta a hidratação posterior, de modo que a hidratação permaneça lenta por algum tempo. Quando a camada superficial se rompe, possivelmente devido a um mecanismo ou pelo crescimento dos cristais de hidróxido de cálcio, a hidratação fica muito lenta, a velocidade de hidratação aumenta um pouco e lentamente os produtos de hidratação dos grãos individuais entram em contato entre si, acontecendo então, a pega inicial.

A parte da curva que contém o pico principal, período (III), associada a um elevado calor de hidratação, é chamada período de aceleração. Este pico, tipicamente aparece cerca de 10 horas, mas algumas vezes, até às 4 horas de idade e, caracteriza-se pela nucleação

de crescimento dos principais produtos de hidratação do cimento Portland (TAYLOR, 1990). Esses produtos que se desenvolvem a partir do C_3S são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a portlandita ($Ca(OH)_2$).

Após a formação do pico do período (III), equivalente ao segundo efeito térmico, a velocidade de hidratação é reduzida durante um período longo (período IV), onde se observa a desaceleração das reações da hidratação do cimento e, portanto o decréscimo da quantidade de calor liberada. Esta fase é conhecida como período de pós-aceleração e inicia após o fim de pega, sendo a difusão através dos poros, o fator que a controla. O terceiro pico da curva, período (V), corresponde à formação do monossulfato (AFm) a partir da conversão da AFt (TAYLOR, 1990).

Lagier e Curtis (2007) avaliaram o calor de hidratação em pastas produzidas com dois metacaulins com composições mineralógicas semelhantes e com diferentes áreas específicas (MK-235 = $11,10 \text{ m}^2/\text{g}$ e MK-349 = $25,40 \text{ m}^2/\text{g}$). Os pesquisadores através da curva de calor de hidratação (Figura 21) observaram que as taxas de evolução de calor variam significativamente com a substituição de cimento por metacaulim, destacando que a substituição do cimento por metacaulim aumenta o calor de hidratação. Também, verificaram que as taxas de evolução de calor variam de acordo com a área específica, sendo que o metacaulim com maior área específica gera maior calor de hidratação.

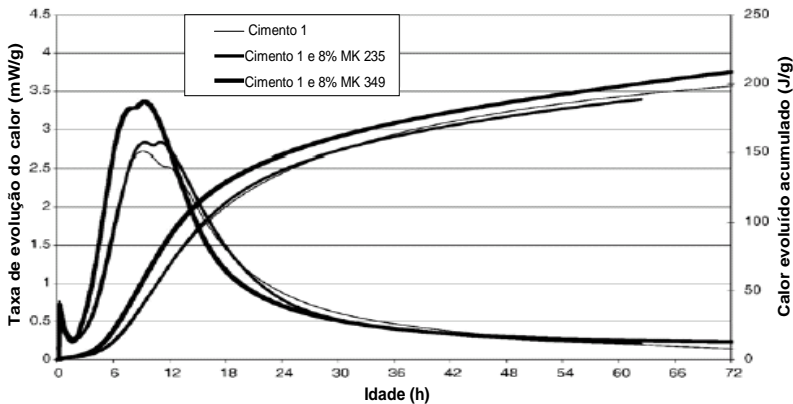


Figura 21– Evolução de calor hidratação em pastas produzidas com metacaulim

Fonte: LAGIER, CURTIS (2007)

Entretanto, pozolanas naturais italianas apresentam cinética de hidratação diferente do metacaulim (Figura 22). O efeito da substituição crescente das pozolanas naturais italianas, para os períodos de 7, 28 e 90 dias apresentam valores decrescentes de calor de hidratação. Também, quando comparada uma mesma quantidade de pozolana, por exemplo, uma substituição de 10% de pozolana ao cimento, para diferentes períodos de hidratação (7, 28 e 90 dias), o calor de hidratação apresenta um crescimento ao longo do tempo, apresentando valores de cerca de 67 cal/g aos 7 dias, 82 cal/g aos 28 dias e 91 cal/g aos 90 dias.

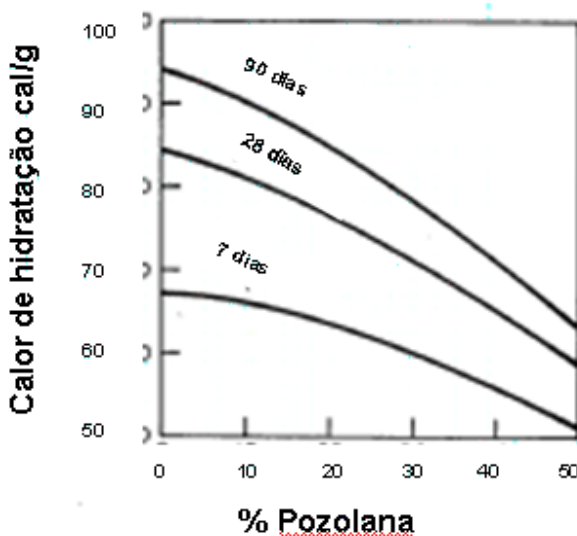


Figura 22 - Efeito da substituição de quantidades crescentes de pozolana sobre o calor de hidratação do cimento Portland

Fonte: MEHTA, MONTEIRO (1994)

De acordo com Rojas et al. (1999), o calor de hidratação de materiais produzidos com pozolanas depende de vários fatores, tais como a composição química e mineralógica, morfologia, finura, etc.

A lama vermelha também é considerada um material pozolânico por ser composta por sílica e alumina, as quais reagem com o hidróxido de cálcio formando silicatos e/ou aluminatos de cálcio hidratados.

Estudos realizados por Pera et al. (1997) e Ambroise e Pera (2000) comprovaram a atividade pozolânica da lama vermelha da França.

As quantidades de sílica e alumina presentes na lama vermelha podem variar de acordo com a origem do bauxito e processo Bayer utilizado, assim, a atividade pozolânica, bem como a formação de silicatos ou aluminatos de cálcio hidratados podem variar de acordo com a sua composição química.

Gordon et al. (1996) observaram que a mistura entre cal e lama vermelha produzem aluminatos de cálcio hidratados. Os mesmos autores não observaram a formação de silicatos de cálcio hidratados, pois a lama vermelha jamaicana apresentava somente 3% de sílica.

Baseados no princípio que a decomposição térmica da lama vermelha pode resultar em um material com atividade pozolânica, Pera et al. (1997) desenvolveram um pigmento pozolânico proveniente da lama vermelha. Os autores destacam que devido a lama vermelha ser muito rica em ferro, ela pode ser utilizada como um pigmento barato para a produção de concreto colorido. Essa operação também transforma os hidróxidos de alumínio (goetita e boemita) e minerais de argila em misturas pozolânicas, capazes de consumir o hidróxido de cálcio produzido pela hidratação do cimento.

Pera et al. (1997) secaram a lama vermelha à 50°C e moeram a mesma para obter um produto com dimensões inferiores à 100 µm. A sua composição química é dada na Tabela 2. O cimento utilizado neste estudo foi CEM-I 52.5 (HP) cimento Portland, de acordo com as normas européias, que é similar ao cimento ASTM-I.

Amostras de lama vermelha foram calcinadas durante 5 horas nas temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 800°C. Os autores investigaram a atividade pozolânica da lama vermelha calcinada por meio de pastas contendo 50% lama vermelha e 50% Ca(OH)₂. O consumo de Ca(OH)₂ foi estudado em diferentes tempos de hidratação por análise térmica diferencial nos períodos de 3, 7, 28, e 90 dias. A relação água/sólido variou de 0,57 para 600°C e 0,60 para 800°C. As amostras calcinadas a 600 e 650 ° C mostram menor atividade pozolânica, enquanto aquelas calcinadas à 700 à 800°C apresentam maior atividade pozolânica (PERA et al., 1997).

Os percentuais de 10, 20 e 30% de cimento Portland comum foram substituídos por lama vermelha calcinada para a produção de pastas. A tendência do consumo de Ca(OH)₂ em pastas produzidas com 50% de lama vermelha e 50% de hidróxido de cálcio foi a mesma observada nas pastas produzidas com lama vermelha calcinada e cimento (Tabela 6). Quando o nível de cimento Portland comum

substituído é de 10% lama vermelha somente atua como um enchimento (PERA et al., 1997).

Tabela 6: Consumo de portlandita nas pastas com lama vermelha calcinada

Temperatura (°C)	% CPC/lama vermelha	% Consumo de portlandita aos 28 dias
600	90/100	≈ 0
	80/20	≈ 0
	70/30	≈ 0
650	90/100	≈ 0
	80/20	6
	70/30	10
700	90/100	≈ 0
	80/20	10
	70/30	18
750	90/100	1
	80/20	11
	70/30	19
800	90/100	5
	80/20	21
	70/30	38

Fonte: PERA et al. (1997)

As investigações mineralógicas das pastas realizadas por análise térmica diferencial e difração de raios-X mostraram que os principais hidratos formados durante a reação de hidratação são C-S-H (ATD pico em 130 °C), etringita, portlandita, e mono-carboaluminato (C₄ACH₁₁). Esta última forma proveniente da reação entre portlandita, calcita e a alumina amorfa resultantes da calcinação da lama vermelha. A Figura 23 apresenta os difratogramas das pastas após período de hidratação de 90 dias e produzidas com 30% de lama vermelha calcinada à 700 e 800°C (PERA et al., 1997).

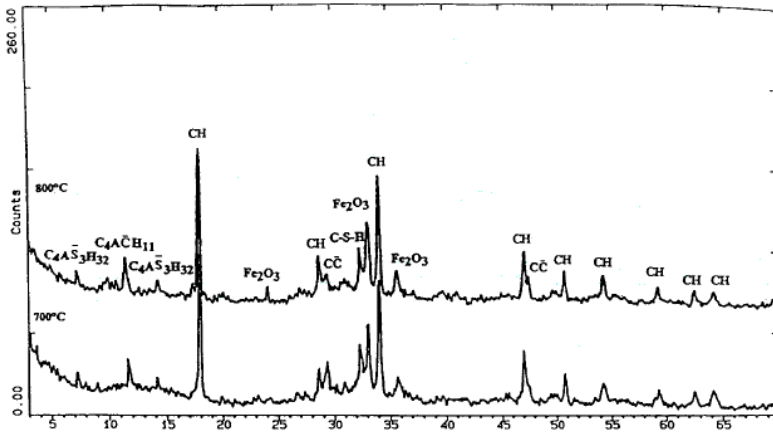


Figura 23 – Difratogramas de pastas contendo 30% de lama vermelha calcinada à 700 e 800°C

Fonte: PERA et al. (1997)

Fundamentando-se nos resultados positivos obtidos em estudo anterior, Ambroise e Pera (2000) investigaram a atividade pozolânica de uma lama vermelha com quantidades de Fe_2O_3 e SiO_2 superiores e TiO_2 e CaO inferiores as observadas na primeira pesquisa. Os estudos foram realizados em lama vermelha calcinada nas temperaturas 650, 750 e 950°C. Os mesmos autores verificaram que a decomposição térmica da lama vermelha nas temperaturas entre 650 e 750°C também resulta em um material com atividade pozolânica. A composição química da lama vermelha do estudo está apresentada na Tabela 2.

Ambroise e Pera (2000) produziram pastas com 50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 50% de lama vermelha e analisaram através de análise térmica diferencial o consumo de hidróxido de cálcio no período de 7 e 28 dias de hidratação das pastas. O consumo de hidróxido de cálcio pode ser visualizado na Tabela 7. Antes da calcinação, a lama vermelha foi seca à 50°C, durante 3 dias, e moída para obter um produto com dimensões inferiores à 100 μm .

Tabela 7: % Consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tempo de hidratação	650°C	750°C	900°C
7 dias	39	37	29
28 dias	43	40	30

Fonte: AMBROISE, PERA (2000)

Ambroise e Pera (2000) concluíram que a lama vermelha do estudo calcinada entre 650 e 750°C desenvolve interessantes propriedades pozolânicas e a hematita é obtida com propriedades tintométricas muito boas. Também, a lama vermelha pode ser utilizada em maiores quantidades que os pigmentos usuais (11% ao invés de 4%). Como hidróxido de cálcio é consumido rapidamente, o desenvolvimento de eflorescências é limitado.

Montini et al. (2009) avaliaram a propriedade pozolânica da lama vermelha brasileira (Tabela 2) no estado seco através dos ensaios de atividade pozolânica com cimento e com a cal, segundo a NBR 5752 (1992) e NBR 5751 (1992). Entretanto, os autores concluíram que a lama vermelha não é considerada um material pozolânico, pois apresentou valores de atividade pozolânica com cal e com cimento não condizentes com as exigências das normas brasileiras.

Ribeiro e Morelli (2008) também verificaram o índice de atividade pozolânica da lama vermelha brasileira (Tabela 2) no estado seco através dos procedimentos descritos na NBR 5752 (1992) e NBR 5751 (1992). Os mesmos pesquisadores avaliaram a influência da substituição do cimento Portland por lama vermelha no início e fim de pega de pastas de cimento. Ribeiro e Morelli (2008) verificaram que as substituições do cimento por 5, 10, 15 e 20% de lama vermelha tendem a diminuir o tempo de início e fim de pega do cimento Portland, isto devido aos elevados teores de compostos de alumínio presentes na lama vermelha (cerca de 30% de Al_2O_3).

Ribeiro e Morelli (2009) destacam que apesar dos resultados mostrarem que a lama vermelha não pode ser considerada um material pozolânico de acordo com a normalização brasileira, por não atender uma das exigências de resistência aos 7 dias com cal, há uma clara evidência da possibilidade de se utilizar este material como substituto parcial do cimento, principalmente em aplicações secundárias (assentamento, emboço e reboco).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi estabelecido conforme os cinco eixos estruturantes:

- 1) Caracterização da lama vermelha tendo em vista sua avaliação como material pozolânico. O estudo foi realizado visando a obtenção das características físico-químicas da LV bruta e sua constituição mineralógica, como também, dos produtos da calcinação em diferentes temperaturas (600,700,800 e 900°C durante 1 hora). Neste estudo, foram realizados os seguintes ensaios no material com dimensões inferiores à 150 µm: análise química (EDX), análise térmica diferencial (ATD), difração de raios-X (DRX), massa específica e granulometria à laser.
- 2) Avaliação ambiental da lama vermelha bruta e calcinada. A avaliação ambiental teve por finalidade identificar os constituintes potencialmente lixiviados e solubilizados da LV e, se após o tratamento térmico tais constituintes permaneceram no material calcinado.
- 3) Estudo comparativo do potencial de atividade pozolânica da lama vermelha seca e calcinada. Neste estudo, a análise foi realizada com a verificação da reatividade de pastas, compostas por LV e hidróxido de cálcio, através da identificação dos compostos pela análise térmica diferencial (ATD) e difração de raios-X (DRX), realizadas nas pastas com idade de 3,7 e 28 dias. O procedimento foi estabelecido por Ambroise et al. (1985) e adaptado por Cheriaf et al. (1999). A avaliação da atividade pozolânica também foi realizada conforme o critério de procedimento estabelecido pela NBR 5752 (1992). Uma adaptação foi realizada com uma série de argamassas empregando-se aditivo superplastificante para assegurar mesma relação água/cimento e trabalhabilidade.
- 4) Investigação dos compostos hidratados em pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha através de ensaio de difração de raios-X e análise térmica diferencial. Avaliou-se também a eficiência dessas substituições no desenvolvimento do calor de hidratação das pastas.
- 5) A avaliação do efeito da lama vermelha quando em substituição ao cimento em teores de 5,10 e 15% de LV em uma argamassa normalizada. Neste estudo, buscou-se identificar a participação da LV nas substituições parciais ao cimento Portland. A

avaliação foi realizada através da análise da sorção das amostras determinada pelo procedimento de ensaio do laboratório ValoRes para absorção capilar. Verificou-se também a resistência à compressão das argamassas produzidas com diferentes percentuais de LV.

Os fluxogramas das Figuras 24 e 25 apresentam as principais etapas metodológicas usadas no desenvolvimento da pesquisa experimental.

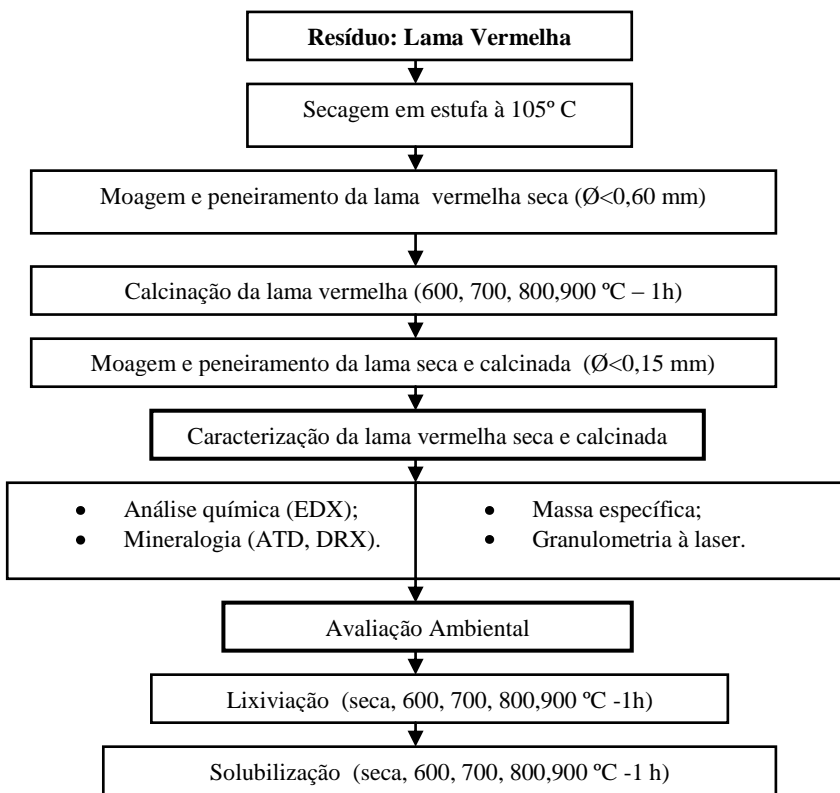


Figura 24- Fluxograma (1) do programa experimental

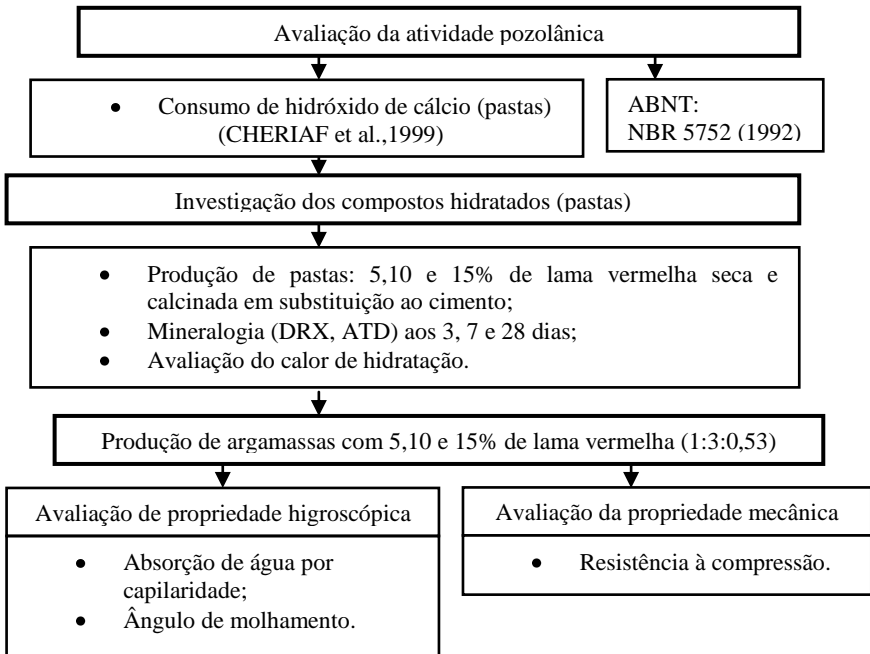


Figura 25 – Fluxograma (2) do programa experimental

3.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram: lama vermelha, hidróxido de cálcio (P.A.), padrão analítico, cimento Portland CPI-S, cimento Portland CII-F-32 e areia normalizada do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

3.2.1 Cimento

Para a determinação do índice de atividade pozolânica (NBR 5752,1992), utilizou-se o cimento Portland CPI-S, as propriedades do mesmo são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Propriedades do cimento CP I-S

Ensaio Físicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Peneira 200	%	2,26	3,00	1,30	0,42
Peneira 325	%	14,25	16,50	9,50	2,41
Blaine	cm ² g ⁻¹	3685	3980	3370	181
Água de consistência normal	%	25,36	25,80	24,80	0,35
Início de pega	horas	02:56	03:10	02:40	0:09
Fim de pega	horas	03:56	04:10	03:40	0:10
Expansão a quente	mm	1,39	2,00	1,00	0,33
Resistência - 1 dia	MPa	19,48	20,70	17,80	1,10
Resistência - 3 dias	MPa	28,27	30,90	25,90	1,46
Resistência - 7 dias	MPa	32,21	34,40	29,10	1,64
Resistência - 28 dias	MPa	x	x	x	x
Ensaio Químicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Perda ao fogo	%	3,46	3,82	3,11	0,21
SiO₂	%	18,40	18,85	18,01	0,22
Al₂O₃	%	4,51	4,62	4,46	0,06
Fe₂O₃	%	3,04	3,09	2,97	0,04
CaO	%	61,51	62,10	61,12	0,32
MgO	%	6,25	6,47	6,09	0,11
K₂O	%	0,92	0,94	0,88	0,02
Na₂O	%	0,07	0,07	0,07	0,00
SO₃	%	3,10	3,35	2,94	0,15
Resíduo insolúvel	%	0,82	1,04	0,58	0,13
CO₂	%	2,60	2,76	2,41	0,14

Fonte: LAUDO TÉCNICO VOTORAN

Para a confecção das argamassas utilizou-se o cimento CII-F-32. As propriedades do cimento são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Propriedades do cimento CP-II-F-32

Ensaio Físicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Peneira 200	%	5,43	6,5	3,80	0,75
Peneira 325	%	17,51	20,60	12,00	2,13
Blaine	cm ² g ⁻¹	3217	3360	3000	96,88
Água de consistência normal	%	25,50	26,20	25,00	0,40
Início de pega	horas	03:26	03:55	03:00	00:16
Fim de pega	horas	04:10	04:30	03:45	00:15
Expansão a quente	mm	0,72	1,00	0,00	0,33
Resistência - 1 dia	MPa	10,60	12,90	9,40	0,80
Resistência - 3 dias	MPa	24,10	26,20	21,60	1,0
Resistência - 7 dias	MPa	30,90	33,20	28,50	1,2
Resistência - 28 dias	MPa	39,50	41,80	37,70	0,90
Ensaio Químicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Perda ao fogo	%	5,34	5,81	4,92	0,23
SiO₂	%	18,51	18,69	18,28	0,09
Al₂O₃	%	4,09	4,13	4,05	0,02
Fe₂O₃	%	2,58	2,59	2,57	0,01
CaO	%	59,83	59,92	59,72	0,05
MgO	%	4,95	5,42	4,50	0,28
CaO livre	%	1,06	1,40	0,70	0,22
SO₃	%	3,15	3,42	2,75	0,13
Resíduo insolúvel	%	1,21	2,01	0,75	0,27
Eq. Alcalina	%	0,61	0,62	0,60	0,01

Fonte: LAUDO TÉCNICO ITAMBÉ (2008)

3.2.2 Lama vermelha

A amostra de lama vermelha foi obtida em uma indústria produtora de alumina na região de Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais, com um teor de umidade de 61,5%. Para a produção das pastas e argamassas utilizou-se a LV seca e calcinada à 600,700,800 e 900°C.

