



REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE BAUXITA NA PRODUÇÃO DE AGREGADOS SINTÉTICOS: O EFEITO DA ADIÇÃO DE CAL HIDRATADA NA SINTERIZAÇÃO E NA MASSA ESPECÍFICA DO MATERIAL

REUSING BAUXITE RESIDUE IN THE PRODUCTION OF SYNTHETIC AGGREGATES: THE EFFECT OF HYDRATED LIME ADDITION ON SINTERING AND BULK DENSITY OF THE MATERIAL

Larissa P. de Siqueira^{1*}, Hugo F. M. da Silva¹, Emerson S. Rodrigues², Mailson B. de Vilhena², Rodrigo M. Nascimento³, Bruno M. Viegas⁴, José A. da S. Souza², Emanuel N. Macêdo²

1- Faculdade de Eng. Química (FEQ), Universidade Federal do PARÁ (UFPA). Belém, Pará, Brasil

2 - Programa de Pós Graduação em Eng. de Recursos Naturais da Amazônia - PRODERNA Universidade Federal do Pará (UFPA). Belém, Pará, Brasil.

3- Faculdade de Eng. de Materiais (FEMat), Universidade Federal do Pará (UFPA). Ananindeua, Pará, Brasil

4- Faculdade de Biotecnologia (BIOTEC), Universidade Federal do Pará (UFPA). Belém, Pará, Brasil.

larissa.siqueira@itec.ufpa.br

RESUMO

Neste trabalho, a cal hidratada foi colocada como fonte de cálcio para aperfeiçoar e reduzir a temperatura de sinterização dos agregados. A produção dos agregados foi feita via extrusão seguida de processo manual e foram sinterizados a temperaturas de 1100 e 1200°C. A adição de cal na composição resultou na diminuição da massa específica aparente dos agregados. Foram identificados os principais eventos térmicos durante a análise de termogravimetria e as fases majoritárias através da análise de difração de raios X como hematita e quartzo. Além disso, nas amostras com cal houve formação da fase anortita e labradorita. Estudos preliminares sugerem que a adição de cal pode favorecer o processo de sinterização, reduzindo a temperatura de processo.

Palavras-chave: Resíduo de Bauxita, Cal Hidratada, Sinterização, Agregado Sintético.

ABSTRACT

In this work, hydrated lime was added as a source of calcium to improve the sintering of aggregates and reduce the sintering temperature. The aggregates were produced via extrusion followed by a manual process and were sintered at temperatures of 1100 and 1200°C. The addition of lime to the composition resulted in a reduction of the apparent specific mass of the aggregates. The main thermal events were identified during thermogravimetric analysis and the major phases were identified through X-ray diffraction analysis, such as hematite and quartz. Additionally, the samples with lime showed the formation of anorthite and labradorite

phases. Preliminary studies suggest that the addition of lime can favor the sintering process, reducing the processing temperature.

Keywords: *Bauxite Residue, Hydrated Lime, Sintering, Synthetic Aggregate.*

INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil enfrenta uma grande escassez de matérias-primas para a produção de concreto, especialmente de agregados naturais. Entre as principais fontes de agregados finos na construção, estão a areia fluvial, marinha, desértica e manufaturada. No entanto, cada uma delas apresenta limitações e desafios; por exemplo: a areia de rio está se esgotando e sua extração é regulamentada por leis ambientais; a areia marinha requer um tratamento para remover o sal e preservar os ecossistemas costeiros; a areia de deserto ou duna tem problemas de granularidade, salinidade e regionalidade. Diante desse cenário, surge a necessidade de desenvolver agregados alternativos, sustentáveis e eficazes para substituir os recursos atuais na preparação do concreto [1]. A maioria dos agregados sintéticos graúdos são produzidos a partir de materiais naturais, como argila, xisto e ardósia, ou de subprodutos, como cinzas volantes, escórias e lodo, utilizando processos térmicos. Esses processos consistem em submeter a matéria-prima a altas temperaturas, seguidas de resfriamento. As propriedades físicas dos agregados sintéticos dependem tanto do tipo de material quanto do processo utilizado [2].

