

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“Geopolímero a partir de resíduos oriundos da indústria de alumínio para reutilização e coprocessamento”

Autor: Nilton Freixo Nagem

Orientador: Prof. Herman Sander Mansur

Abril de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Metalúrgica, Materiais e de Minas

Nilton Freixo Nagem

“Geopolímero a partir de resíduos oriundos da indústria de alumínio para reutilização e coprocessamento”

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientador: Prof. Herman Sander Mansur.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Abril de 2013

Sumário

1- Introdução	13
2- Objetivos e relevância	15
3- Revisão bibliográfica	17
3.1- Ciclo produtivo do alumínio	18
3.1.1- Beneficiamento mineral (Geologia das bauxitas, os depósitos e mineração)	19
3.1.2- Refinaria (Processo Bayer).....	34
3.1.3- Redução (Processo Hall-Héroult).....	38
3.2- Nucleação e Precipitação	41
3.3- Materiais	45
3.3.1- Lama Vermelha (LV)	45
3.3.2- <i>ESPdust</i>	47
3.3.3- SPL (<i>Spent Pot Lining</i>)	48
3.3.4- Geopolímeros	50
3.3.5- Técnicas espectroscópicas	55
4. Procedimento experimental	59
4.1- Materiais	59
4.1.1- Precursores	59
4.1.2- Materiais Suplementares	62
4.1.3- Material de enchimento	63
4.2- Preparações das amostras.....	65
4.2.1- Geopolímeros a base de Lama Vermelha (LV).....	65
4.2.1- Geopolímeros a base de “ <i>ESPdust</i> ”	71
4.3- Ensaio	75
4.3.1- Ensaio Mecânicos	75
4.3.2- Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	76
4.3.3- Análise de Infravermelho	76
4.3.4- Análise de Termogravimétricas	76
5. Resultados e discussão	77
5.1- Geopolímeros a base de lama vermelha.....	77
5.1.1- Caracterização da lama vermelha	77
5.1.2- Caracterização do material suplementar para o sistema lama vermelha	87

5.1.3- Material de enchimento.....	90
5.1.3- Geopolimerização da lama vermelha.....	98
5.2- Geopolímeros a base de ESPdust.....	114
5.2.1- Caracterização do ESPdust	114
5.2.2- Caracterização dos Aditivos para o sistema Espdust.....	120
5.2.3- Geopolimerização do <i>ESPdust</i>	129
6- Conclusão	142
7- Trabalhos Futuros	144
8- Trabalhos a serem submetidos para eventos científicos e tecnológicos para publicação:	145
9- Referências Bibliográficas.....	146

Lista de Figuras

Figura 3. 1- Distribuição geográfica dos depósitos de bauxita. Legenda – 1. Bauxitas lateríticas, 2. Bauxitas Cársticas, 3. Bauxitas <i>Tikhvin</i> , 4. Províncias de bauxitas lateríticas, 5. Províncias de bauxitas Cársticas, 6. Províncias de bauxitas <i>Tikhvin</i> . Fonte: Bárdossy e Aleva (1990).	20
Figura 3. 2 – Diagrama de especiação do Fe^{+3} em função do pH na temperatura de 298K. Fonte: Gerado pelo software Medusa ^R	28
Figura 3.3 - Representação esquemática das principais transformações dos óxidos de ferro. Cornell e Schwertmann (2003).	29
Figura 3. 4- Estrutura cristalina da caulinita (Bish & Von Dreele, 1989 – acesso webminerals 02/2013).	32
Figura 3. 5– Diagrama de blocos do processo Bayer. Fonte: Adaptado de Habashi (1993) e Smith (2009).	35
Figura 3. 6– Elementos da cuba eletrolítica: A: Carcaça; A1: Camada Refrataria; B: Bloco Catódico; C: Anodo; D1: entrada de corrente; D2: saída de corrente; E: Alumina Reagida; F: Eletrólito; G: Camada de Metal; H: Banho de cobertura. Fonte: Adaptado de Grotheim e Welch (1988).	40
Figura 3. 7 - Representação esquemática envolvendo a nucleação e crescimento de cristal. Fonte: Stumm (1992).	45
Figura 3. 8– Geração e reciclagem do <i>ESPdust</i> - na Alumar.....	47
Figura 3. 9- Geopolimerização em pH alcalino. Fonte: Xu e Deventer (2000).	51
Figura 3. 10- Sequencia de geopolímerização.	52
Figura 3. 11– (Esquerda) Espectro de infravermelho dos aluminosilicatos e geopolímeros, (Direita) espectro do Na-poli(sialato-siloxo). Fonte: Davidovits (2008).	54
Figura 4. 1- Fluxograma de preparação das amostras de geopolímeros, condições, ensaios e caracterização para a lama vermelha.	66
Figura 4. 2- Forno de atmosfera redutora.	71
Figura 4. 3- Fluxograma de preparação das amostras de geopolímeros, condições, ensaios e caracterização para o <i>ESPdust</i>	73
Figura 4. 4- Equipamento de ensaio mecânico de compressão uniaxial.....	75
Figura 5. 1- Lama Vermelha.	79
Figura 5. 2- Difratoograma da lama vermelha.	79

Figura 5. 3- a)Micrografia da lama vermelha 1500x, b) Micrografia de elétrons retorespalhados.....	81
Figura 5. 4- Micrografia da lama vermelha 12000x.	82
Figura 5. 5- TGA da Lama Vermelha.....	84
Figura 5. 6- DSC e TG da lama vermelha.	84
Figura 5. 7- Espectro de infravermelho da lama vermelha.	85
Figura 5. 8- Análise termogravimétrica do trissilicato de sódio.	87
Figura 5. 9- Difratoograma do trissilicato de sódio.	88
Figura 5. 10- FTIR do trissilicato de sódio.	89
Figura 5. 11- Foto do SPL.....	91
Figura 5. 12- A)Micrografia do SPL 1500x, b) Micrografia de elétrons retroespalhados.	92
Figura 5. 13- Difratoograma do SPL.	92
Figura 5. 14- Análise termogravimétrica do SPL.	94
Figura 5. 15- DSC e TG do SPL.	95
Figura 5. 16- Pó de carbono.....	97
Figura 5. 17- Micrografia do Pó de carbono. A)aumento 1500x; B)10000x..	97
Figura 5. 18- Ensaio de compressão das amostras de referência.	99
Figura 5. 19- Ensaio de compressão das amostras com trissilicato.	101
Figura 5. 20- Ensaio de compressão das amostras com trissilicato em sistema aberto.....	102
Figura 5. 21- Ensaio de compressão das amostras com trissilicato em sistema fechado.	102
Figura 5. 22- Estrutura do geopolímero a base de lama vermelha: a) Sem SPL, b) Com SPL (15% m).....	104
Figura 5. 23 - Micrografia da lama vermelha geopolimerizada a)150x e b) 2500x.....	105
Figura 5. 24- FTIR da geopolímero a base de lama vermelha.	106
Figura 5. 25- Ensaio de compressão das amostras com material de enchimento.....	107
Figura 5. 26- TGA- Análise termogravimétrica das amostras de lama vermelha com 50% de <i>SPL</i> e 50% Pó de Carbono.	109
Figura 5. 27- Ensaio de compressão uniaxial das amostras com material de enchimento após tratamento térmico.	110
Figura 5. 28- Difratoograma do geopolímero com 50% de <i>SPL</i> em atmosfera oxidativa a 1000°C.....	111
Figura 5. 29- Difratoograma do geopolímero com 50% de Pó de carbono em atmosfera oxidativa a 1000°C.	111
Figura 5. 30- Difratoograma do geopolímero com 50% de <i>SPL</i> em atmosfera redutora a 1000°C.	112
Figura 5. 31-Difratoograma do geopolímero com 50% de Pó de carbono em atmosfera redutora a 1000°C.....	113
Figura 5. 32- ESPdust.	115
Figura 5. 33 - Micrografia do ESPDust a)1500x e b) 10000x.....	116

Figura 5. 34- Difratoograma ESPdust.....	117
Figura 5. 35- FTIR do ESPdust.....	118
Figura 5. 36- TGA do <i>ESPdust</i>	119
Figura 5. 37 - DSC e TG do ESPDust.	120
Figura 5. 38- Caulinita.	121
Figura 5. 39- Difratoograma da caulinita.....	122
Figura 5. 40 - Análise termogravimétrica da caulinita.	123
Figura 5. 41 – DSC e TG da caulinita.....	123
Figura 5. 42- Espectro FTIR da caulinita: a) espectro completo; b) Região entre 3800 e 3400 cm ⁻¹ ; c) Região entre 1200 e 800 cm ⁻¹ ; d) Região entre 800 e 500 cm ⁻¹	124
Figura 5. 43- Difratoograma da metacaulinita.....	125
Figura 5. 44 – DSC e TG da metacaulinita.....	126
Figura 5. 45- Espectro FTIR da metacaulinita: a) espectro completo; b) Região entre 3700 e 3000cm ⁻¹ ; c) Região entre 1400 e 900cm ⁻¹ ; d) Região entre 900 e 500cm ⁻¹	127
Figura 5. 46 – FTIR da caulinita (a) e metacaulinita (b).	128
Figura 5. 47 - Micrografia com ampliação de 10.000x: a) Caulinita e b) Metacaulinita.....	128
Figura 5. 48- Ajuste da composição química para geopolimerização.	130
Figura 5. 49- Influência da temperatura de cura na resistência mecânica. ...	131
Figura 5. 50- Variação da relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃ para diferentes aditivos.	132
Figura 5. 51 – FTIR geopolímero G2ESPTrisB.....	133
Figura 5. 52- FTIR do G2ESPTrisB (c), do ESPDust (b) e do trissilicato de sódio (a).	133
Figura 5. 53- Comparação do geopolímero G2ESPTrisB (b) com o material precursor ESPdust (a).	134
Figura 5. 54- FTIR G3ESPCauB.	135
Figura 5. 55- FTIR comparativo do geopolímero G3ESPCauB (c) com os materiais precursores (ESPdust (b) e Caulinita (a)).....	135
Figura 5. 56- Detalhe do FTIR comparativo do geopolímero G3ESPCauB (c) com os materiais precursores (ESPdust (b) e Caulinita (a)).	136
Figura 5. 57- FTIR geopolímero G4ESPMCaB.	137
Figura 5. 58- Comparação do G4ESPMcaB (c) e suas matérias-primas (ESPdust (b) e Metacaulinita (a)).	137
Figura 5. 59- Detalhamento do espectro do G4ESPMcaB (c) e suas matérias-primas (ESPdust (b) e Metacaulinita (a)).....	138
Figura 5. 60- Comparação entre os geopolímeros G2ESPTrisB (c), G3ESPCauB (a) e G4ESPMCaB (b).	139
Figura 5. 61- Detalhe da comparação entre os geopolímeros G2ESPTrisB (c), G3ESPCauB (a) e G4ESPMCaB (b).	139
Figura 5. 62- Micrografia 150x a)G2ESPTrisB, b) G3ESPCauB, c) G4ESPMCaB.	140

Figura 5. 63- Micrografia 2500x a)G2ESPTrisB, b) G3ESPCauB, c) G4ESPMCaB.....	140
Figura 5. 64- Micrografia 10000x a)G2ESPTrisB, b) G3ESPCauB, c) G4ESPMCaB.....	141

Lista de Tabelas

Tabela III. 1- Classificação dos depósitos quanto a gênese, idade geológica e composição mineralógica.....	23
Tabela III. 2- Composição mineralógica típica das bauxitas.....	23
Tabela III. 3- Tipos de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro.....	26
Tabela III. 4- Bandas de FTIR para aluminossilicatos e geopolímeros.	53
Tabela III. 5- Aplicação dos materiais geopoliméricos em função da razão atômica Silício:Alumínio.	55
Tabela IV. 1- Materiais utilizados nos diferentes sistemas preparados (lama vermelha).	65
Tabela IV. 2- Matriz de experimento.	68
Tabela IV. 3- Matriz de experimentos para a avaliação da influência do tratamento térmico.	70
Tabela IV. 4- Matriz de experimentos para o <i>ESPdust</i>	72
Tabela IV. 5- Matriz de experimento detalhada.....	74
Tabela V. 1 -Composição química da lama vermelha.	77
Tabela V. 2 - Distribuição granulométrica da lama vermelha (μm).	78
Tabela V. 3 – Fases cristalinas identificadas no difratograma da lama vermelha.....	80
Tabela V. 4- Análise química elementar do SPL.....	90
Tabela V. 5 – Fases cristalinas identificadas no difratograma do SPL.....	93
Tabela V. 6- Análise química do Pó de Carbono.....	96
Tabela V. 7 - Composição química do <i>ESPdust</i> e quantidade de fase alfa da alumina.....	114
Tabela V. 8 - Distribuição granulométrica do <i>ESPdust</i> (μm).	115
Tabela V. 9 – Fases cristalinas identificadas no difratograma do <i>ESPdust</i>	117
Tabela V. 10 - Composição química da caulinita.	121
Tabela V. 11 – Fases cristalinas identificadas no difratograma do metacaulinita.	125

Lista de Abreviaturas

ABAL - Associação Brasileira de Alumínio
ESPDUST – Dust from Electrostatic Precipitator
SGA – Smelting grade alumina
L.O.I - Loss of Ignition (300 a 1000° C)
LV - Lama Vermelha
M.O.I - Moisture of Ignition (25 a 300° C)
PF - Perda ao Fogo
SPL - Spent Pot Lining
T - Trinca
NI - Não Integra
SEM- Microscopia eletrônica de varredura
EDS – Dispersiva em energia de eletros secundários
TGA- Termogravimetria
DSC- Calorimetria diferencial
FTIR –Infravermelho com transformada rápida de Fourier
 μm - micrometro
 cm^3 - Centímetro Cúbico
 CO_2 - Dióxido de carbono
 e^- - Elétron como Portador de Carga Negativa
 H_2 - Gás Hidrogênio
kg - Quilograma
 m^2 - Metro Quadrado
M - Molar
s Segundos
Kps - Constante do produto de solubilidade
S - grau de supersaturação de nanocristais
 r^* - Raio crítico de equilíbrio
 ΔG - Energia livre de Gibbs

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a minha família e amigos pelo apoio e paciência durante o período de doutoramento. Também gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Herman Mansur pelo apoio e ajuda nos momentos mais complicados e ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Clark Peres pelos conselhos e ajuda. Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, amigos e funcionários Ilda, Patrícia, Maria Aparecida, Nelson, Andréia e Alexandra pela ajuda e análises.

Gostaria de agradecer à Alcoa/ALUMAR por ajudar e possibilitar a finalização do trabalho. Agradecimento também ao Superintendente de Tecnologia e Qualidade, Leonardo Paulino por possibilitar o desenvolvimento do trabalho, como também à Superintendente de Laboratório e ABS Silene Vendrasco e ao Supervisor Marcos Aurélio Costa pelas análises e discussões durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradecimento especial à FAPEMIG pelo financiamento parcial da bolsa de doutorado.

Resumo

O desenvolvimento sustentável leva à busca de novas aplicações para resíduos industriais. Dentro do ciclo produtivo do alumínio encontram-se vários subprodutos. Os três principais abordados no estudo são a lama vermelha, o *ESPdust* e o SPL (revestimento gasto de cuba, do inglês *Spent Pot Lining*). Durante a produção da alumina pelo processo Bayer de baixa temperatura, o subproduto gerado é conhecido como lama vermelha. A taxa anual de geração de lama vermelha é de 120 milhões de toneladas ao ano no mundo. Outro subproduto é gerado durante a calcinação do hidróxido de alumínio $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ que são os finos de alumina. Estes finos são então coletados nos precipitadores eletrostáticos (*ESPdust*) e são destinados, quando não comercializados para o lago de resíduos. O terceiro subproduto gerado pelo processo de produção de alumínio é o revestimento gasto de cuba (conhecido como *SPL*). Quando a cuba eletrolítica chegar ao final de vida útil, seu revestimento que é feito a base de materiais inertes ao ambiente e passam a ser classificados como resíduos perigosos classe I, principalmente devido ao cianeto presente. O objetivo do estudo foi desenvolver aplicações dos resíduos (*ESPdust*, lama vermelha e *SPL*) oriundos da indústria de alumínio, baseados na técnica de geopolimerização. Para isto, foi avaliado o efeito do tipo e da concentração dos aditivos (trissilicato de sódio, caulinita e metacaulinita) para a formação do geopolímero a partir do *ESPdust*. Além disso, foi avaliada a formação de um agregado alcalino (geopolímero) a base de lama vermelha com *SPL* incorporado. Avaliaram-se vários sistemas como, por exemplo, temperaturas de 40 e 60°C em sistemas aberto ou fechado. As melhores condições obtidas para o *ESPdust* foram a temperatura de cura de 40°C em sistema fechado. Os aditivos: trissilicato de sódio, caulinita e metacaulinita apresentaram melhoria nas propriedades mecânicas, a faixa foi de 6 a 9MPa. Contudo, não foi observada via FTIR uma geopolimerização quando utilizada a caulinita como aditivo. O geopolímero obtido a partir da lama vermelha com o trissilicato de sódio apresentou uma resistência mecânica compatível com a literatura, na ordem de 3,5MPa, com ensaio de compressão 1 dia após a secagem. Após a lixiviação alcalina o *SPL* pode ser utilizado como material de enchimento na lama vermelha até 50% em peso,

apresentando resistência mecânica de 4,5MPa. Houve melhoria das propriedades mecânicas após a sinterização a 1000°C independentemente do tipo de atmosfera. Obteve-se magnetita a partir da redução dos óxidos/hidróxidos de ferro contidos na lama vermelha pelo SPL.

Abstract

Sustainable development leads to the search for new applications for industrial waste. Within the productive cycle of aluminum are several byproducts. The three main issues addressed in the study are the red mud, ESPdust and SPL (from English Spent Pot Lining). During the production of alumina by the low temperature Bayer process, the byproduct generated is known as red mud. The annual generation of red mud is 120 million tons per year worldwide. Another by-product is generated during the calcination of aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ which are the fine alumina. These fines are then collected in electrostatic precipitators (ESPdust) and, when it not sold the disposal is in the waste lake. The third by-product generated during the production of aluminum is known as spent pot lining (referred to as SPL). When the electrolytic pot reach the end of life, its lining which is made of inert materials to the environment, now are classified as Class I hazardous waste, mainly due to cyanide present. The aim of the study was to develop applications of waste (ESPdust, red mud and SPL) from the aluminum industry, based on the geopolymerization technique. For this, we measured the effect of type and concentration of additives (sodium trisilicate, kaolinite and metakaolin) to form the geopolymer from ESPdust. In addition, we evaluated the formation of an alkali aggregate (geopolymer) based on red mud incorporated with SPL. The study evaluated several systems such as, for example, temperatures of 40 and 60°C in closed or open systems. The additives: sodium trisilicate, kaolinite and metakaolin showed improvement in mechanical properties, the range was 6 to 9MPa. The geopolymer obtained from red mud with sodium trisilicate presented a mechanical strength consistent with the literature in the order of 3.5MPa, compression test 1 day after drying. After the alkaline leaching of SPL, it could be used as filler in red mud geopolymer with 50% by weight, it presented a mechanical strength of 4.5MPa. There was an improvement of mechanical properties after sintering at 1000°C regardless of the type of atmosphere. Magnetite was obtained from the reduction of the oxides / hydroxides of iron contained in the red mud SPL.

1- Introdução

Na cadeia produtiva do alumínio primário existem três áreas distintas, compreendendo o beneficiamento mineral, a refinaria e a redução. Embora distintas estas etapas são interdependentes entre si, logo a qualidade do produto de cada área impacta na área subsequente até a obtenção do produto final. Cada uma dessas áreas possui suas especificidades quanto ao tipo de resíduo gerado.

Durante a produção da alumina, que é usualmente obtida pelo processo denominado “Bayer”, que ocorre a baixa temperatura (LTD, do inglês *Low Temperature Digestion*, que opera de 140 a 160°C) ocorre a geração do resíduo conhecido como lama vermelha. Em 2007, o inventário mundial de lama vermelha gerada era de aproximadamente 2,7 bilhões de toneladas com uma taxa anual de 120 milhões de toneladas (Power *et al.*, 2011).

Outro subproduto é gerado durante a calcinação do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ para a fabricação da alumina (Al_2O_3) que será utilizada no processo Hall-Héroult de produção de alumínio, ocorre a geração de finos. Estes finos são coletados nos precipitadores eletrostáticos e são destinados, quando não comercializados, para o lago de resíduos, uma vez que são deletérios ao processo Hall-Héroult.

Davidovits (2008) mostrou que a geopolimerização é uma técnica que, além do baixo consumo energético, possibilita a formação de matrizes com elevadas propriedades mecânicas, estabilidade química e resistência à temperatura. A geopolimerização basicamente é a formação de cadeias devido à estrutura tetraédrica da sílica.

Combinando a técnica de geopolimerização com os resíduos acima descritos tem-se a possibilidade de novos materiais com variadas aplicações. Para os finos de alumina,

pode-se a aglomerar o material e reutilizá-lo na composição do banho de cobertura das cubas eletrolíticas, pois o principal limitante é a granulometria. Já para a lama vermelha pode-se estudar a melhoria das propriedades mecânicas para utilização na forma de compósitos ou mesmo como agregados para indústria, devido ao teor de Fe e Si. O trabalho realizado estabeleceu os parâmetros para viabilizar a produção dos materiais. O impacto direto está em aumentar a vida útil dos lagos de rejeito onde são dispostos estes resíduos.

