

Influência da adição de Lama Vermelha nas Propriedades Tecnológicas de Corpos Cerâmicos de Argilas.

Antonio Ernandes Macêdo Paiva, ernandes@ifma.edu.br¹
Fernanda Monteles Garces, fernandamonteles@hotmail.com¹
José Manuel Rivas Mercury, rivascefetma@gmail.com¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Av. Getúlio Vargas, N. 04, Bairro Monte Castelo, São Luís-MA.

Resumo: A produção de 9,8 milhões de toneladas por ano de alumina (considerando as expansões completadas em 2009) nos estados do Maranhão e Pará é um negócio com faturamento de cerca de US\$ 2,9 bilhões por ano. Esta atividade gerará cerca de 12 milhões de toneladas/ano do resíduo de bauxita conhecido como lama vermelha (LV) e 4,5 milhões de toneladas de CO₂. Uma das possibilidades do aproveitamento deste rejeito é na mistura com argila para fabricação de produtos da indústria de cerâmica estrutural, tais como, telhas e tijolos e na fabricação de agregados para a construção civil. Neste trabalho, avaliou-se a influencia da adição da Lama Vermelha nas propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica com dois tipos de argila. Para isto, foram preparados corpos de prova da mistura por prensagem uniaxial a 40 MPa, os quais, após secagem, foram sinterizados em diversas temperaturas, determinando em seguida a retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e a tensão de ruptura à flexão das amostras, comparando os resultados obtidos com dados da literatura para cerâmica vermelha.

Palavras-chave: lama vermelha, argilas, massa cerâmica, propriedades tecnológicas.

1. INTRODUÇÃO

Em São Luis do Maranhão encontra-se localizada uma das principais plantas de refino para a obtenção de alumínio no Brasil, com uma capacidade anual de produção de 1, 603 milhões de toneladas. A produção de bauxita, que chegou a 25,5 milhões de toneladas em 2008, saltou para 28 milhões em 2009, alta de 9,8%, e as previsões são de que, até 2014, alcance 41 milhões de toneladas. A produção da alumina, extraída da bauxita e principal matéria-prima para a produção do alumínio, teve um aumento igualmente significativo. Saiu de um patamar de 7,9 milhões para 8,9 milhões de toneladas em 2009, devendo em cinco anos ter um acréscimo de mais 10 milhões de toneladas. A partir destes dados de produção pode ser estimado o volume e/ou quantidade anualmente de Lama Vermelha (LV) produzida em São Luis do Maranhão, que pode atingir 1,325 milhões de toneladas/ano.

Segundo Santos (1989), a LV é o nome dado ao resíduo insolúvel que resta após a digestão de bauxita pelas soluções de hidróxido de sódio, na fabricação de alumínio pelo processo Bayer. Usualmente, a LV é um resíduo inaproveitável da indústria da alumina, contém óxidos como Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e pode ser utilizada como um dos componentes das massas cerâmicas. Dar um destino nobre para este resíduo constitui um grande desafio, existindo diversas possibilidades de aplicação para este resíduo. Vários trabalhos (Hildebrando, 2006; Galdino, 2008) estudaram a incorporação de diversos teores de LV (Indústria de alumina de Barcarena-PA) em argilas, visando estudar a influencia desse resíduo nas propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos. Outros autores (Cabral, 2008; Rossi, 2008) estudaram a incorporação do resíduo de LV na areia fina para a produção de agregados cerâmicos de resistência mecânica adequada, visando a sua aplicação em concreto convencional da indústria da construção civil.

Neste trabalho, foi utilizado resíduo de LV proveniente do processo Bayer da Indústria de Alumínio do Maranhão - Alumar e duas argilas do Estado. Uma de plasticidade elevada e a outra de plasticidade reduzida. Foram realizados ensaios tecnológicos em corpos de prova confeccionados a partir da mistura da lama vermelha com as argilas, procurando-se avaliar a influência da adição da Lama Vermelha nas propriedades tecnológicas dessas massas cerâmicas. Avaliou-se também, as propriedades cerâmicas dessas massas após o processo de sinterização em diferentes temperaturas e os resultados foram comparados com os da literatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesta investigação foram: uma massa de cerâmica argilosa vermelha e o resíduo de bauxita proveniente da indústria de alumínio. A massa de cerâmica vermelha é composta da mistura de duas argilas caulínicas (AV, AB), sendo utilizada para a fabricação de tijolos e telhas no município de São Luís, Estado do Maranhão, Brasil. O rejeito é proveniente do processo de fabricação da alumina, proveniente da indústria de alumínio da ALUMAR no município de São Luís, estado do Maranhão, denominada aqui de LV (Lama Vermelha).