Devido ao alto teor de umidade foi realizada a secagem da lama vermelha em estufa ventilada à 105±5°C. As amostras de LV permaneceram na estufa até a constância de massa.

Como após secagem da lama, formaram-se torrões (Figura 26), os mesmos foram destorroados manualmente em um almofariz e peneirados para a obtenção de uma granulometria inferior à 0,60 mm. Em seguida, realizou-se a calcinação da lama vermelha nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C.

As amostras de lama vermelha seca e calcinadas foram moídas manualmente em um almofariz e peneiradas para obtenção de uma granulometria inferior à 0,15 mm.



Figura 26 – Lama vermelha em torrões após secagem em estufa

3.2.3 Areia

As argamassas foram confeccionadas com areia padrão, normalizada pelo IPT.

3.2.4 Aditivo

Para a produção de pastas e argamassas utilizou-se aditivo superplastificante (gleniun-sp) à base de éter policarboxílico.

3.2.5 Água

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados com água deionizada. Já, as pastas e argamassas foram moldadas com água da rede pública local, fornecida pela CASAN (SC).

3.3 MÉTODOS

Para a caracterização da lama vermelha seca à 105° C (bruta) e calcinada foram empregadas as técnicas de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X, para a análise da composição química e, a técnica de difração aos raios-X e análise térmica diferencial para a identificação das fases mineralógicas. Foram igualmente determinadas as massas específicas absolutas da LV seca e calcinada. A composição granulométrica foi determinada através de granulometria a laser.

3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva

Para a identificação dos elementos presentes na lama vermelha utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios-X, EDX modelo

700 HS, da marca Shimadzu do laboratório ValoRes (Figura 27), que permite determinar os elementos da faixa Na-U ($z = 11$ a 92) em amostras líquidas, sólidas compactas e pós. Nesta pesquisa foram confeccionadas pastilhas com 2 g a partir de material passante na peneira de 0,15mm e a prensagem deste, num pastilhador, com uma carga de 4Kgf/mm^2 . Os ensaios foram realizados a vácuo.



Figura 27 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X

3.3.2 Difração de raios – X

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite a determinação mineralógica dos materiais e, sobretudo, no caso de produtos cimentícios determina a composição e a fase cristalina dos hidratos formados.

Para as amostras de lama vermelha calcinada a identificação mineralógica foi realizada no Centre de diffractométrie Henri Longchambon (Lyon, França) com o uso do difratômetro de raios-X SIEMENS D500, com a identificação realizada no programa DIFFRAC-PLUS. A LV seca e as pastas foram identificadas respectivamente, no laboratório de Física da UFSC em difratômetro da marca Rigaku, modelo Mini Flex e no laboratório de Engenharia Mecânica da UFSC em difratômetro de raios-X modelo X-Pert.

As análises da lama vermelha seca e calcinada foram realizadas em amostras previamente secas e moídas em dimensões inferiores a 0,15 mm, utilizando um passo de $0,08^\circ$ e intervalo de análise de 2θ variando de 10° a 80° . Para a análise das pastas utilizou-se um passo de $0,02^\circ$ e intervalo de análise de 2θ de 5° a 60° .

3.3.3 Análise térmica diferencial

O método de análise térmica diferencial, que consiste no aquecimento, em velocidade constante, de um produto juntamente com uma substância termicamente inerte, registra as diferenças de temperaturas entre o padrão e o material em estudo em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, elas aparecem como deflexões em sentidos opostos no termograma. Pela posição, forma e intensidade dos termogramas é possível realizar a identificação de substâncias puras.

As análises térmicas diferenciais foram realizadas no equipamento do laboratório ValoRes (Figura 28) que, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permite ensaiar três (03) amostras de 600 mg simultaneamente até 1000°C, com tamanho de partículas inferiores a 150 µm.

Nesta pesquisa, a análise térmica diferencial forneceu informações adicionais à difração de raios-X, nas detecções de substâncias amorfas e de materiais não-cristalinos e também, para a avaliação da atividade pozolânica da lama vermelha pelo método de consumo de hidróxido de cálcio proposto por Ambroise et al. (1985) e adaptado por Cheriaf et al. (1999).



Figura 28 – Equipamento de análise térmica diferencial

3.3.4 Massa específica absoluta

Determinou-se a massa específica através do procedimento do picnômetro. Este procedimento tem como fundamentação teórica o princípio de Arquimedes, o qual um corpo submerso em um líquido desloca um volume deste igual ao volume do próprio corpo. As etapas do ensaio são as seguintes:

- Pesa-se a amostra (m);
- Pesa-se o picnômetro com água (P_{ag});
- Retira-se um pouco da água do picnômetro e com o auxílio de um funil coloca-se a amostra;
- Completa-se o restante do espaço com água;
- Pesa-se o picnômetro com água + amostra (P_{ag+m}).

A determinação da massa específica é efetuada utilizando-se a Equação (13):

$$D = \frac{m}{P_{ag} - [(P_{ag} + a) - m]} \quad (13)$$

3.3.5 Granulometria – Laser

A granulometria da amostra foi medida com um analisador de partículas à laser pelo método de difratometria à laser, o intervalo de detecção foi compreendido entre 0,04 e 500 μm .

3.3.6 Calcinação da lama vermelha

A lama vermelha foi calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C durante 1 hora de exposição. As amostras foram calcinadas em um forno Mufla modelo Ceramic Furnaces KK 170 SO 1059 (Figura 29).



Figura 29- Amostras de lama vermelha na mufla utilizada para calcinação

A lama foi calcinada com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura desejada, após, a temperatura foi mantida durante um período de 1 hora. A Figura 30 apresenta um gráfico da temperatura *versus* tempo do sistema de calcinação utilizado na pesquisa. A $T_{\text{máx}}$ refere-se à temperatura estabelecida para estudo e T_p o patamar de queima em que se manteve a temperatura máxima constante, sendo este de 1 hora.

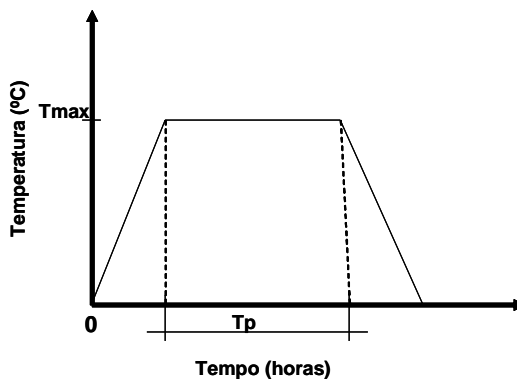


Figura 30 – Diagrama de calcinação temperatura *versus* tempo

3.3.7 Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi efetuado em amostras de lama vermelha seca e calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C, com granulometria inferior à 0,15 mm. Para a realização do ensaio de lixiviação nas amostras de LV foram adotados os procedimentos descritos na NBR 10005 (2004).

Para determinar a solução de extração a ser usada na lixiviação da lama vermelha, pesou-se 5 g do resíduo e, em um béquer com 96,5 ml de água deionizada adicionou-se a amostra. Posteriormente, procedeu-se a agitação por 5 minutos com agitador magnético (NBR 10005, 2004). Após esse período, determinou-se o pH inicial, conforme os valores de pH atingido foram executadas as etapas, conforme Figura 31.

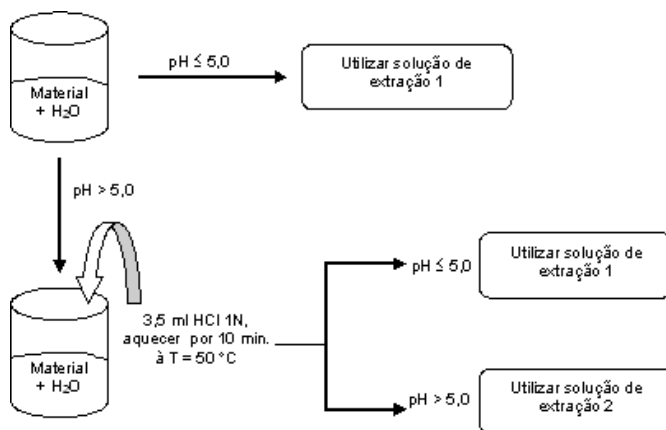


Figura 31 - Procedimentos para determinação da solução de extração

Como o pH em todas as misturas de 5 g de lama com 96,5 ml de água deionizada foi superior a 5,0, adicionou-se na mistura 3,5 ml de solução de HCl 1N e aqueceu-se por 10 minutos a mistura à temperatura de 50°C. Em seguida, determinou-se novamente o pH e assim, como o pH de todas as misturas foram superiores à 5,0, definiu-se como solução de extração a solução de número 2.

A solução de extração de número 2 consiste em misturar 5,7 ml de ácido acético glacial em um volume de 1 litro de água deionizada. O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$ (NBR 10005, 2004).

Após a determinar a solução de extração, iniciou-se o processo de lixiviação pesando-se 25 g da amostra, transferindo a mesma para o frasco de lixiviação, utilizando 500 ml da solução de extração número 2,

já inicialmente estabelecida, esta igual a 20 vezes a massa da amostra utilizada (Figura 32).



Figura 32 – Recipiente do agitador com amostra de lixiviação

Posteriormente, o frasco foi mantido sob agitação durante (18 ± 2) horas à temperatura de até $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma rotação de (30 ± 2) rpm no agitador rotatório. O agitador utilizado no ensaio pode ser visualizado na Figura 33. Após este período, filtrou-se a amostra utilizando-se uma bomba à vácuo, utilizando-se um papel filtro analítico Whatman 40 de $8\text{ }\mu\text{m}$, de abertura de poro, lavado com solução de HNO_3 na concentração de $1,0\text{ N}$.

Foram retiradas duas alíquotas de cada extrato lixiviado, uma para realizar a análise por fluorescência de raios-x e outra para medir o pH.



Figura 33 – Agitador utilizado no ensaio de lixiviação

3.3.8 Solubilização

O ensaio de solubilização foi efetuado de acordo com os procedimentos descritos na NBR 10006 (2004) – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.

A amostra lama vermelha seca ou calcinada foi colocada em um recipiente com água destilada, deionizada e isenta de orgânicos, mantendo uma relação líquido/sólido igual a 4. Agitou-se a amostra em baixa velocidade durante 5 minutos. Posteriormente, o recipiente foi mantido tampado e em repouso durante 7 dias, em temperatura até 25 °C.

Filtrou-se a solução com auxílio de uma bomba de vácuo, utilizando-se um papel filtro analítico Whatman 40 de 8 µm de abertura, embebido em HNO₃ com concentração de 1,0 N.

Após a obtenção do extrato solubilizado, retirou-se duas alíquotas, uma para medir o pH e condutividade elétrica e outra para análise de fluorescência de raios-X.

3.3.9 Avaliação da pozolanicidade da lama vermelha - Consumo de hidróxido de cálcio

Para avaliar o potencial de pozolanicidade da lama vermelha utilizou-se o procedimento proposto por Ambroise et al. (1985) e adaptado por Cheriaf et al. (1999).

A área do pico do hidróxido de cálcio residual do termograma de uma pasta constituída de 50% lama vermelha e 50% de hidróxido de cálcio é comparada a área do pico do hidróxido do cálcio do termograma de um pasta constituída de 50% de hidróxido de cálcio e 50% de sílica pura inerte (referência). A relação entre estas duas áreas nos fornece o consumo relativo de hidróxido de cálcio pelo material considerado pozolânico.

Para a determinação da área do pico adotou-se o seguinte procedimento (Figura 34):

- Traçaram-se as linhas de base: AB e DE;
- Determinou-se o centróide C: interseção de duas tangentes com maior inclinação;
- Traçou-se a linha de base da deflexão BD;
- Determinou-se a duração da deflexão B'D';
- Determinou-se a área do pico.

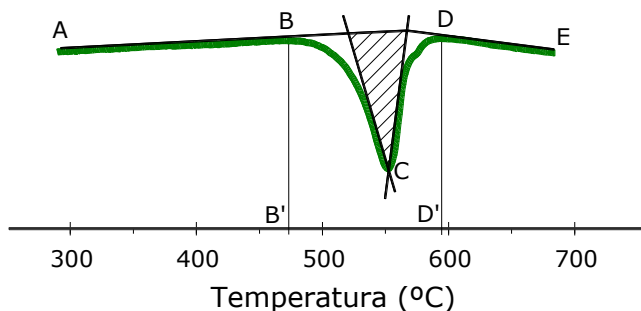


Figura 34 - Esquema para determinação da área do pico

A lama vermelha foi avaliada seca e calcinada nas temperaturas 600, 700, 800 e 900°C.

Os corpos-de-prova foram moldados em moldes cilíndricos de 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura. As pastas permaneceram dentro dos moldes hermeticamente fechados e foram mantidas em sala de temperatura e umidade relativa controlada (20 ± 3 °C e umidade relativa $50 \pm 3\%$) até o momento dos ensaios. As Figuras 35a e 35b apresentam os corpos-de-prova moldados com lama vermelha calcinada à 900°C e a amostra referência, respectivamente.

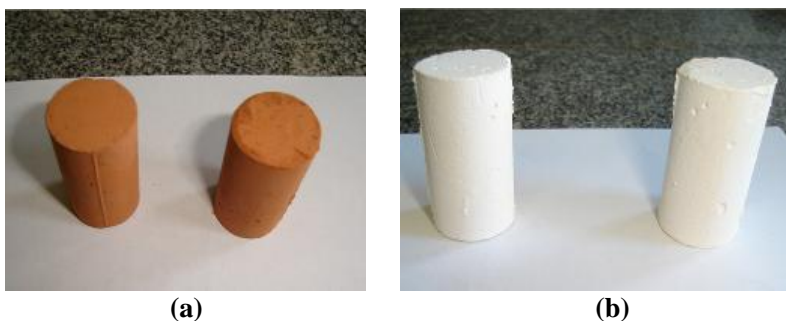


Figura 35 – Corpos-de-prova para avaliação da pozolanicidade (a) pastas com LV calcinada à 900°C (b) referência

Após os períodos de hidratação: 3, 7 e 28 dias, as amostras foram desmoldadas e secas em estufa à temperatura de 50°C durante um período de 24 horas, moídas nas dimensões inferiores à 150 μm utilizando-se um almofariz. Posteriormente, as amostras foram submetidas à análise térmica diferencial.

3.3.10 Avaliação da pozolanicidade da lama vermelha pelo método da NBR 5752

A atividade pozolânica também foi avaliada conforme o procedimento estabelecido pela norma ABNT (NBR 5752,1992).

O procedimento consiste na avaliação da resistência mecânica de duas argamassas: uma argamassa referência, constituída somente de cimento Portland e areia padrão do IPT, na proporção 1:3 e, outra argamassa com substituição do cimento por 35% do seu volume por material pozolânico. Para cada tipo de argamassa, foram moldados três corpos-de-prova cilíndricos de dimensões 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. A quantidade de água utilizada na mistura foi o suficiente para produzir argamassas com índices de consistência de 225 ± 5 mm. Após desmoldagem, os corpos-de-prova foram colocados em recipientes hermeticamente fechados e estanques, e curados uma temperatura de $38 \pm 2^\circ\text{C}$, até a idade de 28 dias. Posteriormente, realizou-se o ensaio de resistência à compressão das argamassas (Figura 36).

O índice de atividade pozolânica foi calculado através da relação entre a resistência à compressão da argamassa com a pozolana e a argamassa de referência.

Uma série de ensaio também foi realizada empregando-se a mesma relação água/cimento para todas as argamassas e, para assegurar a mesma trabalhabilidade utilizou-se aditivo superplastificante.



Figura 36 – Ensaio de resistência à compressão nas argamassas

3.3.11 Investigação dos compostos hidratados em pastas

Para o estudo da hidratação foram produzidas pastas compostas por 5, 10 e 15% de lama vermelha seca ou calcinada, em substituição em massa ao cimento CP II-F-32. A investigação dos compostos hidratados das pastas foi realizada utilizando-se os ensaios de difração de raios-X e análise térmica diferencial. As pastas para investigação dos compostos hidratados foram produzidas com 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura, conforme mostra a Figura 37. As pastas permaneceram dentro dos moldes hermeticamente fechados e foram mantidas em sala de temperatura e umidade relativa controlada (20 ± 3 °C e umidade relativa $50\pm 3\%$) até o momento dos ensaios.

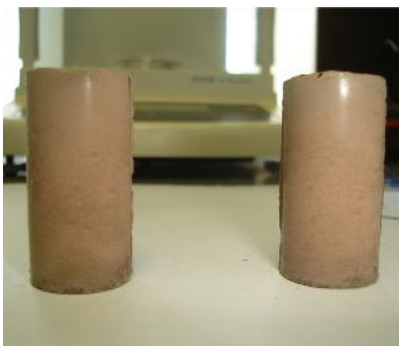


Figura 37 – Pastas produzidas com CP-II-F-32 e LV calcinada à 800°C

Após os períodos de hidratação: 3, 7 e 28 dias as amostras foram desmoldadas e secas em estufa à temperatura de 50°C durante um período de 24 horas. Depois, as pastas foram moídas para as dimensões inferiores à 150 μm utilizando-se um almofariz e, submetidas aos ensaios de difração de raios-X e análise térmica diferencial.

Também, executou-se a medição da evolução do calor de hidratação utilizando-se um calorímetro semi-adiabático do tipo Langavant.

3.3.12 Avaliação do calor de hidratação

As leituras das temperaturas das amostras foram realizadas utilizando-se um fio termopar tipo K. Após ser realizada a produção das pastas, as mesmas, ainda no estado fresco foram lançadas em um recipiente cilíndrico de EPS, com altura de 12 cm, diâmetro de 7 cm e espessura das paredes de 1,5 cm. O termopar foi posicionado na metade

da altura da amostra (Figura 38). O recipiente cilíndrico foi coberto com uma manta térmica revestida com uma folha de alumínio (manta radiante) e lacrado com fita adesiva, posteriormente, foi colocado no interior de uma caixa térmica menor que estava dentro de uma caixa térmica maior (Figura 39).

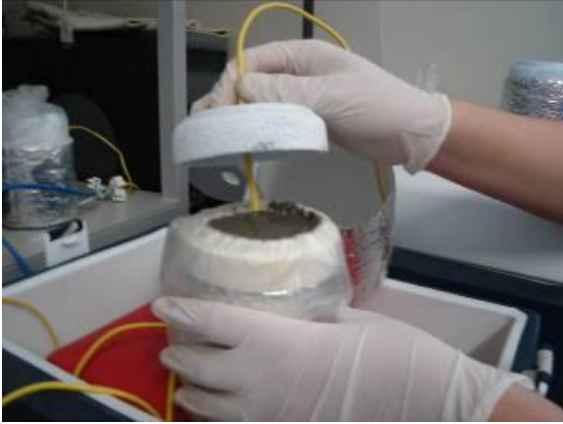


Figura 38 – Posicionamento do fio termopar no interior do corpo-de-prova



Figura 39 – Posicionamento do corpo-de-prova no interior das caixas térmicas

As caixas térmicas foram fabricadas com isoplástico com paredes em duas camadas, com uma camada de ar entre elas. As aberturas da passagem do fio termopar foram preenchidas com borracha de silicone isolante. As medidas foram realizadas em um data logger Hewlett-Packard, modelo 34970A conectado a um microcomputador, com leituras a cada 20 segundos (Figura 40). Após a amostra ser despejada e adensada no recipiente de ensaio, e todas as caixas térmicas fechadas iniciou-se o ensaio.

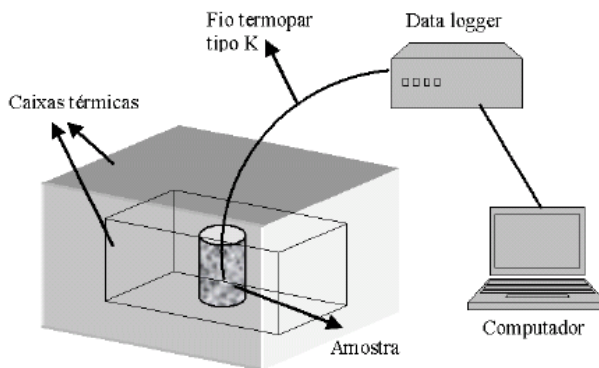


Figura 40 - Aparato para a medição da evolução de calor de hidratação

Após a medição da temperatura ao longo do tempo de ensaio, determinaram-se outros parâmetros que contribuíram para a avaliação da cinética de hidratação das pastas produzidas com lama vermelha, conforme seqüência apresentada abaixo:

- temperatura da amostra T_i e variação da temperatura com o tempo ΔT_i : o aparato de medição do calor de hidratação permite medir a temperatura da amostra ao longo do tempo. A variação da temperatura ΔT_i é a diferença entre a temperatura T_i do intervalo i a temperatura inicial T_1 da pasta, determinada através da Equação (14):

$$\Delta T_i = T_i - T_1 \quad (14)$$

Onde:

ΔT_i : variação da temperatura da amostra em função da temperatura inicial em $t = 0$, em °C;

T_i : temperatura da amostra no intervalo de tempo i considerado, em °C;

T_1 : temperatura da amostra no início do ensaio, em °C.