2- Objetivos e relevância

Objetivo geral

O objetivo foi desenvolver e caracterizar geopolímeros a partir de resíduos da indústria de alumínio com aplicação industrial.

Objetivos específicos

O trabalho tem como objetivo específico a utilização da geopolimerização como técnica de aglomeração na reutilização dos finos de alumina retidos nos precipitadores eletrostáticos (*ESPdust*) no próprio processo produtivo do alumínio, como parte da composição físico-química do material de cobertura das cubas eletrolíticas. Já para a lama vermelha e uma fonte de carbono, seja através do *SPL* ou pelo pó de carbono é o desenvolvimento de um agregado com um potencial energético para outras aplicações industriais. Para isto, foram desenvolvidos os seguintes estudos:

- a) Avaliar o efeito do tipo e da concentração dos aditivos (trissilicato de sódio, caulinita e metacaulinita) para a formação do geopolímero a partir dos finos de alumina dos precipitadores eletrostáticos (*ESPdust*);
- b) Avaliar a influência das variáveis: concentração de hidróxido de sódio, temperatura de cura e umidade no processamento e na propriedade mecânica;
- c) Avaliar através de técnicas espectroscópicas a formação de agregados a partir de geopolímero para o *ESPdust* com diferentes precursores;
- d) Avaliar a formação de um agregado alcalino (geopolímero) a base de lama vermelha com *SPL* ou pó de carbono incorporado;
- e) Determinar a aplicação do agregado lama vermelha e *SPL* ou lama vermelha e pó de carbono de através de ensaio mecânico e de redução;

f) Influencia do tratamento térmico e atmosfera (oxidativa ou redutora);

O estudo apresenta uma abordagem inovadora para a utilização da técnica de geopolimerização na reutilização e coprocessamento de resíduos, pois a grande parte dos estudos foca o desenvolvimento de agregados para indústria civil e este trabalho visa a reutilização do *ESPdust* na própria cuba eletrolítica como a utilização do geopolímero de lama vermelha com SPL para a indústria de ferro-liga.

3- Revisão bibliográfica

A atual rota comercialmente viável para a produção de alumina utiliza como matéria prima o minério de bauxita, sendo conhecida como processo Bayer. Mais de 90% da bauxita produzida no mundo é destinada à produção de alumina grau metalúrgico (SGA) (Autheir-Martin *et al.*, 2001).

A partir da alumina produz-se o alumínio primário, via o processo eletrolítico conhecido como processo Hall-Héroult (Grotheim e Kvande, 1986). O restante da alumina é utilizado na fabricação de abrasivos, produtos químicos, refratários, entre outros (Valeton, 1972; Sampaio *et al.*, 2008). O alumínio metálico apresenta características como resistência a corrosão, baixa densidade em relação ao aço, além de ser excelente condutor elétrico e de calor. No Brasil sua utilização encontra-se distribuída nos setores de embalagens (32,1%), transportes (18,6%), construção civil (15,3%), indústria de eletricidade (12,3%), bens de consumo (8,1%), máquinas e equipamentos (3,3%), outros (10,3%) (ABAL, 2010).

A pureza e a granulometria da alumina influenciam de forma deletéria a qualidade do metal produzido, assim como na eficiência de corrente no processo Hall-Héroult (Tarcy e Torklep, 2005). E por sua vez, o teor de contaminantes na alumina é conseqüência da qualidade da bauxita e das condições de seu processamento (Autheir-Martin *et al.*, 2001). De certa forma, a mineralogia dos depósitos de bauxita controla a eficiência do processo Bayer.

Vários minérios de bauxita foram estudados em função da sua geologia, fases e composição química (Valeton 1972; Bárdossy *et al.*, 1978; Bárdossy, 1982; Bárdossy & ALEVA, 1990; Laskou *et al.*, 2006). Devido às suas características mineralógicas, vários minerais estão associados aos hidróxidos de alumínio, são estes: os minerais de ferro (hematita, α -Fe₂O₃, e/ou goethita, α -FeOOH), minerais de silício (quartzo, SiO₂,

e/ou caulinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e minerais de titânio (anastásio, TiO_2 , e/ou rutilo, TiO_2). Esses minerais são as principais impurezas presentes na bauxita, todavia existem elementos minoritários associados como cálcio, zinco, gálio, cromo, mercúrio entre outros (Autheir-Martin *et al.*, 2001).

A extração da gibbsita através do processo de digestão alcalina é conhecida como processo Bayer. Na lama vermelha ocorre a concentração dos minerais insolúveis (Habashi, 1993). O volume de lama vermelha está relacionado à característica do minério e o tipo de processamento em função do tipo e quantidade de hidróxido de alumínio (Autheir-Martin *et al.*, 2001).

3.1- Ciclo produtivo do alumínio

Nesta seção, faz-se uma breve revisão da cadeia produtiva do alumínio, para contextualização e esclarecimento dos termos utilizados. Uma vez que o alumínio metálico não ocorre naturalmente, tornam-se necessárias algumas etapas de beneficiamento como a concentração e redução para obtenção do mesmo. A ocorrência natural do alumínio é na forma de óxido ou hidróxidos de alumínio, sendo a bauxita o principal minério. A característica do alumínio primário varia com a pureza e com a presença de elementos de liga. A pureza comercial geralmente é maior que 99% chegando até grau ultra puro (99,999%) (Grotheim, 1986).

3.1.1- Beneficiamento mineral (Geologia das bauxitas, os depósitos e mineração)

As minas atualmente em operação contêm reservas que estão na faixa de 10 a 1000Mt de bauxita com teores variando entre 40 a 55% em massa de Al_2O_3 disponível (Meyer, 2004). Outros tipos de reservas minerais com potencial de exploração necessitam de maior desenvolvimento tecnológico, pois estão relacionadas a um alto teor de caulinita (Smith, 2009). As reservas mundiais de bauxita em 2008 somaram 38,1 bilhões de toneladas. O Brasil detém 7,0% desse total, sendo 95% de bauxita tipo metalúrgico e 5% não-metalúrgico (abrasivos, cimentos, produtos químicos e refratários). As bauxitas não-metalúrgicas apresentam restrições específicas relacionadas aos teores de seus constituintes, i.e., alumina, ferro, titânio, sílica, entre outros, e passam por um processo de calcinação para retirada dos voláteis e transformação da caulinita em mulita (Sampaio *et al.*, 2008). O Brasil ocupa o 3º lugar entre os principais produtores respondendo por 13,5% da produção de bauxita, sendo ultrapassado somente pela Austrália e China. As maiores reservas brasileiras, correspondentes a 95% do total, estão localizadas na região Norte, mais especificamente no estado do Pará (Mártines, 2008).

Bárdossy (1982) realizou uma revisão de todas as classificações dos depósitos de bauxita. Segundo este autor não há um consenso na terminologia internacional de classificação geológica da bauxita, que foi atribuído à falta de prioridade nas características de classificação como, por exemplo, suas texturas, composição químicas, associações geológicas e aos aspectos comerciais. Bardossy *et al.* (1978) fizeram um extensivo estudo em nível microestrutural dos diferentes tipos de bauxita, com amostras de várias partes do mundo, classificando-as em 3 categorias: lateríticas, *Tikhvin* e cársticas. Na Figura 3.1 é mostrada a distribuição dos depósitos no mundo. Observa-se uma distribuição heterogênea dos depósitos, ficando concentrados em pequenas áreas. Apesar da ocorrência de bauxita em ilhas oceânicas, elas não se formam no fundo dos oceanos. A divisão dos depósitos mundiais ocorre da seguinte forma: aproximadamente 88% são de depósitos lateríticos, 11,5% são de depósitos do tipo cársticos e os 0,5% restante do tipo *Tikhvin* (Bárdossy e Aleva, 1990).

Os dois últimos depósitos fogem ao escopo do trabalho, que se encontra direcionado a bauxitas estritamente de origem laterítica, porém um breve resumo é apresentado. Os depósitos de bauxita cársticas possuem como rocha-mãe as rochas carbonatadas intercaladas com rochas alumínio-silicatadas e podem ser subdivididos em seis subgrupos baseados na constituição e na forma de carstificação: Mediterrâneo, Kazaquistão, Ariége, Timan, Solento e Tula. O subgrupo do Mediterrâneo corresponde a cerca de 70% das reservas de bauxita cársticas. Além do mais, as sete províncias mostradas na Figura 3.1 concentram quase toda sua totalidade deste tipo de bauxita. A composição mineralógica destes depósitos se diferencia por apresentar minerais menos hidratados quando comparada aos depósitos lateríticos (Bárdossy e Aleva, 1990).

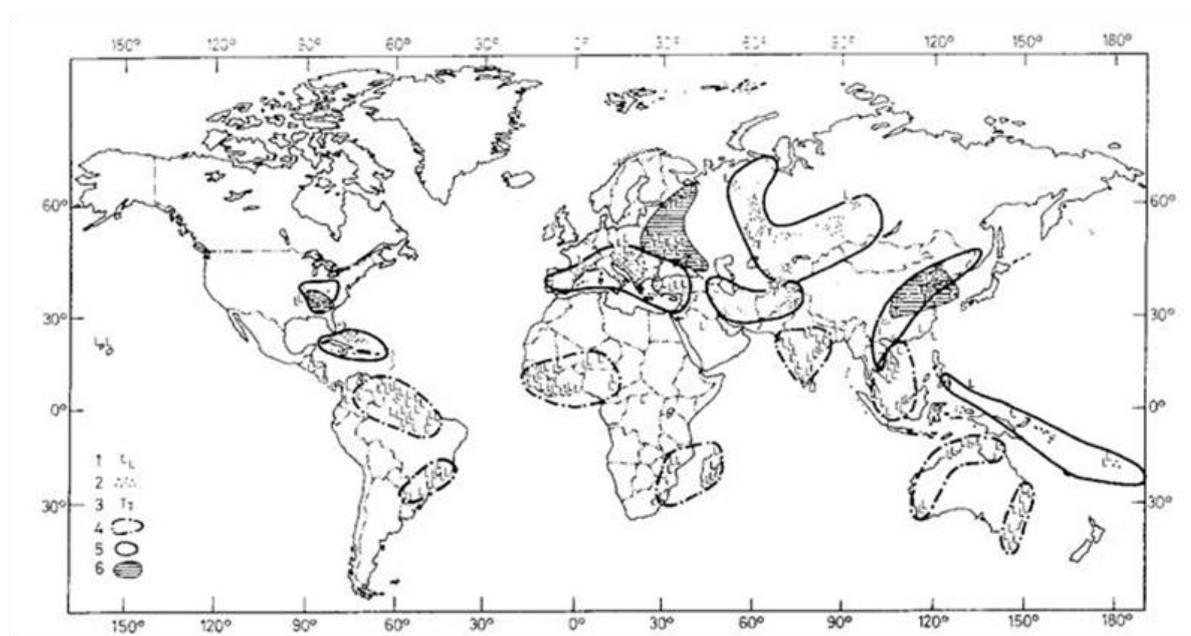


Figura 3. 1- Distribuição geográfica dos depósitos de bauxita. Legenda – 1. Bauxitas lateríticas, 2. Bauxitas Cársticas, 3. Bauxitas *Tikhvin*, 4. Províncias de bauxitas lateríticas, 5. Províncias de bauxitas Cársticas, 6. Províncias de bauxitas *Tikhvin*. Fonte: Bárdossy e Aleva (1990).

As bauxitas do tipo *Tikhvin* são caracterizadas pelo transporte de longas distâncias do produto de erosão dos depósitos de bauxita laterítica. As preservações destes depósitos

ocorreram sob condições geológicas muito específicas. Inicialmente foi descoberta na cidade de *Tikhvin*, na Rússia, que fica a leste de Leningrado e na Ucrânia. As outras associações estão nas zonas de bauxita cársticas. Existem três províncias (Figura 3.1), sendo a primeira a do leste europeu que correspondente a 40% destes depósitos. A segunda província é coreana-chinesa e a terceira, América do Norte, respondendo, respectivamente, por 50% e 5%. O restante abrange as regiões do monte Ural e da Ásia Central (Bárdossy, 1982; Bárdossy e Aleva, 1990).

Estes dois tipos de bauxita apresentam características de processo diferentes das bauxitas lateríticas, devido ao fato das primeiras apresentarem composição mineralógica diferente (maior teor de boehmita $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e diásporo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), acarretando temperaturas de processamento superiores às bauxitas lateríticas.

Os depósitos de bauxita lateríticas estão situados onde era o supercontinente Gondwana. As lateritas são produtos do intemperismo de rochas primárias de alumino-silicatos em climas tropicais. Os depósitos de bauxitas lateríticas podem ser divididos em oito províncias (Figura 3.1) sendo cinco majoritárias e três minoritárias. As províncias majoritárias (plataforma da América do Sul, Oeste da África, Índia, Sudeste da Ásia e Noroeste da Austrália) correspondem a 96% dos depósitos de bauxitas lateríticas. As províncias minoritárias são as do Sudeste do Brasil, Sudeste da África e Sudeste da Austrália (Valeton, 1972; Bárdossy e Aleva, 1990; Tardy, 1997).

Segundo Bárdossy e Aleva (1990), do ponto de vista mineralógico, o processo de laterização pode ser entendido como o ajuste da composição mineralógica às condições superficiais da Terra nas regiões tropicais. Esse processo fica subordinado à resistência dos minerais a este ajuste, que está intrinsecamente relacionada à estrutura cristalina e composição química. Valeton (1972) apresenta a rota de decomposição dos argilominerais, tendo como resultado a formação de caulinita ou sílica, que é importante para as bauxitas de depósitos sedimentares.

A bauxitização é o processo de enriquecimento ou acumulação do elemento alumínio (Al), ou seja, é um caso particular de laterização. O que difere o processo de bauxitização e laterização, em termos climáticos, é o clima do tipo monção, com uma temperatura média acima de 22°C. Outros fatores também são relevantes à bauxitização são, a permeabilidade da rocha-mãe, geomorfologia, hidrogeologia e atividade biológica. Os depósitos de bauxitas lateríticas só podem ser formados se a taxa de bauxitização for maior que a de erosão (Bárdossy e Aleva, 1990).

De acordo com os estudos estatísticos de Bárdossy e Aleva (1990), a influência da rocha-mãe reside apenas na qualidade da bauxita. Além disso, a formação de bauxita pode ocorrer mesmo no caso em que o teor de quartzo seja superior a 10%, uma vez que este elevado teor favoreceria a permeabilidade. Já Tardy (1997) mostra que existem dois fatores limitantes. O primeiro fator é a relação Fe/Al da rocha-mãe inalterada; se o fator for maior que 1, passa-se a ter a formação de conacrita, acumulação ferruginosa, em detrimento à bauxita. O segundo fator é o teor de sílica superior a 30%, que favorecerá a formação de caulinita.

Uma classificação mais geral foi proposta por Valetton (1972), que apresenta maior proximidade à classificação comercial que será mostrada posteriormente. Pode-se classificar os depósitos de bauxita em três formas: gênese, idade geológica e composição mineralógica. Na Tabela III.1 encontra-se indicada tal classificação e suas características. Segundo Flores (1997), dentro da composição mineralógica, uma subdivisão ocorre em função do teor de ferro nas bauxitas (Hill e Ostoji, 1984). O valor de corte utilizado é de 10% de ferro. O depósito de Trombetas (AM) apresenta teores inferiores a este valor de corte, e o de Poços de Caldas (MG) possui algumas regiões do depósito também com valores inferiores. Os outros depósitos brasileiros têm o teor de ferro superior a 10%.

Tabela III. 1- Classificação dos depósitos quanto a gênese, idade geológica e composição mineralógica.

Classificação	Características
Gênese	Bauxitas em rochas ígneas ou metamórficas
	Bauxitas em sedimentos
Idade Geológica	a. Rochas Carbonatadas
	b. Estrato Clástico
	Bauxitas Paleozóicas Bauxitas Mesozóicas Bauxitas Cenozóicas
Composição Mineralógica	Bauxita gibbsíticas
	Bauxita boehmíticas
	Bauxita diaspóricas

Fonte: adaptado de Valetton (1972).

Os diferentes tipos de depósitos brasileiros de bauxitas lateríticas podem ser agrupados em três grandes grupos localizados na região Amazônica, província Central da Mantiqueira e Quadrilátero Ferrífero, e a região Sul-Sudeste.

A mineralogia das bauxitas lateríticas e cársticas tipicamente encontradas está mostrada na Tabela III.2 (Smith, 2009), na qual o tipo de hidróxido de alumínio presente influencia no seu processamento. Também estão presentes os minerais óxi-hidróxido de ferro (hematita e goethita), quartzo, anatáse e caulinita, esta última sendo reportada como sílica reativa.

Tabela III. 2- Composição mineralógica típica das bauxitas.

Elemento	Lateritas	Cársticas
Al ₂ O ₃	gibsitita, boehmita	boehmita, diásporo
SiO ₂	caulinita, quartzo	caulinita, quartzo, chamosita, ilita
Fe ₂ O ₃	goethita, hematita	hematita, goethita, maghemita, magnetita
TiO ₂	anatásio, rutílo	anatásio, rutílo, ilmenita
CaO	calcita, apatita, crandalita	calcita, apatita, crandalita

Fonte: Smith (2009)

A bauxita com aplicação metalúrgica apresenta hidróxido de alumínio em uma das formas abaixo:

- ✓ Gibbsita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - extração em temperaturas na faixa de 140 - 160°C.
- ✓ Boehmita: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - extração em temperaturas na faixa de 220 - 250°C.
- ✓ Diásporo: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - extração em temperaturas acima de 270°C.

A extração da gibbsita através do processo de digestão alcalina é conhecida como processo Bayer.

Devido à geologia dos depósitos faz-se necessária um processamento mineral, sendo o tipo de circuito da mina função do tipo de minério. De acordo com Chaves *et al.* (2009), em outros países, a bauxita rica em alumina é enviada diretamente à refinaria. As minas brasileiras são lavradas em céu aberto (Maciel, 1962; Machado, 1962), após a retirada do material estéril, extrai-se o minério. O minério é transportado para o beneficiamento, passando por britadores e as etapas subsequentes são particularidades em função do tipo de minério e a finalidade de aplicação (Sampaio *et al.*, 2008). Para as bauxitas de grau metalúrgico da Mineração Rio do Norte (MRN), as etapas posteriores são um circuito de ciclones para remoção dos finos (maior quantidade de caulinita) e a retirada da água em filtros a vácuo. Posteriormente a bauxita é transportada até o destino (Reis, 2004). A CBA (Companhia Brasileira de Alumínio) possui uma rota similar para o circuito da mineração em Poços de Caldas (MG), porém em Itamarati de Minas (MG) o circuito é mais complexo, com espirais de Reichert e separadores magnéticos (Chaves *et al.*, 2009).

3.1.1.1- Óxidos de Ferro

As espécies minerais de ferro presente nas bauxitas influenciam as condições para o processo de obtenção de alumina pelo processo Bayer, porém a hematita mostra-se estável durante o processamento do geopolímero.

De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), os óxidos e hidróxidos de ferro são comumente encontrados na natureza, presentes em diferentes sistemas (litosfera, biosfera, entre outros) e de relativa simplicidade de síntese em laboratório. A formação dos óxidos de Fe^{3+} está relacionada com o intemperismo das rochas magmáticas em ambientes terrestres e marinhos, além da redistribuição entre os vários sistemas terrestres. A maioria dos compostos de ferro está na forma trivalente ligado ao oxigênio e/ou hidróxidos, já as espécies de Fe^{2+} apresentam três formas, a saber: FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 . Na Tabela III.3 são apresentadas 16 espécies de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro. Os ânions das estruturas dos óxidos de ferro apresentam empacotamento hexagonal compacto (HC) ou cúbica (C), nos quais os interstícios estão parcialmente preenchidos com ferro di ou trivalente com coordenação predominantemente octaédrica ($\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$), porém em alguns casos ocorre a coordenação tetraédrica (FeO_4). Existem cinco polimorfos para FeOOH e quatro para Fe_2O_3 . A química de superfície indica que os grupos hidroxílicos (OH) podem estar coordenados de forma simples, dupla ou tripla em relação ao ferro em função da estrutura e da diferença dos hábitos cristalográficos.

Tabela III. 3- Tipos de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro.