A composição química das matérias primas foi determinada por diferentes métodos descritos a seguir: SiO₂ e a Perda ao Fogo (PF), por gravimetria; Al₂O₃ por complexometria (EDTA); Fe₂O_{3total} e TiO₂ por calorimetria; CaO, MgO, Na₂O e K₂O, foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

Para a identificação das fases minerais das matérias primas, foi utilizado um difratômetro de raios-x modelo X'PERT PRO (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta). O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. Os registros foram realizados no intervalo de 5 a 70° (2θ) com varredura contínua, passo de 0,02 (2θ). A identificação das fases foi realizada buscando-se no banco de dados do PDFICDD (*Powder Diffraction File – International Center for Diffraction Data*).

Inicialmente, as argilas foram secas em estufa a 110°C por 24 h e peneiradas manualmente em peneira de malha 28 mesh (0,589mm). O resíduo de LV foi seco em um forno de microondas doméstico modificado, de forma a obter-se o material seco em tempos relativamente curtos evitando assim, o contato prolongado com o mesmo nesta etapa. Em seguida, o material seco foi inicialmente desaglomerado em moinho de disco de laboratório e posteriormente em almofariz com pistilo elétrico por quinze minutos para a obtenção de um material particulado de granulometria fina. Em seguida, foi realizado um peneiramento a úmido nesse resíduo com a peneira de malha 100 mesh (0,147 mm).

Para este estudo foram feitas as seguintes composições:

0AB100AV	100% de AV
25AB75AV	25% de AB + 75% de AV
50AB50AV	50% de AB + 50% de AV
75AB25AV	75% de AB + 25% de AV
100AB0AV	100% de AB

Posteriormente, com a formulação preparada com essas duas argilas e que apresentou o melhor resultado de absorção aliado a uma boa resistência mecânica foram preparadas composições com adições de 0, 25, 50, e 75% em peso de rejeito de LV incorporado à massa argilosa.

Definida a proporcionalidade na mistura as formulações foram homogeneizada a úmido em moinho de bolas por 60 minutos. Em seguida levada novamente em estufa para secagem e posteriormente granulada em peneira n° 20 mesh (0,833 mm).

Corpos-de-prova foram conformados por prensagem uniaxial a 40 MPa, com 5% de umidade, nas dimensões de 7,3 x 2,4 x 1,2 cm. Em seguida, estes passaram por um processo de secagem em estufa a 110 OC, por 24 horas para em seguida serem submetidos à queima em forno elétrico.

As composições formuladas somente com as argilas foram queimadas a 1100°C em um forno elétrico de laboratório, com taxa de aquecimento de 5°C/min., resfriamento natural de 3 horas de permanência nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C e 3 horas de permanência na temperatura de patamar.

Após a queima, foram realizados os ensaios tecnológicos para determinação das seguintes propriedades cerâmicas: absorção de água (AA), retração linear (RL), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) conforme a norma ASTM C 373-72 (1977) e tensão de ruptura a flexão (TRF) conforme a norma ASTM C 674-77 (1977).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela (1) mostra os resultados da composição química das argilas e da lama vermelha utilizadas neste trabalho.

Tabela 1 - Composição química das matérias-primas

Composição (%)	Argila AV	Argila AB	Lama Vermelha
Fe ₂ O ₃	4,83	2,85	31,22
TiO ₂	0,45	2,11	4,55
CaO	0,11	0,12	2,49
SiO ₂	60,16	51,10	14,37
Al ₂ O ₃	19,58	29,03	20,77
Na ₂ O	0,45	1,06	9,87
K ₂ O	2,43	0,26	0,20
MgO	0,79	0,47	3,92
PF	9,45	13,00	12,61

As argilas são em sua maioria compostas por SiO_2 e Al_2O_3 , diferenciando-se, no entanto, consideravelmente com relação aos valores percentuais apresentados por estes óxidos. Entretanto, estas possuem também uma quantidade apreciável de Fe_2O_3 e de óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O). O SiO_2 , Al_2O_3 juntamente com o Fe_2O_3 formam os elementos majoritários para ambas as argilas. Pode-se perceber que, a Lama Vermelha apresenta um teor elevado de material fundente, tais como, ferro e sódio o que possibilita sensivelmente a redução da temperatura de sinterização dos corpos de prova segundo NORTON (1973).