- capacidade térmica da amostra C_s : calculada segundo o procedimento estabelecido por RILEM TC 119-TCE1. A capacidade térmica da amostra leva em consideração a massa e o volume da pasta, a quantidade de cimento adicionada na amostra e as características térmicas dos materiais (calor específico). A C_s da amostra pode ser calculada através da Equação (15):

$$C_s = m_s \cdot \sum (g_i \cdot c_i) \quad (15)$$

Onde:

C_s : capacidade térmica da amostra, em J/K

m_s : massa da amostra, em kg

g_i : proporção relativa do constituinte na massa da amostra, em kg/kg

c_i : calor específico do constituinte, em kJ/kg.K

- calor gerado no tempo Q_i : através da evolução da temperatura ao longo do tempo, pode-se calcular o desenvolvimento do calor gerado na pasta tomando-se por base a sua capacidade térmica calculada, conforme Equação (16):

$$Q_i = \frac{C_s \cdot \Delta T_i}{mc} \quad (16)$$

Onde:

Q_i : quantidade de calor gerado no tempo i , em J/g

C_s : capacidade térmica da amostra, em J/K

T_i : variação da temperatura no tempo i , em °C

mc : massa de cimento na amostra, em g

Os valores específicos dos materiais utilizados são apresentados na Tabela 10. Neste trabalho, adotou-se o calor específico da argila como calor específico da lama vermelha.

Tabela 10: Calores específicos dos materiais utilizados

Material	Cimento Portland	Argila	Água
Calor específico kJ/kg.K	0,84	0,92	4,186

Fonte: TEKES (2000); MSPC (2009)

3.3.13 Produção das argamassas

As argamassas foram produzidas no traço 1:3, com uma relação água/cimento de 0,53, o suficiente para produzir argamassas com índices de consistência de 225 ± 5 mm. O cimento CII-F-32 foi substituído por 5,10 e 15% de lama vermelha seca ou calcinada.

Todas as argamassas foram moldadas com areia padrão, normalizada pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

Para os ensaios de resistência à compressão e de absorção por capilaridade foram produzidos corpos-de-prova cilíndricos nas dimensões de 5x10 cm para cada composição de argamassa (Figura 41).



Figura 41 – Argamassas produzidas com lama vermelha

Após desmoldagem das amostras, as mesmas foram envolvidas por filme plástico parafinado seguido de papel alumínio e armazenadas em sala com temperatura e umidade relativa controlada até a idade de 28 dias.

3.3.14 Massa específica no estado endurecido

Para determinação da massa específica foi utilizado o método geométrico. Um paquímetro foi usado para medir as dimensões dos corpos-de-prova, calculadas a partir da média de oito medidas em cada direção das amostras. Após período de hidratação de 28 dias, os corpos-de-prova foram secos em estufa à 50°C até constância da massa.

3.3.15 Avaliação da resistência à compressão das argamassas

O ensaio de resistência à compressão das argamassas foi realizado de acordo com o procedimento estabelecido pela NBR 13279 (1995) – Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à compressão.

Os corpos-de-prova foram rompidos no laboratório de Materiais de Construção da UFSC em uma prensa Shimadzu, modelo UH-2000KNA (Figura 42).

O ensaio foi executado aplicando-se uma carga de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s até a ruptura do corpo-de-prova.



Figura 42 – Prensa utilizada para o ensaio de resistência à compressão

3.3.16 Propriedade Higroscópica - Absorção de água por capilaridade

Para avaliar a contribuição da lama vermelha na argamassa, realizou-se o ensaio de absorção capilar empregando-se como líquido a água.

Para a determinação da absorção de água por capilaridade das argamassas adotou-se o procedimento utilizado pelo grupo ValoRes. Este procedimento consiste na medida da variação da altura em função do tempo de uma coluna de água contida em um tubo de Mariotte graduado, sendo que esta variação de altura da coluna de água está diretamente relacionada com a quantidade de água absorvida pela amostra (Figura 43). Através deste experimento é possível realizar medidas consecutivas para cada unidade de volume ingressado na amostra, sendo que a menor leitura que pode ser obtida neste aparato é de um volume de aproximadamente de $0,5 \text{ cm}^3$. Com a intenção de minimizar a evaporação de água através da superfície dos corpos-de-prova as faces laterais e superior foram envolvidas com filme de PVC.

Através dos dados obtidos de volume de água absorvida foi determinado o volume de água absorvida por secção da amostra, denominado índice de absorção ($I = \text{cm}^3/\text{cm}^2$). Posteriormente, foi obtido o coeficiente de absorção da água ou sorptividade, o qual é a inclinação da reta: índice de absorção *versus* raiz do tempo.

Diferente do ensaio de absorção de água por capilaridade descrito na normalização brasileira (NBR 9779, 1995), em que a primeira leitura do volume de água absorvida é obtida 3 horas após o início do ensaio, no procedimento utilizado neste trabalho, a leitura do volume de água absorvida foi obtida de maneira contínua e desde os primeiros minutos do início de ensaio.



Figura 43 – Aparato utilizado para o ensaio de absorção capilar

3.3.17 Ângulo de molhamento aparente

A capilaridade intervém quando o material está em contato com uma fase líquida. A água líquida pode ser absorvida e retida nos poros por capilaridade, sob efeito das forças dos meniscos que resultam tensões interfaciais sólido/líquido/gás. A quantidade de água capilar absorvida a uma dada pressão por um corpo poroso e a velocidade desta absorção depende em grande parte do grau de molhabilidade, sendo que este é caracterizado pelo ângulo formado na interface entre o menisco capilar (esférico) e parede do poro, conforme apresentado na Figura 44 (SANTOS, 2006).

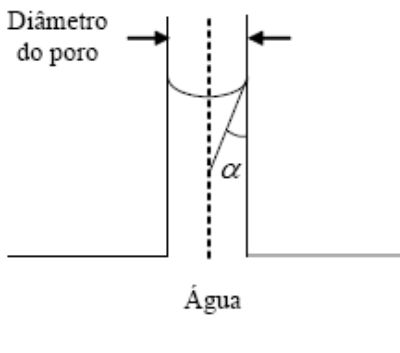


Figura 44 - Esquematização do ângulo de molhamento aparente

A determinação do ângulo de molhamento está baseada em um procedimento experimental geralmente aplicado em solos. Este procedimento propõe a determinação do ângulo de molhamento aparente por meio da avaliação da ascensão capilar em ensaio realizado em argamassas considerando-se a cinética de absorção capilar de dois líquidos molhantes diferentes: água e álcool. O álcool é utilizado pelo fato deste ser considerado um líquido perfeitamente molhante, ou seja, o ângulo de molhamento é praticamente nulo em função do menisco capilar ser plano. Assim, a absorção capilar de álcool implica uma diferença de pressão praticamente nula que acarreta uma pequena força capilar (MEROUANI, 1987 apud SANTOS, 2006).

Assim, determinou-se o ângulo de molhamento aparente através da Equação (17):

$$\cos \alpha_e = \left(\frac{Se}{Sa} \right)^2 \frac{\mu_e \cdot \sigma_a}{\mu_a \cdot \sigma_e} \quad (17)$$

Onde:

α_e = ângulo de molhamento aparente;

μ_e = viscosidade dinâmica da água;

μ_a = viscosidade dinâmica do álcool;

σ_e = tensão superficial água-ar;

σ_a = tensão superficial álcool-ar;

Se = inclinação da reta do gráfico que relaciona a absorção de água (St) com a raiz do tempo;

Sa = inclinação da reta do gráfico que relaciona a absorção de álcool (St) com a raiz do tempo;

Os valores de viscosidade, tensão superficial e densidade da água e álcool são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros característicos dos líquidos utilizados na absorção capilar (T = 20°C)

Líquido	σ (dynes/cm)	μ (centipoise)	ρ (g/cm ³)
Água	72,75	1,005	1,000
Álcool	23,04	1,2	0,789

O aparato do ensaio de absorção de água por capilaridade também foi utilizado para determinar o ângulo de molhamento aparente. A única alteração consistiu na substituição da água destilada e deionizada por álcool etílico. As amostras utilizadas foram as mesmas do ensaio com água, sendo estas previamente secas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

A lama vermelha empregada neste estudo foi coletada em Poços de Caldas-MG, seguindo o procedimento de amostragem da NBR 10007 (2004)-Amostragem de resíduos sólidos. A Figura 45a mostra a LV *in natura*, com teor de umidade de 61,5% e a Figura 45b apresenta a LV com granulometria <0,60mm.



a)



b)

Figura 45 – (a) Lama vermelha in natura (b) seca com granulometria <0,60 mm

4.1.1 Análise química

A Tabela 12 apresenta as análises químicas da lama vermelha seca a 105°C e calcinada à 600,700, 800 e 900°C por uma (01) hora, obtidas por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Tabela 12: Teores dos óxidos (%) obtidos nas análises químicas

Const.	LV_SECA	LV_600	LV_700	LV_800	LV_900
	% Óxidos	% Óxidos	% Óxidos	% Óxidos	% Óxidos
Al ₂ O ₃	32,220	28,948	28,639	28,651	29,645
Fe ₂ O ₃	23,977	19,528	19,033	18,882	18,924
SiO ₂	21,904	18,362	18,496	18,693	18,248
Na ₂ O	9,321	9,014	9,469	9,708	8,912
CaO	3,697	3,058	3,016	2,955	3,028
TiO ₂	3,139	2,634	2,696	2,605	2,632
K ₂ O	2,394	2,101	2,089	2,066	2,114
ZrO ₂	1,498	1,104	1,113	1,078	1,087
P ₂ O ₅	0,554	0,480	0,595	0,587	0,493
MnO	0,470	0,379	0,384	0,302	0,366
V ₂ O ₅	0,277	0,238	0,256	0,281	0,282
NbO	0,276	0,215	0,204	0,203	0,211
SO ₃	0,088	0,078	0,162	0,154	0,115
Cl	0,062	0,228	0,219	0,206	0,314
SrO	0,039	0,036	0,037	0,029	0,031
Cr ₂ O ₃	0,037	0,019	0,010	0,016	0,024
As ₂ O ₃	0,011	0,014	0,017	0,015	0,011
ZnO	0,011	0,009	0,009	0,011	0,010
CuO	0,010	0,017	0,005	0,014	0,016
SnO ₂	0,005	0,009	0,008	0,013	0,011
Y ₂ O ₃	0,005	0,009	ND	0,011	0,012
CdO	0,003	0,004	0,023	0,006	ND
Rb ₂ O	0,004	0,006	0,008	0,005	0,004
SeO ₂	ND	ND	0,003	ND	ND
Perda ao fogo	0,00	9,76	11,02	12,69	13,51

ND – Não detectado

Os principais óxidos da lama vermelha seca ou calcinada são a alumina (Al₂O₃), ferro (Fe₂O₃), sílica (SiO₂) e sódio (Na₂O). Os três primeiros constituintes são resultantes da composição química da

bauxita. Já, a presença de Na_2O nas amostras deve-se a adição de hidróxido de sódio durante a etapa da digestão do processo Bayer.

Os elementos Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 representam 78% da constituição da lama vermelha seca e 66% da constituição da LV calcinada. Incluindo o Na_2O , este percentual sobe para mais de 87% para a LV seca e mais de 75% para a LV calcinada, como apresentado na Figura 46.

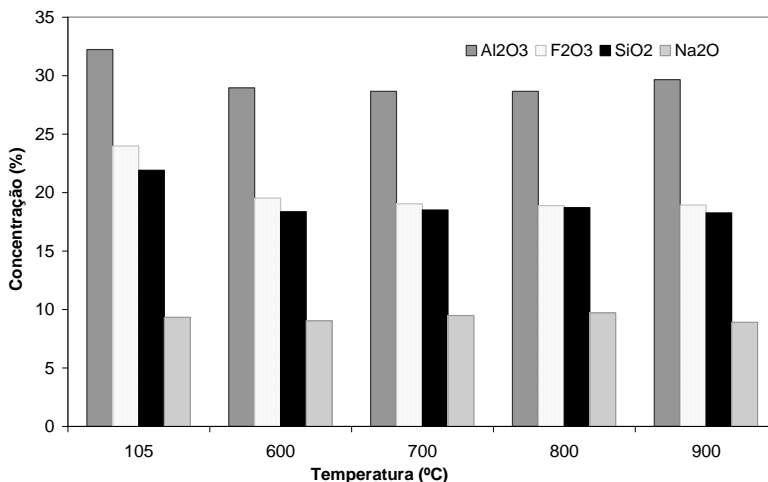
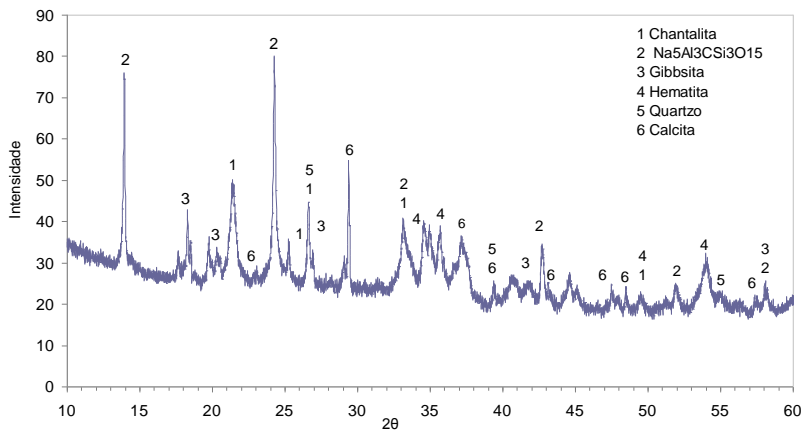


Figura 46 – Histograma dos constituintes majoritários da lama vermelha seca e calcinada

Os teores de Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 são maiores nas amostras de lama vermelha seca à 105°C em relação às calcinadas. Os teores de Na_2O se mantiveram constantes, seja para a LV seca ou para a LV calcinada.

4.1.2 Análise Mineralógica

A Figura 47 apresenta a análise mineralógica da lama vermelha seca à 105°C.



As fases detectadas na lama vermelha seca foram a chantalita (1), cancrenita (2), gibbsita (3), hematita (4), quartzo (5) e calcita (6).

Os difratogramas das amostras de lama vermelha calcinada são mostrados na Figura 48. As fases identificadas nas amostras de LV calcinadas foram a cancrenita (1), quartzo (2), hematita (3), nefelina (4) e silicato de alumínio sódio potássio (5). Os picos de chantalita, gibbsita e calcita, identificados na LV seca, desaparecem nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C. A cancrenita é transformada na forma de nefelina na amostra de LV calcinada à 800 °C e, em silicato de alumínio sódio potássio (5) na amostra de LV calcinada à 900°C.

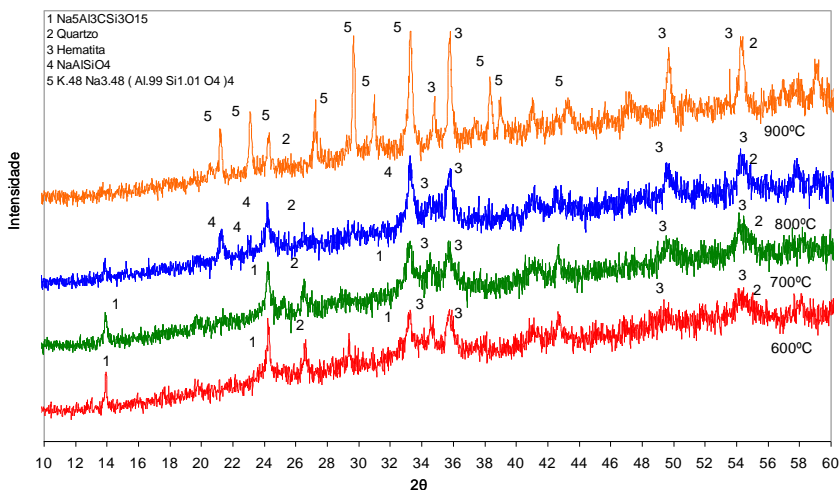


Figura 48 - Difratogramas da lama vermelha calcinada à 600, 700, 800 e 900°C

As análises térmicas diferenciais realizadas na lama vermelha seca e calcinadas à 700 e 900°C são apresentadas nas Figuras 49, 50 e 51. As amostras de LV calcinada à 600 e 800°C apresentaram os mesmos picos identificados na LV calcinada à 700°C. Observa-se a presença de dois picos endotérmicos, o primeiro pico à 193°C é atribuído a desidroxilação dos hidratos de ferro presentes na LV. Já, o segundo pico à 310°C corresponde a desidroxilação da gibbsita. A gibbista ($\text{Al}(\text{OH})_3$) encontrada na lama seca é transformada na forma $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas amostras calcinadas à 600 e 700 °C e depois em coríndon, forma estável de óxido de alumínio, na amostra calcinada à 900°C.

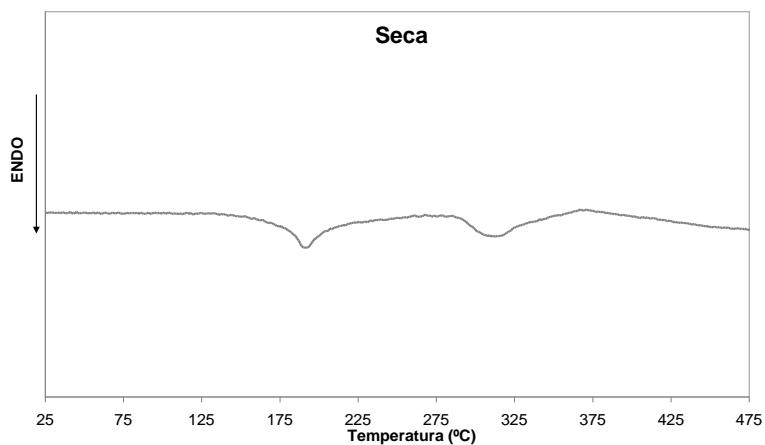


Figura 49 – Termograma da lama vermelha seca

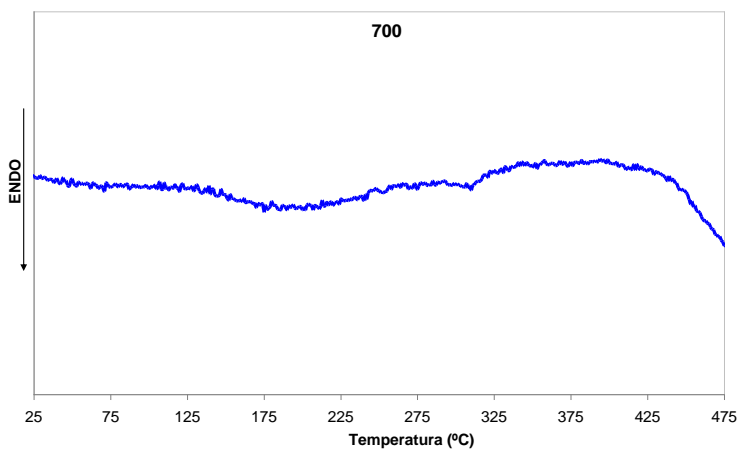


Figura 50 – Termograma da lama vermelha calcinada à 700°C

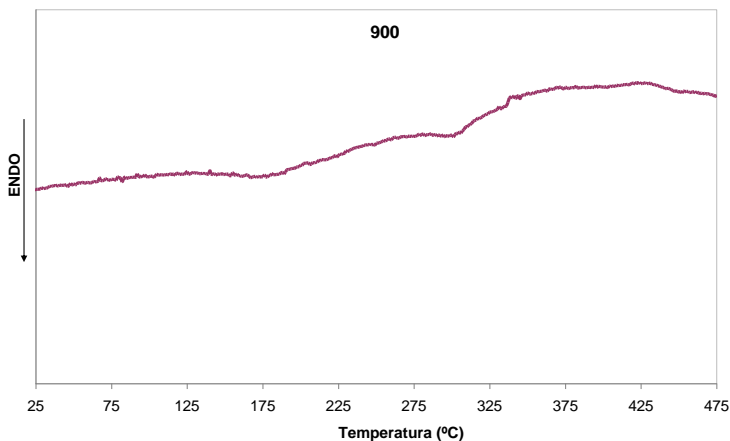


Figura 51-Termograma da lama vermelha calcinada à 900°C

4.1.3 Análise granulométrica

Os resultados da composição granulométrica da lama vermelha seca à 105°C, obtidos pelo método de difração à laser são apresentados na Figura 52. A LV é um material fino, com 100% das suas partículas com diâmetro inferior à 0,018 mm , 50% das suas partículas com diâmetro inferior à 0,0020 mm e 30% das suas partículas com diâmetro inferior à 0,001 mm

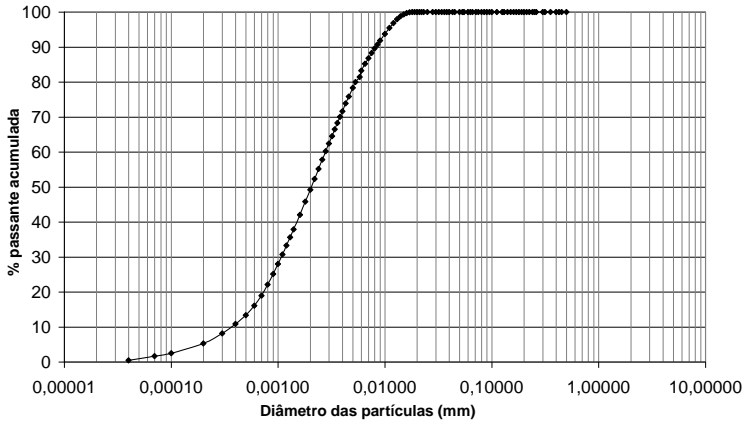


Figura 52 – Curva de distribuição granulométrica da lama vermelha

4.1.4 Massa específica

Os resultados da massa específica da lama vermelha são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Massa específica da lama vermelha

Amostra	M específica (g/cm ³)
Seca	2,71
600	2,71
700	2,72
800	2,77
900	3,01

A variação da massa específica da lama vermelha em função da temperatura de calcinação é apresentada na Figura 53.