Oxi-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goethita, α - FeOOH	Hematita, α - Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita, γ - FeOOH	Magnetita, Fe ₃ O ₄ (Fe ⁺² Fe ₂ ⁺³ O ₄)
Akaganeita, β - FeOOH	Maghemita, γ - Fe ₂ O ₃
Schwertmanita, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	β - Fe ₂ O ₃
δ - FeOOH	ϵ - Fe ₂ O ₃
Ferroxihita, δ' - FeOOH	Wüstita, FeO
FeOOH de alta pressão	
Ferrihidrita, Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	
Bernalita, Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
<i>Green Rust</i> , Fe _x ⁺³ Fe _y ⁺² (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ =Cl, 1/2SO ₄ ⁻²	

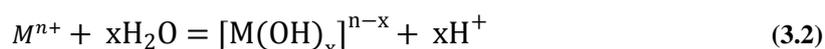
Fonte: Cornell e Schwertmann (2003)

A ferrihidrita existe exclusivamente como nanocristais. Devido à sua menor estabilidade, têm o papel de precursor de óxidos/oxi-hidróxidos mais estáveis e cristalinos. A goethita e a hematita são encontradas em vários ecossistemas, ocorrendo em rochas e solos apresentando alta estabilidade termodinâmica (Cornell e Schwertmann, 2003). O equilíbrio entre as duas fases quando associadas aos solos ou em horizontes litológicos está relacionado a diversas variáveis como pH, umidade, temperatura, matéria orgânica, além da cinética de reação (Tardy e Nahon, 1985). Para Cornell e Schwertmann (2003), estas variáveis irão impactar na relação goethita/hematita como também na quantidade e no grau de ordenação da ferrihidrita. A formação da hematita envolve uma etapa de desidratação no qual o aumento de temperatura promove a sua formação à custa da goethita, observado em uma faixa de temperatura de 4 a 30°C. Para temperaturas maiores, o fator dominante para a relação goethita/hematita é o pH. A equação de transformação da goethita em hematita é representada pela equação 3.1:



A hematita é predominante em pH de 7-8 e temperatura de até 90°C, já a goethita predomina em pH na faixa de 12-14. Como a formação da goethita envolve a dissolução da espécie ferrihidrita e esta, por sua vez, tem um mínimo de solubilidade em torno do pH 7 a 8, não favorece a formação da primeira. Para valores de pH <4 e >14, volta-se a ter a formação da hematita.

O íon ferro em meio aquoso se hidrolisa formando espécies químicas, como mostrado na fórmula geral (equação 3.2). Em função das condições do sistema (Eh, pH, temperatura, pressão e concentração), pode-se prever as espécies mais estáveis no sistema.



A constante de equilíbrio 'K' é definida em função das espécies presentes e seus respectivos coeficientes de atividade na razão entre produtos sobre reagentes que é dada pela equação 3.3 (Stumm e Morgan, 1981):

$$K = \frac{\gamma_C^{\nu_C} \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B}} \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \quad (3.3)$$

onde 'C' e 'D' estão relacionados às espécies dos produtos, para o caso específico $M(OH)_x^{x-n}$ e H^+ , e 'A' e 'B' estão relacionados às espécies dos reagentes M^{n+} e H_2O , em que γ são os coeficientes de atividades relacionados aos respectivos índices. Na Figura 3.2 é mostrado o diagrama de especiação em meio aquoso para o sistema Fe^{+3} , onde pode-se observar que o complexo $Fe(OH)_4^-$ é a espécie predominante em valores de pH fortemente alcalinos.

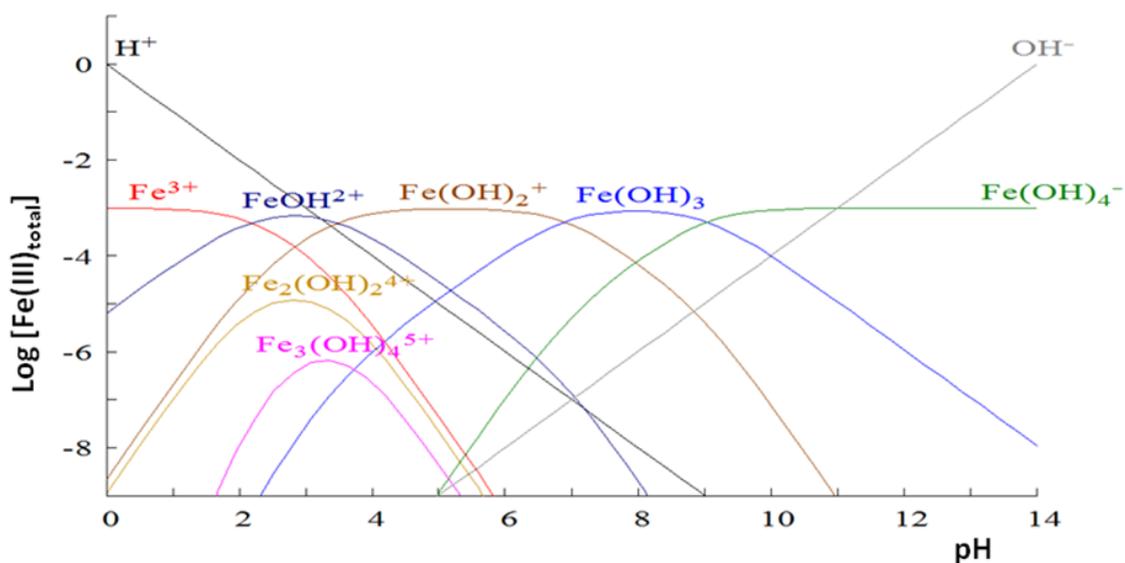


Figura 3. 2 – Diagrama de especiação do Fe^{3+} em função do pH na temperatura de 298K. Fonte: Gerado pelo software Medusa^R.

Íons metálicos em meio aquoso têm em sua primeira esfera de coordenação moléculas do solvente agindo como ligante. Isto porque a água atua como uma base de Lewis e o íon metálico normalmente como um ácido forte de Lewis. Com o aumento do pH, o complexo metálico hidratado forma espécies hidroxiladas. Guimarães (2005) através do modelamento teórico do sistema Fe-H₂O, mostrou que a espécie de Fe^{3+} apresenta coordenação tetraédrica $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ com estado fundamental de sexteto predominante na faixa acima de pH 8. As moléculas de água não participam na primeira esfera de coordenação do metal. As principais transformações dos óxidos de ferro podem ser resumidas na Figura 3.3, nela estão apresentadas os principais óxido/oxi-hidróxidos além das variáveis temperatura, pH e Eh.

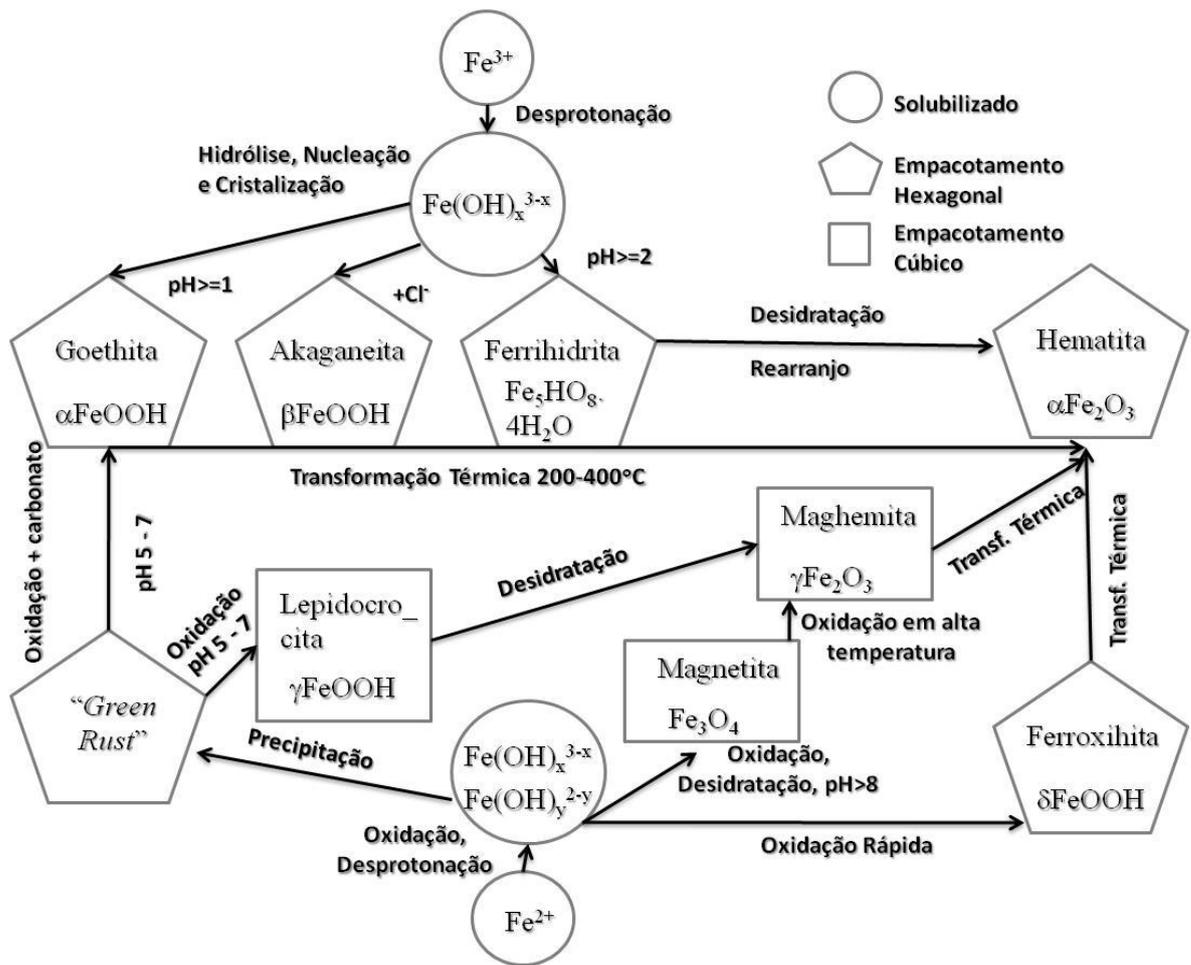


Figura 3.3 - Representação esquemática das principais transformações dos óxidos de ferro. Cornell e Schwertmann (2003).

Pode-se calcular a energia livre de Gibbs através da equação 3.4. No equilíbrio $\Delta G=0$ e se $\Delta G<0$ a reação é espontânea, caso contrário, não espontânea (Stumm e Morgan, 1981).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (3.4)$$

onde ΔG^0 = energia livre de Gibbs padrão, R = constante universal do gases, T = temperatura em Kelvis e K = constante de equilíbrio

Outro fator que influencia a constante de equilíbrio e consequentemente a estabilidade termodinâmica é o tamanho de partícula. Langmuir e Whittemore (1971) obtiveram a relação entre a constante de solubilidade e o tamanho de partícula para a goethita como também para hematita utilizando valores de entalpia superficial padrão e considerando os cristais como cubos. As equações para a goethita (3.5) e hematita (3.6) estão apresentadas abaixo, respectivamente.

$$\log K_{so} = \log K_{so(sólido)} + \frac{12,3}{d} \quad (3.5)$$

$$\log K_{so} = \log K_{so(sólido)} + \frac{2,5}{d} \quad (3.6)$$

onde $\log K_{so}$ = constante de solubilidade, $\log K_{so(sólido)}$ = constante de solubilidade do sólido cristalino, d = tamanho da aresta (nm). Outras equações foram propostas usando o diâmetro de partículas esféricas, porém continuam sendo aproximações, pois a goethita na maioria das vezes possui forma acicular.

A velocidade de reação de uma reação heterogênea é apresentada pela equação 3.7 (Levenspiel, 1999):

$$-r = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = k[A]^a[B]^b \quad (3.7)$$

onde N = número de mols de reagente, “A” = reagente A, “a” = ordem de reação de A, “b” = ordem de reação de B, “B” = reagente B, S = área superficial e k = constante de velocidade.

A constante de velocidade por sua vez pode ser reescrita da seguinte maneira, equação 3.8:

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3.8)$$

onde k_0 = fator de frequência e E_a = energia de ativação

Ao adicionar mais termos à equação 3.14 como, por exemplo, a força iônica, efeito do catalisador, entre outros, os modelos se aproximarão do sistema reacional real, todavia aumenta-se a sua complexidade (Ganor *et al.*, 1999).

3.1.1.2- Argilominerías (Caulinita e Metacaulinita)

O grupo de argilominerais é classificado como compostos lamelares e são basicamente silicatos de alumínio, ferro ou magnésio hidratados, onde suas estruturas são dependentes de duas unidades básicas. A primeira unidade consiste na organização espacial do cátion de Si^{4+} coordenado a quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica onde o átomo de silício se encontra no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio, ocupam os vértices. A segunda unidade apresenta a estrutura para cátions metálicos hexacoordenados como o alumínio, ferro ou magnésio ligados covalentemente a átomos de oxigênio ou grupamentos hidroxila. Estes cátions se encontram no centro de um octaedro e ao redor deste centro metálico estão presentes seis ligantes ocupando os vértices (Grim, 1962; Gardolinski *et al.*, 2003). Devido à interação dos grupos aluminol (Al-OH), presentes na estrutura octaédrica, com a superfície que contem ligações siloxânicas (Si-O) na estrutura tetraédrica de uma lamela adjacente, por meio de ligações de hidrogênio gera o empilhamento das lamelas (Wypych & Satyanarayana, 2004) A Figura 3.4 ilustra a estrutura da caulinita.

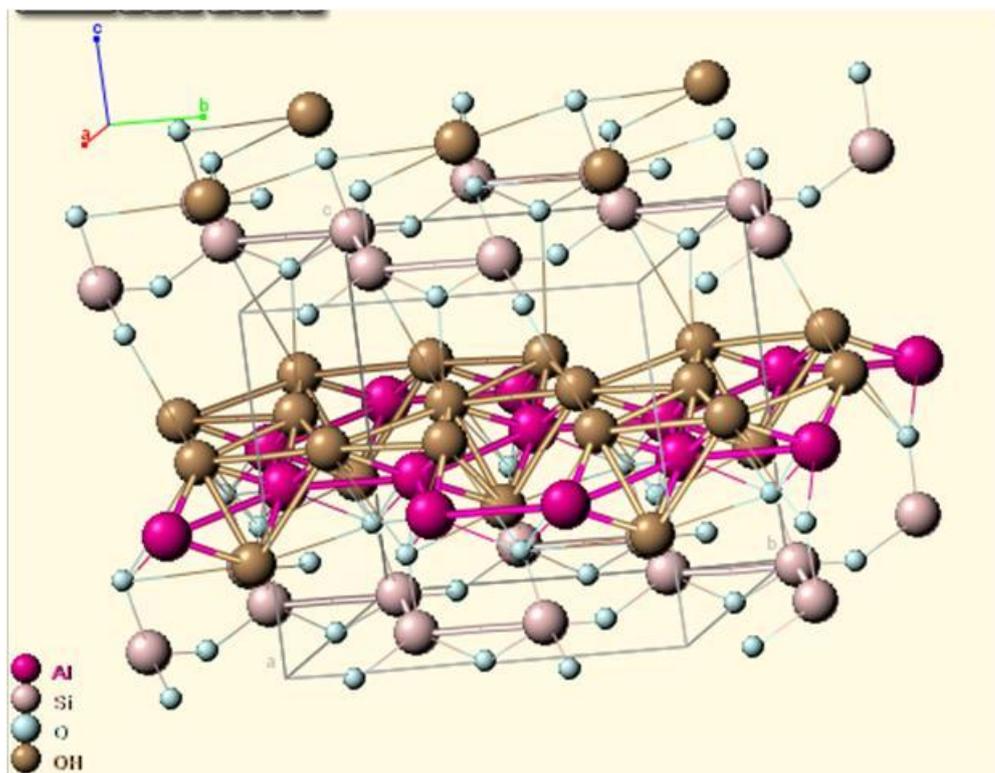


Figura 3. 4- Estrutura cristalina da caulinita (Bish & Von Dreele, 1989 – acesso webminerals 02/2013).

O grupo da caulinita compreende os filossilicatos: caulinita, haloisita, diquita e nacrita. A estrutura de suas lamelas é do tipo 1:1, apresentam a mesma unidade estrutural, de fórmula mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Gardolinski *et al.*, 2003) com exceção da haloisita que apresenta fórmula mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$, onde n varia de 0 a 2 dependendo do estado de hidratação (Joussein *et al.*, 2005). Os argilominerais do tipo 1:1 apresentam distância basal em torno de 7 Å, enquanto que o tipo 2:1 o valor é próximo a 10 Å, esses valores variam com grau de hidratação e da espécie catiônica intercalada. A mistura das espécies polimórficas da caulinita é chamada de caulim, estes filossilicatos são formados a partir de derivados dos argilominerais do grupo 2:1 ou da decomposição de feldspatos por intemperismo (Weaver, 1989).

A caulinita é um mineral de ampla ocorrência. As reservas de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica, o Brasil tem cerca de 28% das reservas

conhecidas. Estas reservas estão distribuídas nos estados do Amazonas, Pará e Amapá representando cerca de 91% das reservas nacionais. Os depósitos são do tipo sedimentar (Silva, 2007). Os caulins se encontram entre os três argilominerais mais importantes e utilizados na indústria mundial e possuem aplicações no seu estado natural ou após tratamentos térmicos ou químicos (Kugler & Pashin, 1994).

A caulinita apresenta coloração branca e suas lamelas são eletricamente neutras, é um argilomineral dioctaedral, suas lamelas possuem a estrutura octaédrica semelhante à gibbsita e uma estrutura tetraédrica formada pela estrutura da sílica, além de ter uma baixa capacidade de troca iônica em casos onde ocorrem a substituição da Si^{4+} por Al^{3+} a caulinita pode apresentar cargas superficiais (Grim, 1953; Weaver, 1989; Rahman *et.al.*, 2005). É verificado que o crescimento de seus microcristais possuem a forma de placas com perfil hexagonal. Devido ao seu pequeno espaço interlamelar não ocorre entre as lamelas, presença de água, porém complexos orgânicos (hidrazina, aminas, ureia entre outros) podem penetrar nas lamelas expandindo-as (Weaver, 1989).

O processo de desidroxilação da caulinita é endotérmico e ocorre na faixa de temperatura de 550 a 900 °C (Sand & Comer, 1954; Bergaya *et.al.*, 2006), gerando uma nova fase chamada correspondentemente metacaulinita. Este processo é representado pela equação



A partir de 900 °C há formação da mulita, uma fase termodinamicamente estável do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Okada *et al.*, 2008). A fase metacaulinita é reativa devido sua característica amorfa, facilitando o processo de lixiviação seletiva é (Sand & Comer, 1954).

Na formação da fase metacaulinita, a folha tetraédrica de átomos de silício persiste, mas de forma distorcida. Já a folha octaédrica de átomos de alumínio é alterada sofrendo reorganização com certa ordem de curta distância. Essa fase pode sofrer rehidratação e

assim restaurar parte das características do argilomineral natural (Gomes, 1988; Akolekar *et al.*, 1997). A maior reatividade da metacaulinita pode ser explicada pelo fato de que o alumínio conforme diminui sua coordenação, passando de Al_{VI} para Al_V e Al_{IV} (Bergaya *et al.*, 2006). Os cátions removidos são inseridos em poros formados pelo processo de lixiviação, onde dependendo do argilomineral e das condições empregadas formam-se sítios ácidos de Brønsted e Lewis (Chitnis & Sharma, 1997).

Os argilominerais do grupo da caulinita são materiais de alta passividade química. Não ocorrem mudanças significativas quando submetidos a ataques ácidos, mesmo sob condições de alta concentração e de temperatura (Belver, *et al.*, 2002). A metacaulinita por sua vez, tem um comportamento distinto dos seus argilominerais de origem, onde são facilmente atacados por ácidos (Kugler & Pashin, 1994).

3.1.2- Refinaria (Processo Bayer)

O processo Bayer tem por objetivo concentrar o hidróxido de alumínio presente nas bauxitas. Um entendimento bem simples do processo consiste em dividi-lo em duas partes. A primeira (conhecida como área vermelha) consiste na solubilização do hidróxido de alumínio e sua separação dos sólidos, já a segunda (conhecida como área branca) consiste na precipitação do mesmo. Desta forma, o hidróxido de alumínio é concentrado quase que em 100%, uma vez que passa de um teor de aproximadamente 50% de hidróxido de alumínio na bauxita para mais de 96% no que é conhecido como hidrato, i.e., hidróxido de alumínio tri-hidratado. Este processo químico é denominado de refino e foi patenteado em 1887, pelo seu inventor Karl Joseph Bayer e em sua homenagem o processo foi batizado de processo Bayer. É um processo tipicamente hidrometalúrgico (Habashi, 1993).

As condições de processo são impactadas não apenas pelo tipo do hidróxido de alumínio (gibbsita ou boehmita), como também sofrem influência dos níveis de alguns elementos principalmente a caulinita. A presença de outros contaminantes impacta na

pureza do produto final (hidróxido de alumínio). Para extrair o hidróxido de alumínio (hidrato) dos outros componentes do minério de alumínio, o processo Bayer emprega uma solução de hidróxido de sódio aquecida. Posteriormente ocorre a precipitação por resfriamento e, então, o hidrato é obtido. Na Figura 3.5 é mostrado um diagrama de blocos do processo Bayer, sendo o início do processo a moagem úmida e o final do que se considera o processo Bayer a precipitação. A etapa de desidratação é feita na área chamada de calcinação, que é uma etapa adicional para a obtenção da alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3) (Habashi, 1993; Habashi, 2005; Gupta e Mukherjee, 1990).