A Figura (1) apresenta o difratograma de raios-X da argila AB, da argila AV e da Lama Vermelha. Observando os difratogramas, com relação às argilas, podemos afirmar que as mesmas apresentam picos de difração predominantes correspondentes do argilomineral caulinita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do quartzo - SiO_2 , diferenciando-se apenas que para a argila AV encontrou-se traços de muscovita e para a argila AB a presença de feldspato.

O difratograma de DRX da Lama Vermelha mostra que este material apresenta uma composição mineralógica variada com a presença de uma grande quantidade de material amorfo, facilmente detectável pelo ruído de fundo e pela baixa intensidade das reflexões presentes no difratograma. Os minerais identificados na amostra foram: Hematita (H), Anatase (A), Gibbsita (Gb), Goetita (Gt), Sodalita (S), Chantalita (C) e uma banda centrada em $2\theta = 12^\circ$, que pode ser atribuída à Metacaolinita (MK), proveniente da decomposição hidrotermal de quantidades variáveis de Caolinita presentes na Bauxita e Halita procedente do ambiente marinho. Não se detectam a presença de Boemita, Bayerita, Cancrinita, ou outras fases com cálcio na estrutura cristalina.

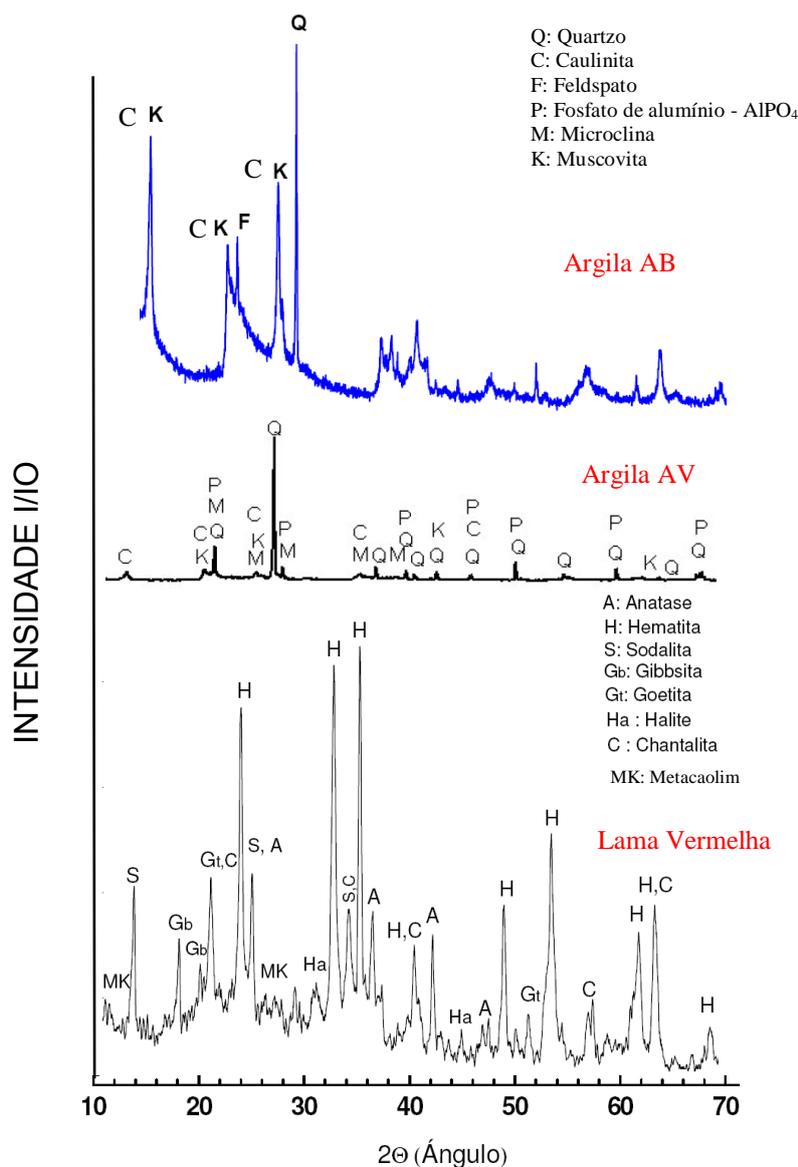


Figura 1. Difração de Raios X da argila AB, argila AV e da Lama Vermelha.