O Brasil é o terceiro maior produtor de alumina e só em 2021 produziu 11 milhões de toneladas de alumina. Desse total, 89% foram destinados às exportações e os 11% restantes foram utilizados na transformação de alumínio primário e outros processos industriais [3]. Com base nestes resultados foi gerado mais que o dobro de resíduo que provavelmente será armazenado nas grandes bacias de estocagem de resíduos.

O RB (resíduo de bauxita) é um resíduo sólido industrial que contém componentes valiosos, como Fe, Al, Ti e elementos de terras raras. Desde a década de 1950, pesquisas têm sido dedicadas à sua recuperação e utilização por meio de métodos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos. No entanto, suas propriedades físicas e químicas dificultam a aplicação em larga escala, devido ao alto custo e consumo de energia. Atualmente, o RB é utilizado em pequena escala na fabricação de adsorventes cerâmicos, tijolos, aditivos para concreto de alto desempenho e materiais de base para estradas [4].

Os carbonatos de cálcio e/ou magnésio são amplamente utilizados na produção de cerâmica de revestimento, pois conferem características desejáveis ao produto final, como estabilidade dimensional, porosidade e resistência mecânica. Além da aplicação na massa cerâmica, os carbonatos de cálcio e magnésio têm vasta utilização em diversos setores produtivos, como na produção de cimento portland e cal, na correção do pH do solo para agricultura, no uso como fundente em metalurgia e fabricação de vidro [5]. Esses fundentes não só desempenham um papel importante na redução de temperatura de sinterização, como na promoção de fenômenos de inchaços devido a ocorrência de reações exotérmicas [6].

Neste contexto, configurado pela grande disponibilidade de RB, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a influência do uso de cal como fonte de óxido de cálcio na produção de agregados sintéticos e na sua temperatura de sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a produção dos agregados foram os resíduos do processo de produção de alumina proveniente de uma mineradora da região amazônica. A argila extraída de uma jazida situada no município de São Miguel do Guamá-PA. A areia (como fonte de sílica) comercializada na região metropolitana de Belém-PA e a cal hidratada adquirida em comércio local.

As matérias primas foram inicialmente secas em estufa com recirculação de ar a uma temperatura de 105 °C por um período de 24 horas para retirada do excesso de umidade. Posteriormente foram desagregadas em moinhos de bolas e disco e posteriormente peneiradas. A metodologia para confecção dos agregados consistiu primeiramente na pesagem e homogeneização das matérias primas. Em seguida com auxílio de um misturador mecânico, acrescentou-se cerca de 25 % de água para a formação de uma massa, sendo esta posteriormente extrusada para dar forma ao produto final. Na etapa de extrusão, a massa foi cortada em tamanhos pré-definidos e pelletizadas manualmente para se adquirir formato arredondado. Foram produzidas 3 composições conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos agregados.

Amostra	Resíduo de Bauxita (%)	Areia (%)	Argila (%)	Cal (%)
60RB0C	60	35	5	0
60RB5C	60	30	5	5
60RB10C	60	25	5	10

As pelotas foram secas por um período de 24 horas em temperaturas de 105 °C e sinterizadas em forno elétrico a temperaturas de 1100 e 1200 °C com rampa de 10 °C/min e patamar de 3 horas. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma do processo.

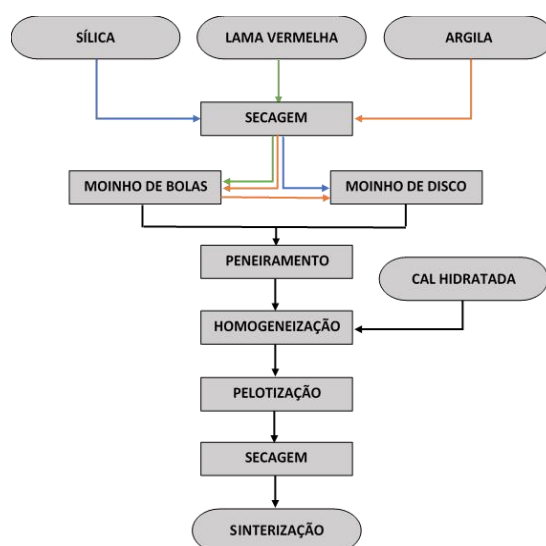


Fig.1 - Fluxograma do processo de produção do agregado.