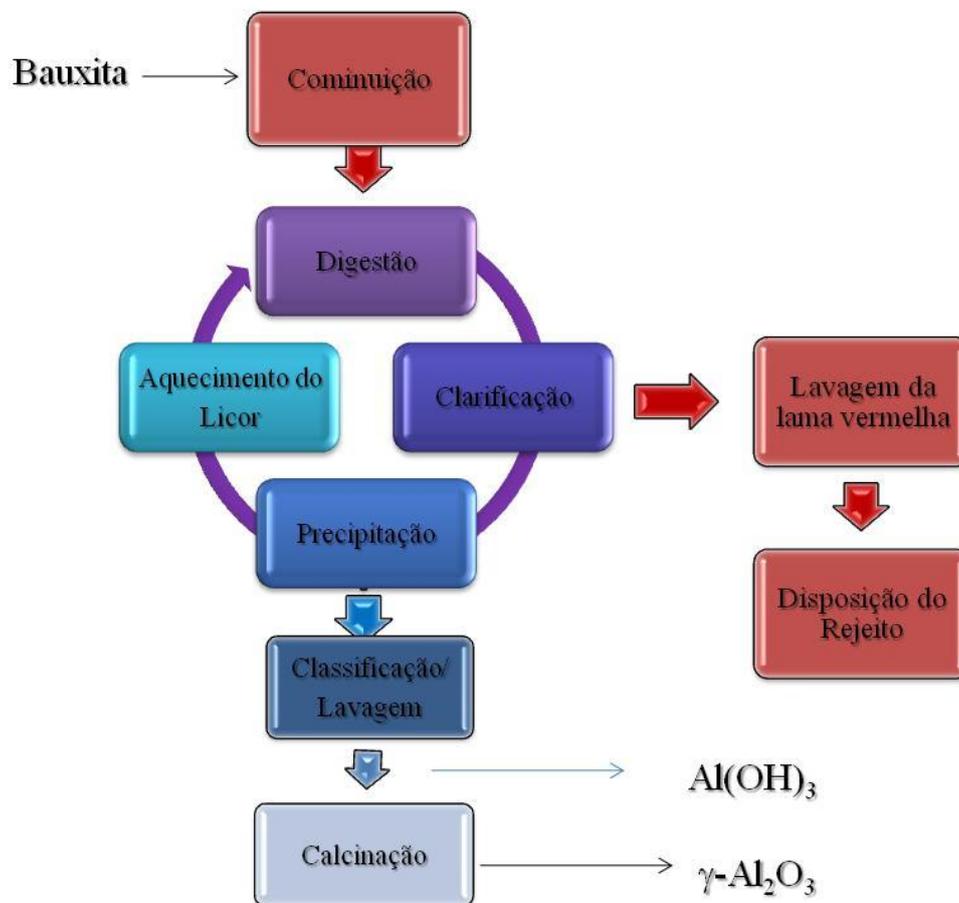
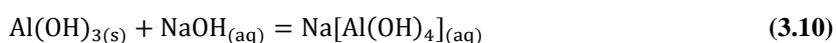
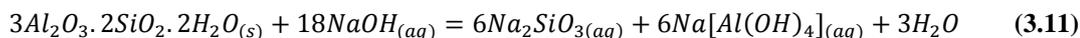


Figura 3. 5– Diagrama de blocos do processo Bayer. Fonte: Adaptado de Habashi (1993) e Smith (2009).

No processo Bayer, a primeira etapa é a adequação granulométrica da bauxita através da moagem a úmido, o material passante abaixo de 44µm segue para a etapa de digestão onde é misturado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Nesta etapa, o NaOH reage com a gibbsita em uma faixa de temperatura de 140 a 160°C, formando uma solução de aluminato de sódio. A equação 3.10 que descreve a dissolução é (Habashi, 1993):



Paralelamente ocorre a dissolução da caulinita (3Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) presente na bauxita, conforme mostrado na equação 3.11 (Habashi, 1993):



A reação acontece até a sua saturação. A partir deste momento, ocorre a formação de uma nova fase. Esta nova fase é do tipo sodalita (composta de silicatos de sódio e alumínio), pois apresenta baixa cristalinidade. Ela também é conhecida como DSP (produto de dessilicação) (Whittington *et al.*, 1998; Smith, 2009). A equação 3.12 apresenta a formação desta fase:

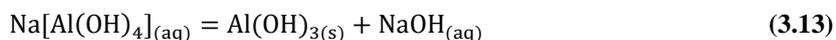


Onde, X = Cl⁻, OH⁻, ½ CO₃²⁻, ½ SO₄²⁻ e/ou Al(OH)₄⁻

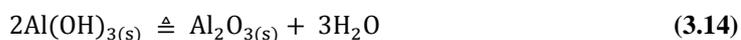
A pasta segue para a etapa de separação sólido-líquido, conhecida como clarificação. São feitas adições de floculantes para aumentar a velocidade de sedimentação dos sólidos. Um dos fatores que influenciam a velocidade de sedimentação é a relação

goethita/hematita, quanto maior a quantidade de hematita presente no sistema maior a velocidade. Para os processos HTD (HTD do inglês *High Temperature Digestion*, >220°C) ocorre a transformação da goethita em hematita. Porém a velocidade de reação diminui com a redução da temperatura, ou seja, para os processos LTD (150°C) a taxa de transformação é menor (Basu, 1983; Li e Rutherford, 1996; Li, 2001). Os sólidos, após passarem por um processo de separação e de lavagem para recuperação do hidróxido de sódio, formam um resíduo sólido conhecido como lama vermelha, que é disposto em uma lagoa de rejeitos. A formação da lama vermelha é um tema complexo, pois a mineralogia da bauxita assim como as variáveis de processo impacta nas suas características (Sarns e Gilkes, 2009). Ela é considerada um dos maiores passivos ambientais na indústria de alumínio. Vários trabalhos recentes abordam a sua aplicação como material adsorvente na remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas (Silva, 2008; Palmer *et al.*, 2009). Possui ainda aplicações na indústria de cerâmica tradicional (Dimas *et al.*, 2009(a)), porém fatores como a elevada presença de radionuclídeos não são geralmente levados em consideração nos estudos nesta área. O processo Bayer é uma das maiores fontes de radionuclídeos das indústrias não nucleares, sendo as principais séries de radionuclídeos o ^{238}U e ^{232}Th . As associações destes elementos não foram realizadas de forma sistemática (Cuccia, 2006).

O licor rico em aluminato de sódio passa para a etapa de filtração, para remover o material particulado mais fino. Nesta fase, cuja concentração de sólidos é menor que 10gm^{-3} , também é feita a adição de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para ajudar a formar mais fases insolúveis contribuindo ainda mais para a remoção das impurezas (Habashi, 1993). Após a filtração, o licor rico segue para a etapa precipitação. Esta etapa consiste no resfriamento do licor supersaturado em aluminato de sódio (rico) em fase heterogênea (a adição de sementes de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, servindo como agente nucleante) formando os cristais de hidróxido de alumínio e liberando a soda novamente para o processo, equação 3.13 (Habashi, 1993):



O hidróxido de alumínio passa por uma classificação granulométrica. Caso tenha atingido o tamanho mínimo da especificação, o retido segue para a etapa de desidratação, enquanto o passante retorna para os precipitadores como sementes. A etapa de desidratação do hidróxido de alumínio é conhecida como calcinação. Nesta etapa ele passa através de um forno rotativo ou flash, dependendo da tecnologia, a uma temperatura de aproximadamente 1000°C para a transformação da alumina, conforme a equação 3.14 (Habashi, 1993; Veloso, 2009).



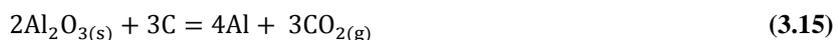
O óxido de alumínio é o produto final do processo Bayer, todavia é a matéria-prima para o processo de produção eletrolítica do alumínio primário. As impurezas presentes na alumina terão papel deletério na qualidade do alumínio e na eficiência de corrente. O óxido de ferro presente na alumina contribui para a diminuição da pureza do alumínio. Porém outros fatores relacionados a operação das cubas e a qualidade dos anodos têm maior impacto (Grotheim e Kvande, 1986; Veloso, 2009). A granulometria da alumina também impacta na eficiência de corrente, desta forma controla-se a quantidade de finos (fração abaixo de 20µm) através dos precipitadores eletrostáticos gerando os finos do precipitador eletrostático (do inglês, *ESP Dust*).

3.1.3- Redução (Processo Hall-Hérout)

As características que tornam o alumínio um material para aplicações modernas são: peso específico (2,70 g.cm⁻³, sendo que o aço possui aproximadamente 7,86 gcm⁻³), elevada resistência (na forma de ligas), alta condutividade elétrica e térmica, além da importante característica de ser resistente à corrosão atmosférica que é atribuído ao fenômeno de passivação. A passivação é caracterizada pela formação de uma camada aderente de um filme fino de óxido de alumínio (Totten e McKenzie, 2003).

A produção do alumínio primário é feita a partir da alumina que, por sua vez, é obtida através da bauxita. A alumina é empregada como matéria-prima para a produção de alumínio metálico. Através da redução eletrolítica da alumina, obtém-se o alumínio primário. O método eletrolítico comercialmente utilizado é conhecido como processo Hall-Héroult, em homenagem aos descobridores do processo. Existem outros processos de obtenção de alumínio primário como o processo carbotérmico ou via cloração, porém apresentam baixa produtividade ou estão ainda em desenvolvimento (Grotheim e Welch, 1988).

A equação 3.15 representa o processo global de redução do alumínio :



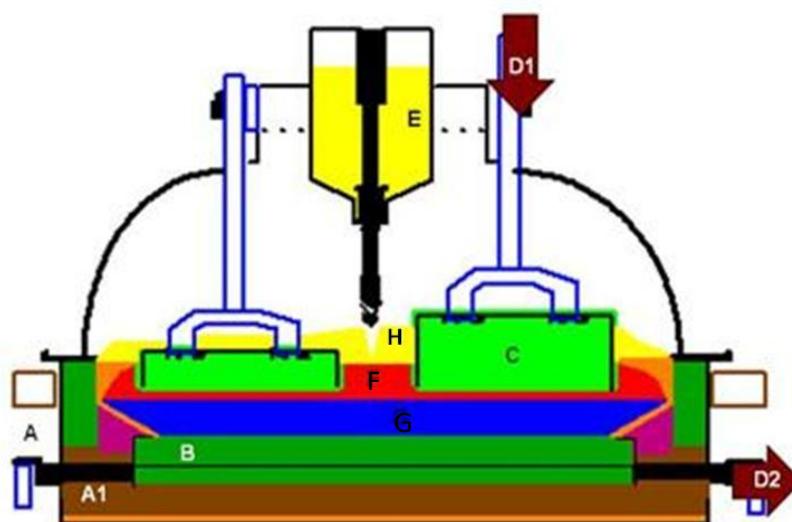
A fase de produção de alumínio primário é a etapa de maior consumo energético na cadeia produtiva (>90%). No processo de produção de alumínio primário, a alumina produzida na refinaria é solubilizada em um eletrólito fundido a aproximadamente 950°C. A corrente elétrica quebra as moléculas de alumina para formar o alumínio. Posteriormente, retira-se o alumínio das cubas eletrolíticas e transporta-o ao lingotamento onde será ajustada a composição química do produto final (Grotheim e Welch, 1988).

Basicamente, são necessárias cerca de quatro toneladas de bauxita para produzir duas toneladas de alumina e duas toneladas de alumina para produzir uma tonelada de alumínio (Autheir-Martin *et al.*, 2001).

A divisão de tecnologia do processo de produção ocorre em vários níveis, tipos de anodo ou pela forma de adicionar a alumina dentro da cuba. A diferença no tipo de anodo leva a duas classificações: cubas *prebaked* e *Soderberg*. Na primeira ocorre a

produção dos anodos em uma área separada com temperatura de cozimento superior a 1200°C. Já para as cubas *Soderberg* o cozimento do anodo ocorre dentro da própria cuba, ou seja, com temperaturas na faixa de operação das mesmas (950°C), conseqüentemente menor cristalinidade do bloco anódico (Grotheim e Kvande, 1986).

Existem duas tecnologias *Soderberg*, sendo uma cuba *Vertical Stub Soderberg* (VSS) e a outra cuba *Horizontal Stub Soderberg* (HSS), sendo a diferença apenas na forma de colocação dos pinos para a passagem de corrente (Grotheim, 1986). Das plantas *Soderberg* no Brasil, apenas uma é HSS (Ouro Preto-MG). Todas as outras incluindo as novas construções de plantas *Soderberg* são VSS. As novas tecnologias utilizam cubas denominadas *prebaked*, visto que estas apresentam maior produtividade e menor consumo de energia. Os principais elementos de uma cuba eletrolítica estão mostradas na Figura 3.6 (Grotheim, 1986).



**Figura 3. 6– Elementos da cuba eletrolítica: A: Carcaça; A1: Camada Refratária; B: Bloco Catódico; C: Anodo; D1: entrada de corrente; D2: saída de corrente; E: Alumina Reagida; F: Eletrólito; G: Camada de Metal; H: Banho de cobertura.
Fonte: Adaptado de Grotheim e Welch (1988).**

3.2- Nucleação e Precipitação

O processo que envolve a formação de uma fase sólida em uma solução supersaturada pode ser resumido em três etapas, são elas: A) Interação entre moléculas ou íons formando um *cluster* crítico ou núcleo; a nucleação corresponde à formação espontânea de novos núcleos e este processo irá determinar a distribuição de tamanho dos cristais produzidos, B) Deposição de material no núcleo e formação dos cristalitos, e C) Formação das partículas grosseiras a partir dos cristalitos (Stumm, 1992).

A formação de núcleos estáveis ocorre após ser vencida a energia de ativação. A teoria clássica mostra que a energia para a formação de um núcleo ΔG_j é a soma da energia ganha por formar novas ligações e o trabalho para criar uma superfície para uma nucleação homogênea (Stumm, 1992; Jones, 2002). A equação 3.16 indica esta relação:

$$\Delta G_j = \Delta G_{\text{est}} + \Delta G_{\text{sup}} \quad (3.16)$$

onde ΔG_{est} é a energia livre da estrutura (*bulk*) que é sempre negativa para uma solução supersaturada, e ΔG_{sup} é a energia livre interfacial. Assumindo-se núcleos esféricos e substituindo-se os termos da equação 3.7, obtém-se a equação 3.17:

$$\Delta G_j = -\frac{4\pi r^3}{3V} kT \ln \Omega + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.17)$$

onde r = raio do núcleo, V = volume molecular, k = constante de Boltzmann, T = temperatura (K), Ω = é a razão de saturação que é dada por $\left(IAP_0 / K_{S0} \right)^{\frac{1}{\eta}}$ onde IAP_0 é o produto de atividade iônica, K_{S0} é o produto de solubilidade e η o número de íons na fórmula (por exemplo, $A_a B_b$; $\eta = a+b$) e γ = tensão superficial.

Pode-se observar da equação 3.8 que, para cristais grandes, o primeiro termo da equação é preponderante ao segundo. Todavia, como os cristalitos são mais solúveis que os cristais grandes uma energia adicional é necessária (Stumm, 1992). A taxa de nucleação J pode ser dada pela equação 3.18:

$$J = \bar{A} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.18)$$

onde \bar{A} = fator de frequência, ΔG^* = energia de ativação considerando a energia necessária para formar um núcleo estável, dado por $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3[kT \ln(\Omega)]^2}$, V = volume molecular, γ = tensão superficial, k = constante de Boltzmann, T = temperatura (K), Ω = a razão de saturação.

Para a nucleação heterogênea, substratos sólidos diferentes podem atuar como “catalisadores” de nucleação, pois reduzem a barreira energética. Caso a superfície do sólido tenha compatibilidade com a superfície do cristal, a energia interfacial dos dois sólidos é menor que a energia entre o cristal e a solução, induzindo, desta forma, uma nucleação em uma menor supersaturação (Stumm, 1992; Jones, 2002). Segundo Stumm (1992), alguns autores chegaram a uma equação generalizada na forma da equação 3.19:

$$\Delta G = -j kT \ln\Omega + 4 \alpha \gamma \bar{r}^2 j^{2/3} \quad (3.19)$$

onde j = número de unidades moleculares, k = constante de Boltzmann, T = temperatura (K), Ω = a razão de saturação, α = fator geométrico (depende da forma do cristal), γ =

tensão superficial, \bar{r} = raio iônico médio = $1/2 \left(V_M / \eta N_A \right)^{1/3}$ onde V_M = volume molar da fase sólida, η = o número de íons na fórmula, N_A = número de Avogadro.

Uma vez que o núcleo se forma a partir do contato em parte com a solução e, em parte como substrato sólido, necessitou-se redefinir a energia interfacial para a nucleação heterogênea como representada na equação 3.20,

$$\Delta G_{\text{int}} = \gamma_{CA} A_{CA} + (\gamma_{CS} - \gamma_{SA}) A_{CS} \quad (3.20)$$

onde ΔG_{int} = energia livre interfacial, γ = tensão superficial, A = área superficial do cristal e os sufixos CA = *cluster*-água, CS = *cluster*-sólido, SA = sólido-água.

O efeito catalítico da superfície, significa que $\gamma_{CS} < \gamma_{CA}$, para o caso ideal (crescimento epitaxial) $\gamma_{CS} \rightarrow 0$ e, para o caso de solução sólida interfacial tem-se $\gamma_{SA} \sim \gamma_{CA}$. Desta forma, um substrato com características para favorecer a reação de nucleação heterogênea é dada pela relação, 3.21:

$$\Delta G_{\text{int}} = \gamma_{CA} (A_{CA} - A_{CS}) \quad (3.21)$$

Quando a ligação entre o precipitado e substrato é forte, o *cluster* tende a se espalhar na superfície do substrato. O caso especial é a formação de um núcleo superficial em cristais do mesmo mineral (sementes). As ligações entre os *clusters* ficam mais fortes que as ligações dos precipitados e o substrato, ocorrendo o crescimento tridimensional. Se $\gamma_{SA} \gg \gamma_{CA}$, o precipitado tende a formar uma cobertura (Stumm, 1992).

Pode-se melhorar a nucleação heterogênea através da adsorção específica dos seus constituintes minerais. Além da compatibilidade das estruturas entre precipitado e o substrato, a adsorção ou ligação química entre os núcleos e os substratos aceleram a nucleação. A adsorção química ou a complexação superficial pode ser relacionada com o fator de frequência \bar{A} , obtendo a equação 3.22 para a taxa de nucleação heterogênea:

$$J = k^* \theta_A \theta_B \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.22)$$

onde k^* = constante que leva em consideração a energia de ativação para a reação elementar que controla a formação dos núcleos, θ_A = razão entre sítios ocupados em A pelos sítios totais, θ_B = razão entre sítios ocupados em B pelos sítios totais, ΔG^* = energia de ativação, k = constante de Boltzmann, T = temperatura (K).

A cinética global de precipitação deve considerar uma série de processos consecutivos. Assumindo que a difusão não é etapa determinante, têm-se ao menos três reações em seqüência:

- ✓ Adsorção: adsorção do constituinte no substrato;
- ✓ Nucleação superficial: difusão dos íons adsorvidos, desidratação parcial, formação de núcleos bidimensionais e crescimento de núcleos tridimensionais.
- ✓ Crescimento dos cristais.

Cada um dos processos acima descritos pode consistir em mais de uma etapa de reação. Na Figura 3.7 é mostrado um esquema simplificado dos caminhos de nucleação e crescimento de um cristal.



Figura 3. 7 - Representação esquemática envolvendo a nucleação e crescimento de cristal. Fonte: Stumm (1992).

3.3- Materiais

3.3.1- Lama Vermelha (LV)

O resíduo sólido do processo Bayer formado durante a etapa de clarificação e filtração é conhecido genericamente como lama vermelha. A lama vermelha gerada durante a produção da alumina é disposta em lagoas de rejeitos, representando um passivo ambiental. A quantidade de lama vermelha produzida por tonelada de alumina varia em função da qualidade da bauxita (0,3t para bauxitas de alta qualidade e 2,5t para bauxitas de baixa qualidade) (Wang *et al.*, 2008). A disposição não adequada deste resíduo pode gerar problemas relacionados à contaminação de águas superficiais como lençóis

freáticos por ferro, alumínio, soda ou outros agentes; formação de nuvens de poeira através da LV seca; a existência da possibilidade do contato direto com seres vivos e o próprio impacto visual da área destinada aos lagos de rejeitos.

A composição química deste resíduo varia em função das características da bauxita, que conseqüentemente determinam as condições de processo. Os elementos predominantes são ferro, titânio, sílica e alumínio e como elementos traços vanádio, gálio, fósforo, manganês, magnésio, entre outros. As fases minerais são hematita, goethita, quartzo, gibbsita, boehmita, anatásio, calcita, e os produtos de dessilicação (sodalita, cancrita e aluminossilicatos de sódio). Devido à grande variabilidade dos processos e matérias-primas, as lamas vermelhas geradas possuem uma ampla faixa de composição química, como por exemplo, o teor de Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 de 14 a 62, 3 a 30, 10 a 36 e 2 a 20% respectivamente. As áreas superficiais variam de 10 a $30\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e uma distribuição granulométrica típica de 95% abaixo de $44\mu\text{m}$ além de apresentam um elevado pH 9-13. (Silva Filho *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; Snars e Gilkes, 2009).