Com relação à lama vermelha podemos classificar os minerais presentes na amostra em duas categorias. Primeiro aqueles provenientes da própria bauxita, tais como: a gibbsita, pois se trata bauxito de origem gibbsítica; observando-se ainda a presença de hematita, goetita, anatásio, e uma leve presença da metacaolinita proveniente da decomposição hidrotermal de quantidades variáveis de Caolinita presentes na Bauxita e Halita procedente do ambiente marinho. Numa

segunda categoria o difratograma nos revela a presença de fases minerais formadas durante o processo Bayer, sendo estas zeólitas de sódio, tais como a sodalita.

Na Tabela (2), observamos os resultados dos testes realizados referentes às características cerâmicas dos corpos de prova confeccionados com as composições 0% argila AB com 100% argila AV, 25% argila AB com 75% argila AV, 50% de argila AB com 50 % de argila AV, 75% de argila AB com 25% de argila AV e 100% de argila AB com 0% de argila AV em peso do total da massa argilosa e que foram sinterizados em temperatura de 1100 °C. Essas composições aqui chamadas de 0AB100AV, 25AB75AV, 50AB50AV, 75AB25AV e 100AB0AV respectivamente, foram caracterizadas quanto a massa específica aparente (MEA), absorção aparente de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear (RL) e Tensão de ruptura por flexão (TRF). Os valores apresentados são referentes à média aritmética em três determinações por ensaio de queima.

Tabela 2. Resultados das propriedades físico-mecânicas de corpos formulados com as duas argilas.

Amostra	MEA (g/cm ³)	AA (%)	PA (%)	RL (%)	TRF (MPa)
0AB100AV	2,00 ± 0,03	10,72 ± 0,70	21,47 ± 1,13	2,46 ± 0,0	8,12 ± 0,75
25AB75AV	2,04 ± 0,03	10,72 ± 0,64	21,93 ± 1,00	3,19 ± 0,2	9,16 ± 0,34
50AB50AV	2,01 ± 0,03	11,3 ± 0,50	23,11 ± 0,54	4,97 ± 0,1	8,55 ± 0,62
75AB25AV	1,94 ± 0,03	12,63 ± 0,80	24,59 ± 1,18	5,79 ± 0,44	7,9 ± 1,28
100AB0AV	2,14 ± 0,09	10,02 ± 0,57	21,69 ± 1,51	7,55 ± 0,3	10,64 ± 0,77

Podemos observar que a amostra que obteve maior absorção de água e porosidade aparente (75AB25AV) foi também aquela de menor massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura por flexão (TRF), como esperado. Entretanto, observa-se que apesar do aumento da retração linear (RL) com o aumento do teor da argila AB na argila AV, praticamente não houve mudanças significativas na massa específica aparente, absorção de água e porosidade aparente das amostras. Desta forma, foi escolhida a composição 25AB75AV para ser adicionado o resíduo de lama vermelha, pois dentre as formulações com adições de argila AB na argila AV foi a que apresentou maior valor de resistência mecânica aliado a uma menor retração linear para uma mesma temperatura de sinterização (1100 °C). Isto é importante, em aplicações dessa massa na cerâmica vermelha de forma de modo a não afetar as dimensões finais do produto e também a resistência mecânica.

A Tabela (3) mostra a caracterização das amostras realizadas com a adição de 25%, 50% e 75% em peso de lama vermelha sobre o total de massa cerâmica (composição 25AB75AV), queimadas em temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C. Para essas formulações com adições de LV foram designadas as nomenclaturas de LVA, LVB e LVC respectivamente. Os procedimentos de processamento e medidas das propriedades físico-mecânicas para essas formulações foram os mesmos adotados na formulação 25AB75AV.

Tabela 3. Caracterização físico-mecânica das amostras de massa cerâmica de argila com diferentes teores de lama vermelha e queimadas em diferentes temperaturas.