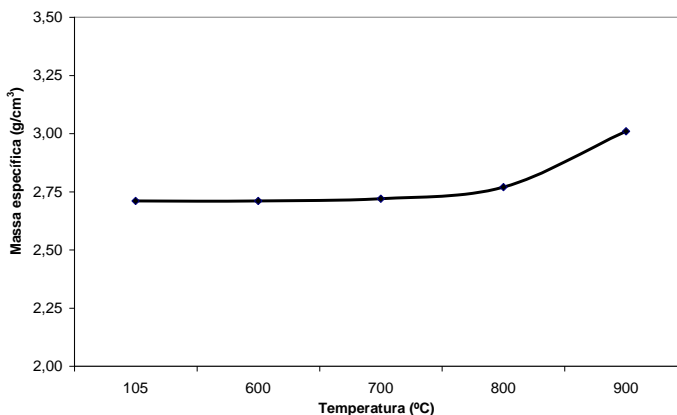


Figura 53 – Variação da massa específica da lama vermelha em função da temperatura de calcinação

A lama vermelha seca apresentou massa específica de $2,71 \text{ g/cm}^3$. Este valor aumenta em função da temperatura de calcinação a partir de 800 e, à 900°C atingindo uma massa específica próxima a do cimento CII-F-32 utilizado nesta pesquisa. Isso pode ser devido aos efeitos fundentes do Na_2O , além da obtenção de uma estrutura cristalina mais densa e estável nestas temperaturas.

4.2 AVALIAÇÃO AMBIENTAL

As amostras de lama vermelha seca e calcinada do estudo apresentaram pH alcalino com valores inferiores ao limite de 12,5 estipulado pela NBR 10004 (2004), não sendo caracterizada como um resíduo corrosivo. A verificação da toxicidade da LV seca e calcinada foi verificada através do ensaio de lixiviação descrito na NBR 10005 (2004).

4.2.1 Lixiviação

As concentrações lixiviadas da lama vermelha seca e calcinada à 600, 700, 800 e 900°C são apresentadas na Tabela 14 e Figura 54. Os resultados mostram que a lama, seja calcinada ou seca, é classificada com resíduo perigoso (classe I), pois em todos os casos apresentaram concentrações de cromo e selênio superiores aos valores limites

definidos pelo anexo F da NBR 10004 (2004). As concentrações lixiviadas de **Ca** e de **Fe** tendem a diminuir em função da temperatura de calcinação. Ao contrário, o elemento **Cu** apresenta uma tendência de concentrações lixiviadas crescentes em função da temperatura de calcinação. Não houve lixiviação detectável de **Al**, **Si**, **Na** e **Ti** mostrando que estes elementos se encontram em compostos químicos estáveis.

Tabela 14: Concentrações lixiviadas dos elementos das amostras de lama vermelha seca e calcinada (mg/L)

Elementos	LV_Seca		LV_600		LV_700		LV_800		LV_900	
	mg/L	DP	mg/L	DP	mg/L	DP	mg/L	DP	mg/L	DP
Al	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	34,761	6,235	29,636	6,205	38,113	6,303	20,650	5,990	22,317	6,116
Si	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ca	595,305	14,862	521,866	14,476	497,750	14,153	398,630	13,761	208,526	12,046
Ti	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,520	1,849	ND	ND
P	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn	ND	ND	19,775	7,241	ND	ND	22,364	7,151	23,459	7,368
V	ND	ND	15,238	10,842	ND	ND	ND	ND	14,805	11,139
Nb	5,000	1,728	4,151	1,761	4,522	1,566	3,363	1,722	ND	ND
S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	11,219	2,015	7,222	2,099	3,418	1,973	ND	ND	ND	ND
Cr	11,371	8,634	16,056	8,819	11,588	8,381	28,003	8,899	8,902	7,580
As	ND	ND	ND	ND	10,770	2,679	3,648	2,647	5,884	2,653
Zn	13,978	3,308	6,858	3,414	12,615	3,269	17,767	3,155	8,240	3,356
Cu	8,600	3,561	18,536	3,745	6,028	3,619	24,705	3,749	29,822	3,771
Sn	7,753	4,962	6,593	4,938	ND	ND	ND	ND	22,470	5,116
Y	4,287	2,582	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cd	ND	ND	15,738	4,401	14,710	4,608	ND	ND	ND	ND
Rb	ND	ND	ND	ND	4,928	2,197	ND	ND	4,189	2,236
Se	4,251	2,582	6,481	2,638	10,731	2,569	6,050	2,616	6,080	2,589
pH final	6,410		6,570		6,580		6,460		5,390	

ND significa não detectado.

DP significa desvio padrão.

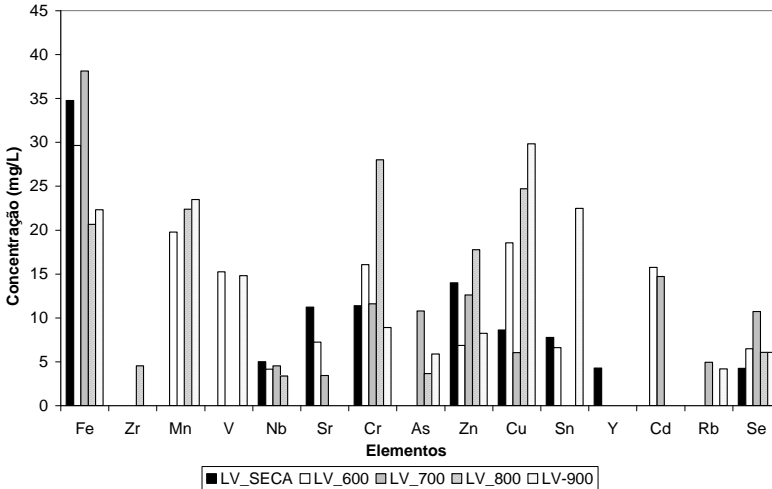


Figura 54 – Concentrações dos elementos lixiviados das amostras de lama vermelha seca e calcinada

Através dos valores do pH determinados no início e fim do procedimento do ensaio de lixiviação (Figura 51), percebe-se que a lama vermelha seca ou calcinada até 800°C é um material alcalino. A adição de hidróxido de sódio e cal utilizados durante o processo Bayer podem ter contribuído para a alcalinidade das amostras.

A lama calcinada à 900°C apresentou um pH na faixa de 7 e 9. Esta poderá levar a uma redução da alcalinidade dos fluídos dos poros e, no final, a uma desestabilização dos compostos de hidratação quando usada em produtos cimentícios.

Os valores do pH das amostras diminuiram após período de 18 horas de agitação, apresentando valores entre 5 e 7, conforme Figura 55. Estes resultados ocorreram devido à solução ácida que foi utilizada como lixiviante.

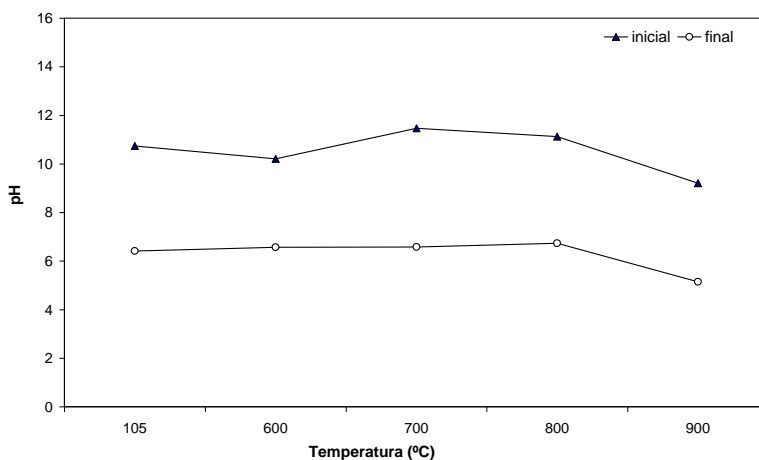


Figura 55 – Valores do pH antes e depois do ensaio de lixiviação

4.2.2 Solubilização

Apesar da lama vermelha em estudo ser classificada como um resíduo perigoso e não existir a necessidade da realização do ensaio de solubilização para classificação do resíduo, optou-se pela realização do mesmo, porque é mais adaptado a realidade da nossa pesquisa, pois não há imposição de pH ácido para verificar as concentrações de contaminantes nos extratos solubilizados da LV em condições normais de uso.

As concentrações dos elementos solubilizados das amostras de lama vermelha seca e calcinada são apresentados na Tabela 15 e Figura 56. Na maioria dos casos as concentrações mínimas foram obtidas para as lamas calcinadas à 700°C e 800°C que apresentam os maiores valores de pH (alcalinos). Por outro lado, as concentrações máximas solubilizadas são obtidas para as amostras de lama calcinadas à 900°C que apresentaram os valores de pH mínimos (neutros).

Os elementos **As**, **Cd**, **Cu**, **Cr**, **Fe**, **Mn**, **Se** e **Zn** apresentaram concentrações superiores aos limites recomendados no anexo G da NBR 10004 (2004).

Os elementos **As**, **Ca**, **Fe**, **Cu** e **Rb** solubilizaram em todas as amostras da lama vermelha, seja seca ou calcinada.

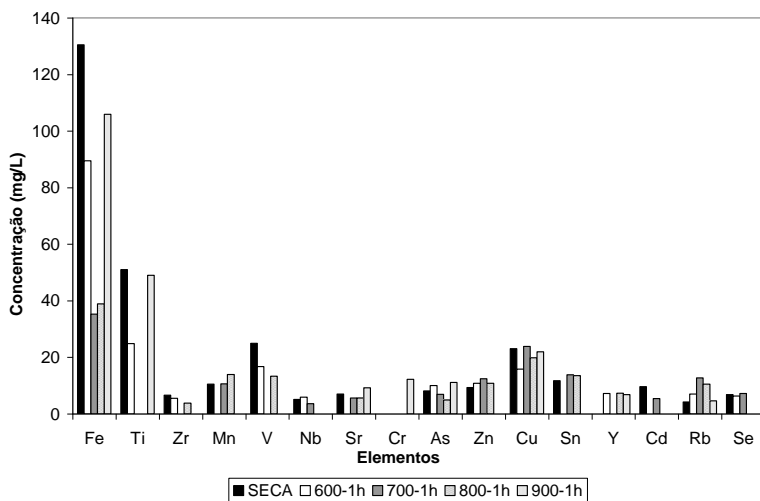


Figura 56 – Concentrações dos elementos solubilizados das amostras de lama vermelha seca e calcinada

Tabela 15: Concentrações solubilizadas dos elementos das amostras de lama vermelha seca e calcinada (mg/L)

Elementos	LV_Seca		LV_600		LV_700		LV_800		LV_900	
	mg/L	DP	mg/L	DP	mg/L	DP	mg/L	DP	mg/L	DP
Al	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	130,442	7,541	89,447	6,934	35,265	6,429	38,888	6,169	105,909	7,032
Si	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ca	76,718	33,551	62,866	27,670	39,263	26,022	35,861	29,594	97,064	32,752
Ti	50,962	13,963	24,852	14,003	ND	ND	ND	ND	49,005	14,294
K	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zr	6,624	1,945	5,470	1,936	ND	ND	3,810	1,911	ND	ND
P	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn	10,488	7,624	ND	ND	10,624	7,487	13,895	7,602	ND	ND
V	24,938	11,742	16,729	11,132	ND	ND	13,331	11,531	ND	ND
Nb	5,088	1,788	5,903	1,800	3,630	1,740	ND	ND	ND	ND
S	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	7,065	2,107	ND	ND	5,636	2,018	5,611	2,054	9,225	2,144
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12,188	9,135
As	8,091	2,785	9,976	2,630	6,899	2,650	4,943	2,679	11,091	2,841
Zn	9,307	3,463	10,797	3,467	12,439	3,295	10,795	3,345	ND	ND
Cu	23,084	3,859	15,851	3,789	23,880	3,707	19,877	3,766	21,967	3,857
Sn	11,763	5,041	ND	ND	13,802	4,888	13,524	4,988	ND	ND
Y	ND	ND	7,228	2,072	ND	ND	7,266	2,013	6,767	2,097
Cd	9,634	4,595	ND	ND	5,456	4,682	ND	ND	ND	ND
Rb	4,184	2,305	6,991	2,289	12,773	2,235	10,564	2,240	4,611	2,317
Se	6,781	2,700	6,319	2,714	7,231	2,599	ND	ND	ND	ND
pH final	10,610		10,300		12,240		11,710		7,150	

ND significa não detectado.

DP significa desvio padrão.

O **As** apresentou concentrações em torno de 500 à 1.100 vezes superiores ao limite de 0,01 mg/L recomendado pela NBR 10004 (2004) para solubilização.

As concentrações solubilizadas do **Cd** mostram valores entre 1.000 à 1.800 vezes superiores ao limite estabelecido em norma de 0,005 mg/L.

Na amostra de lama vermelha calcinada à 900°C o **Cr** lixiviou cerca de 240 vezes superior ao valor limite estabelecido pela NBR 10004 (2004).

O **Fe** mostrou concentrações em torno de 117 à 433 vezes superiores ao limite que é 0,3 mg/L. **Mn** apresentou solubilização 100 à 140 vezes superiores ao valor normalizado de 0,1 mg/L.

O limite de concentração estabelecido para o **Se** em norma é de 0,01 mg/L, os valores obtidos nas amostras de lama vermelha foram 600 à 700 vezes acima do limite.

4.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

4.3.1 Consumo de hidróxido de cálcio

Para a avaliação da atividade pozolânica da lama vermelha (seca e calcinada) foram produzidas pastas constituídas de 50% de cada tipo de LV e 50% de hidróxido de cálcio. Também, foi confeccionada uma amostra referência (REF), constituída de 50% de farinha de sílica inerte (granulometria inferior à 150 µm) e 50% hidróxido de cálcio (Tabela 16).

Manteve-se a relação água/sólido de 0,60 para todas as amostras com o uso de 2% de aditivo superplastificante em todas as pastas, exceto, na amostra de lama vermelha calcinada à 900°C, a qual necessitou de uma menor quantidade de aditivo superplastificante (1%). O percentual de aditivo adicionado nas amostras se refere ao percentual em relação à massa total de sólidos.

Tabela 16: Dosagem das pastas com hidróxido de cálcio (% em massa)

Amostra	Lama Vermelha (%)	F.Sílica (%)	Ca(OH) ₂ (%)	a/s	aditivo (%)
Seca	50	0,0	50	0,6	2,0
600	50	0,0	50	0,6	2,0
700	50	0,0	50	0,6	2,0
800	50	0,0	50	0,6	2,0
900	50	0,0	50	0,6	1,0
REF	0,0	50	50	0,6	0,0

Após 3,7 e 28 dias, a partir da análise térmica diferencial, foi determinado o consumo de hidróxido de cálcio. O consumo de hidróxido de cálcio foi obtido pela relação entre a área do pico do hidróxido de cálcio residual do termograma das pastas com lama vermelha (A_p) e a área do pico do hidróxido de cálcio residual do termograma (A_{ref}).

A Figura 57 mostra os termogramas das pastas com lama vermelha seca aos 3,7 e 28 dias. O pico endotérmico à 115 e 125°C indica a presença de silicato de cálcio hidratado (CSH) e possivelmente gel CAH. A fase Afm é evidenciada pelo pico endotérmico à 200°C. O pico em torno de 320°C é atribuído a desidroxilação da gibbsita - Al(OH)₃. O pico entre 500 e 550°C representa o Ca(OH)₂ residual.

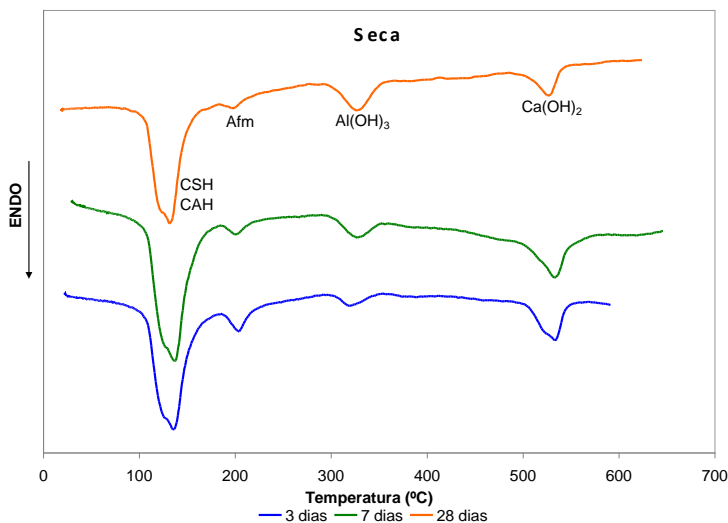


Figura 57 – Termogramas das pastas com lama vermelha seca

Através da análise dos termogramas é possível perceber que quanto maior a idade menor é a área do pico do Ca(OH)_2 e consequentemente maior é o consumo de hidróxido de cálcio.

A redução da área do pico de hidróxido de cálcio ao longo do tempo e a presença de silicato de cálcio hidratado, da fase Afm e possivelmente gel CAH, indicam que a lama vermelha seca possui atividade pozolânica, pois a sílica e alumina contidas na mesma reagiram com o hidróxido de cálcio formando estes compostos com propriedades cimentantes.

As Figuras 58, 59 e 60 apresentam os termogramas das pastas produzidas com lama vermelha calcinada à 600, 700 e 800°C. É possível observar os mesmos picos identificados nos termogramas de lama vermelha seca. Também, houve um aumento do consumo do hidróxido de cálcio com a idade, indicando a atividade pozolânica destes materiais. Entretanto, quando comparadas com a lama vermelha seca verifica-se a ausência do pico da fase Afm, isto pode ser atribuído a modificação da estrutura cristalina da lama vermelha após o processo de calcinação.

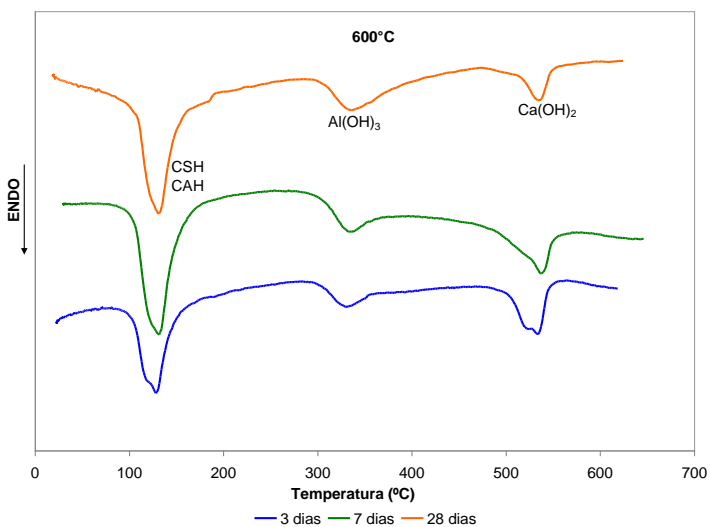


Figura 58 – Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 600°C

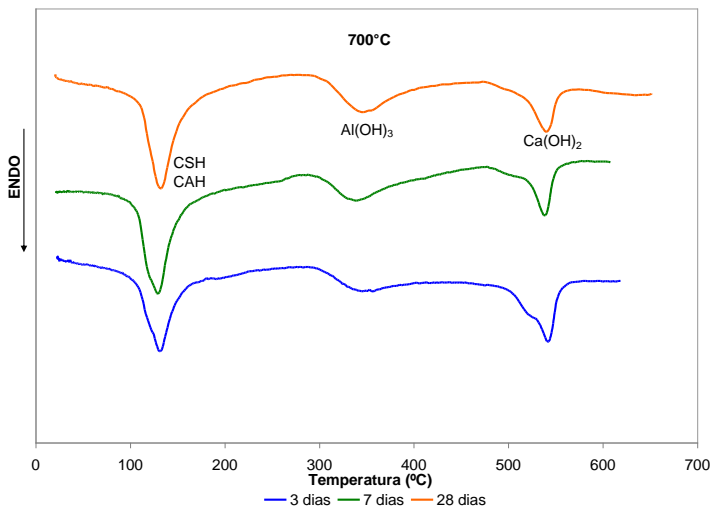


Figura 59 - Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 700°C

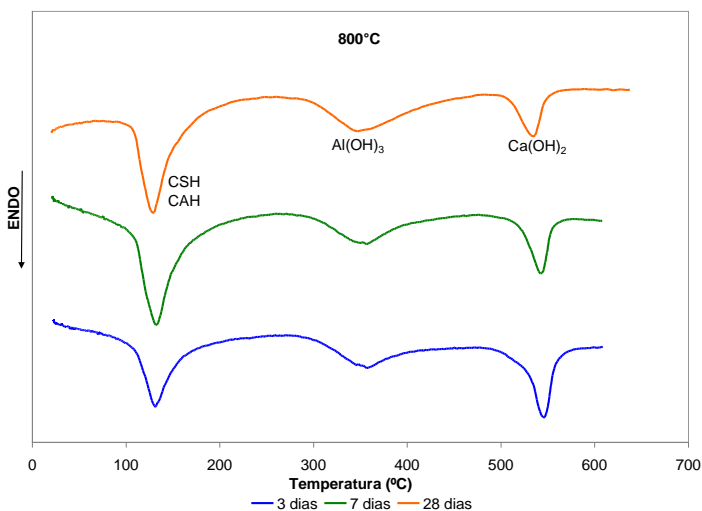


Figura 60 – Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 800°C

Diferente das outras amostras, na pasta com lama vermelha calcinada à 900°C (Figura 57) observa-se a ausência de gibbsita atribuído à sua desidroxilação completa e irreversível transformando-se na formas de alumina alfa ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$). Na Figura 61 são apresentados os termogramas da amostra de referência aos 3,7 e 28 dias. As áreas dos picos de hidróxido de cálcio entre 500 e 600°C foram utilizadas como referência (100% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) para o cálculo do consumo de hidróxido de cálcio das pastas contendo a LV.