De acordo com Wang *et al.* (2008), apesar da lama vermelha ser um resíduo cáustico não é propriamente um material tóxico, porém a grande quantidade produzida gera problemas ambientais, sendo assim alguns processos foram desenvolvidos como a neutralização ácida, lavagem com água do mar, tratamento térmico ou a combinação destes. As aplicações da LV são enumeradas a seguir: Adsorventes para tratamento de água e gases, materiais de construção como tijolos, cimentos e concretos, aplicações catalíticas (suporte ou catalisador), recuperação de metais (Fe, Al, Ti, Ga, V, Sc), pigmentos e tintas, correção de solos entre outros (Silva, 2008; Wang *et al.*, 2008).

As aplicações da LV como adsorventes de baixo custo para cátions de metais pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+}), metalóides (As^{3+} , As^{5+}), ânions (fosfato, fluoreto e nitrato) e matéria orgânica são desenvolvidas em meio aquoso com pH neutro a ácido com lama vermelha ativada via tratamento com ácido, temperatura ou ambas (aumento da área superficial) (Vaclavikova *et al.*, 2005; Bertocchi *et al.*, 2006; Silva, 2008; Wang *et al.*, 2008; Kiyohara *et al.*, 2012).

3.3.2- *ESPdust*

O *ESPdust* é gerado durante a calcinação do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ para transformá-lo em óxido de alumínio Al_2O_3 . Basicamente, é a alumina que fica retida no sistema de despoeiramento devido a sua granulometria. Esta separação faz-se necessária devido à especificação do processo de produção de alumínio que aceita no máximo 1,2% de alumina abaixo de $20\mu\text{m}$, pois este será penalizado em eficiência de corrente (Tarcy & Torklep, 2005).

Desta forma, a alumina $< 20\mu\text{m}$ torna-se um resíduo, pois não pode ser aproveitada diretamente no processo de produção de alumínio e sua comercialização é difícil e irregular. Sendo assim, ele é disposto na lagoa de resíduos juntamente com a lama vermelha, reduzindo o volume útil da lagoa, além da perda financeira. A Figura 3.8 mostra a geração e reciclagem de *ESPdust*.

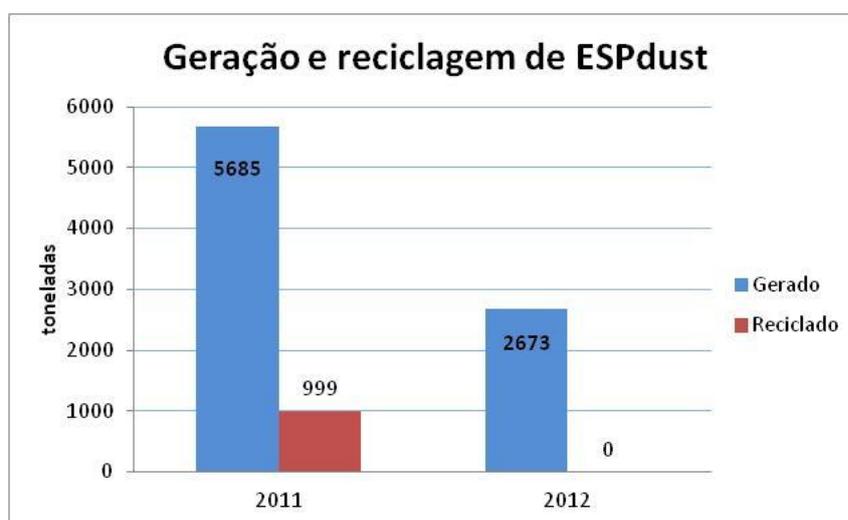


Figura 3. 8– Geração e reciclagem do *ESPdust*- na Alumar.

Devido a granulometria, o *ESPdust* não pode ser utilizado diretamente na cobertura dos anodos das cubas, a solução encontrada foi o desenvolvimento de briquetes para aglomeração destes finos e mistura no banho de cobertura. Várias iniciativas dentro da companhia foram realizadas no sentido de re-utilização, porém algumas esbarram em viabilidade técnica e outras comerciais.

O chamado banho de cobertura de anodos, tem o objetivo de garantir uma barreira aos anodos contra a oxidação via oxigênio atmosférico, além de servir como uma isolante térmico. A Figura 3.6 mostra a localização do banho (Grotheim e Kvande, 1986).

O banho de cobertura tem a seguinte composição: 12% de “banho puro” que é o eletrólito solidificado (Na_3AlF_6), 28% alumina e 60% o próprio banho que fica sinterizado na parte superior do anodo. Com tudo, o banho de cobertura também afeta a composição química do eletrólito e sua pureza, pois serve como fonte de material a ser fundido.

Devido ao baixo investimento requerido para desenvolver um sistema de aglomeração via geopolimerização e podendo-se atualmente utilizar a própria capacidade da planta de re-utilizar material (possui o sistema alcalino, forno que pode trabalhar até 200°C e britadores para adequar a granulometria) além da própria cuba para receber o material.

Baseado nas características de processamento, o geopolímero terá que ter o desempenho necessário para atender a especificação da redução. O material terá que ser reativo para o banho eletrolítico da cuba, ou seja, ser capaz de solubilizar-se ao invés de ser um material inerte, como se busca na maioria do geopolímero (Grotheim e Kvande, 1986).

3.3.3- SPL (*Spent Pot Lining*)

Dentre os resíduos sólidos gerados em uma indústria produtora de alumínio primário, existe o material gerado na demolição do revestimento catódico das cubas eletrolíticas, “*Spent Pot Lining*” (SPL). Antes de iniciar o processo produtivo uma cuba eletrolítica é montada com materiais inertes como grafite e materiais refratários. Porém ao final de vida útil, passa a ser considerado um resíduo perigoso, pela presença de fluoretos e cianetos em sua composição química. A quantidade desse resíduo gerada nas plantas industriais modernas, segundo Miksa *et al.* (2003), está entre 20 e 30 quilogramas de SPL por tonelada de alumínio produzido, dependendo das planta. Estima-se uma geração anual de SPL de 800.000 a 1.000.000 de toneladas (Cardoso *et al.*, 2007). As características particulares e perigosas desse resíduo têm consumido muito investimento

e pesquisa na busca de soluções que sejam econômica e ambientalmente corretas, mas, até hoje, não se encontrou nenhuma solução que possa ser considerada satisfatória (Melcarne, 2007; Prado, 2008). O SPL é classificado como resíduo perigoso classe I pela norma ABNT NBR10004/04, sendo um problema ambiental sério que requer cuidados especiais para sua disposição e gerenciamento compatível com as normas ambientais existente (Borges Filho, 2002). Este resíduo apresenta a classificação de perigoso porque apresenta cianetos solúveis em água, sendo o NaCN presente maior concentração. Os cianetos são formados pela entrada de ar para o interior da cuba eletrolítica, o nitrogênio presente no ar reage com o carbono na temperatura de operação (Habashi, 1996).

Apesar da existência de vários processos para o tratamento do SPL, não há nenhuma solução que ofereça um bom equilíbrio entre os aspectos ambientais e econômicos, e grande parte do resíduo ainda é disposta em aterros industriais. Alternativas desenvolvidas e em desenvolvimento para disposição do resíduo (Prado, 2008):

- a. Aterros industriais;
- b. Inertização do resíduo;
- c. Recuperação de constituintes;
- d. Reciclagem;
- e. Reutilização em outros processos.

Alguns exemplos de reutilização em outros processos são apresentados abaixo:

Co-processamento em forno de cimento

A alternativa mais utilizada pelas indústrias geradoras de SPL é a incineração em fornos de cimento (co-processamento) Devido à alta temperatura (1450°C), à turbulência e ao tempo de residência no forno, os compostos orgânicos são destruídos quase totalmente e as cinzas que não são destruídas reagem com a matéria-prima participando da composição do clínquer (Carvalho *et al.*, 1996). O SPL pode substituir parcialmente o combustível para fornecimento de energia ao sistema, além de atuar como

mineralizador do clínquer, reduzindo a temperatura de queima do forno. Quando o resíduo é submetido à temperatura elevada do processo os cianetos são completamente destruídos e o flúor é incorporado pelo clínquer fazendo parte da composição do cimento (Blanco *et al.*, 1991).

Utilização do SPL na siderurgia

Há vários relatos e experiências usando o SPL como aditivo de escórias de aciaria e fundição como fonte de carbono e fluoretos. Usada comumente nesse ramo industrial, a fluorita age como fluxante, abaixando a viscosidade da escória para facilitar as reações metalúrgicas. Os cianetos do SPL são destruídos termicamente e parte dos fluoretos fica incorporada à escória do processo e o carbono tem o papel como fonte energética (Sorlie & Oye 1994; Benett *et al.*, 1994; Palwek, 1997).

Aplicação do SPL em cerâmica vermelha

O uso do SPL na indústria de cerâmica vermelha aponta um novo caminho para disposição do resíduo. O SPL moído é misturado à argila e na queima dos tijolos fornece energia ao sistema, promovendo grande economia de combustível (lenha) chegando entre 70 e 80%. Na queima dos tijolos a 800°C os cianetos são destruídos e os níveis de emissão dos fluoretos monitorados estão dentro dos limites determinados pela legislação vigente (Brant *et al.*, 1988, Martins *et al.*, 1993).

3.3.4- Geopolímeros

Existe uma divergência quando se define geopolímeros, vários autores o conceituam como polímeros inorgânicos e seus produtos. Por sua vez, Joseh Davidovits classifica-os como polímeros minerais (Davidovits, 2008). Em 1978 formalizou-se o desenvolvimento da geopolimerização propriamente dita, por Joseh Davidovits. Os primeiros geopolímeros sintetizados utilizavam como materiais precursores quartzo, caulinita e hidróxido de sódio em concentrações variadas e temperatura de síntese de 150°C. Desta forma, os geopolímeros apresentam minerais bases alumino-silicatados

estrutura final (Duxson *et al.*, 2007). A Figura 3.10 indica as etapas de geopolimerização.

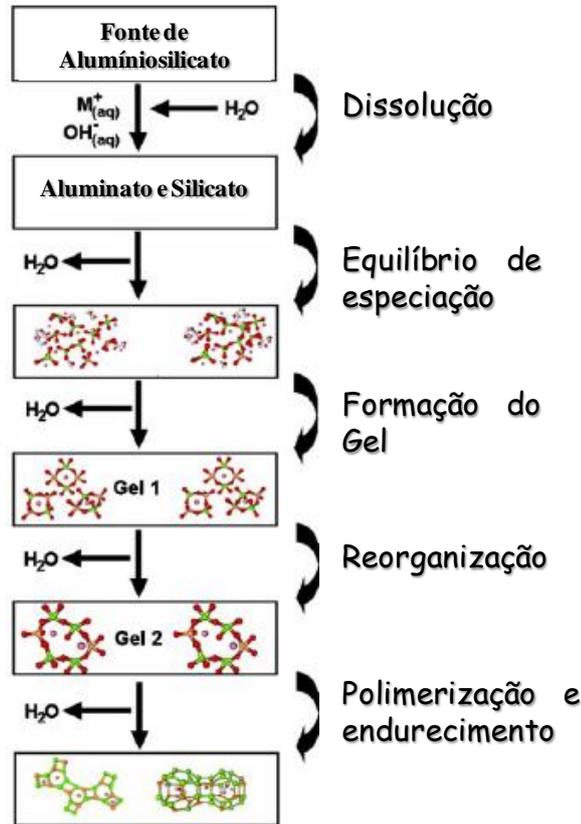


Figura 3. 10- Sequencia de geopolimerização.

Fletcher *et al.* (2005) estudaram alguns parâmetros que influenciam a formação dos geopolímeros e sua resistência mecânica. São eles: a relação SiO_2/Al_2O_3 , Na_2O/Al_2O_3 e H_2O/Al_2O_3 . Já a relação Na_2O/SiO_2 e H_2O/SiO_2 foram mantidas constantes em 0,3 e 11, respectivamente. Para elevados valores de alumina, obteve-se baixa resistência, contudo à medida que aumentava a quantidade de sílica, a resistência aumentava. Quando o material de alta sílica era aquecido a cerca de $300^\circ C$ formava-se uma espuma estável (Fletcher *et al.*, 2005).

Dimas *et al.* (2009(a)) estudaram a relação Na_2O/SiO_2 e determinaram que a aceleração da policondensação é função de uma menor relação desta variável. Em outro estudo, os autores utilizaram lama vermelha para síntese de polímeros inorgânicos com aplicação

na construção civil. Eles obtiveram as melhores propriedades mecânicas com 85% de lama vermelha e 15% de metacaulinita em fase sólida e a fase aquosa contendo uma concentração de 3,5M de SiO₂ e 8M de NaOH sendo a relação sólido/líquido de 2,9 gL⁻¹ (Dimas *et al.* 2009(b)). Bittencourt *et al.* (2012) também utilizaram a geopolímerização em lama vermelha utilizando KOH e CaOH para melhoria das propriedades mecânicas e químicas.

Davidovits (2008) apresenta uma revisão a respeito, os valores das bandas dos precursores e dos geopolímeros via FTIR. Na tabela III.4 são apresentados os valores.

Tabela III. 4– Bandas de FTIR para aluminossilicatos e geopolímeros.

Ligação	λ (cm ⁻¹)	Tipo
Si-O	1080-1100	Vibração simétrica
Si(Al)-O	1008	Vibração assimétrica
Al-OH	914	6-coordenação de estiramento
Si-OH	840	Vibração de dobramento
Al-O	798	4-coordenação de estiramento
Si-O	694	Vibração simétrica de estiramento
Si-O-Al	540	Vibração de dobramento
Si-O	469	Vibração de dobramento no plano

Os espectros obtidos pela técnica FTIR para os precursores e geoplímeros estão apresentados na Figura 3.11.

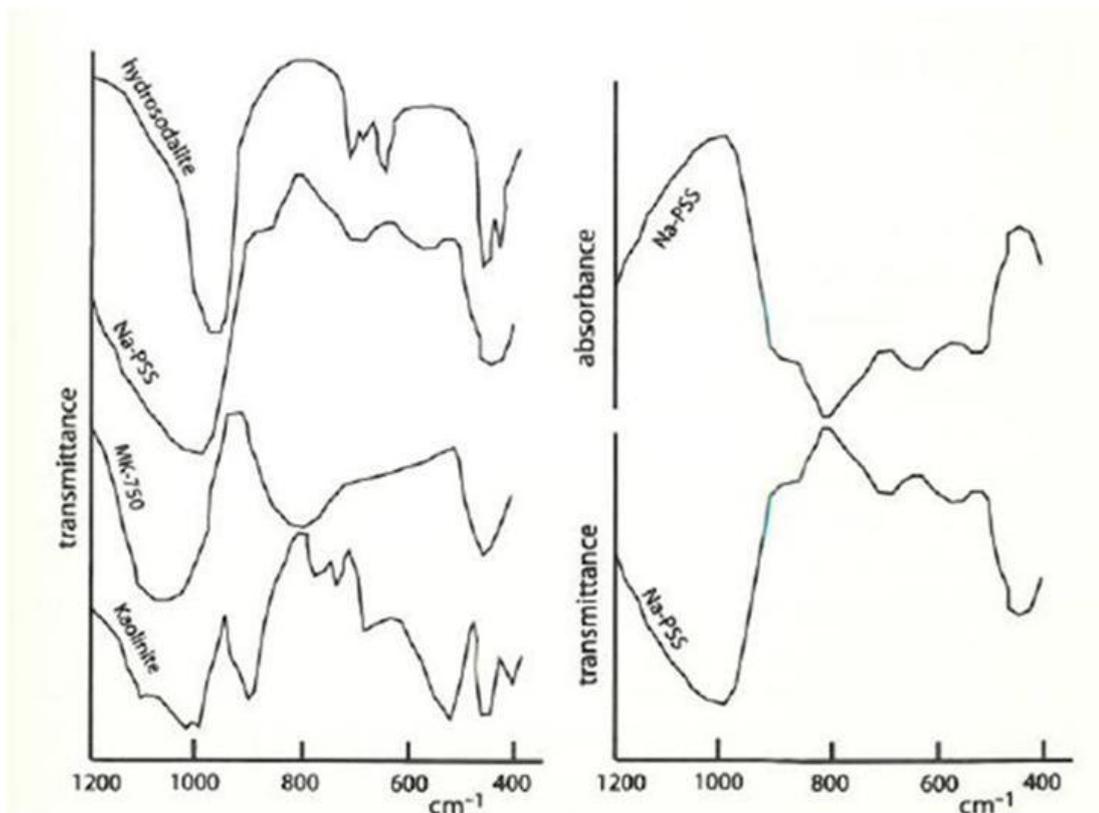


Figura 3. 11– (Esquerda) Espectro de infravermelho dos aluminosilicatos e geopolímeros, (Direita) espectro do Na-poli(sialato-siloxo). Fonte: Davidovits (2008).

Souza (2009) enumerou algumas aplicações do geopolímeros como, por exemplo: adesivos com propriedades termomecânicas, produção de componentes resistentes ao fogo, imobilização de resíduos tóxicos ou radioativos, cimentação de poços de petróleo, entre outros. Na Tabela III.5 apresentaram-se aplicações dos materiais geopoliméricos baseados na razão em peso atômico de silício e alumínio.

Tabela III. 5- Aplicação dos materiais geopoliméricos em função da razão atômica Silício:Alumínio.

Razão Si:Al	Aplicação
1	Tijolos, cerâmicas e proteção ao fogo
2	Cimentos e concretos de baixa emissão de CO ₂
3	Compósitos de fibra de vidro resistentes ao fogo
>3	Selantes para industria (200°C a 600°C)
20-35	Compósitos de fibras resistentes a fogo e aquecimento

3.3.5- Técnicas espectroscópicas

3.3.5.1- Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) consiste na incidência de um feixe de raios-X em um material e na detecção do feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranjados periodicamente, característica de estruturas cristalinas, a difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

$$n\lambda = d \operatorname{sen}\theta \quad (8.1)$$

Onde n = valor inteiro, λ = comprimento de onda, d = distância interplanar do cristal e, θ = ângulo de incidência do feixe.

Os materiais cristalinos apresentam um padrão difratométrico característico, o que permite a sua identificação por meio das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (Holler *et al.*, 2009). No método do pó, a identificação dos materiais é

obtida por meio da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (do inglês *International Center for Diffraction Data*). É possível, também, utilizando o método do pó, calcular os parâmetros da cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade do material, bem como quantificar fases presentes.

O equipamento de Difração de Raios-X (DRX) a ser utilizado é o Difratômetro de Raios-X para amostras em pó, marca Philips (controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00). O equipamento usa tubo de Cu, no qual apresenta a varredura de 2θ , que varia de 5 a 100° com espaçamento de $0,05^\circ$.

3.3.5.2- Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se no fenômeno de interação entre um feixe de elétrons (elétrons primários) e o material. Segundo Holler *et al.* (2009), as imagens geradas por elétrons secundários oferecem melhor resolução espacial e, também, melhor visão da topografia do material. As imagens geradas por elétrons retroespalhados, por sua vez, oferecem informação acerca do número atômico dos elementos químicos presentes, sendo a intensidade de contraste inversamente proporcional ao peso atômico.

A técnica de microanálise eletrônica baseia-se na detecção de raios-X característicos obtidos a partir da interação entre um feixe de elétrons e os elétrons dos átomos componentes de um material. Como as linhas de raios-X são específicas do elemento que está emitindo a radiação, é possível, então identificá-lo. Na Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), a intensidade de raios-X emitida por vários elementos em

uma amostra é aproximadamente proporcional às frações em peso de cada elemento que emite radiação (Holler *et al.*, 2009).

3.3.5.3- Espectrometria no Infravermelho (IR, do inglês *infrared*)

A espectrometria no infravermelho destina-se a determinações qualitativas e quantitativas a diferentes tipos de espécies moléculas através da medição do comprimento de onda e intensidade da absorção da radiação infravermelha incidida em uma amostra. As amostras podem ser gasosas, líquidas ou sólidas (cristalinas ou amorfas) e em compostos orgânicos ou inorgânicos. Basicamente existem três regiões espectrais ligadas à técnica de espectrometria de IR e são conhecidas com IR próximo (de 12800 a 4000 cm^{-1}), IR médio (de 4000 a 200 cm^{-1}) e IR distante (de 200 a 10 cm^{-1}) onde tipicamente é utilizada a faixa entre 4000 a 670 cm^{-1} (Holler *et al.* 2009). Para transformar frequência em comprimento de onda utiliza-se a relação apresentada na equação 3.23,

$$\lambda = \frac{10000}{\nu} \quad (3.23)$$

Onde λ é o comprimento de onda (μm) e ν é o número de onda (cm^{-1}). Uma enorme quantidade de ligações químicas são ativas nestas regiões espectrais. Ao absorver a energia eletromagnética, ocorre a conversão em vibrações e/ou rotações moleculares. Existem dois tipos de vibrações moleculares fundamentais, a deformação axial (estiramento) e a deformação angular (dobramento). A frequência de uma vibração molecular é determinada pelas massas dos átomos participantes, as constantes de força da ligação química e a geometria dos átomos ou grupos envolvidos na vibração. A formação dos espectros de absorção, emissão e reflexão originam-se das variações de energia produzidas pelas transições moleculares de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro estado (Holler *et al.* 2009). A lei de Lambert-Beer correlaciona a

intensidade de energia transmitida (após absorção) com a intensidade de energia incidente na amostra, a equação 3.24,

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad (3.24)$$

Onde I = intensidade da radiação transmitida, após a absorção da radiação; I₀ = intensidade da radiação incidente; c = concentração da espécie responsável pela absorção; l = espessura do material absorvente; k = coeficiente de absorção característico da intensidade intrínseca da banda de absorção. As medidas da absorção de radiação são dadas pela transmitância ou absorbância, a relação está descrita na equação 3.25,

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.25)$$

Onde A é a absorbância e T a transmitância.