Amostras	Temperatura (°C)	TRF (MPa)	AA (%)	PA (%)	RL (%)	MEA (%)
	900	4,53	16,42	33,52	1,91	2,05
LVA	1000	7,34	11,84	24,24	3,51	2,05
	1100	8,09	8,19	17,28	6,61	2,11
	900	3,93	17,09	32,54	2,75	1,9
LVB	1000	9,45	10,4	22,35	6,14	2,15
	1100	14,82	5,02	11,71	9,58	2,34
	900	3,36	19	35,36	2,84	1,86
LVC	1000	6,75	14,11	28,57	4,86	2,03
	1100	17,02	4,43	10,65	10,37	2,41

Conforme descrito por Cabral et al (2008) a gresificação de massas cerâmicas é a medida da evolução da microestrutura do material durante a queima. A curva de gresificação utilizada em revestimentos cerâmicos ilustra o comportamento térmico do material em função da temperatura.

Pode-se observar de forma mais detalhada através das curvas das Fig. (2) e Fig. (3) que, com o aumento da retração linear, começa a surgir uma diminuição nos valores da porosidade aparente e conseqüentemente da absorção de água, com elevação nos valores da tensão de ruptura à flexão. Este efeito foi verificado para todas as amostras formuladas com teores de LV adicionadas na massa argilosa. Isto é conseguido em virtude da eficiente formação de uma fase vítrea,

onde a tensão superficial da fase líquida e a capilaridade ajudam a manter as partículas muito próximas, retraindo a peça e reduzindo desta forma a porosidade.

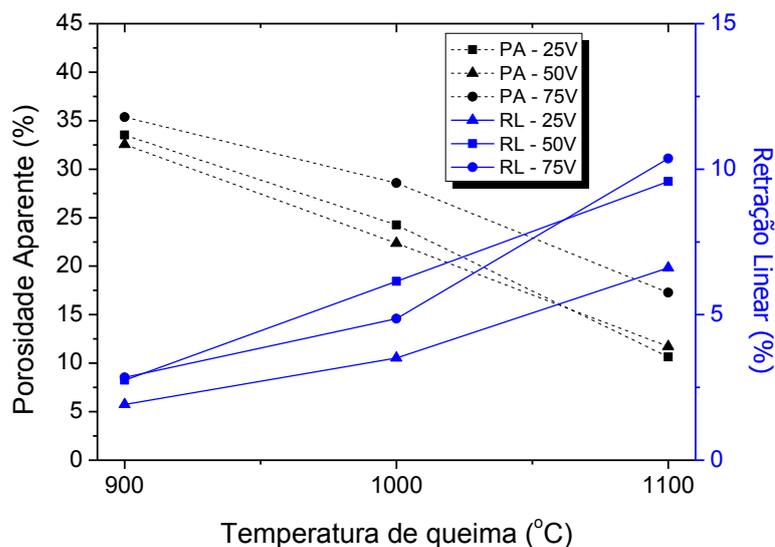


Figura 2. Variação da Porosidade Aparente e da retração Linear dos corpos de prova em função da temperatura de sinterização.

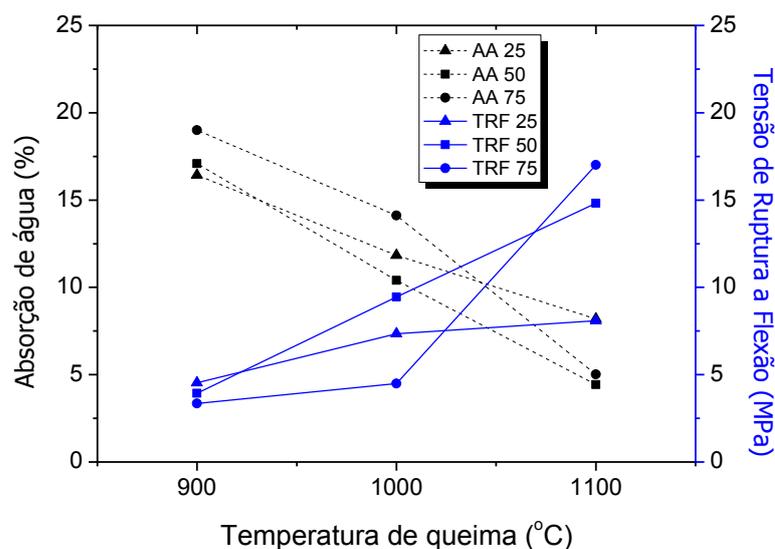


Figura 3. Variação das propriedades cerâmicas dos corpos de prova em função da temperatura de sinterização

A Figura (3) mostra também que a resistência mecânica a flexão aumentou com o aumento da temperatura de queima das amostras, atingindo um máximo de 17,02 MPa na temperatura de 1100 °C quando foi adicionado 75 %-p de lama vermelha na composição. Observamos ainda na Fig. (3), que em torno de 1000 °C, a curva de resistência mecânica a flexão da composição com 75 % de LV adicionada a massa cerâmica, uma mudança brusca na sua inclinação, o que, provavelmente pode está associada à formação mais significativa da fase vítrea nessa faixa de temperatura.