Difração de raios X (DRX)

O equipamento de difração de raios X usado nos experimentos com policristais foi o difratômetro de raios X modelo D8 ADVANCE, da empresa Bruker. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. O tempo de aquisição por ponto foi de 1 s com passo de 0,02 °.

Análise térmica

As análises de TG (termogravimétrica) e DSC (calorimetria exploratória diferencial) foram realizadas utilizando um instrumento da marca Hitachi modelo NEXTA STA300 nas condições operacionais de 10°C/min de 25 a 1250°C em atmosfera de nitrogênio e condições normais de pressão.

Propriedades cerâmicas

Os agregados sinterizados foram submetidos a ensaio para determinar sua massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA). Os procedimentos utilizados foram baseados na Norma ASTM C373-88:2006 [7].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de difração de raios X do resíduo de bauxita e da argila são apresentadas nas Figuras 2, respectivamente. O RB apresentou as seguintes fases minerais: sodalita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, PDF 96-900-5053); gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$, PDF 96-154-4376), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$, PDF 96-901-0411); hematita (Fe_2O_3 , PDF 96-900-9783); anatásio. (TiO_2 , PDF 96-720-6076) e a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF 96-900-9235). Já a argila apresentou o quartzo (SiO_2 , PDF 96-101-1177), a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF 96-900-9235) e a muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, PDF 96-101-1050).

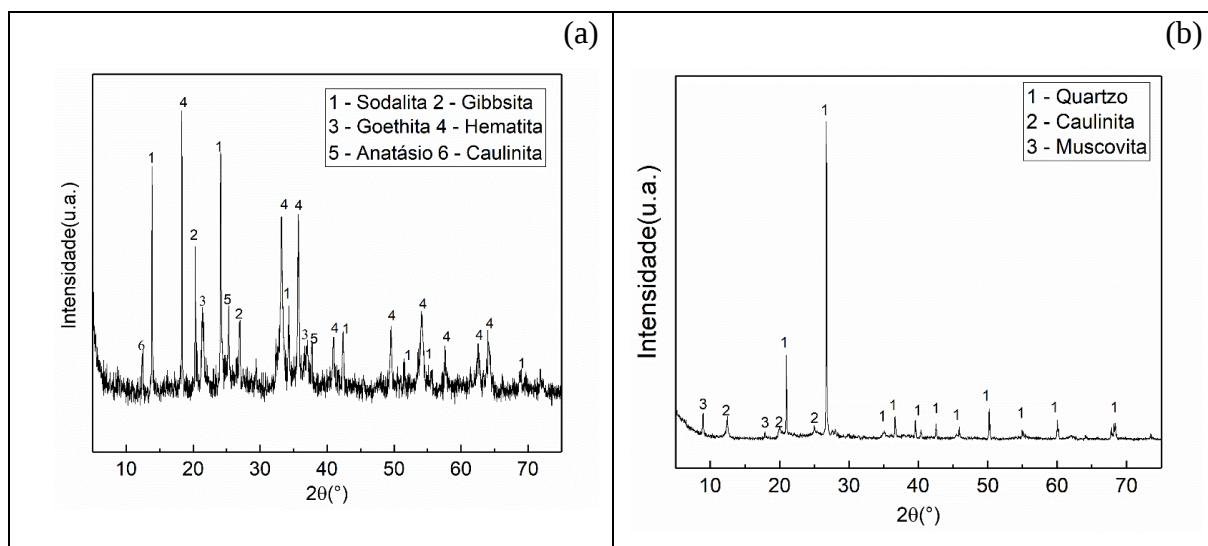


Fig. 2 - Difração de raios X do Resíduo de Bauxita (a) e a difração de raios X da argila (b)

Na Figura 3 são apresentados os resultados de difração de raios X da amostra 60RB0C após a sinterização a 1100°C. As fases identificadas foram o quartzo (PDF 96-900-9667) proveniente da areia, hematita (PDF 96-900-9783) que está presente resíduo de bauxita, a nefelina (PDF 96-