Um espectrômetro infravermelho é um instrumento que passa luz infravermelha através de uma molécula orgânica e produz um espectro com o traçado da quantidade de luz transmitida no eixo vertical comparado com o comprimento de onda da radiação infravermelha no eixo horizontal. No espectro infravermelho, os picos de absorção se dirigem para baixo porque o eixo vertical é a transmitância percentual da radiação através da amostra. A absorção de radiação diminui o valor de transmitância percentual. Utiliza-se as transformadas de Fourier (FT) para o processamento dos dados obtidos e construção dos espectrogramas (Holler *et al.* 2009).

4. Procedimento experimental

A metodologia utilizada neste estudo envolveu três etapas:

- (i) Amostragem, preparação das amostras e caracterização dos precursores;
- (ii) Preparação das amostras;
- (iii) Ensaaios e caracterização

4.1- Materiais

4.1.1- Precursores

4.1.1.1 – Lama Vermelha

A amostra de lama vermelha utilizada na preparação do geopolímeros foi formada pela composição semanal coletada pelo laboratório da Alumar. Diariamente são coletados 600g deste material do último Lavador. Cada amostra foi seca em estufa a 40°C por 24 horas e posteriormente misturada para garantir homogeneidade. A partir dos 4,2kg coletados na semana iniciou-se o processo de quarteamento, utilizando-se um quarteador Jones, até serem obtidas 4 subamostras de 250g. Para cada alíquota de 250g foi feita uma análise química via ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer – ICP Optima 5300 DV - Perkin Elmer). Uma parte da amostra foi inicialmente seca em cadinho de platina a uma temperatura de 110°C, por 2 horas, e pesada após resfriar em um dessecador. A amostra seca foi então colocada em uma mufla a uma temperatura de 1000°C, por 2 horas, e pesada após ser resfriada em um dessecador. Determinou-se a diferença percentual entre a massa inicial e a final. Esta diferença é a perda ao fogo da amostra. Após as análises, as 4 amostras de 250g compuseram uma nova amostra de 1kg para os experimentos a qual foi homogeneizada novamente em um misturador por 4 horas.

A distribuição granulométrica da lama vermelha foi obtida em um granulômetro marca CILAS (modelo 1064). Foi retirada 1 amostra de cada lote de 250g. Foi utilizada a

composição média das amostras como base para o cálculo dos geopolímeros. A área superficial foi determinada por adsorção de nitrogênio pelo método BET. Utilizou-se duas alíquotas da amostra composta. A densidade do material foi analisada por picnometria a gás (He). Analisou-se a perda de massa da lama vermelha através da análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento do fabricante Perkin Elmer, modelo Pyres TGA 1. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin.}^{-1}$ em atmosfera de N_2 para uma amostra de 0,5g, com um desvio médio de 0,1g.

O pH foi medido a uma temperatura de 25°C por um medidor de pH, marca Digimed, modelo DM22, com eletrodo comercial DMECV1 de Ag/AgCl.

As fases cristalinas presentes na lama vermelha foram identificadas via difração de raios-X. O equipamento de Difração de Raios-X (DRX) para as análises semiquantitativas foram realizadas em um difratômetro Philips-PaAnalytical EMPYREAN X. O equipamento usa tubo de Cu, no qual apresenta a varredura de 2θ , que varia de 5 a 100° com espaçamento de $0,05^{\circ}$. A identificação das fases obtidas é por meio da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (do inglês *International Center for Diffraction Data*). As análises de infravermelho foram realizadas na faixa de número de onda compreendida entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , no equipamento IR-Infinity, Shimadzu.

4.1.1.2 – *ESPdust*

A amostra de *ESPdust* utilizada na preparação do geopolímeros foi formada pela composição semanal coletada pelo laboratório da Alumar. Diariamente são coletados 600g do material no precipitador eletrostático. A partir dos 4,2kg coletados na semana iniciou-se o processo de quarteamento, utilizando-se um quarteador Jones, até serem obtidas 4 subamostras de 250g. Para cada alíquota de 250g foi feita uma análise química via ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer – ICP Optima 5300 DV - Perkin Elmer) e uma análise granulométrica obtida em um analisador de partículas Malvern MSS Mastersizer X. Para a determinação da quantidade da fase α -alumina presente nas amostras utilizou-se um equipamento de Difração de Raios-X (DRX), o

Difratômetro de Raios-X para amostras em pó, fabricante PANalytical, modelo CubiX³. O equipamento usa tubo de Cu, o qual apresenta a varredura de 2θ que varia de 5 a 100°, com espaçamento de 0,02°. Após as análises, as 4 amostras de 250g compuseram uma nova amostra de 1kg para os experimentos a qual foi homogeneizada novamente em um misturador por 4 horas. Foi utilizada a composição média das amostras como base para o cálculo dos geopolímeros.

Foram utilizadas duas alíquotas da amostra composta e determinou-se a área superficial por adsorção de nitrogênio pelo método BET. O equipamento utilizado foi do fabricante Horiba, séries 6200. A densidade do material analisado foi obtida por picnometria a gás (He). Analisou-se a perda de massa do *ESPdust* através da análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento do fabricante Perkin Elmer, modelo Pyres TGA 1. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°Cmin.⁻¹ em atmosfera de N₂ para uma amostra de 0,5g, com um desvio médio de 0,1g.

4.1.2- Materiais Suplementares

4.1.2.1 – Trissilicato de Sódio

O trissilicato de sódio $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (Fluka P.A.– $\text{PM } 242,23\text{g mol}^{-1}$) foi utilizado como aditivo.

4.1.2.2 – Caulinita e metacaulinita

A caulinita utilizada foi adquirida comercialmente e, em um estudo prévio, foi extensamente caracterizada (Rodrigues, 2009). A amostra com 500g foi quarteada em subamostras de 250g e foi conduzida a análise química via ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer – ICP Optima 5300 DV - Perkin Elmer. Analisou-se a perda de massa do caulinita através da análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento do fabricante Perkin Elmer, modelo Pyres TGA 1. A partir de 250g da amostra de caulinita formou-se a metacaulinita utilizada no trabalho. O tratamento térmico foi conduzido a 750°C por 2 horas. De acordo com Davidovitis (2008), este tratamento térmico gera uma estrutura mais reativa na metacaulinita que favorece a geopolimerização.

4.1.3- Material de enchimento

4.1.3.1 – SPL carbonáceo

O SPL utilizado como material de enchimento do geopolímeros foi formado pela composição semanal coletada pelo laboratório da Alumar no período de dezembro de 2011. Semanalmente foram coletados 2kg do material, após a britagem. A partir dos 4,0kg coletados em duas semana iniciou-se o processo de moagem para adequação granulométrica e posterior quarteamento utilizando-se um quarteador Jones até serem obtidas 4 subamostras de 250g. Para cada alíquota de 250g foi feita uma análise química via Espectrômetria de Fluorescência de Raios-X com pastilha fundida (máquina de fusão modelo VFD Phoenix 6000MD). A determinação de carbono e enxofre foi obtida pelo LECO (Modelo SC-144Dr). Através do peneiramento fez-se um corte granulométrico com um passante de 44 μ m do SPL. Analisou-se a perda de massa do SPL através da análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento do fabricante Perkin Elmer, modelo Pyres TGA 1.

Para uma alíquota de 250g de SPL foi feita uma lixiviação alcalina em uma solução 2M de hidróxido de sódio por 1hora a 75°C, adaptado do processo Alcan LCLL (Pawlek, 1997).

4.1.3.2 – Pó de carbono

O pó de carbono utilizado para os ensaios consiste de um material que é comercializado. Foi preparada uma composição de 4kg de pó de carbono. Este material foi quarteado até 500g. Posteriormente, dividiu-se a amostra em duas com uma massa de 250g. Através do peneiramento obteve-se uma amostra menor que 44 μ m. Estas amostras foram caracterizadas quimicamente via Espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer – ICP Optima 5300 DV - Perkin Elmer).

4.2- Preparações das amostras

A preparação dos geopolímeros foi dividida em função dos precursores utilizados, a lama vermelha e o “*ESPdust*”. As amostras descritas a seguir foram preparadas em duplicata.

4.2.1- Geopolímeros a base de Lama Vermelha (LV)

No estudo da lama vermelha criaram-se 3 grupos em função do tipo de material, suplementar ou de enchimento, a ser utilizado nos diferentes sistemas preparados de lama vermelha, conforme mostrado na Tabela IV.1.

Tabela IV. 1- Materiais utilizados nos diferentes sistemas preparados (lama vermelha).

Grupo	Precursor	Material de enchimento	Material suplementar	Ativador	Meio
1	LV	-	-	-	H ₂ O
2	LV	-	Trissilicato de sódio	NaOH	H ₂ O
3	LV	<i>SPL</i> /Pó de Carbono	Trissilicato de sódio	NaOH	H ₂ O

As seguintes condições foram avaliadas: relação água/álcalis (expressa na relação H₂O/M₂O), onde M é a soma dos álcalis (Na₂O+K₂O); a temperatura de cura e a condição da amostra (fechada ou aberta). A Figura 4.1 mostra um fluxograma de preparação, ensaios e caracterização do geopolímero a base de lama vermelha.

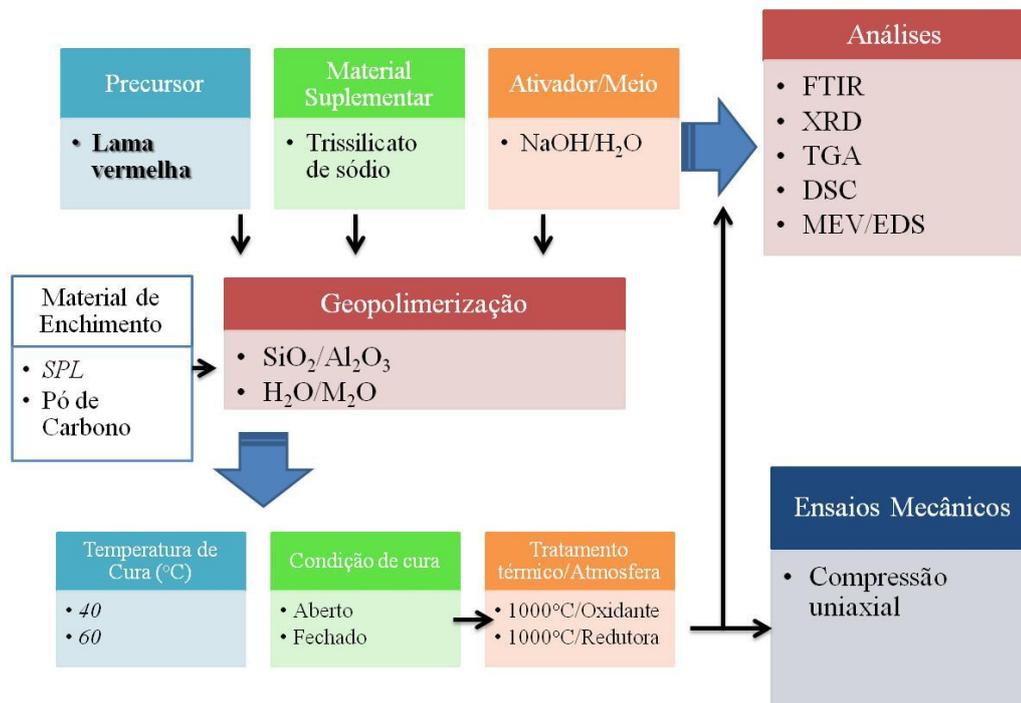


Figura 4. 1- Fluxograma de preparação das amostras de geopolímeros, condições, ensaios e caracterização para a lama vermelha.

A matriz de experimento está representada na Tabela IV.2. O grupo 1 é a referência do sistema, ou seja, é a lama vermelha misturada com água destilada. Os valores molares calculados deste grupo foram apenas em função da composição química da lama. O grupo 2 é o desenvolvimento do geopolímero propriamente dito, no qual foi avaliada a relação sólido/líquido. O grupo 3 representa uma condição de geopolimerização onde foi avaliada a incorporação de material de enchimento. A identificação da amostra é iniciada pela letra “G” que se refere ao geopolímero. Depois aparece a identificação do precursor, no caso “LV” para lama vermelha, e um número que representa o grupo, “1, 2 ou 3”. Posteriormente, o ativador trissilicato é representado pela palavra “Tri” a qual é seguida pelas letras “A” e “B” que indicam que houve alteração da relação H₂O/M₂O, no respectivo grupo. O tipo de material de enchimento está indicado na terceira coluna da tabela, “SPL” ou “Pó de C” (pó de carbono). O percentual em massa utilizado nas misturas está indicado pelos números “0, 1, 5, 15, 30, 50”. O símbolo “t” indica que

houve tratamento na amostra (lixiviação do SPL). A temperatura, em graus Celsius, é indicada pelo valor utilizado “40” ou “60”.

Tabela IV. 2– Matriz de experimento.

Grupo	ID	Material de enchimento (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	M ₂ O/SiO ₂	M ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/M ₂ O	Temperatura (°C)	Condição Cura
1	GLVREFA	-	1,1	0,5	0,5	72,0	40	Aberta
	GLVREFA	-	1,1	0,5	0,5	72,0	40	Fechada
	GLVREFA	-	1,1	0,5	0,5	72,0	60	Aberta
	GLVREFA	-	1,1	0,5	0,5	72,0	60	Fechada
	GLVREFB	-	1,1	0,5	0,5	48,0	40	Aberta
	GLVREFB	-	1,1	0,5	0,5	48,0	40	Fechada
	GLVREFB	-	1,1	0,5	0,5	48,0	60	Aberta
	GLVREFB	-	1,1	0,5	0,5	48,0	60	Fechada
2	GLVTriA	-	4,0	0,4	1,5	25,9	40	Aberta
	GLVTriA	-	4,0	0,4	1,5	25,9	40	Fechada
	GLVTriA	-	4,0	0,4	1,5	25,9	60	Aberta
	GLVTriA	-	4,0	0,4	1,5	25,9	60	Fechada
	GLVTriB	-	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Aberta
	GLVTriB	-	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	-	4,0	0,4	1,5	17,2	60	Aberta
	GLVTriB	-	4,0	0,4	1,5	17,2	60	Fechada
	GLVTriB	SPL-0	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPL-1	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
3	GLVTriB	SPL-5	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPL-15	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPL-30	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPL-50	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	Pó de C-50	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPLt-0	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPLt-1	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPLt-5	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPLt-15	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
	GLVTriB	SPLt-30	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada
GLVTriB	SPLt-50	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada	
GLVTriB	Pó de C-50	4,0	0,4	1,5	17,2	40	Fechada	

O procedimento realizado de preparação das amostras para geopolimerização está descrito a seguir:

Foi preparada, inicialmente, uma solução de ativação pela dissolução do hidróxido de sódio 200gL^{-1} . Esta solução foi mantida sob agitação até o seu o resfriamento.

- ✓ Foram misturados a seco os sólidos: fontes de aluminossilicato e materiais de enchimento;
- ✓ Foi adicionada a esta mistura a solução de ativação e agitou-se o sistema mecanicamente por 5 minutos;
- ✓ Transferiu-se para o molde e adensou-se através de 5 batidas;
- ✓ Houve vedação em função do experimento;
- ✓ A cura do material foi realizada em estufa por 24 horas. A temperatura de cura do material foi realizada em função dos experimentos conforme Tabela IV.2. Posteriormente, após a desmoldagem, o material foi seco por mais 24 horas a 40°C .

Para o grupo 3 do experimento de geopolimerização GLVTriB, estudou-se a influência do tratamento térmico (1000°C) após a secagem das amostras em duas condições de atmosfera (oxidante e redutora). A fim de avaliar o efeito do tratamento térmico na formação do surgimento de novas fases cristalinas, utilizou-se um equipamento de Difração de Raios-X (DRX), fabricante PANanalytical, modelo CubiX³. Também foi avaliada, através de um ensaio de compressão, a influência das novas fases cristalinas nas propriedades de compressão uniaxial em função da quantidade de material de enchimento. A Tabela IV.3 resume a matriz de experimentos.

Tabela IV. 3- Matriz de experimentos para a avaliação da influência do tratamento térmico.

ID	Material de enchimento (%)	Temperatura (°C)	Atmosfera
GLVTriB		25	-
GLVTriB	<i>SPLt-15</i>	25	-
GLVTriB	<i>SPLt-30</i>	25	-
GLVTriB	<i>SPLt-50</i>	25	-
GLVTriB	Pó de C-50	25	-
GLVTriB	<i>SPLt-15</i>	1000	Oxidativa
GLVTriB	<i>SPLt-30</i>	1000	Oxidativa
GLVTriB	<i>SPLt-50</i>	1000	Oxidativa
GLVTriB	Pó de C-50	1000	Oxidativa
GLVTriB	<i>SPLt-15</i>	1000	Redutora
GLVTriB	<i>SPLt-30</i>	1000	Redutora
GLVTriB	<i>SPLt-50</i>	1000	Redutora
GLVTriB	Pó de C-50	1000	Redutora

Para o tratamento térmico em atmosfera oxidante utilizou-se um mufla convencional e, para o teste de atmosfera redutora utilizou-se um forno especial com uma pressão de CO₂ de 1,97atm. A Figura 4.2 mostra o forno. A taxa de aquecimento dos ensaios foi de 5°Cmin⁻¹.



Figura 4. 2- Forno de atmosfera redutora.

As amostras geopolimerizadas tratadas em atmosferas diferentes (oxidante e redutora) foram analisadas via difração de raios -X.

4.2.1- Geopolímeros a base de “*ESPdust*”

No estudo do “*ESPdust*” criaram-se 5 grupos em função do tipo de material suplementar a ser utilizado. Todos os experimentos foram conduzidos em um meio aquoso. A matriz de experimentos encontra-se na Tabela IV.4, onde o grupo 1 é o grupo controle. Os grupos 2, 3 e 4 são os materiais suplementares. O grupo 5 é uma mistura do grupo 2 com o 4.

Tabela IV. 4- Matriz de experimentos para o *ESPdust*.

Grupo	ID	Trissilicato de sodio	Caulinita	Metacaulinita	NaOH
1	G1ESP				X
2	G2ESP	X			X
3	G3ESP		X		X
4	G4ESP			X	X
5	G5ESP	X		X	X

Os parâmetros estudados encontram-se mais detalhados na Tabela IV. 5. As seguintes condições foram avaliadas: a relação sólido/líquido (expressa na relação H_2O/M_2O) onde M é a soma dos álcalis (Na_2O+K_2O), a condição da amostra (fechada ou aberta) e a variação da relação SiO_2/Al_2O_3 . A Figura 4.3 mostra um fluxograma de preparação, ensaios e caracterização do geopolímero a base de *ESPdust*.

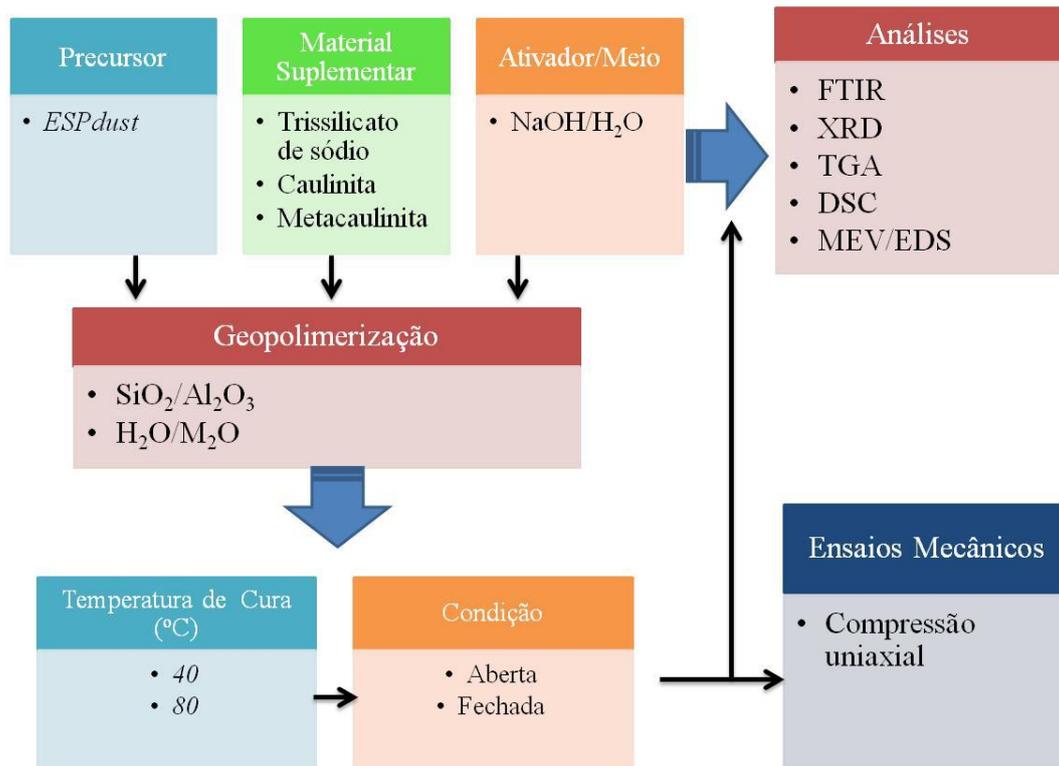


Figura 4. 3- Fluxograma de preparação das amostras de geopolímeros, condições, ensaios e caracterização para o *ESPdust*.