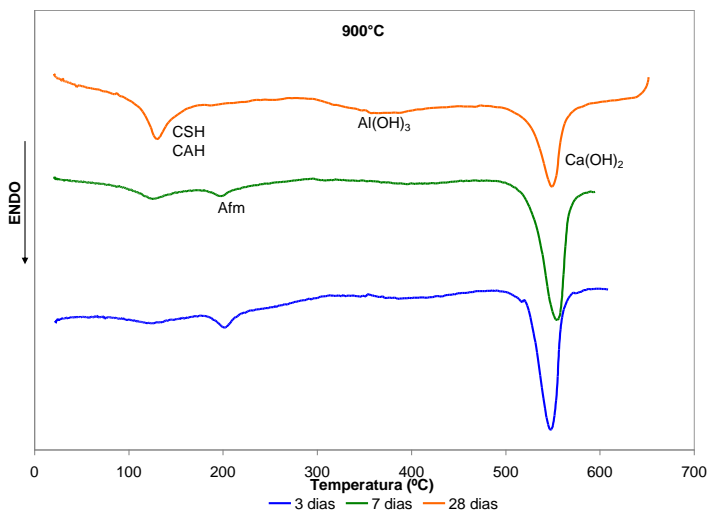


Figura 61 - Termogramas das pastas com lama vermelha calcinada à 900°C

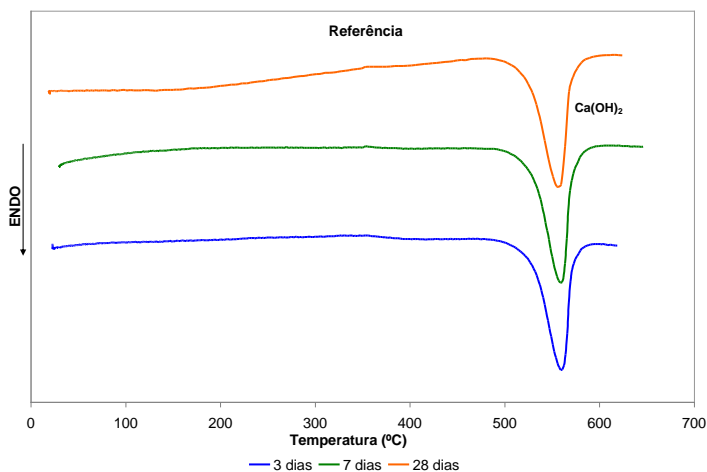


Figura 62 – Termogramas das pastas de referência

A evolução do consumo de hidróxido de cálcio aos 3,7 e 28 dias das amostras de lama vermelha seca e calcinadas à 600, 700, 800 e 900°C é mostrado na Figura 63. O consumo de hidróxido de cálcio é maior quando a idade das amostras é maior. Aos 28 dias as pastas contendo a

LV seca e calcinadas à 600, 700 e 800°C apresentam um consumo de hidróxido de cálcio superior a 80%, sendo que o máximo de 92% é atingido pela pasta contendo a lama calcinada à 600°C. A pasta contendo a LV calcinada à 900°C apresentou o menor consumo de hidróxido de cálcio aos 28 dias; isso pode ser devido cristalização completa da lama nesta temperatura. Também, nas menores idades (3 e 7 dias) houve um atraso no consumo do hidróxido de cálcio devido ao baixo pH (neutro) desta lama.

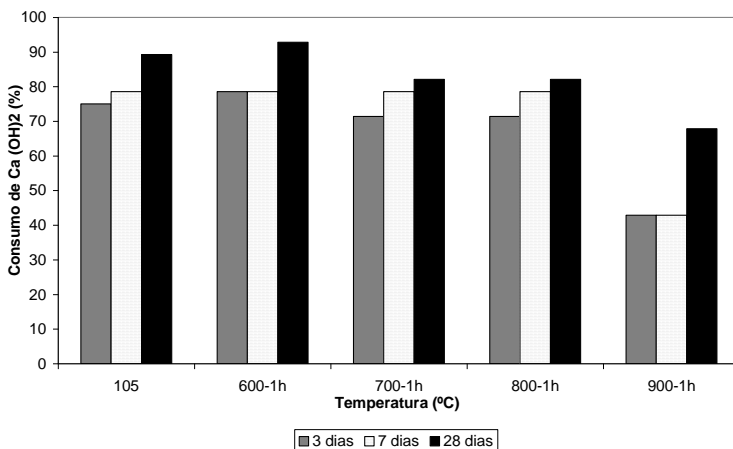


Figura 63 – Consumo de hidróxido de cálcio ao longo do tempo

4.3.2 Índice de atividade pozolânica – NBR 5752

Os índices de atividade pozolânica da lama vermelha seca e calcinada também foram determinados utilizando-se a metodologia descrita na NBR 5752 (1992). Esta norma avalia a pozolanicidade do material, que além de apresentar um teor de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$, deve possuir um índice de atividade pozolânica superior ou igual a 75%.

A Tabela 17 apresenta os percentuais dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ obtidos par as amostras de lama vermelha seca e calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C.

Tabela 17: Percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 nas amostras de lama vermelha

Propriedades	Seca	600	700	800	900
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, %min.	78,10	66,84	66,17	66,23	66,82

Os resultados mostraram que apenas a lama vermelha seca apresenta percentual superior ao estabelecido pela norma. Apesar destes resultados, optou-se pela realização do ensaio de resistência à compressão com o intuito de verificar o índice de atividade pozolânica das amostras e comparar com os resultados obtidos pelo método do consumo de hidróxido de cálcio.

Para isso foram produzidas argamassas com a dosagem apresentada na Tabela 18.

Tabela 18: Dosagem das argamassas para determinação I.A.P- NBR 5752

Amostra	Cimento (g)	Lama (g)	Areia IPT (g)	Água (g)	a/agl.
Seca	202,80	94,85	936,00	257,60	0,87
600	202,80	94,85	936,00	233,40	0,78
700	202,80	95,20	936,00	233,40	0,78
800	202,80	96,95	936,00	233,40	0,78
900	202,80	105,35	936,00	233,40	0,76
REF-C	312,00	0,00	936,00	183,50	0,59

A Tabela 19 mostra os resultados da resistência à compressão média das argamassas aos 28 dias e o índice de atividade pozolânica da lama vermelha seca e calcinada.

Tabela 19: Índice de atividade pozolânica da lama vermelha - NBR 5752

Amostra	Resistência Média (MPa)	D.P. (MPa)	C.V. (%)	IAP (%)
Seca	10,39	0,24	2,27	38,33
600	12,12	0,39	3,21	44,71
700	11,97	0,07	0,57	44,18
800	10,96	0,07	0,63	40,45
900	12,85	0,57	4,40	47,41
REF-C	27,10	2,16	7,98	

DP significa desvio padrão.

CV significa coeficiente de variação.

Os resultados dos índices de atividade pozolânica demonstram que as amostras de lama vermelha seca ou calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C não apresentam o índice de atividade pozolânica

mínimo de 75% quando avaliadas pela metodologia da NBR 5752 (1992), conforme apresentado na Figura 64.

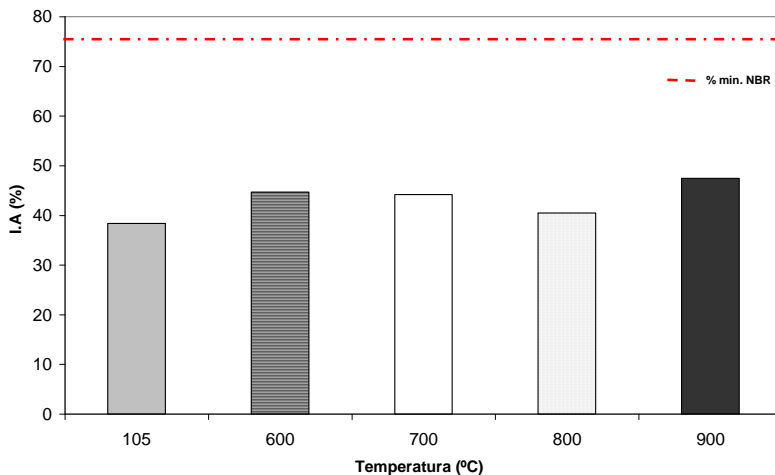


Figura 64 – Índice de atividade pozolânica da lama vermelha com cimento aos 28 dias NBR 5752

De acordo com a NBR 5752 (1992), as quantidades de água para produzir as argamassas contendo a pozolana e a argamassa de referência são determinadas de maneira a obter um índice de consistência de 225 ± 5 mm. Devido a isso, as relações água/aglomerantes ficaram altas, diminuindo assim as resistências à compressão obtidas.

Com o objetivo de reduzir esta relação (água/aglomerante) e mantê-la constante para todas as amostras, o ensaio de pozolanidade foi realizado novamente, mas com o uso de um aditivo superplastificante. Na Tabela 19 estão apresentadas as dosagens usadas para moldagem das argamassas. O percentual de aditivo adicionado nas amostras refere-se ao percentual em relação à massa de cimento.

Tabela 20: Dosagem em volume das argamassas com mesma relação água/aglomerante

Amostra	Cimento (g)	Lama (g)	Areia IPT (g)	Água (g)	a/agl.	Aditivo (%)
Seca	202,80	95,77	936,00	176,16	0,59	1,28
600	202,80	95,77	936,00	176,16	0,59	0,40
700	202,80	96,12	936,00	176,36	0,59	0,80
800	202,80	97,89	936,00	177,41	0,59	0,80
900	202,80	106,37	936,00	182,41	0,59	0,10
REF-C	312,00	0,00	936,00	184,08	0,59	0,00

A Tabela 21 mostra os resultados da resistência à compressão média das argamassas e índice de atividade pozolânica obtidos aos 28 dias.

Tabela 21: Índice de atividade pozolânica da lama vermelha

Amostra	Resistência Média (MPa)	D.P. (MPa)	C.V. (%)	IAP (%)
Seca	14,77	1,32	8,92	65,79
600	14,56	0,58	3,99	64,86
700	14,50	0,53	3,66	64,59
800	14,39	1,08	7,51	64,10
900	15,94	0,00	0,00	71,00
REF-C	22,45	0,39	1,76	

DP significa desvio padrão.

CV significa coeficiente de variação.

Houve um aumento do índice de atividade pozolânica da lama vermelha quando comparado ao obtido no ensaio anterior, onde a relação água/aglomerante não era constante. Os índices de pozolanicidade obtidos indicam que a LV seca ou calcinada não é considerada uma pozolona, pois apresenta um IAP inferior a 75% e, que as resistências à compressão obtidas podem ser atribuídas mais ao efeito fíler. Todavia, os resultados de avaliação de atividade pozolânica pelo método do consumo de hidróxido de cálcio comprovam que há uma atividade pozolânica para as amostras de LV seca e calcinadas à 600,700 e 800°C. Também, mostram que no caso da LV calcinada à 900°C, esta parece agir mais como fíler do que como pozolona colaborando para os melhores resultados obtidos pela norma NBR 5752 (1992).

Convém destacar que a avaliação da atividade pozolânica da lama vermelha pelo método de resistência à compressão (NBR 5752:1992) não é o mais adequado, pois ele caracteriza erroneamente a LV calcinada à 900°C como material com maior índice de atividade pozolânica, sendo que o mesmo possui o menor consumo de hidróxido de cálcio e formação de C-S-H.

4.4 INVESTIGAÇÃO DOS COMPOSTOS HIDRATADOS

4.4.1 Produção das pastas

As pastas produzidas para investigação dos compostos hidratados e avaliação do calor de hidratação foram moldadas com relação água/aglomerante de 0,30. O cimento CP-II-F-32 foi substituído por 5, 10 e 15% em massa por lama vermelha. A Tabela 22 apresenta a dosagem dos materiais utilizada para produção das pastas.

As quantidades de aditivo superplastificante foram determinadas de acordo com a consistência das amostras. Assim, conforme maior a adição de lama vermelha, mais aditivo utilizou-se para manter a mesma consistência. O percentual de aditivo nas amostras refere-se ao percentual em relação a massa de cimento.

Tabela 22: Dosagem das pastas produzidas com cimento e lama vermelha

Amostra	Cimento (g)	Lama Vermelha (g)	a/agl.	Aditivo (%)
5% -Seca	712,50	37,50	0,30	0,21
5% - 600	712,50	37,50	0,30	0,21
5% - 700	712,50	37,50	0,30	0,21
5% - 800	712,50	37,50	0,30	0,21
5% - 900	712,50	37,50	0,30	0,21
10% -Seca	675,00	75,00	0,30	0,33
10% - 600	675,00	75,00	0,30	0,33
10% - 700	675,00	75,00	0,30	0,33
10% - 800	675,00	75,00	0,30	0,33
10% - 900	675,00	75,00	0,30	0,33
15% -Seca	637,50	112,50	0,30	0,47
15% - 600	637,50	112,50	0,30	0,47
15% - 700	637,50	112,50	0,30	0,47
15% - 800	637,50	112,50	0,30	0,47
15% - 900	637,50	112,50	0,30	0,47
REF 0,21% ad.	750,00	0,00	0,30	0,21
REF 0,33% ad.	750,00	0,00	0,30	0,33
REF0,47% ad.	750,00	0,00	0,30	0,47

As amostras REF 0,21% ad., REF 0,33% ad. e REF 0,47% ad. referem-se as amostras de referência das pastas com substituição de cimento por 5,10 e 15% de lama vermelha, respectivamente.

4.4.2 Difração de raios-x em pastas

O ensaio de difração de raios-X foi realizado nas pastas de referência e nas pastas com 15% de lama vermelha calcinadas à 600 e 900°C, as quais, obtiveram, respectivamente, o maior e o menor consumo de hidróxido de cálcio, nas idades de 3, 7 e 28 dias (Figuras 65 à 67).

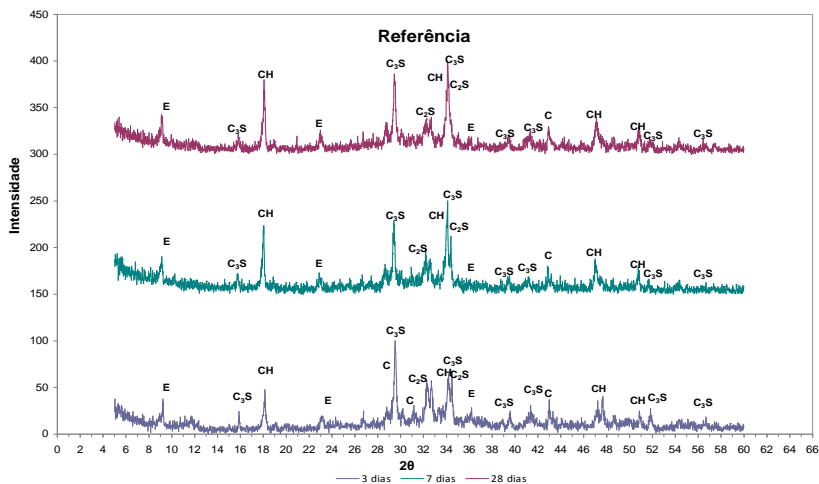


Figura 65 - Difratomogramas das pastas de referência

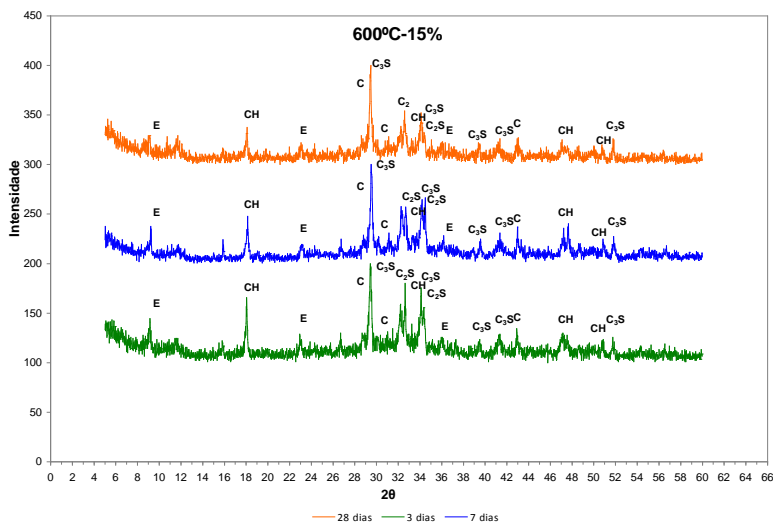


Figura 66- Difratomogramas das pastas com 15% de lama calcinada à 600°C

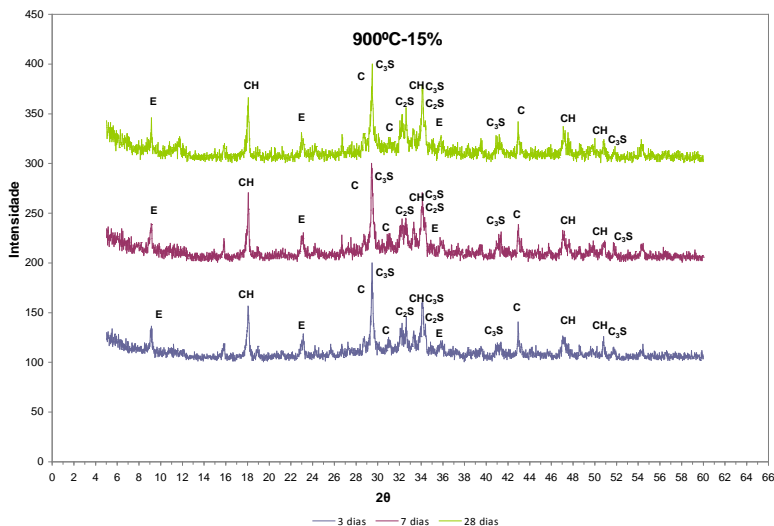


Figura 67- Difratogramas das pastas com 15% de lama calcinada à 900°C

As pastas produzidas com lama vermelha calcinada à 600 e 900°C e as pastas de referência apresentaram os mesmos produtos de hidratação: a etringita (E) e a portlandita (CH). Isso mostra que a incorporação da LV nas misturas não modificou os tipos de compostos normalmente hidratados em uma pasta de cimento.

A presença de calcita (C) nas pastas provém do tipo de cimento utilizado (CPII-F-32), o qual é composto por 6 à 10% de filler calcário.

4.4.3 Análise térmica diferencial em pastas

A pasta de referência e as pastas com 5 e 15% de lama vermelha seca e calcinada à 600,700,800 e 900°C foram submetidas à análise térmica diferencial aos 28 dias.

A análise térmica diferencial da pasta referência (Figura 68) mostra dois picos endotérmicos. O primeiro entre 115 e 135°C do silicato de cálcio hidratado (CSH) e o segundo entre 500 e 600°C da portlandita (CH).

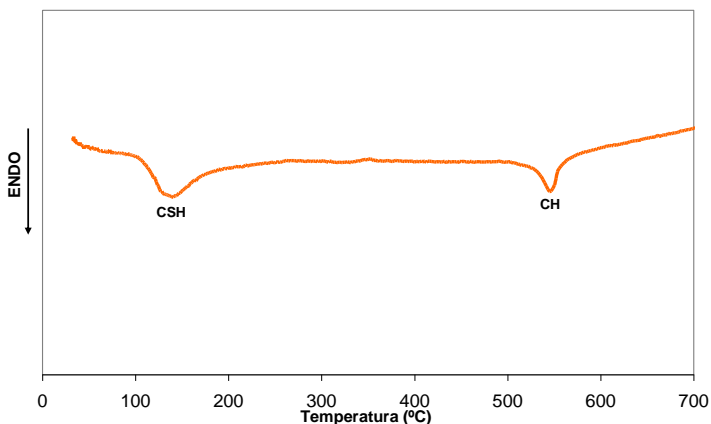


Figura 68 - Termograma da pasta produzida com cimento CP-II-F-32

As Figuras 69 e 70 apresentam os termogramas das pastas produzidas com 5% e 15% de lama vermelha, respectivamente. Todas as pastas produzidas com a LV mostram além dos picos identificados na pasta de referência, dois picos endotérmicos. O primeiro pico à 200°C é correspondente a fase Afm. Este pico é mais destacado nas pastas com 15% de lama vermelha, isso pode ser atribuído a uma maior adição de lama e, conseqüentemente, uma maior quantidade de Al_2O_3 e F_2O_3 disponível para formação da fase Afm. O segundo pico pequeno à 300°C é devido a presença residual da gibbsita. Este último pico menor está ausente nas pastas com lama calcinada à 900°C. Também, nos termogramas das pastas produzidas com LV, o pico entre 115 e 135°C corresponde ao silicato de cálcio hidratado (CSH) e possivelmente gel CAH.