900-4996) formada após a decomposição da sodalita, mulita (PDF 96-900-1622) formada pela decomposição da caulinita e o anatásio (PDF 96-101-0943). Na amostra 60RB5C (Figura 5) identificou-se a presença de quartzo (PDF 96-900-5020), hematita (PDF 96-900-0140), nefelina (PDF 96-901-0301), anortita (PDF 96-900-0363), labradorita (PDF 96-900-0750), cristobalita (PDF 96-900-1579). Na amostra 60RB10C (Figura 6) foram identificados o quartzo (PDF 96-900-9667), hematita (PDF 96-901-5066) e labradorita (PDF 96-210-8245). Nota-se que as fases anortita e labradorita surgiram com a adição de cal hidratada na composição do agregado. Essa formação pode ser justificada principalmente pela presença do óxido de cálcio. Percebe-se também que os picos de nefelina desaparecem a 1200 °C nas Figuras 4 e 5, isso pode ter ocorrido devido a presença de sílica livre que atua como inibidor de sua formação [8]. Na Figura 6 fica evidente principalmente a 1200 °C a formação da fase labradorita com o aumento da concentração de cal hidratada na composição da amostra.

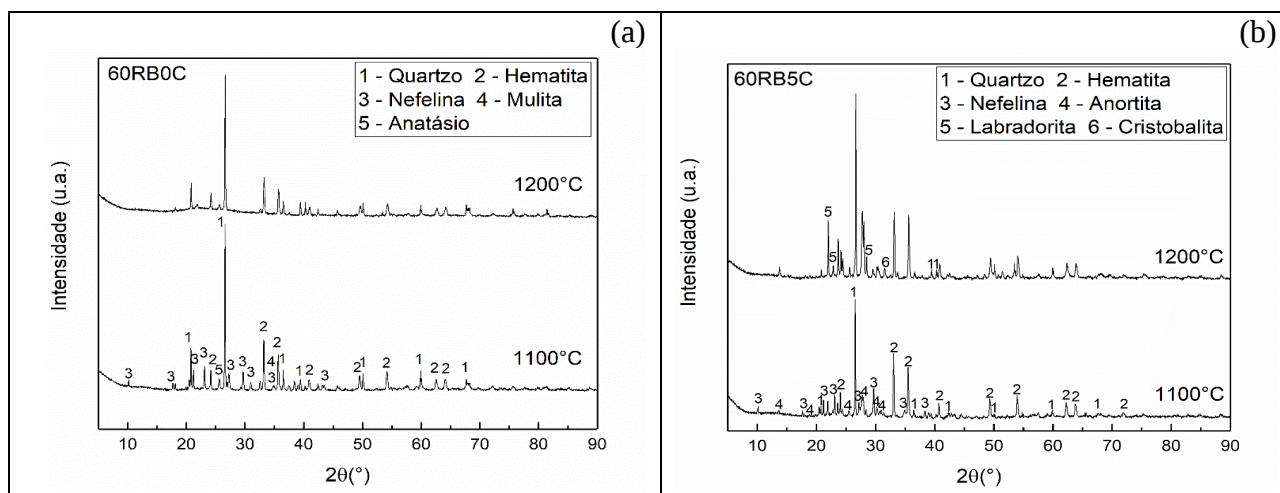


Fig. 3 -. Difração de raios X da amostra 60RB0C (a) e a difração de raios X da amostra 60RB5C (b)

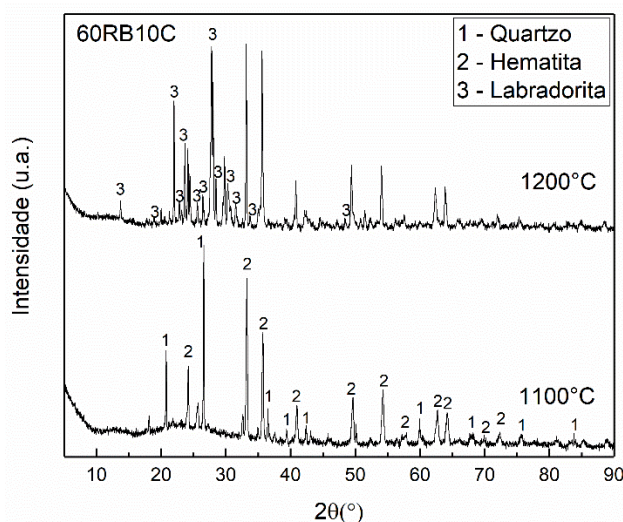


Fig. 4- Difração de raios X da amostra 60RB10C.