A identificação da amostra é iniciada pela letra “G” que representa a nomenclatura do geopolímero. Em seguida, um número representa o grupo “1, 2, 3, 4 ou 5” e, logo após aparece o precursor, no caso “ESP” para *ESPdust*. Posteriormente, está o ativador (indicado com a palavra “Tri”, o trissilicato, “Caul” a caulinita e “MCA” a metacaulinita). O índice NaOHREF representa a amostra de referência. As letras “A, B, C, D, E” indicam que houve alteração da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ no respectivo grupo. A temperatura, em graus Celsius, é indicada pelo valor utilizado “40” ou “80”.

Tabela IV. 5– Matriz de experimento detalhada.

Grupo	ID	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	M ₂ O/SiO ₂	M ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/M ₂ O	Temperatura (oC)	Condição Cura
1	G1ESPNaOHREFA	0,01	133,6	1,9	49,9	40	Aberta
	G1ESPNaOHREFA	0,01	133,6	1,9	49,9	40	Fechada
2	G2ESPTrisA	2,6	1,1	2,8	34,5	40	Aberta
	G2ESPTrisA	2,6	1,1	2,8	34,5	40/80	Fechada
	G2ESPTrisB	3,3	0,9	3,0	32,1	40	Fechada
	G2ESPTrisC	3,9	0,8	3,2	29,9	40	Fechada
	G2ESPTrisD	2,6	1,8	4,6	42,6	40	Fechada
	G2ESPTrisE	2,6	1,8	4,6	63,3	40	Fechada
	G3ESPCaulA	1,2	1,9	2,2	32,0	40	Fechada
	G3ESPCaulB	1,6	1,3	2,0	28,2	40	Fechada
3	G3ESPCaulC	1,8	1,1	2,0	25,9	40	Fechada
	G4ESPMCaA	1,2	1,9	2,2	32,0	40	Fechada
	G4ESPMCaB	1,6	1,3	2,0	28,2	40	Fechada
4	G4ESPMCaC	1,8	1,1	2,0	25,9	40	Fechada
	G4ESPTrisM _{Ca}	3,5	0,9	3,0	32,1	40	Fechada

O procedimento de preparação das amostras é igual ao do item 4.2.1. Para o caso das amostras abertas, o tempo total de cura é o mesmo.

4.3- Ensaio

4.3.1- Ensaio Mecânico

Foram confeccionados corpos de provas cilíndricos nas dimensões de 25mm de diâmetro e 35mm de altura. O ensaio mecânico realizado foi o de resistência a compressão uniaxial baseado na norma ASTM-C133-94 (*Cold Crushing Strength*) com uma taxa de carregamento de 100Ns^{-1} . Os resultados expressam a média de dois dos valores obtidos nos ensaios. Os ensaios foram realizados um dia após a secagem devido à característica do processo produtivo. Também foi avaliado o tratamento térmico do material e sua influência na resistência a compressão uniaxial. A Figura 4.4 mostra o equipamento utilizado, fabricante SOLOTEST série 6439.

Consideram-se as amostras com resistência mecânica de compressão uniaxial superior a 2 MPa como critério de aprovação devido ao tipo de aplicação dos materiais geopoliméricos. Com este valor de tensão pode-se manusear as peças sem problema de quebra.



Figura 4. 4- Equipamento de ensaio mecânico de compressão uniaxial.

4.3.2- Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de geopolímeros que passaram pelos ensaios mecânicos posteriormente foram recobertas por uma película delgada condutora de carbono. Sendo examinadas e fotografadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo INSPECT S50 – FEI Genesis - EDAX e analisadas no espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS).

4.3.3- Análise de Infravermelho

Todas as amostras matérias primas/precursores, além dos geopolímeros formados foram analisados pela técnica espectrometria no infravermelho foram executadas pela técnica de transmissão com refletância difusa (DRIFT), com pastilhas de KBr 1:1000 com 64 scans e resolução de 2cm^{-1} , em um espectrômetro Nicolet 6700, ThermoScientific.

4.3.4- Análise de Termogravimétricas

Todas as amostras matérias primas/precursores, além dos geopolímeros formados foram analisadas por um equipamento da marca TA Instruments modelo Q600SDT. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em uma faixa de 20 a 1200°C em atmosfera inerte de N_2 , a uma vazão de $100\text{ml}/\text{min}$.

5. Resultados e discussão

Os resultados e discussões foram divididos em duas seções. A primeira parte foca nos geopolímeros a base de lama vermelha e o segundo nos geopolímeros a base de *ESPdust*.

5.1- Geopolímeros a base de lama vermelha

5.1.1- Caracterização da lama vermelha

A caracterização da lama vermelha está descrita a seguir. Observa-se pela Tabela V.1 que a lama vermelha está dentro da faixa de composição química típica. A composição química da lama vermelha é dependente da geologia da bauxita a qual, por sua vez, influencia nas condições de processo Bayer (Habashi, 1993).

Tabela V. 1 -Composição química da lama vermelha.

Óxidos	Amostras (%)				Média	Desvio	Valores Típicos
						Padrão	
Al ₂ O ₃	20,3	21,7	21,8	23,3	21,8	1,2	15-25
SiO ₂	13,6	13,4	11,5	17,7	14,0	2,6	7-20
Fe ₂ O ₃	44,3	43,0	47,3	36,7	42,8	4,4	35-55
TiO ₂	3,4	3,2	3,0	4,0	3,4	0,4	1-5
Na ₂ O	7,1	6,6	6,0	8,9	7,2	1,3	5-10
CaO	1,7	1,2	1,0	1,6	1,4	0,3	1-3
Perda ao Fogo	11,5	12,0	10,7	10,6	11,2	0,7	10-13

A distribuição granulométrica da lama vermelha está apresentada na Tabela V.2, onde ID significa identificação da amostra, D_{10} , D_{50} e D_{90} significam a porcentagem retida da amostra na faixa granulométrica. O D_M significa o diâmetro médio das amostras. Observa-se que o material está abaixo de $20\mu\text{m}$, esta granulometria é inerente ao processo de produção da alumina. Quanto mais fino o material, maior será a reatividade das espécies (sodalita, gibbsita, silicatos amorfos) para formação do geopolímero. Porque maior será a sua área superficial. Todavia existem minerais que são inertes nas condições de trabalho, levando a um empacotamento e densificação da matriz geopolimérica.

Tabela V. 2 - Distribuição granulométrica da lama vermelha (μm).

ID	Amostras (μm)				Média	Desvio Padrão
D_{10}	0,9	0,8	0,9	0,7	0,8	0,1
D_{50}	6,3	5,7	6,2	4,4	5,6	0,9
D_{90}	17,9	16,1	17,8	15,1	16,7	1,4
D_M	7,9	7,3	7,9	6,4	7,4	0,7

A área superficial, obtida por adsorção de nitrogênio pelo método BET, foi de $(11,9 \pm 2,5)\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e a medida de pH a 25°C da solução contendo a lama vermelha foi de $11,5 \pm 0,4$. A densidade do material analisado por picnometria a gás (He) foi de $(3,45 \pm 0,12)\text{gcm}^{-3}$. Estes resultados corroboram a literatura pesquisada (Silva Filho *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; Snars e Gilkes, 2009). A Figura 5.1 mostra a lama vermelha.



Figura 5. 1- Lama Vermelha.

As fases cristalinas presentes na lama vermelha foram identificadas via difração de raios-X. O difratograma típico está apresentado na Figura 5.2. As fases cristalinas principais foram identificadas e encontram-se descritas na Tabela V.3.

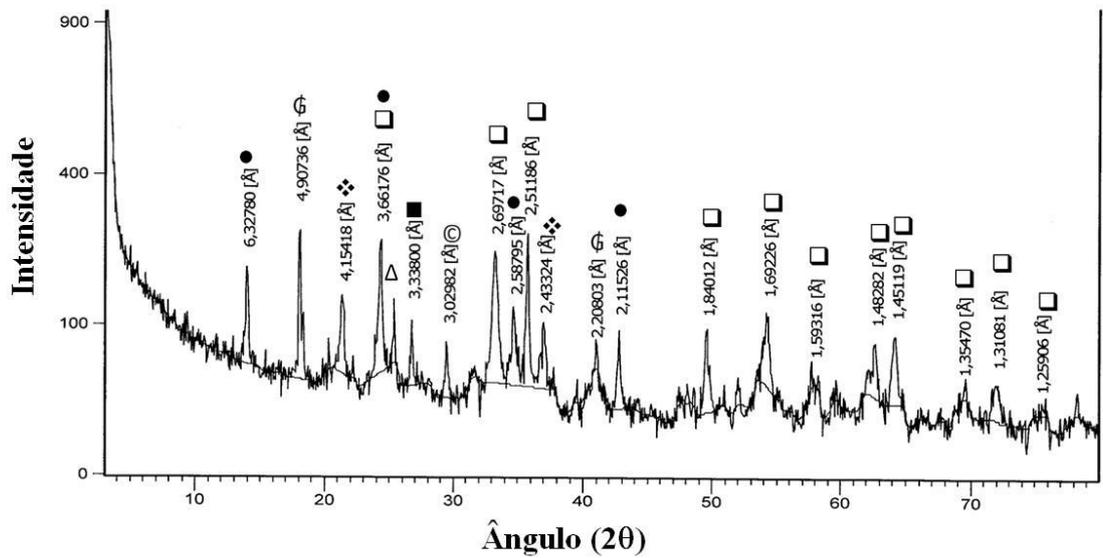


Figura 5. 2- Difratograma da lama vermelha.

Tabela V. 3 – Fases cristalinas identificadas no difratograma da lama vermelha.

Fase	Fórmula química	
	aproximada	Identificação
Anatáse	$\gamma\text{-TiO}_2$	Δ
Calcita	CaCO_3	\odot
Gibbsita	Al(OH)_3	\mathcal{G}
Hematita	Fe_2O_3	\square
Goethita	FeO(OH)	\blacklozenge
Quartzo	SiO_2	\blacksquare
Sodalita	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{X}_2.y\text{H}_2\text{O}^*$	\bullet

* $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-, 1/2\text{CO}_3^{2-}, 1/2\text{SO}_4^{2-}$ e/ou Al(OH)_4^-

Das fases cristalinas que contribuem diretamente para a geopolimerização tem-se a gibbsita e a sodalita, pois são fontes de aluminato e silicato, como indicado na Tabela V.3. Já a relação hematita/goethita é função da temperatura de processamento da bauxita. No processo Bayer HTD (>200°C), a goethita é toda transformada em hematita (Basu 1983). A hematita é inerte nas condições de processamento do geopolímero, contudo a goethita apresenta maior solubilidade em meio alcalino (Cornell & Schwertmann, 2003). Um fator que diminui a solubilidade tanto da hematita quanto da goethita é a substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} . Para a goethita, a substituição influencia na forma da partícula tornando-a acicular (Basu, 1983; Cornell & Schwertmann, 2003).

A Figura 5.3 “a” e “b” apresenta uma imagem da lama vermelha. Pode-se observar a distribuição de partículas como também a diversidade na forma. A forma mais grosseira indica que o material foi inerte ao processo de digestão da bauxita. As partículas mais finas podem ser atribuídas à solubilização e reprecipitação durante a precipitação do hidróxido de alumínio ao final da digestão.

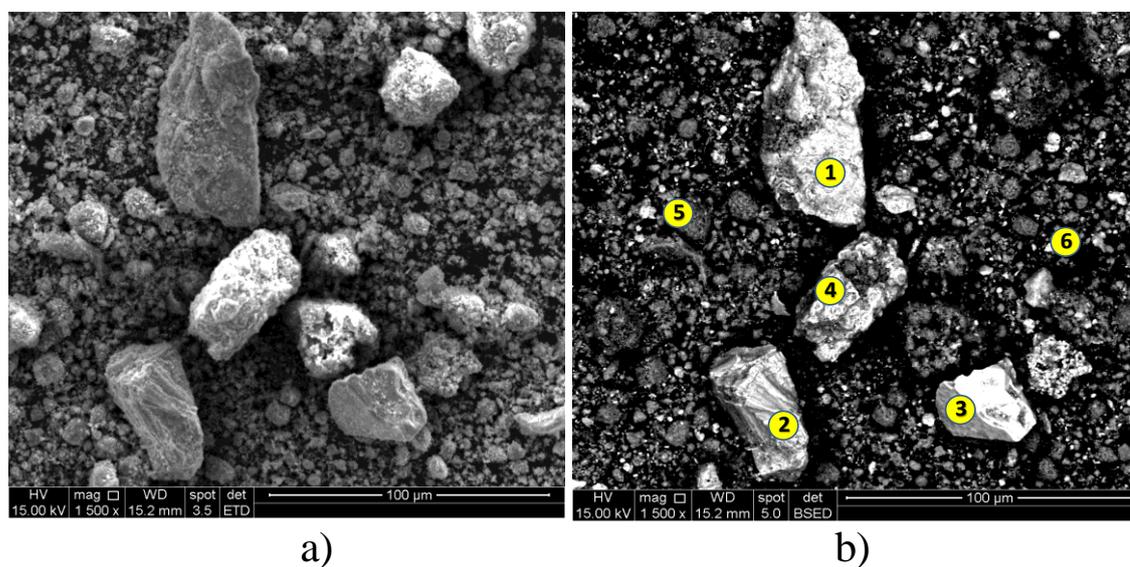


Figura 5. 3- a)Micrografia da lama vermelha 1500x, b) Micrografia de elétrons retorespalhados.

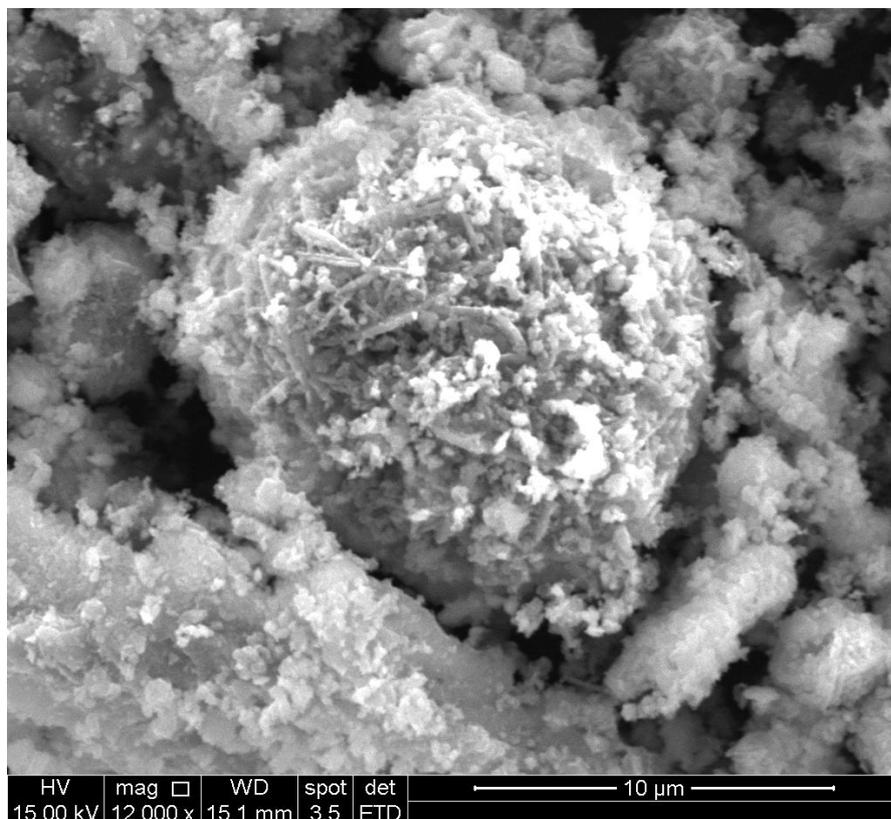
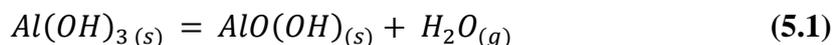


Figura 5. 4- Micrografia da lama vermelha 12000x.

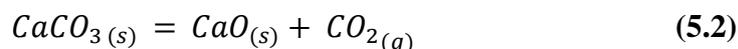
Na Figura 5.4 não é observada a presença de uma fase contínua na lama vermelha, indicando que não houve geopolimerização prévia.

Analisou-se a perda de massa da lama vermelha através da análise termogravimétrica TGA. A Figura 5.5 apresenta a evolução da perda de massa. Inicialmente foram identificadas no termograma três faixas (A,B,C). Correlacionou-se a perda de massa com as possíveis transformações/decomposições da LV obtidas pelas fases identificadas por difração de raios-x. A faixa “A” corresponde a temperaturas de 30 a 110°C. Nesta faixa ocorre primeiramente a perda de massa associada à água fisicamente adsorvida. O pico “A” está representado pela temperatura de 101°C ± 2°C. A perda de massa é de 4%. A faixa “B” (130-300°C) está relacionada a uma perda de massa ligada à

desidratação da gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ para boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$), na faixa de 243 a 272°C, a equação 5.1 indica a reação,



O pico “B” está representado pela temperatura de 247°C ± 4°C, (Bagwell & Messing, 1996; Deng *et al.*, 2001; Antunes *et al.*, 2012). Nesta faixa de temperatura ocorre também a perda de água superficial ou quimicamente adsorvida. A outra perda de massa existente, pode ser atribuída a decomposição da goethita (FeOOH) formando a hematita (Fe_2O_3), 295°C ± 4°C (Gialanella *et al.*, 2010). Um fator que pode alterar a localização dos picos é o tamanho de partícula e sua respectiva área superficial. Quanto maior a área superficial maior será a velocidade de transformação, pois maior é a energia interfacial. A perda de massa é de 7%. Na faixa “C” (360-950°C) obteve-se uma perda de massa de 4%. Esta faixa apresenta uma variação de massa em uma ampla faixa de temperatura que pode estar relacionada a várias transformações com perda de massa. A transformação da $\gamma\text{-AlOOH}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre a 500°C segundo Tsukada *et al.*, (1999), a decomposição da calcita ocorre em uma faixa de 600 a 700°C e pode ser descrita de acordo com a equação 5.2,



(Antunes *et al.*, 2012) também ocorre a transformação da sodalita em cancrinita (Barnes *et al.*, 1999). O pico “C” está representado pela temperatura de 750°C ± 2°C, existe uma perda de massa por volta de 865 ± 2°C. Segundo Antunes (2012) a variação de massa seria atribuída à transformação de uma pequena fração da hematita em magnetita. No sistema estudado, porém as condições redutoras que favorecem a formação deste composto não existem. A Figura 5.6 indica os resultados das transformações que

ocorrem na lama vermelha em função da temperatura. Observa-se que todas as transições são endotérmicas relacionadas às transições descritas nas equações 5.1 e 5.2.

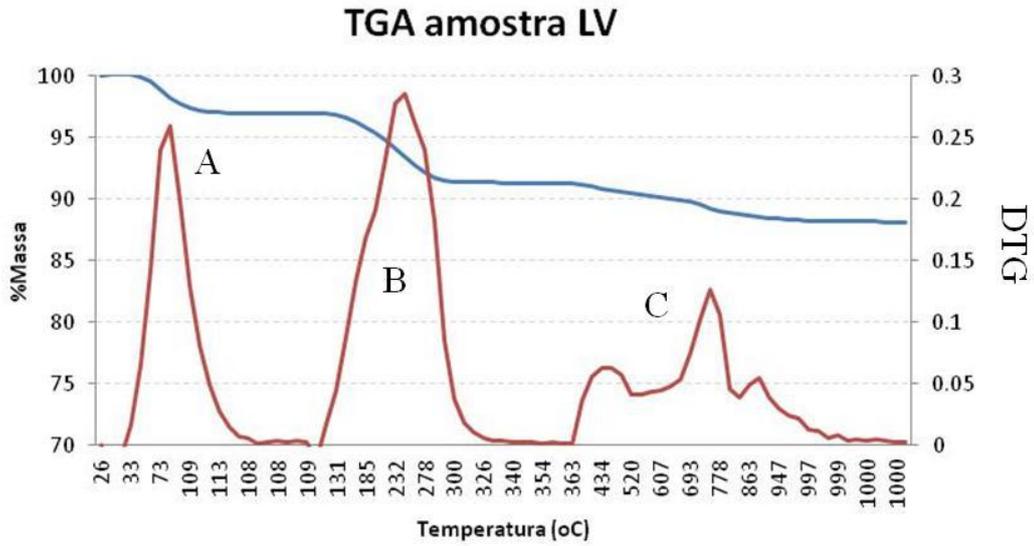


Figura 5. 5- TGA da Lama Vermelha.