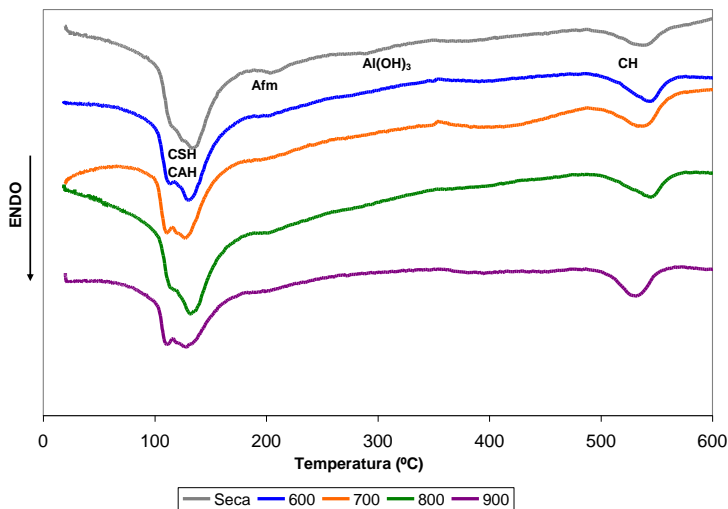


Figura 69 - Termogramas das pastas produzidas com 5% de lama vermelha

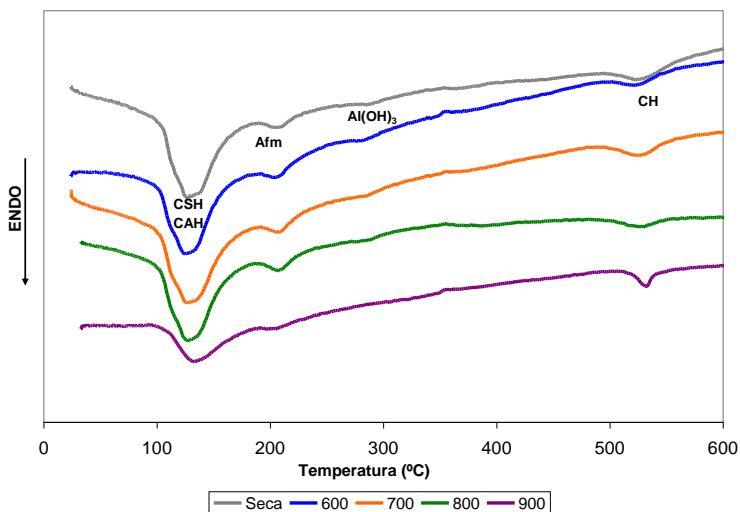


Figura 70 - Termogramas das pastas produzidas com 15% de lama vermelha

As áreas dos picos de silicato de cálcio hidratado e possivelmente gel CAH, das amostras contendo 5% de lama vermelha são menores que as áreas dos picos das pastas com 15% de LV, conseqüentemente, as áreas dos picos de portlandita das pastas com 5% de LV são maiores

quando comparadas com as áreas dos picos das pastas com 15% de LV. Além disso, as pastas com 15% de LV apresentaram maiores áreas de pico da fase Afm. Estas maiores áreas dos picos de silicatos de cálcio hidratados, gel CAH e fase Afm e, as menores áreas dos picos de portlandita nas pastas com 15% de LV podem ser atribuídas a uma maior quantidade de reações pozolânicas.

Os resultados da análise térmica diferencial demonstram que pastas produzidas com 5% ou 15% de lama vermelha, além de silicato de cálcio hidratado, possuem um novo composto hidratado (fase Afm) e possivelmente gel CAH, estes resultantes da reação pozolânica da LV.

4.4.4 Estudo do calor de hidratação

A avaliação do calor de hidratação foi realizada em pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha. Através do ensaio de calor de hidratação obteve-se a variação da temperatura de hidratação das pastas ao longo do tempo e, com estes dados foram determinadas as curvas da evolução do calor de hidratação em função do tempo (Figuras 71,72 e 73).

Através das curvas da evolução do calor de hidratação foram obtidos o calor máximo gerado, período dormente, período de aceleração e o período de pós aceleração das pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha (Tabela 23).

Tabela 23: Calor máximo gerado, período dormente, de aceleração e pós aceleração

Amostra	Período dormente (h)	Período de aceleração (h)	Período de pós aceleração (h)	Q_{máx} J/Kg
Seca-5	6,50	12,80	19,90	131,67
600-5	3,80	9,70	20,00	127,72
700-5	3,90	9,90	19,20	117,86
800-5	3,90	9,80	19,90	133,26
900-5	5,00	12,00	18,90	127,18
REF-5	5,00	12,00	19,80	108,27
Seca-10	5,90	12,00	14,90	129,83
600-10	4,20	9,10	15,00	133,42
700-10	4,50	10,00	15,60	132,47
800-10	4,00	9,90	14,80	115,79
900-10	5,10	12,20	15,00	133,51
REF-10	5,00	12,20	19,20	111,57
Seca-15	6,20	12,80	20,00	135,68
600-15	4,00	9,90	19,80	122,00
700-15	4,10	9,50	20,10	148,89
800-15	4,00	9,00	19,90	122,00
900-15	7,40	13,40	19,80	143,78
REF-15	7,10	14,50	19,50	94,14

As pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha apresentaram maior calor de hidratação quando comparadas com as amostras de referência. Também, quanto maior o teor de LV maior é o calor gerado. Este aumento do calor de hidratação é devido a LV possuir em sua composição química elevado teor de Al_2O_3 (em torno de 29%), este bem superior ao do cimento (em torno de 4,09%), alterando assim a cinética de hidratação das pastas.

Como o primeiro pico de calor acontece imediatamente após a mistura da água com o cimento, não foi possível detectar o mesmo, pois o calorímetro foi introduzido na amostra após este período.

O terceiro pico da curva de calor de hidratação corresponde a formação do monossulfoaluminato. As pastas produzidas com lama vermelha também apresentam o terceiro pico, indicando a formação de

um composto da fase Afm, como também identificado através de análise térmica diferencial.

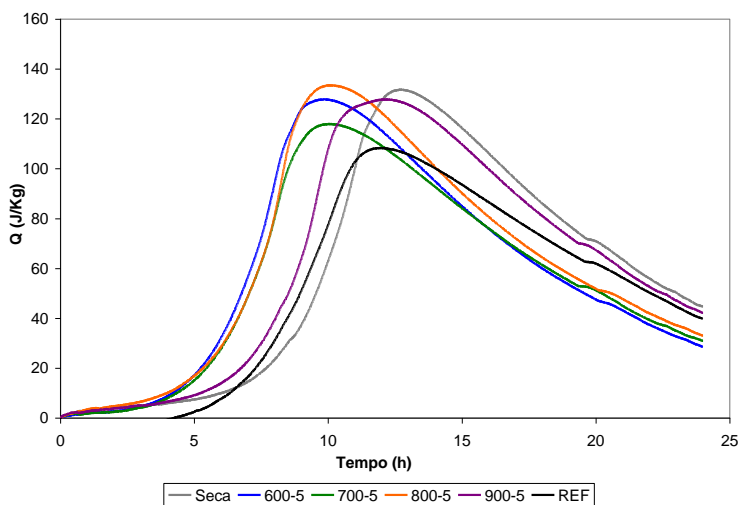


Figura 71– Evolução do calor de hidratação nas pastas produzidas com 5% de lama vermelha

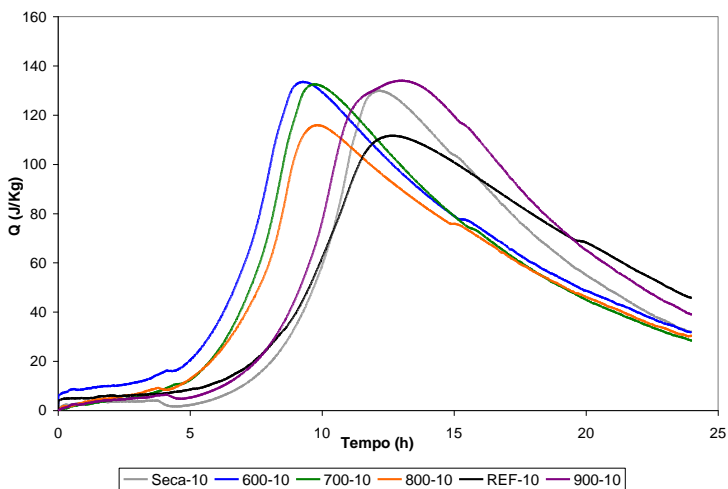


Figura 72 – Evolução do calor de hidratação nas pastas produzidas com 10% de lama vermelha

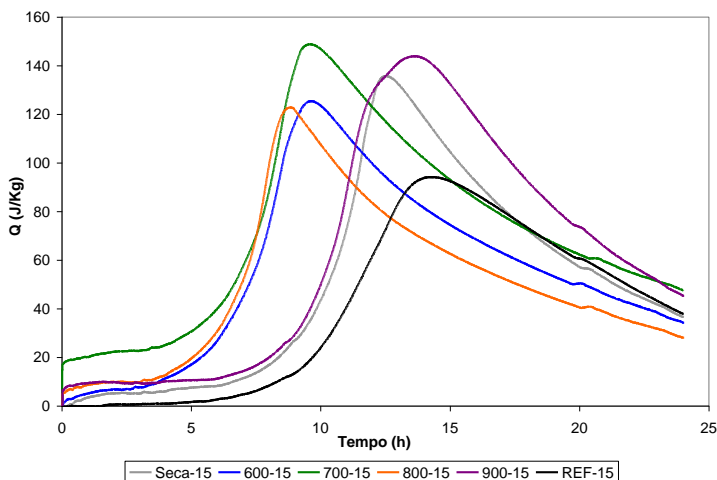


Figura 73 – Evolução do calor de hidratação nas pastas produzidas com 15% de lama vermelha

As pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram os menores períodos de dormência e os menores períodos de aceleração, quando comparadas com as demais amostras produzidas com LV, indicando uma aceleração na formação dos silicatos de cálcio hidratados. As curvas deslocadas para a esquerda indicam as acelerações das reações.

Pastas confeccionadas com 5,10 e 15% de lama vermelha calcinada à 900°C apresentam período de dormência e período de aceleração superiores aos detectados nas amostras com LV calcinada à 600,700 e 800°C e, próximos da amostra de referência, apresentando curvas deslocadas para a direita. Em geral, pastas com LV seca apresentam maior período de dormência, indicando um retardo das reações. Também, pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama seca apresentam período de aceleração maior que o observado nas amostras com LV calcinada à 600,700 e 800°C, entretanto, mostram períodos de acelerações próximos das pastas com LV calcinada à 900°C.

Para cada teor de lama vermelha os períodos de pós aceleração das pastas com LV seca ou calcinada mantiveram-se constantes.

A Figura 74 apresenta o tempo de início de pega das pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha.

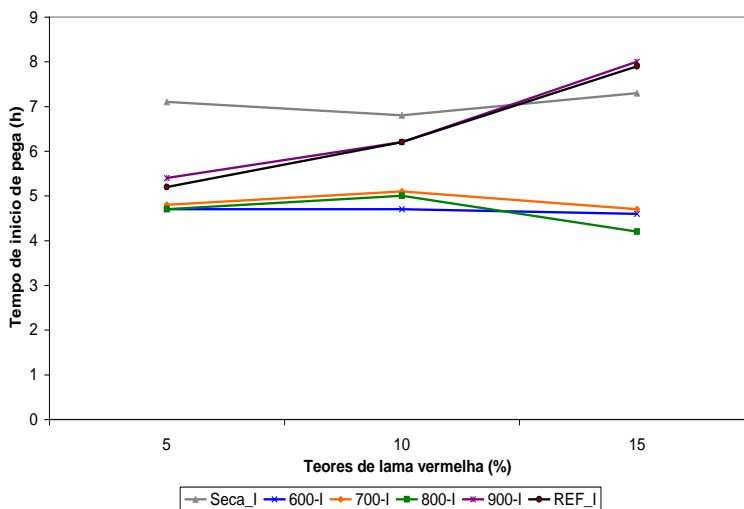


Figura 74 – Tempo de início de pega das pastas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha e das pastas de referência

As acelerações das reações de hidratação nas pastas com lama vermelha calcinada à 600,700 e 800°C diminuíram o tempo de início de pega. As pastas produzidas com LV calcinada à 900°C apresentam tempos de início de pega próximos dos tempos de início de pega das pastas de referência. A pasta com LV seca apresentou maior tempo de início de pega quando comparada com todas as pastas, indicando que o cimento, quando substituído por LV seca, retarda as reações de hidratação. Por outro lado, pastas confeccionadas com LV calcinada à 600,700 e 800°C aceleram as reações de hidratação, modificando também a cinética de hidratação das pastas.

Entre os fatores que poderiam modificar as reações de hidratação destacam-se a finura do cimento/lama vermelha e a presença de Al_2O_3 e Na_2O na composição química da LV.

Assim, como as quantidades de Al_2O_3 e Na_2O na composição química da lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C são praticamente iguais e, o comportamento quanto a atividade pozolânica destas amostras são semelhantes, sugere-se que a diferente cinética do calor de hidratação entre estas amostras possa estar relacionado com a diferente área específica da LV. A redução da área específica da LV para maiores temperaturas de calcinação foi verificada por Pera et al. (1997).

O diferente comportamento na cinética de hidratação das pastas com lama vermelha calcinada à 900°C também parece ocorrer devido a uma diferente área específica da lama. Além disso, a modificação na estrutura da lama quando calcinada à 900°C indicada pelo menor índice de atividade pozolânica parece ter influenciado na cinética de hidratação das pastas.

Portanto, a substituição do cimento por 5,10 e 15% de lama vermelha seca ou calcinada à 600,700,800 e 900°C influencia no comportamento das pastas estudadas em relação a cinética de hidratação, aumentando o calor de hidratação e alterando as reações de hidratação.

As pastas com maiores teores de lama vermelha necessitaram de uma maior adição de aditivo superplastificante. Assim, foram avaliadas as influências de diferentes quantidades de aditivo superplastificante na evolução da temperatura das pastas produzidas sem LV. A Figura 75 exibe a evolução da temperatura ao longo do tempo nas amostras produzidas com 0,21; 0,33 e 0,47% de aditivo superplastificante.

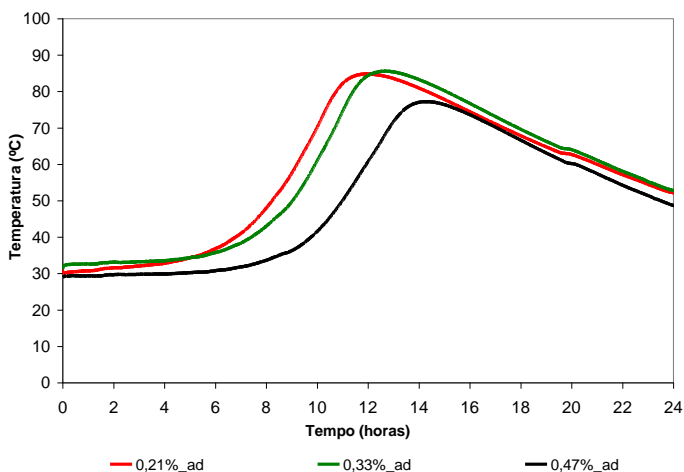


Figura 75 – Evolução da temperatura nas pastas produzidas com diferentes percentuais de aditivo superplastificante

Quanto maior a quantidade de aditivo superplastificante maior é o tempo de início e fim de pega. Também, as temperaturas máximas detectadas nas pastas produzidas com 0,21 e 0,33% de aditivo superplastificante foram maiores que as observadas nas pastas com 0,47% de aditivo.

As maiores quantidades de aditivo superplastificante utilizadas nas pastas com 10 e 15% de lama vermelha parecem ter diminuído o calor de hidratação gerado, o qual, poderia ser maior devido a maior quantidade de alumínio presente nas amostras.

4.5 ARGAMASSAS

4.5.1 Produção das argamassas

As argamassas produzidas para avaliação da resistência à compressão e absorção de água por capilaridade foram moldadas com um traço de 1:3:0,53. Substituiu-se o cimento CP-II-F por 5,10 e 15% em massa de lama vermelha seca e calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C.

Para manter constante a relação água/aglomerante e atingir uma consistência de 225 ± 5 mm foi utilizado aditivo superplastificante O percentual de aditivo adicionado nas amostras refere-se ao percentual em relação à massa de cimento.

A Tabela 24 apresenta a dosagem dos materiais utilizados para produção das argamassas com 5,10 e 15% de lama vermelha seca e calcinada. A amostra denominada REF é amostra referência confeccionada sem LV.

Tabela 24: Dosagem das argamassas produzidas com lama vermelha

Amostra	Cimento (g)	Lama (g)	Areia IPT (g)	Água (g)	a/agl.	Aditivo (%)
5%-Seca	296,40	15,60	936,00	165,36	0,53	0,00
5%-600	296,40	15,60	936,00	165,36	0,53	0,00
5%-700	296,40	15,60	936,00	165,36	0,53	0,00
5%-800	296,40	15,60	936,00	165,36	0,53	0,00
5%-900	296,40	15,60	936,00	165,36	0,53	0,00
10%- Seca	280,80	31,20	936,00	165,36	0,53	0,60
10%-600	280,80	31,20	936,00	165,36	0,53	0,15
10%-700	280,80	31,20	936,00	165,36	0,53	0,18
10%-800	280,80	31,20	936,00	165,36	0,53	0,18
10%-900	280,80	31,20	936,00	165,36	0,53	0,04
15%- Seca	265,20	46,80	936,00	165,36	0,53	1,28
15%-600	265,20	46,80	936,00	165,36	0,53	0,30
15%-700	265,20	46,80	936,00	165,36	0,53	0,44
15%-800	265,20	46,80	936,00	165,36	0,53	0,44
15%-900	265,20	46,80	936,00	165,36	0,53	0,10
REF	312,00	0,00	936,00	165,36	0,53	0,00

4.5.2 Avaliação da resistência à compressão

Aos 28 dias as argamassas com 5,10 e 15% de lama vermelha seca e calcinada à 600,700,800 e 900°C foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão.

A Tabela 25 mostra os resultados da resistência à compressão média das argamassas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha e da argamassa de referência.

Tabela 25: Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 5,10 e 15% de lama vermelha e da argamassa referência

Amostra	Resistência Média (MPa)	D.P. (MPa)	C.V. (%)
Seca – 5	24,03	0,41	1,72
600 – 5	24,83	1,26	5,09
700 – 5	23,99	0,86	3,60
800 – 5	24,08	1,42	5,91
900 – 5	27,11	0,52	1,93
Seca – 10	21,70	0,83	3,82
600 – 10	22,24	1,13	5,10
700 – 10	20,48	1,01	4,91
800 – 10	21,89	1,93	8,80
900 – 10	26,36	0,18	0,68
Seca – 15	21,03	0,29	1,37
600 – 15	21,21	0,07	0,34
700 – 15	22,18	1,26	5,68
800 – 15	23,30	0,83	3,56
900 – 15	28,01	0,52	1,87
REF	24,59	0,52	2,12

DP significa desvio padrão.

CV significa coeficiente de variação.

A Figura 76 apresenta a resistência à compressão média aos 28 dias das argamassas com 5% de lama vermelha seca e calcinada e, da argamassa de referência.

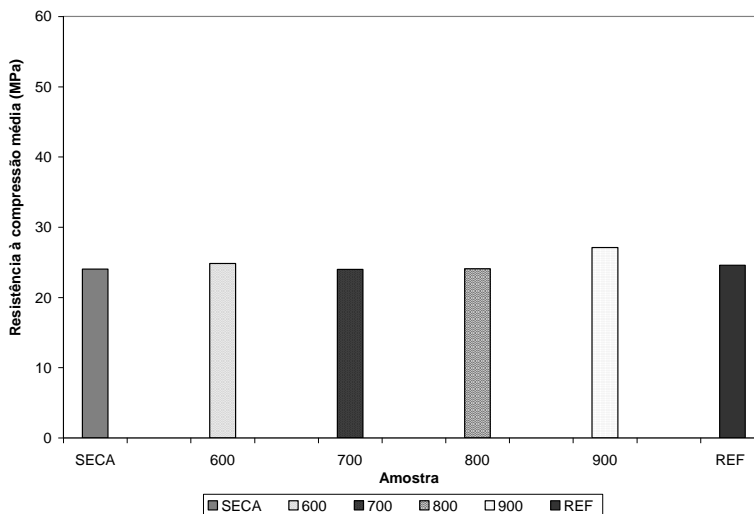


Figura 76 – Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 5% de lama vermelha e da argamassa de referência

Argamassas confeccionadas com 5% de lama vermelha seca ou calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram valores de resistência à compressão em média iguais aos valores de resistência à compressão da argamassa referência. A semelhança nos resultados de resistência à compressão das argamassas produzidas com LV seca e calcinada à 600,700 e 800°C pode estar relacionada com a semelhança do consumo de hidróxido de cálcio destas amostras.

As argamassas com 5% de lama vermelha calcinada à 900°C apresentaram maiores valores de resistência à compressão quando comparadas com as demais amostras. Apesar do menor efeito pozolânico da LV calcinada nesta temperatura, um maior efeito filer parece ter melhorado a resistência à compressão destas amostras.

Argamassas podem ser produzidas com 5% de lama vermelha seca ou calcinada à 600,700,800 e apresentar resistências à compressão em média iguais as argamassas produzidas sem a substituição de cimento por LV e, maior resistência à compressão quando produzidas com LV calcinada à 900°C.

A Figura 77 mostra a resistência à compressão média aos 28 dias das argamassas com 10% de lama vermelha seca e calcinada e, da argamassa de referência.

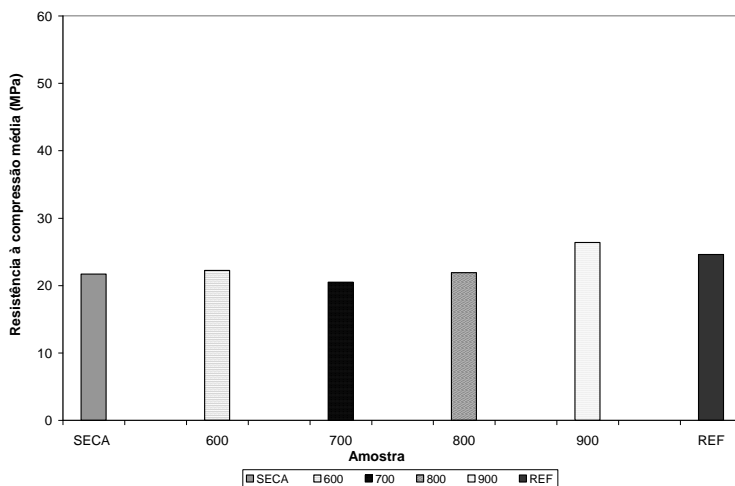


Figura 77 – Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 10% de lama vermelha e da argamassa referência

As argamassas produzidas com 10% de lama vermelha calcinada à 900°C apresentaram as maiores resistências à compressão quando comparadas com as outras argamassas com 10% de LV, sendo estas superiores às resistências à compressão das argamassas de referência. Porém, as argamassas confeccionadas com 10% de LV seca e calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram valores de resistência à compressão menores que a argamassa de referência.

A lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C quando adicionadas em percentuais de 10% e, comparadas com as amostras produzidas com LV calcinada à 900°C, apresentam resistência à compressão inferior.

A Figura 78 apresenta a resistência à compressão média aos 28 dias das argamassas com 15% de lama vermelha seca e calcinada e, da argamassa de referência.

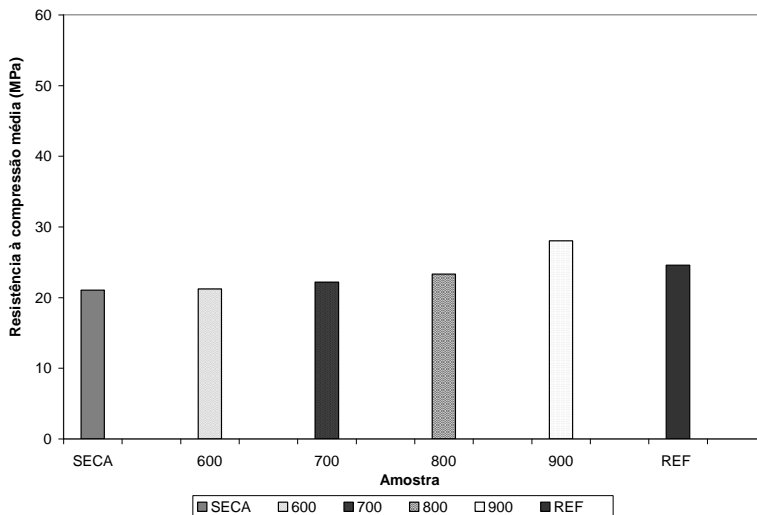


Figura 78 – Resistência à compressão média das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha e da argamassa referência

A argamassa produzida com 15% de lama vermelha calcinada à 900°C apresenta maior resistência à compressão aos 28 dias, isto quando comparada com as outras amostras confeccionadas com 15% de LV, sendo sua resistência superior a amostra referência.

As argamassas produzidas com substituições de cimento por 15% de lama vermelha seca ou calcinada à 600, 700 e 800°C apresentaram resistência inferior da amostra referência. Desta forma, somente a LV calcinada à 900°C pode substituir até 15% da massa do cimento aumentando a resistência das argamassas.

4.5.3 Absorção de água por capilaridade em argamassas

A avaliação da absorção de água por capilaridade foi realizada nas argamassas produzidas com 5, 10 e 15% de lama vermelha seca e calcinada à 600, 700, 800 e 900°C. Para estudo comparativo, foi verificada a absorção de água por capilaridade em uma argamassa produzida sem LV, denominada REF.

A Figura 79 mostra o volume de água absorvido ao longo do tempo para as amostras com 5% de lama vermelha. A quantidade de

água absorvida nas argamassas produzidas com 5% de LV é menor que a quantidade de água absorvida pela amostra referência.

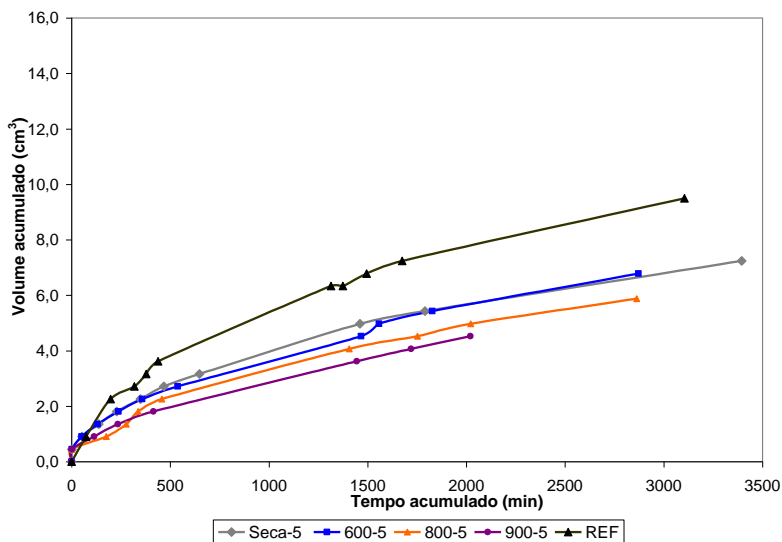


Figura 79 – Absorção de água x tempo – Argamassas com 5% de LV

A Figura 80 apresenta as retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas produzidas com 5% de lama vermelha. As substituições de cimento por 5% de LV seca ou calcinada diminuem a sorptividade das argamassas, isto quando comparadas com a argamassa referência.

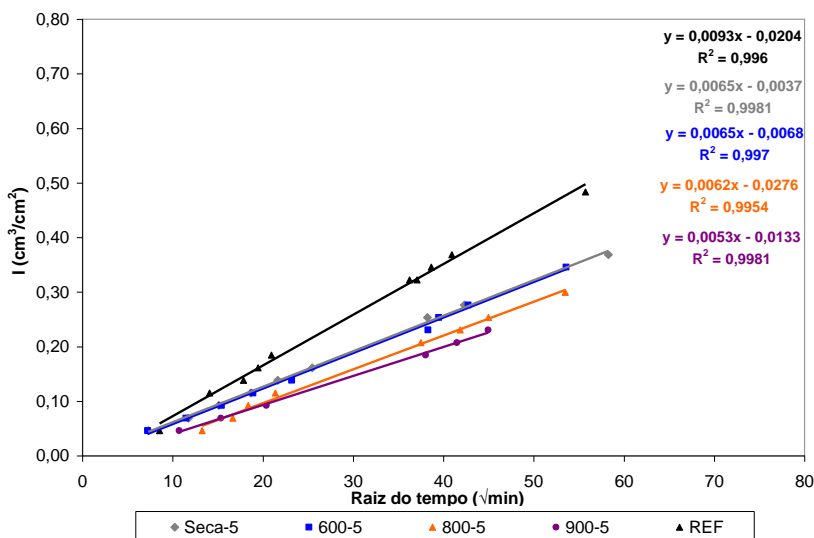


Figura 80 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 5% de LV

As menores sorptividades nas argamassas com 5% de lama vermelha parecem estar relacionadas com a propriedade pozolânica e um possível efeito fíler da LV, onde os cristais grandes e orientados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são substituídos por inúmeros cristais menores e menos orientados, reduzindo a conectividade dos poros e diminuindo a quantidade de água absorvida.

A Figura 81 apresenta a variação da sorptividade das argamassas com 5% de lama vermelha em função da temperatura de tratamento da lama. As argamassas produzidas com 5% de LV seca e calcinada à 600 °C apresentam os maiores e os mesmos valores de sorptividade, quando comparadas com as demais amostras confeccionadas com LV. A partir da temperatura de 600°C, a sorptividade diminui conforme a temperatura de tratamento da LV aumenta.

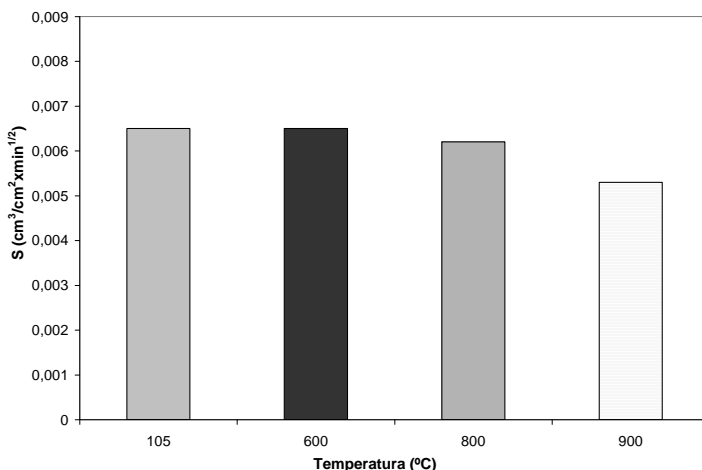


Figura 81 – Sorptividade das argamassas com 5% de lama vermelha

Apesar das argamassas com lama vermelha seca e calcinada à 600°C apresentarem maior atividade pozolânica, as mesmas apresentam a maior sorptividade.

Além da atividade pozolânica da lama vermelha, a área específica também parece ter influenciado nos resultados da sorptividade. Quando usados em misturas cimentícias, materiais com maior área específica formam materiais com poros menores e maior potencial de sucção.

Desta forma, as maiores sorptividades nas amostras com lama vermelha que possuem maior atividade pozolânica (seca e calcinada à 600°C) podem estar relacionadas com a maior área específica da LV, pois como verificado por Pera et al. (1997), a área específica da LV a partir da temperatura de tratamento de 650°C diminui conforme a temperatura de calcinação da LV aumenta.

Da mesma maneira, a redução da sorptividade nas argamassas produzidas com lama vermelha calcinada à 800 e 900°C pode estar relacionada com uma menor área específica da LV.

Das amostras analisadas, destaca-se a argamassa com lama vermelha calcinada à 900°C, pois sua finura parece ter promovido um maior efeito fíler, ocasionando um refinamento dos poros e melhorando a propriedade de capilaridade das argamassas.

A Figura 82 mostra a absorção de água capilar das argamassas contendo 10% de lama vermelha. Avaliando as Figuras 79 e 82 verifica-se que, quanto maior o teor de LV na mistura, maior a quantidade de

água absorvida, exceto para a amostra com LV calcinada à 900°C. O aumento da quantidade da água absorvida nas argamassas com 10% de LV parece estar relacionado com a maior substituição de cimento por material com área específica maior.

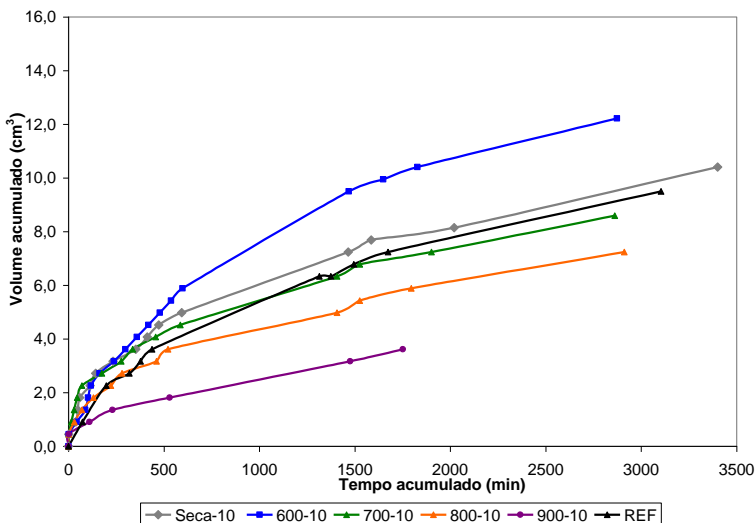


Figura 82 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 10% de LV

Na Figura 83 são apresentadas as retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas produzidas com 10% de lama vermelha.

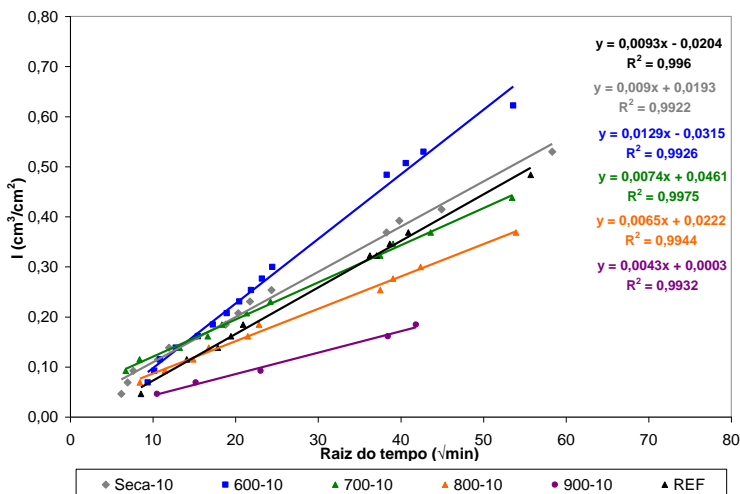


Figura 83 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – argamassas com 10% de LV

A argamassa com lama vermelha calcinada à 600°C apresentou sorptividade maior que a argamassa referência. A argamassa com LV seca mostrou valor de sorptividade semelhante à argamassa referência. Porém, as argamassas com substituição de 10% de LV calcinada à 700,800 e 900°C apresentaram sorptividade inferiores à argamassa referência.

A Figura 84 apresenta a variação da sorptividade das argamassas com 10% de lama vermelha em função da temperatura de tratamento da lama vermelha.

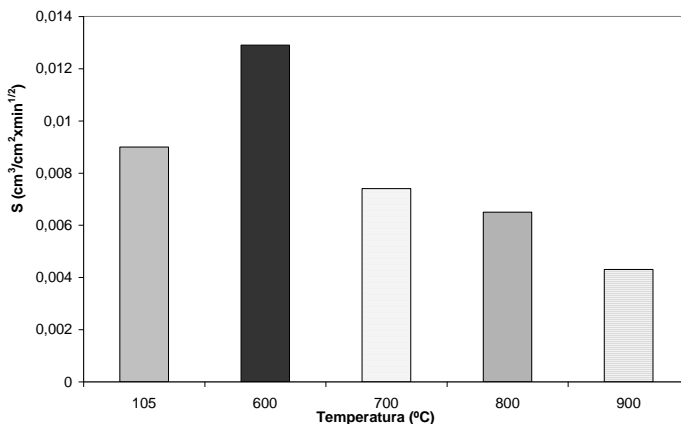


Figura 84 –Sorptividade das argamassas com 10% de lama vermelha

Como observado nas argamassas com 5% de lama vermelha, as amostras com LV seca e calcinada à 600°C são as que apresentam maior sorptividade quando comparadas com as outras argamassas produzidas com LV. Apesar da maior atividade pozolânica da LV seca e calcinada à 600°C, a sorptividade nestas argamassas é maior, provavelmente devido a maior área específica da LV, assim, formando materiais com poros menores e com superior potencial de sucção. Observa-se que a influência da área específica na sorptividade é ressaltada para maiores percentuais de LV, pois na amostra existe uma quantidade superior de partículas de LV.

Para as argamassas produzidas com 10% de lama vermelha calcinada a partir da temperatura de 700°C, nota-se que quanto maior a temperatura de calcinação da LV menor a sorptividade, o que pode estar relacionado com a redução da área específica devido a calcinação da LV. Entretanto, ressalta-se o comportamento da argamassa produzida com LV calcinada à 900°C, pois é a única que apresenta um decréscimo da sorptividade com o aumento do teor de LV, este fato parece ocorrer devido a um maior efeito filer da LV, como citado anteriormente.

A Figura 85 apresenta a absorção de água capilar das argamassas contendo 15% de lama vermelha. A substituição do cimento por 15% de LV seca e calcinada à 600 e 700°C diminuiu a quantidade de água absorvida, isto quando comparadas com as amostras produzidas com 10% de LV. A maior quantidade de aditivo superplastificante utilizada para produzir as argamassas com 15% de LV influenciou na quantidade

de água absorvida. Convém destacar que o aditivo superplastificante também foi utilizado nas argamassas com 10% de LV, entretanto, para as argamassas confeccionadas com 15% de LV utilizou-se praticamente o dobro de aditivo.

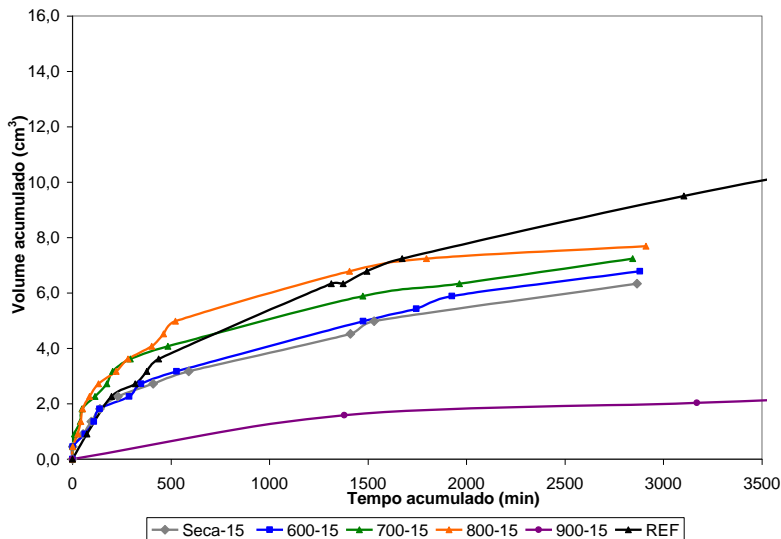


Figura 85 – Volume de água pela secção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 15% de LV

Diferente das outras amostras, a argamassa confeccionada com 15% de lama vermelha calcinada à 900°C apresentou menor quantidade de água absorvida. Na argamassa com 15% de LV calcinada à 900°C foi utilizado uma pequena quantidade de aditivo, o que não alterou a tendência de comportamento das argamassas, pois se observa que quanto maior o teor de LV calcinada à 900°C menor a quantidade de água absorvida.

As argamassas produzidas com 15% de lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram menor massa específica no estado endurecido quando comparadas com as argamassas com 10% de LV, indicando a incorporação de ar nas mesmas. A Tabela 26 apresenta as massas específicas das argamassas com 5,10 e 15% de LV.

Tabela 26: Massas específicas das argamassas produzidas com lama vermelha

Amostra	M específica (g/cm ³)		
	5% LV	10% LV	15% LV
Seca	2,14	2,14	2,13
600	2,16	2,13	2,11
700	2,15	2,12	2,10
800	2,15	2,09	2,07
900	2,16	2,13	2,14

As argamassas confeccionadas com 10% de lama vermelha calcinada à 600,700,800 e 900°C apresentaram menor massa específica no estado endurecido quando comparadas com as argamassas com 5% de LV, indicando uma pequena incorporação de ar. Como foi utilizado o dobro de aditivo superplasticante nas argamassas com 15% de LV seca e calcinada à 600,700 e 800°C, estas argamassas apresentaram menor massa específica.

Na Figura 86 são apresentadas as retas das quais foram obtidas as sorptividades das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha.

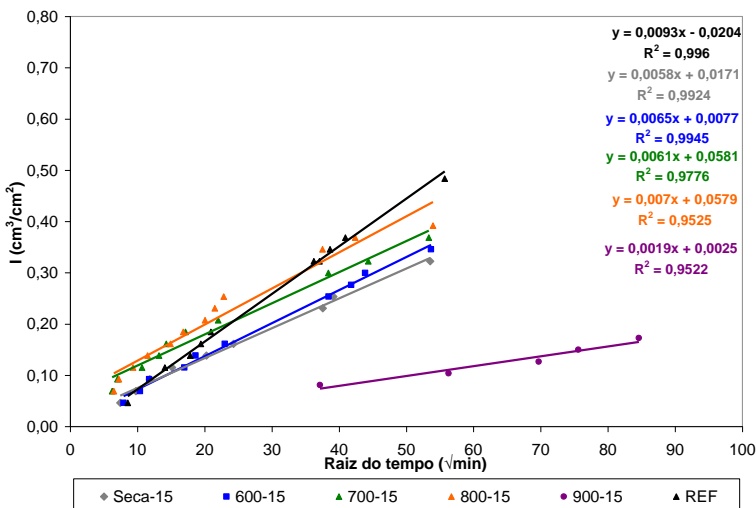


Figura 86 – Volume de água pela seção da amostra x raiz do tempo – Argamassas com 15% de LV

Nas amostras produzidas com lama vermelha seca e calcinada à 600 e 700°C foi verificado uma redução da sorptividade, quando comparadas com a sorptividade das amostras com 10% de LV. Esta redução de sorptividade pode ser atribuída a incorporação de ar devido a maior quantidade de aditivo superplastificante utilizada. A presença de microbolhas de ar nas argamassas provoca um retardo do avanço de frentes líquidas no meio poroso, em função da diminuição da conectividade dos poros. Assim, acredita-se que as sorptividades das argamassas com 15% de LV seca e calcinada à 600 e 700°C são menores que as sorptividades das argamassas com 10% de LV, pois a maior quantidade de aditivo superplastificante incorporou ar nas amostras, reduzindo a conectividade entre os poros.

Destaca-se a redução significativa das sorptividades das argamassas produzidas com lama vermelha seca e calcinada à 600°C quando comparadas com as sorptividades das argamassas produzidas com 5 e 10% de LV, indicando que as maiores quantidades de aditivo superplastificante nas argamassas com 15% de LV podem ter influenciado nos resultados de sorptividade.

A Figura 87 apresenta a variação da sorptividade das argamassas com 15% de lama vermelha em função da temperatura de tratamento da LV.

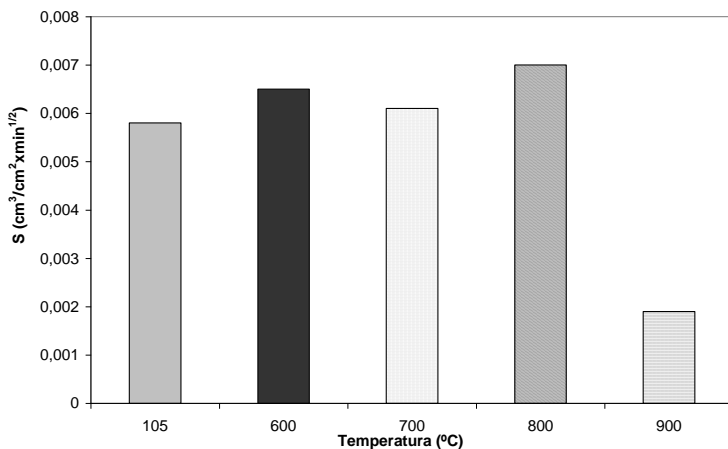


Figura 87 – Sorptividade das argamassas com 15% de LV em função da temperatura

Apesar dos resultados de sorptividade das argamassas com LV seca e calcinada à 600,700 e 800°C não apresentarem uma tendência para todas as amostras de lama vermelha, os mesmos indicam que maiores quantidades de aditivo superplastificante podem incorporar ar nas argamassas produzidas com LV e, diminuir a sorptividade. Desta forma, são recomendados estudos adicionais verificando a influência do aditivo superplastificante na sorptividade das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha em diferentes temperaturas e com diferentes áreas específicas.