Na Figura 5 são apresentados os comportamentos térmicos das amostras 60RB0C, 60RB5C e 60RB10C. A perda de massa na primeira faixa de temperatura (50-230°C) pode ser atribuída à perda de água absorvida pela partícula e à decomposição da gibbsita. Na faixa de 230-700°C ocorre a decomposição da goethita com formação de hematita e a descarbonatação da calcita. Entre 700-1200°C há a decomposição de espécies voláteis retidas no interior da estrutura da

sodalita [9]. Observa-se também um deslocamento na curva TG conforme adicionou-se cal que pode estar associado com a liberação de gases durante sua decomposição. Na curva de DSC, o primeiro pico endotérmico em aproximadamente 50-230°C está associado à evaporação de água absorvida pelo material. O pico em 177,24°C pode estar associado à desidratação da gibbsita [10]. O pico em 258,94°C é decorrente da decomposição da gibbsita para a formação de uma alumina de transição (χ -Al₂O₃). O pico em 354,58°C pode estar relacionado à decomposição de goethita para a formação de hematita [10,11]. Em 570°C ocorre a decomposição da calcita e a 886,23°C pode estar associada a formação de nefelina [9,12]. Próximo a 1150°C ocorre um evento endotérmico seguido de um exotérmico que pode estar relacionado a formação de labradorita

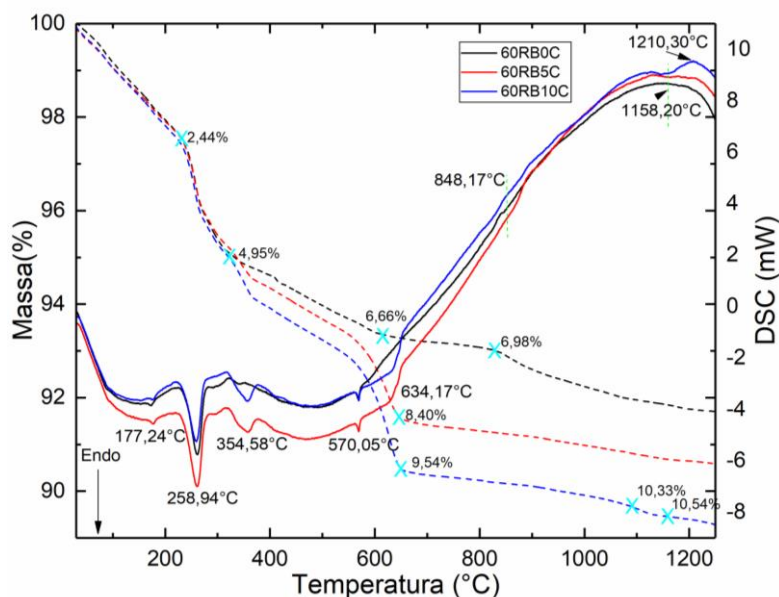


Fig.5 – Análise de TG e DSC das amostras 60RB0C, 60RB5C e 60RB10C.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da densidade aparente e da absorção dos agregados produzidos. A densidade aparente das amostras reduziu com a adição cal hidratada, mesmo as amostras com 10% de cal apresentarem um pequeno aumento de massa específica em relação as com 5%, a presença de cal juntamente com a sílica presente na areia, promoveram a formação da fase vítrea possibilitando o aprisionamento dos gases gerados formando uma estrutura interna porosa no material

Tabela 2: Massa específica aparente e porosidade aparente dos agregados.