Analisando as composições queimadas em 1100 °C, os resultados apresentados na Fig. (4) mostram os valores da tensão de ruptura à flexão em função do teor de LV adicionada na composição de uma massa com duas argilas. Observa-se que a massa utilizada atinge os valores especificados nas normas para a fabricação de tijolos maciços e blocos cerâmicos, que são de 2,0 MPa e 5,5 MPa, respectivamente. Para a obtenção de telhas, o valor especificado de 6,5 MPa é atingido a partir da composição sem LV (0 % LV). Já para a obtenção de revestimento cerâmico de parede, a resistência mecânica mínima exigida de 12 MPa para produtos com espessura menor que 7,5 mm, é alcançada em formulações com adições de LV superiores a 50 %-p. A temperatura de 1100 °C a qual foi queimada essas

composições, é considerada tecnologicamente elevada para este tipo de produto. Para aplicação como pavimento, a resistência mecânica mínima de 18 MPa foi alcançada para a adição de 75 %-p de LV na formulação, considerando-se o desvio padrão para essas amostras.

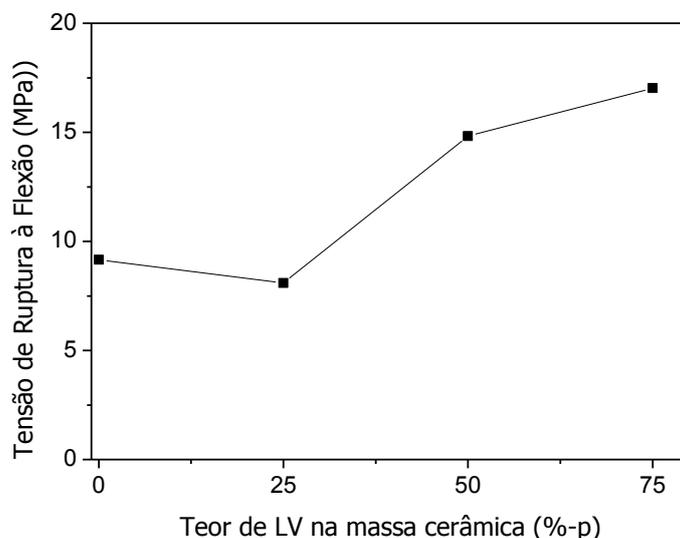


Figura 4. Variação da Tensão de Ruptura à Flexão em função do teor de LV adicionado numa massa cerâmica de duas argilas e queimadas em 1100 °C.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho de avaliação do efeito da incorporação de rejeito de LV nas propriedades físicas e mecânicas de uma cerâmica argilosa, foi possível concluir que:

As duas argilas estudadas apresentam composição mineralógica semelhante e a composição química distingue-se principalmente no percentual de ferro, de sílica e na quantidade de alumina. Entretanto, a LV apresenta uma composição química em que a presença de óxidos fundentes do tipo ferro e sódio possibilitam sensivelmente a redução da temperatura de sinterização dos corpos de prova.

No comportamento de queima, as formulações com adições de LV na argila apresentaram valores de absorção elevados até 1000 °C e certa estabilidade dimensional com pequenas contrações volumétricas. Isso comprova que os produtos cerâmicos a serem fabricados merecem um pouco mais de atenção quanto à porosidade. Um ajuste da distribuição granulométrica dessa massa se torna necessário, tendo em vista que as matérias primas como recebidos não passaram por processo de moagem e conseqüentemente poderia ser obtidos corpos com propriedades mecânicas superiores.