Existe uma redução significativa da sorptividade das argamassas com 15% de lama vermelha calcinada à 900°C. Este comportamento parece estar relacionado com o maior efeito fíler da LV calcinada nesta temperatura. Somente nas argamassas produzidas com LV calcinada à 900°C a sorptividade diminui à medida que o teor de LV aumentou.

4.5.4 Ângulo de molhamento aparente

O ângulo de molhamento aparente das argamassas foi determinado através da relação entre as inclinações das retas referentes a sorptividade da água e do álcool de cada argamassa. Na Tabela 27 são apresentados os dados referentes ao cálculo do ângulo de molhamento.

Tabela 27: Estoque de líquido infiltrado e ângulo de molhamento aparente

Argamassa	$S_{\text{água}}$ (cmxmin1/2)	$S_{\text{álcool}}$ (cmxmin1/2)	Ângulo de molhamento (°)
Seca -5	0,0065	0,0136	86,50
600-5	0,0065	0,0272	89,14
700-5	0,0022	0,0356	89,94
800-5	0,0062	0,0228	88,85
900-5	0,0053	0,0136	87,71
Seca -10	0,0090	0,0183	86,33
600-10	0,0129	0,0201	83,74
700-10	0,0074	0,0117	83,92
800-10	0,0065	0,0111	84,78
900-10	0,0043	0,0197	89,26
Seca- 15	0,0058	0,0229	89,03
600-15	0,0065	0,0214	88,62
700-15	0,0061	0,0189	88,40
800-15	0,0070	0,0182	87,76
900-15	0,0019	0,0221	89,89
REF	0,0093	0,0207	86,90

A Figura 88 apresenta o ângulo de molhamento aparente da argamassa referência e das argamassas produzidas com 5% de lama vermelha seca e calcinada à 600, 700, 800 e 900°C. As argamassas com 5% de LV calcinada apresentam ângulo de molhamento aparente maior do que a argamassa sem LV, logo apresentam menor molhabilidade. A argamassa com 5% de LV seca apresenta ângulo de molhamento semelhante a amostra referência.

Os maiores ângulos de molhamento nas argamassas produzidas com 5% de LV eram esperados, visto que estas argamassas apresentaram menor sorptividade quando comparadas com a amostra referência.

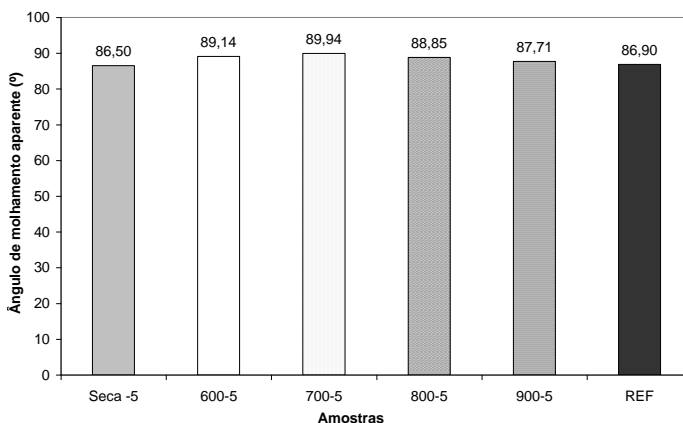


Figura 88 – Ângulo de molhamento aparente das argamassas produzidas com 5% de lama vermelha e referência

A Figura 89 apresenta o ângulo de molhamento aparente da argamassa referência e das argamassas produzidas com 10% de lama vermelha seca e calcinada. Avaliando as Figuras 85 e 86 verifica-se que quanto maior o teor de LV na mistura, menor o ângulo de molhamento aparente, ou seja, maior a molhabilidade, exceto para a amostra com LV calcinada à 900°C. Quanto maior o teor de LV calcinada à 900°C maior é o ângulo de molhamento e menor a molhabilidade. Sugere-se que esta redução da molhabilidade esteja relacionada com a propriedade pozolânica e maior efeito filer da LV quando calcinada à 900°C.

Também, esperava-se que as argamassas com 10% de lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C apresentassem menor ângulo de molhamento que as argamassas com 5% de LV, pois as argamassas com 10% de LV apresentaram maior sorptividade que as argamassas com 5% de LV. Já, a amostra com lama vermelha calcinada à 900°C apresentou menor sorptividade e maior ângulo de molhamento (menor a molhabilidade) quando comparada com a argamassa com 10% de LV.

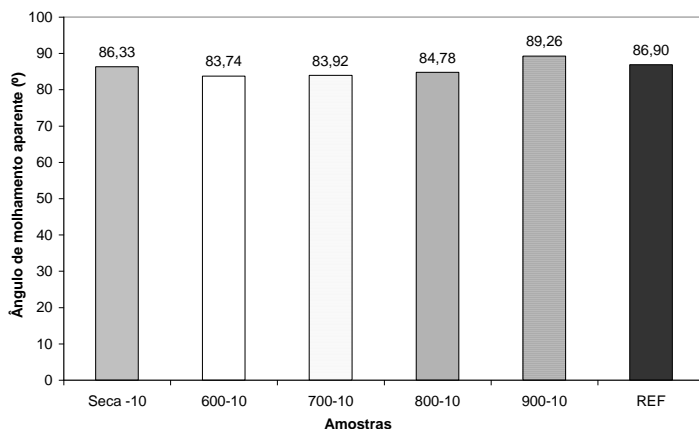


Figura 89 – Ângulo de molhamento aparente das argamassas produzidas com 10% de lama vermelha e referência

Quando comparadas com a amostra referência, as argamassas com 10% de lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram menor ângulo de molhamento. Para as argamassas com LV seca e calcinada à 600°C os menores valores de ângulos de molhamento eram previstos, pois estas amostras possuem sorptividade superior a amostra referência. Entretanto, os resultados de menor ângulo de molhamento para as argamassas com 10% de LV calcinada à 700 e 800°C não eram esperados, pois a sorptividade destas amostras é inferior a sorptividade da argamassa referência.

A argamassa com 10% de lama vermelha calcinada à 900°C, que apresenta sorptividade menor que a argamassa referência, também possui ângulo de molhamento maior.

A Figura 90 mostra o ângulo de molhamento aparente da argamassa referência e das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha seca e calcinada. Os ângulos de molhamento das argamassas com 15% de LV seca e calcinada à 600,700, 800 e 900°C são superiores aos ângulos de molhamento das argamassas com 10% de LV. Os maiores ângulos de molhamento das argamassas com 15% de LV, exceto para a argamassa com LV calcinada à 900°C, são atribuídos as maiores quantidades de aditivo superplastificante adicionadas nas amostras e, conseqüentemente, a maior incorporação de ar, reduzindo assim a molhabilidade destas amostras. Os valores da sorptividade

também foram menores para estas amostras que apresentaram maior ângulo de molhamento.

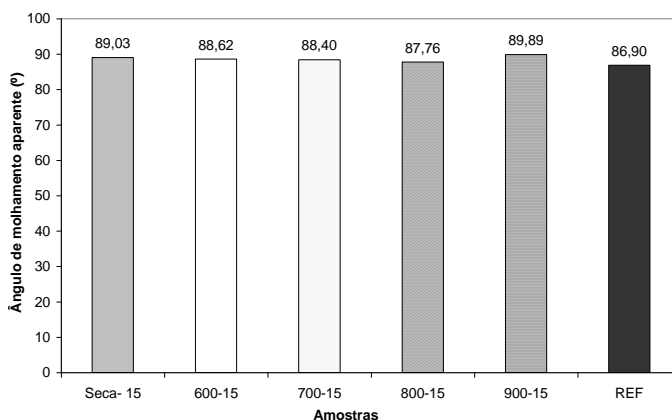


Figura 90 – Ângulo de molhamento aparente das argamassas produzidas com 15% de lama vermelha e referência

As argamassas com 15% de lama vermelha seca e calcinada possuem ângulos de molhamento superiores a argamassa referência, indicando uma menor molhabilidade. Estes resultados de maior ângulo de molhamento também são condizentes com as menores sorptividades encontradas nas argamassas com 15% de LV. Entretanto, para as argamassas com 15% de LV calcinada à 900°C, o aumento do ângulo de molhamento parece estar relacionado com o efeito pozolânico e maior fíler da LV, como citado anteriormente. Destaca-se que na argamassa com 15% de LV calcinada à 900°C utilizou-se uma pequena quantidade de aditivo, o que não alterou a tendência de comportamento do ângulo de molhamento.

O ângulo de molhamento das argamassas diminui conforme o teor de lama vermelha aumenta, exceto para amostras com LV calcinada à 900°C.

Também, argamassas produzidas com 15% de lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C e, com maiores quantidades de aditivo superplasticante podem apresentar menor molhabilidade, isto devido a incorporação de ar nas amostras.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações químicas da lama vermelha seca e calcinada demonstraram que as mesmas possuem em sua composição química sílica e alumina, compostos estes que conferem a propriedade pozolânica à lama vermelha.

Através dos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se dizer que a lama vermelha seca e calcinadas à 600,700,800 e 900°C apresentam certa atividade pozolânica.

Mesmo a avaliação da atividade pozolânica da lama vermelha pela norma NBR 5752 (1992) classificando a lama vermelha seca e calcinada como material não pozolânico, no estudo do consumo do hidróxido de cálcio com a análise térmica diferencial, as amostras de lama vermelha seca e calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram elevado consumo de hidróxido de cálcio, sendo a lama vermelha calcinada à 600°C a que apresentou o maior consumo de hidróxido de cálcio. Além disso, houve a formação dos produtos de hidratação, silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), fase Afm e possivelmente gel CAH, mostrando assim uma certa atividade pozolânica. A lama vermelha quando calcinada à 900°C apresenta o menor consumo de hidróxido de cálcio, porém, apresenta a maior resistência a compressão, e parece então apresentar um maior efeito fíler.

Através das análises de difração de raios-X em pastas produzidas com 15% de lama vermelha calcinada à 600 e 900°C foi possível identificar que a incorporação da lama vermelha nas misturas não modificou os tipos de compostos normalmente hidratados em uma pastas de cimento. As análises térmicas diferenciais nas pastas com 5 e 15% de lama vermelha mostraram a formação do silicato de cálcio hidratado e, a existência de um novo composto hidratado, a fase Afm e também, possivelmente gel CAH, que de fato não existem nas pastas de referências (somente cimento), estes últimos, resultantes das reações pozolânicas dos compostos aluminosos da lama vermelha com os compostos do cimento. A presença da fase Afm e gel CAH nas pastas é justificada pela maior quantidade de lama vermelha adicionada e, conseqüentemente, um maior teor de F_2O_3 e Al_2O_3 para formação da fase Afm e gel CAH.

A cinética de hidratação das pastas, a partir dos ensaios de calor de hidratação foi alterada quando se substituiu parte do cimento (5%, 10% e 15%) por lama vermelha seca ou calcinada. Pastas produzidas com lama vermelha calcinada à 600,700 e 800°C apresentaram menor tempo de início de pega, indicando uma aceleração das reações e,

formação de CSH devido as reações dos compostos aluminosos da lama vermelha com os produtos de hidratação do cimento. Por outro lado, pastas produzidas com lama vermelha seca retardaram os tempos de início de pega.

Nas pastas produzidas com lama vermelha calcinada à 900°C, era esperado um retardo no início de pega, pois a lama vermelha à 900°C apresentou pH neutro. Entretanto, como os compostos aluminosos da lama aceleraram a pega, o tempo de início de pega ficaram próximos ao da pasta de referência.

Para maiores teores de lama vermelha maior é o calor liberado, devido a maior presença de alumínio nas misturas. Apesar dos maiores valores de calor de hidratação não se observou a presença de fissuras nas pastas ou argamassas produzidas com lama vermelha, estas que poderiam ser provenientes de uma possível retração térmica.

Pode-se dizer que é possível a substituição do cimento por 5% de lama vermelha seca e calcinadas à 600,700,800 e 900°C. Quando utilizados estes percentuais de lama vermelha, a resistência à compressão destas argamassas é semelhante ou superior a resistência da argamassa sem substituição de lama vermelha e, a sorptividade destas argamassas é menor que sorptividade da argamassa referência. Avaliando-se os melhores resultados de resistência à compressão, sorptividade da argamassa e o pH, a substituição mais indicada é a da lama calcinada à 600°C. Por outro lado, considerando que é necessário consumir energia para tratamento da lama vermelha, sugere-se a utilização da mesma no estado seco.

Apesar das argamassas produzidas com 10 e 15% de lama vermelha seca e calcinadas à 600,700 e 800°C apresentarem resistências à compressão inferiores à resistência da argamassa de referência, estas argamassas podem ser utilizadas para assentamento e revestimento de paredes e tetos, onde não são necessárias elevadas resistências à compressão para sua utilização. Considerando os resultados de sorptividade das argamassas com 10% de lama vermelha, resistência à compressão, pH e consumo de energia para tratamento da lama vermelha, para substituições de cimento por 10% de lama vermelha, recomenda-se o uso da lama vermelha seca.

Avaliando os resultados de resistência à compressão e pH, as argamassas com 15% de lama vermelha seca e calcinadas à 600,700 e 800°C podem ser utilizadas para produção de argamassas de assentamento e revestimento. Entretanto, sugere-se a avaliação da sorptividade de argamassas produzidas com 15% de lama vermelha e

com outros tipos de aditivos, pois o uso de aditivo superplastificante interferiu nos resultados de sorptividade.

Por fim, a utilização do resíduo lama vermelha como material pozolânico e fíler, para produção de argamassas de assentamento e revestimento poderão reduzir o armazenamento da mesma no meio ambiente e, também, reduzir os custos para as indústrias produtoras de alumínio e cimento.

6 REFERÊNCIAS

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/>>. Acesso: maio 2009.

ALCOA. Disponível em: <<http://www.alcoa.com/brazil/pt/home.asp>>. Acesso em: maio 2008.

AMBROISE, J.; PERA, J. Red mud, an interesting secondary raw material. In: CONSTRUCTION & ENVIRONMENT, 2000, São Paulo.

AMBROISE, P.; MURAL, M.; PERA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV: Experimental condition fro strength improvement of metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 15, pp. 83-88, 1984.

ANDRADE, L. de B. **Análise da influência da substituição do agregado miúdo natural por materiais granulares porosos residuais na fase plástica de concretos.** Tese de Doutorado (Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5736 - Cimento Portland pozolânico.** Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5751 - Materiais pozolânicos** -Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5752 - Materiais pozolânicos** – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com o cimento. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecido** – Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 1995.

_____. NBR 13279 – **Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos** – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1995.

_____. NBR 10004 – **Resíduos Sólidos** – Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10005 – **Lixiviação de resíduos** – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10006 – **Solubilização de resíduos** – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10007– **Amostragem de resíduos sólidos**– Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

AQUINO, Thiago Fernandes de. **Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 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, pp. 55-63, 2005.

CBA, Companhia Brasileira do Alumínio. Disponível em: <<http://www.cia-brasileira-aluminio.com.br/pt/default.php?acao=nao>>. Acesso em: abril 2008.

CHANDRA, S. **Waste materials used in concrete manufacturing**. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=b63emZxZJ9EC&printsec=frontcover#v=onepage&q=&f>>. Acesso em: julho 2009.

CHERIAF, M.; ROCHA, J.C.; PERA, J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pp. 1387-1391, 1999.

CONSTANTINO, Vera R. L; ARAKI, Koiti; SILVA, Denise O.; OLIVEIRA, Wanda de. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, pp. 490-498, 2002.

EUROPEAN ALUMINIUM ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.eaa.net/>>. Acesso em: maio 2008.

FRÍAS, M.; SÁNCHEZ, M.I.R; CABRERA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 30, pp. 209-216, 2000.

GORDON, J. N; PINNOCKH, W. R; MOOREH, M. M. A preliminary investigation of strength development in Jamaican red mud composites. **Cement and Concrete Composites**, v.18, pp. 371-379, 1996.

GRIGOLI, A. S; HELENE, P. **Comportamento das adições minerais inertes em poros e zona de transição em concretos**. II Encontro Tecnológico de Engenharia Civil e Arquitetura de Maringá - Paraná, 2001.

HALIM, C. E.; AMAL, R; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; LOW, G. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp. 1093-1102, 2004.

HAN, S. W.; KIM, D. K.; HWANG, G. ; BAE, J. H. Development of pellet-type adsorbents for removal of heavy metal ions from aqueous solutions using red mud. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 8, pp. 120-125, 2002.

HILDEBRANDO, E.A; SOUZA, J.A.S; NEVES, R.F. Influência do tipo de argila nas propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos obtidos com lama vermelha do processo Bayer. In: CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu.

HIND, Andrew R.; Bhargava, Suresh K.; CROCOTT, Stephen C.. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces**, v. 146, pp. 359-374, 1999.

HUANG, W.; WANG, S.; ZHU, Z.; LI, L.; YAO, X.; RUDOLPH, V.; HAGHSERESHT, F. Phosphate removal from wastewater using red mud. **Journal of Hazardous Materials**, v.158, pp.35-42, 2008.

IAI, International Aluminium Institute. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>> . Acesso em: maio 2008.

KAVAS, T. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. **Building and Environment**, v.41, pp. 1779-1783, 2006.

KUMAR, S., KUMAR, R., BANDOPADHYAY, A. T.. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v.48, pp. 301-314, 2006.

LAGIER, F.; KURTIS, K. E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 37, pp.1411-1417, 2007.

LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete.** 3rd edition. London: Edward Arhold, 1970.

LEONARDOU, S. A.; OUSTADAKIS, P.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARKOPOULOS, C. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, pp. 579-586, 2008.

LI, L. Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. **Waste Management**, v. 21, pp. 525-534, 2001.

LOMAS, M.G; SÁNCHEZ, M.I.R; FRÍAS, M. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in fcc-cement mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**,v.90, pp. 443-447, 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994.

MENEZES, R.R.; CAMPOS, L.F.; NEVES, G. de A, FERREIRA, H.C. Aspectos fundamentais da expansão por umidade: uma revisão Parte I: Aspectos históricos, causas e correlações. **Cerâmica**, v.52, pp. 1-14, 2006.

MERTENS, G.; SNELLINGS, R.; BALEN, K. V.; SIMSIR, B. B.; VERLOOY, P.; ELSEN, J. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 39, pp.233-240, 2009.

MONTINI, M.; GALLO, J.B; MARTINS, L.T; MAIA, E.L; YAMAMOTO, C.F.; LOURENÇO, R.R; RODRIGUES, J. A.. **Aplicações do resíduo de bauxita e da cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica ,53, 2009, Guarujá, SP.

MSPC. Disponível em: < <http://www.mspc.eng.br/ciemat/cmat210.shtml> > . Acesso em: maio 2008.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto endurecido**. 2 ed. São Paulo: PINI, 1997.

PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. . Development of a pozzolanic pigment from red mud. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n.10, pp. 1513-1522, 1997.

RIBEIRO, D.V; MORELLI, M.R.. **Estudo da viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento Portland.** In: In: CBECiMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 18, 2008, Pernambuco.

RILEM TC 119-TCE Avoidance of thermal cracking in concrete at early ages. **Materials and Structures**, v. 30, p. 451-464, 1997.

ROJAS, M.I.S; RIVERA, J.; FRÍAS, M. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pp. 945-949, 1999.

SANTOS, Flora.I. G.**Avaliação das propriedades higrotérmicas das argamassas: estudo de caso com as cinzas pesadas.** Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, SC. 2006.

SGLAVO, V.M.; MAURINA, S.; CONCI, A.; SALVIATI, A.; CARTURAN, G.; COCCO, G. Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, pp. 245-252, 2000.

SILVA, G.J.B. **Estudo do comportamento do concreto de cimento Portland produzido com a adição do resíduo de polimento do porcelanato.** Dissertação de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Minas Gerais, SC. 2005.

SILVA FILHO, E.B; ALVES, M.C.M; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, pp. 322-338, 2007.

SINGH, M; UPADHAYAY, S. N; PRASAD, P. M. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, v.16, n. 8, pp. 665-670, 1996.

SOTERO, R.H.; SOUZA, I.A.; MERCURY, J.M. Aproveitamento do resíduo de bauxita na fabricação de blocos de pavimentação aglomerados com cimento. Disponível em: < <http://www.pdf-search-engine.com/abnt-nbr-12118-pdf.html>>. Acesso em: maio 2009.

STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNÖFEL D.; HÄRDTL R. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker - Part II: Influence on the hydration properties. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pp. 1959–1967,1999.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford Ltd, 1990.

TEKES – National Technology Agency **By-products and recycled materials in earth structures: materials and applications**. In: MÄKELÄ, H; HÖYNALA, H. (Editors) Technology Review 92/2000. Helsinki, 2000.

TSAKIRIDIS P.E; LEONARDOU, S. A.. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, pp. 103-110, 2004.

VALE. Disponível em:
<<http://www.vale.com/vale/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>>. Acesso em: maio 2008.

VANGELATOS, I; ANGELOPOULOS, G.N.; BOUFONOS, D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, pp. 473 - 478, 2009.

VILLAR, Lúcio F. de S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita**. Tese de

Doutorado (Engenharia Civil). Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC. Rio de Janeiro, RJ. 2002.

YALÇIN, N; SEVINÇ, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. **Ceramics International**, v. 26, pp. 485-493, 2000.

YANG, J; XIAO; B. Development of unsintered construction materials red mud wastes produced in the sintering alumina process. **Construction and Building Materials (2007)**, doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.005.

YANG, H.; CHENB, C.; PAN, L.; LU, H.; SUN, H.; HU, X. . Preparation of double-layer glass-ceramic/ceramic tile from bauxite tailings and red mud. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, pp.1887-1894, 2009.