Temperatura (°C)	MEA (g/cm ³)			PA (%)		
	60RB0C	60RB5C	60RB10C	60RB0C	60RB5C	60RB10C
1100	2,49±0,07	2,10±0,16	2,11±0,02	5,91	5,48	4,52
1200	1,98±0,02	1,65±0,03	1,88±0,09	2,72	3,49	2,53

CONCLUSÕES

Os resultados de DRX demonstraram que o resíduo de bauxita apresentou fases como sodalita, gibbsita, goethita, hematita, anatásio e a caulinita em sua composição. Já a argila apresentou o quartzo, a caulinita e a muscovita. Novas fases surgiram após a sinterização dos agregados

principalmente devido a adição de cal hidratada na composição. A fase hematita permaneceu estável e não sofreu transformação conforme foi observado. Durante a análise térmica foram identificados os principais eventos e suas respectivas temperaturas associadas a perda de água e formação de novas fases. A massa específica aparente dos agregados reduziram e uma estrutura porosa interna foi formada com a adição de cal na composição.

Com base nos resultados obtidos, a adição de cal hidratada pode favorecer a produção de agregados sintéticos reduzindo sua massa específica e melhorando sua sinterização podendo até mesmo reduzir a temperatura de processo devidos suas propriedades fundentes.

REFERÊNCIAS

- [1] TIAN, K.; WANG, Y.; HONG, S.; ZHANG, J.; HOU, D.; DONG, B. (2021) Alkali-Activated artificial aggregates fabricated by red mud and fly ash: performance and microstructure. *Construction and Building Materials*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122552>
- [2] Alqahtani, F. K., & Zafar, I. (2021). Plastic-based sustainable synthetic aggregate in Green Lightweight concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 292, [123321]. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123321>
- [3] Revista Alumínio, (2022). Disponível em < <https://revistaaluminio.com.br/especial-alumina-brasil-e-o-3o-maior-produtor-mundial-da-materia-prima/> > Acessado em 10 de novembro de 2022.
- [4] WANG, G.; ZHANG, C.; WANG, W.; WU, S.; LI, J.; WANG, X.; WU, C. (2021) Preparation and physico-chemical performance optimization of sintering-free lightweight aggregates with high proportion of red mud. *Materials*, 14, 218. <https://doi.org/10.3390/ma14010218>
- [5] SOARES, R. A. L.; CASTRO, R. J. S.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M. do. Comparação do desempenho da adição de carbonatos calcínicos e dolomítico em massa cerâmica de revestimento queimada em forno industrial. *Cerâmica Industrial*, vol. 20, p.16-24, 2016.
- [6] MARTÍNEZ, J. D.; BETANCOURT-PARRA, S.; CARVAJAL-MARÍN, I.; BETANCUR-VÉLEZ. 2018. Ceramic light-weight aggregates production from petrochemical wastes and carbonates (NaHCO_3 and CaCO_3) as expansion agentes. *Construction and Building Material*, vol. 180, 124-133.
- [7] C373-88, “Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products”, ASTM Int., United State (2006).
- [8] I. Sargin, C. E. Lonergan, J. D. Vienna, J. S. McCloy, and S. P. Beckman, “A Data-Driven Approach for Predicting Nepheline Crystallization in High-Level Waste Glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, 103(9), 4913-4924 (2020). <https://doi.org/10.1111/jace.17122>
- [9] Rivas Mercury, J.M., Cabral, A.A., Paiva, A.E.M. *et al.* Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *J Therm Anal Calorim* 104, 635–643 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1039-7>
- [10] SAMAL, S., RAY, A.K., BANDOPADHYAY, A., “Characterization and Microstructure Observation of Sintered Red Mud-fly Ash Mixtures at Various Elevated Temperature”, *Journal of Cleaner Production*, v. 101, pp. 368-376, Aug. 2015.
- [11] Atasoy, A. The comparison of the bayer process wastes on the base of chemical and physical properties. *J Therm Anal Calorim* 90, 153–158 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7671-y>
- [12] H. He, Q. Yue, Y. Qi, B. Gao, Y. Zhao, H. Yu, J. Li, Q. Li, Y. Wang, The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies *Applied Clay Science* 70, p 67-73 (2012).