Analisando as composições queimadas em 1100 °C, os resultados apresentados da tensão de ruptura à flexão em função do teor de LV adicionada na composição de uma massa com duas argilas, mostrou que a massa utilizada atinge o valor de 17,02 MPa, valor este superior ao especificados nas normas para a fabricação de tijolos maciços e blocos cerâmicos, que são de 2,0 MPa e 5,5 MPa, respectivamente. Também, pode ser empregado na fabricação de telhas, pois os valor especificado é de 6,5 MPa. Valor este que foi atingido a partir da composição sem LV (0 % LV). Já para a obtenção de revestimento cerâmico de parede, a resistência mecânica mínima exigida de 12 MPa para produtos com espessura menor que 7,5 mm, é alcançada em formulações com adições de LV superiores a 50 %-p. A temperatura de 1100 °C a qual foi queimada essas composições, é considerada tecnologicamente elevada para este tipo de produto. Também, vislumbra-se a sua aplicação como pavimento (resistência mecânica mínima de 18 MPa), resultado alcançado com a adição de 75 %-p de LV na formulação.

Pelos resultados de resistência a flexão, pode-se observar que a incorporação de LV na massa argilosa, é mais eficiente em teores a partir de 50 %-p. na temperatura de 1100 °C. Entretanto, em 1000 °C, a adição de 50 %-p de LV atingiu o maior valor de resistência a flexão enquanto que a adição de 75 %-p de LV apresentou o menor valor de resistência a flexão nessa temperatura. Provavelmente, a adição de 75 %-p de LV, proporcionou fortemente a formação da fase vítrea na temperatura de 1000 °C, levando assim a um decréscimo da resistência a flexão em relação as outras formulações.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFMA pela possibilidade de realização desse trabalho nos seus laboratórios, à ALUMAR pela doação da Lama Vermelha, ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, ASTM - C 373-72, (1977).
- ASTM – American Society for Testing and Materials, flexural properties of Ceramic Whiteware Materials, ASTM C 674-77, (1977).
- Cabral, E. M.; Sá, R. J.; Vieira, R. K.; Vasconcelos, R. P., 2008, “Utilização de massas cerâmicas na produção de agregado sintético de argila calcinada para uso em concreto”, *Cerâmica*, Vol. 54, pp. 404-410.
- Galdino, L. G.; Paiva, A. E. M.; Cabral, A. A.; Mercury, J. M. R., (2008), “Influência do Teor de Resíduo de auxita nas Propriedades Físico-Mecânicas de Materiais Cerâmicos Estruturais”, *Anais do 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas, PE, Brasil.
- Hildebrando, E.A.; Souza, J.A. S.; Neves, R. F., 2006, “Influência do Tipo de Argila nas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Obtidos com Lama Vermelha do Processo Bayer”, *Anais do 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, Brasil, pp. 1574-1583.
- Norton, F.H., (1973), “Introdução à tecnologia cerâmica”, Ed. Edgard Blucher, São Paulo.
- Rossi, C.R.C.; Ramos, M.A.; Negrão, A.M.; Oliveira, D.R.C., 2008, “Concretos com Agregados de Lama Vermelha para Reparo de Elementos de Concreto sob Abrasão Hidráulica”, *Anais do 50º Congresso Brasileiro do Concreto, CBC2008 - 50CBC0353, IBRACON*.
- Santos, S.P., 1989, “Ciência e tecnologia de argilas”, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 2 ed.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

Influence of the Red Mud addition in the Properties Technological of the Ceramic Bodies of Clays.

Antonio Ernandes Macêdo Paiva, ernandes@ifma.edu.br¹
Fernanda Monteles Garces, fernandamonteles@hotmail.com¹
José Manuel Rivas Mercury, rivascefetma@gmail.com¹

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Av. Getúlio Vargas, N. 04, Bairro Monte Castelo, São Luís-MA.

Abstract: In the Maranhão and Pará states the production of alumina is about 9,8 million metric tons per year. It is a business with revenues of about \$ 2.9 billion per year. This activity will generate about 12 million metric tons/year of waste known as red mud and 4.5 million metric tons of Co₂. There are two possibilities to exploitation of reject. One is the mixture with clay for manufacture of products of the structural ceramics industry, such as, roofing tiles and bricks and the other is the manufacture of aggregates for the civil sector. In this work, was evaluated the influences of the addition of the Red Mud in the technological properties of a ceramic mass with two types of clay. For this, the samples were prepared by uniaxial pressing at 40 MPa. After drying, it were sintering at several temperatures and were determined the linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent specific mass and the flexural strength of the samples. The results were compared of the dates of literature for red ceramics.

Keywords: *red mud, clays, ceramic mass, technological properties.*