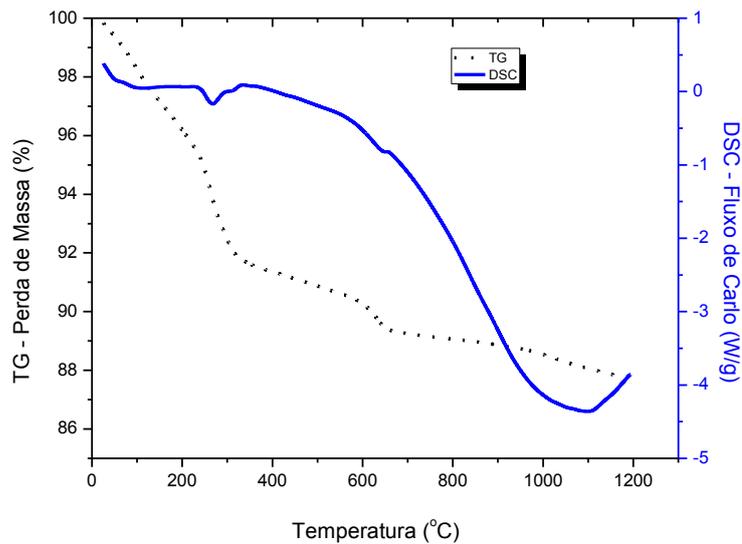


Figura 5. 6- DSC e TG da lama vermelha.

A análise de infravermelho da lama vermelha está apresentada na Figura 5.7 “a”. As principais regiões foram ampliadas para detalhamento das fases presentes. A primeira faixa corresponde a 3600 a 3000 cm^{-1} , representada pela letra “b”. A segunda faixa compreende entre 1200 a 850 cm^{-1} , e está representada pela letra “c”. A terceira faixa corresponde a 750 a 500 cm^{-1} “d”.

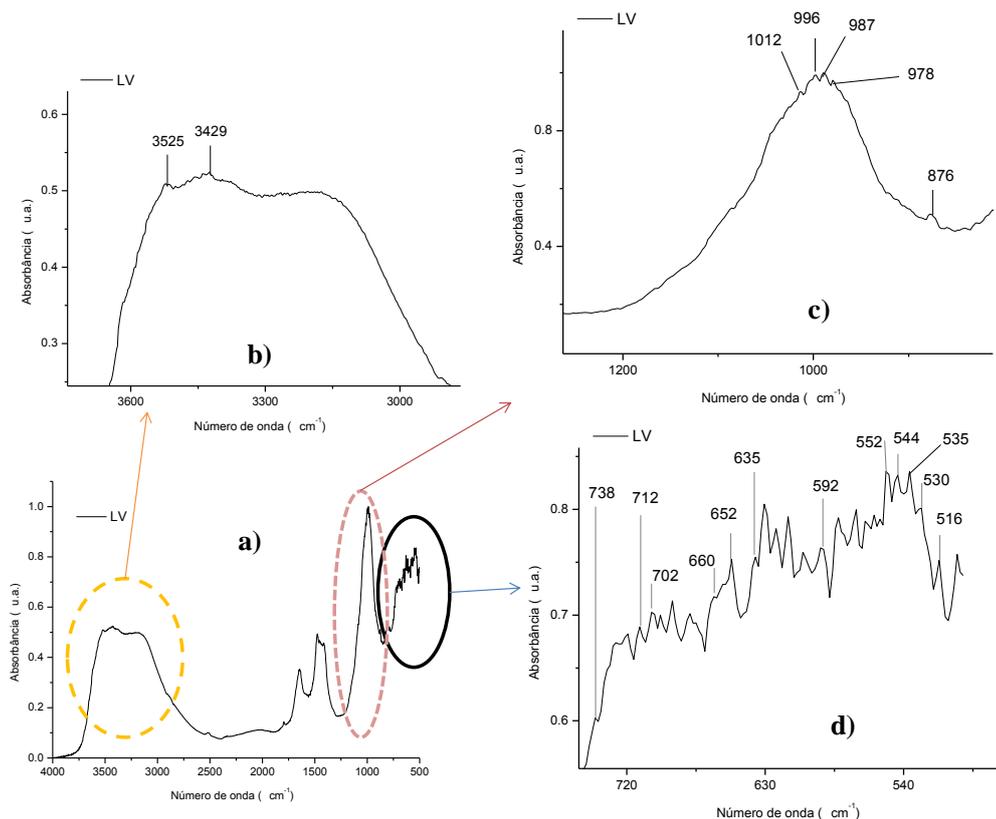


Figura 5. 7- Espectro de infravermelho da lama vermelha.

O espectro da lama vermelha é complexo devido à quantidade de fases mineralógicas presentes existindo a sobreposição de bandas. As fases cristalinas foram identificadas previamente na difração de raios-x, porém existem fases amorfas ou mesmo cristalinas que não são detectadas através da difração de raios-x. As bandas da faixa “b” estão associadas a vibrações das hidroxilas (OH) de 4000 a 3000 cm^{-1} , a banda representada pelo pico em 3525 cm^{-1} pode estar associada a gibbsita (3521 cm^{-1}) segundo Marel & Beutelspacher (1976), porém este mesmo valor pode estar relacionada a vibração da hidroxila da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) referente ao plano (100) de acordo com Lewis &

Farmer (1986) todavia não se sabe a natureza da ligação. Outro trabalho relaciona esta mesma banda de vibração da hidroxila à muscovita ($\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) (Marel & Beutelspacher, 1976). Os dois últimos minerais não foram caracterizados pela difração de raios-x, entretanto devido à complexa mineralogia da bauxita, podem aparecer na lama vermelha estes minerais acessórios. Já a banda mais intensa está em 3429cm^{-1} esta relacionada ao mineral proclorita (ripidolita, $\text{Mg}_{5,1}\text{Al}(\text{Si}_{2,8}\text{Al}_{,4})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) que se caracteriza por ser uma clorita magnésiana onde o Fe pode substituir o Mg. As outras bandas características são $987, 660, 552\text{cm}^{-1}$, além da banda 518 que no espectrograma está indicada na banda 516cm^{-1} onde estes desvios podem ocorrer devido a natureza complexa dos minerais presentes (Marel & Beutelspacher, 1976). Os minerais a base de alumínio-silicato podem favorecer a geopolimerização da lama vermelha.

Na região “c” podem-se associar as bandas $1012[2], 987[8]$ e $877[28] \text{cm}^{-1}$, onde “[]” significa o desvio da banda, a silicatos de origem amorfa ou gel (Falcone *et al.*, 2010). Segundo Bellatreccia *et al.*(2010), todos os silicatos possuem na região de 1000cm^{-1} , uma vibração de estiramento anti-simétrica. Com tudo, pode existir a sobreposição da banda 1012cm^{-1} dos silicatos com a magnetita (Marel & Beutelspacher, 1976), pois a lama vermelha possui maior percentual de óxidos de ferro quando comparada aos alumínio-silicatos presentes. A magnetita não foi detectada pela difração de raios-x. A banda 876cm^{-1} também se sobrepõe à banda da calcita e também a boehmita (Marel & Beutelspacher, 1976), estes por sua vez, foram detectados na difração.

Na região “d” foi possível associar diferentes tipos de minerais de diferentes, o anastásio corresponde a banda em 738cm^{-1} (Marel & Beutelspacher, 1976), esta fase foi identificada no difratograma, porém não interfere na geopolimerização, pois permanece inerte. A banda 712cm^{-1} também pode ser atribuída a calcita (Marel & Beutelspacher 1976). As bandas $702, 660, 652\text{cm}^{-1}$ podem ser atribuídas a sodalita (Bellatreccia *et al.*, 2010). A sodalita tem o papel de atuar como fonte de sílica para o geopolímero. A banda 635cm^{-1} pode estar associada a boehmita (Marel & Beutelspacher, 1976). Já a banda em 544 e 535cm^{-1} pode estar associada à hematita, apresenta um deslocamento de

1cm^{-1} em relação ao espectro de referência e a banda em 530cm^{-1} pode estar associada a caulinita (Marel & Beutelspacher, 1976).

5.1.2- Caracterização do material suplementar para o sistema lama vermelha

O trissilicato de sódio $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$ (Fluka P.A.– PM $242,23\text{ g mol}^{-1}$) foi utilizado como aditivo. O comportamento da perda de massa está apresentado na Figura 5.8. Inicialmente a perda de massa está associada à umidade, identificado como pico “A” (30 a 110°C). O pico “B” (145 - 300°C) está relacionado a uma perda de massa ligada ao hidróxido sódio. O pico “C” (350 - 590°C) apresenta uma variação que pode estar relacionada com uma transformação aonde há perda de massa (Barbosa et al., 2003).

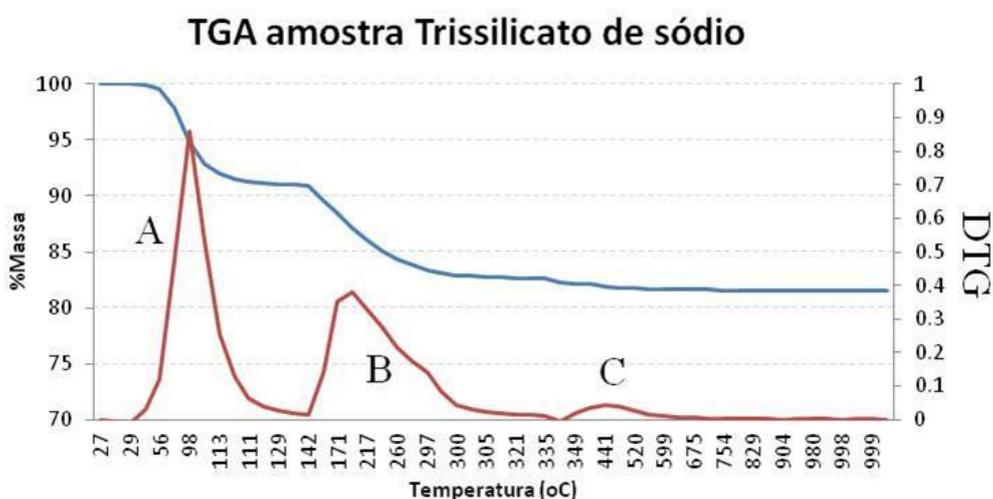


Figura 5. 8- Análise termogravimétrica do trissilicato de sódio.

O difratograma do trissilicato de sódio está representado na Figura 5.9. Como pode ser observado não apresenta fase cristalina, ou seja, está amorfo. Esta condição favorece a cinética de solubilização em meio básico, no qual é a etapa precursora do sistema geopolimérico.

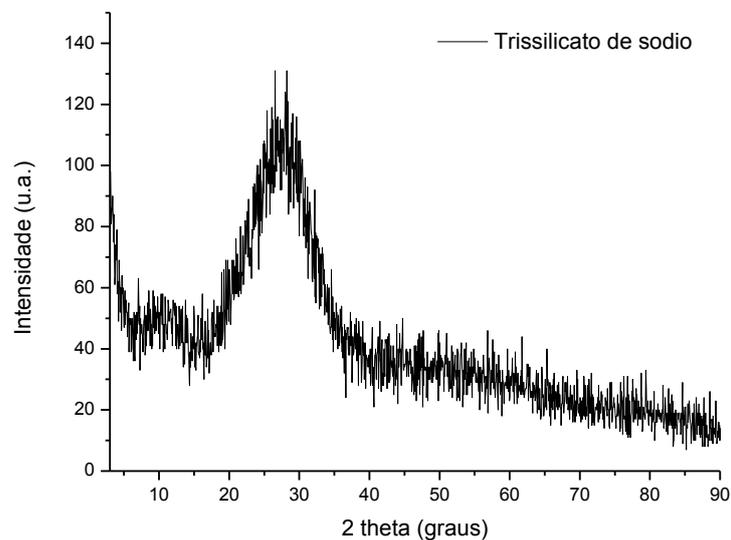


Figura 5. 9- Difratoograma do trissilicato de sódio.

O espectro de infravermelho do trissilicato de sódio encontra-se na Figura 5.10 “a”. As principais regiões foram ampliadas para detalhamento das fases presentes. A primeira faixa corresponde de 3700 a 3500cm^{-1} , representada pela letra “b”. A segunda faixa compreende entre 1900 a 1200cm^{-1} , e está representada pela letra “c”. A terceira faixa corresponde a 1000 a 500cm^{-1} “d”.

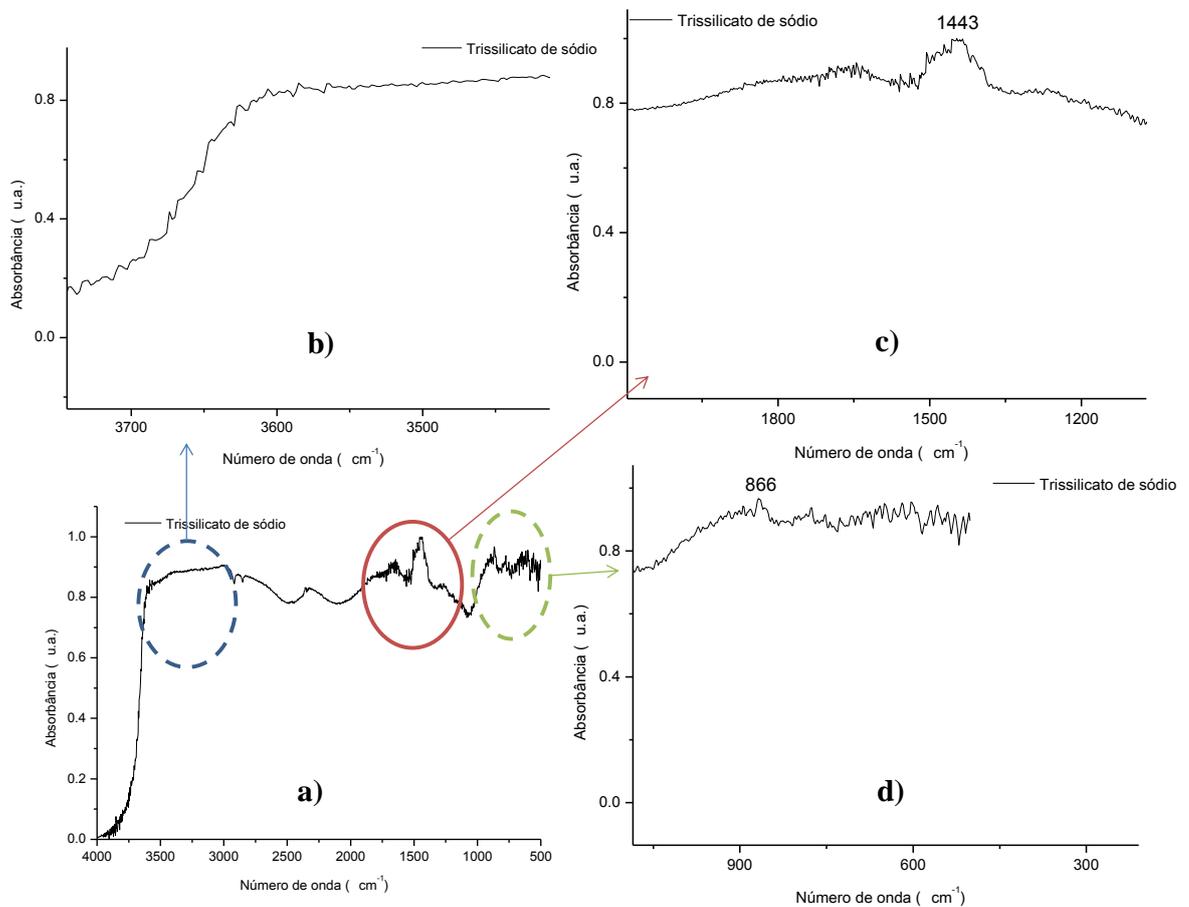


Figura 5. 10- FTIR do trissilicato de sódio.

Na faixa “b” da Figura 5.10, tem-se apenas a absorbância da água/hidroxilas, 3700 a 3400 cm^{-1} (Bellatreccia *et al.*, 2010). Na faixa “c” a banda correspondente a 1443 cm^{-1} , está ligada a absorção de CO_2^{3-} e hidroxilas (Bellatreccia *et al.*, 2010). Em 1420 cm^{-1} existe a banda do CaCO_3 . A faixa “d”, mais especificamente a região de 1000 a 750 cm^{-1} , está associada ao trissilicato, quanto maior a intensidade maior a quantidade de espécies SiO_2 (Falcone *et al.*,2010).

5.1.3- Material de enchimento

5.1.3.1 – SPL carbonáceo

O SPL utilizado como material de enchimento dos geopolímeros a base de lama vermelha. Foi formado pela composição semanal coletada pelo laboratório da Alumar no período de dezembro de 2011. A análise química elementar encontra-se na Tabela V.4. Como o SPL é um resíduo oriundo do processo produtivo do alumínio, possui elevado teor de sais. Basicamente o sal predominante no processo eletrolítico é o hexafluoraluminato de sódio Na_3AlF_6 , conhecido como criolita. O cálcio está ligado ao flúor na forma CaF_2 , conhecida como fluorita (Grotheim, 1986). A área superficial, obtida por adsorção de nitrogênio pelo método BET, foi de $(10,4 \pm 3,7)\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabela V. 4- Análise química elementar do SPL.

ID	Amostras (%)				Média	Desvio
						Padrão
Fluoreto	18,1	16,8	19,4	18,2	18,1	1,1
Carbono	14,3	13,8	12,9	13,2	13,5	0,6
Sódio (Na)	25,3	26,8	27,7	27,5	26,8	1,1
Alumínio (Al)	12,2	13,3	10,4	10,4	11,6	1,4
Potássio (K)	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1
Cálcio (Ca)	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	0,1
Ferro (Fe)	3,1	2,4	2,2	2,2	2,5	0,4
Magnésio (Mg)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0

Os sais podem atuar como fundentes no sistema, para a formação de geopolímeros vítreos. O fluoreto apresenta melhor compatibilidade com os geopolímeros que os cloretos melhorando as propriedades mecânicas (Gong *et al.*, 2011). A Figura 5.11 mostra o aspecto do SPL.



Figura 5. 11- Foto do SPL

A Figura 5.12 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imagem “A” representa a micrografia do SPL, indicando a morfologia das partículas. Algumas destas apresentam a forma esférica e outra forma de placas. As partículas estão abaixo de 100 μ m. Na imagem “B” têm-se os elétrons retroespalhados, as letras representam regiões analisadas. Na região “A” que é um detalhe da partícula identificado como “B”, temos o alumínio metálico em uma partícula de criolita. A presença do alumínio metálico pode ser deletéria à geopolimerização. A região “C” foi identificada como fluorita e a região “D” uma partícula que apresenta magnésio e sílica em sua composição, indicando que vem possivelmente do refratário de isolamento da cuba eletrolítica.

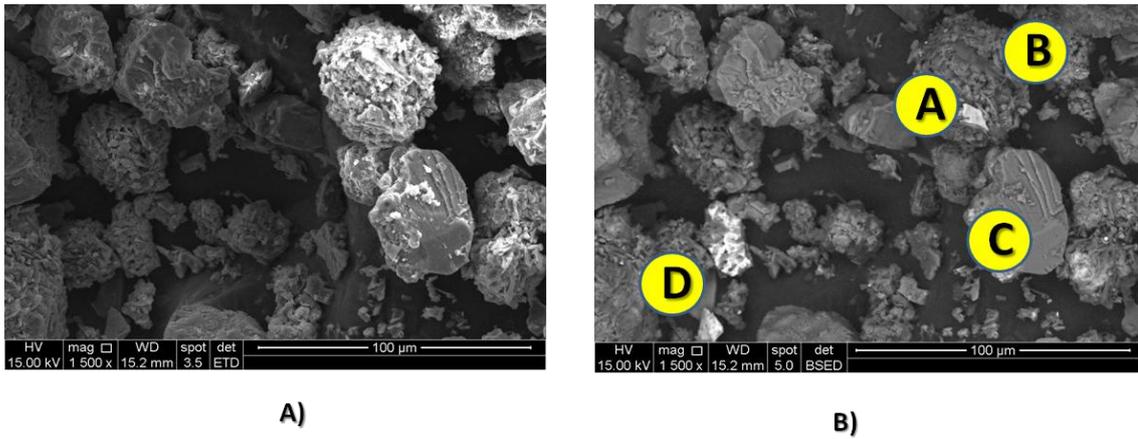


Figura 5. 12- A)Micrografia do SPL 1500x, b) Micrografia de elétrons retroespalhados.

O difratograma de raios-x do material está ilustrado na Figura 5.13. Foram identificadas 8 fases cristalinas. A Tabela V.5 mostra as fases presentes.

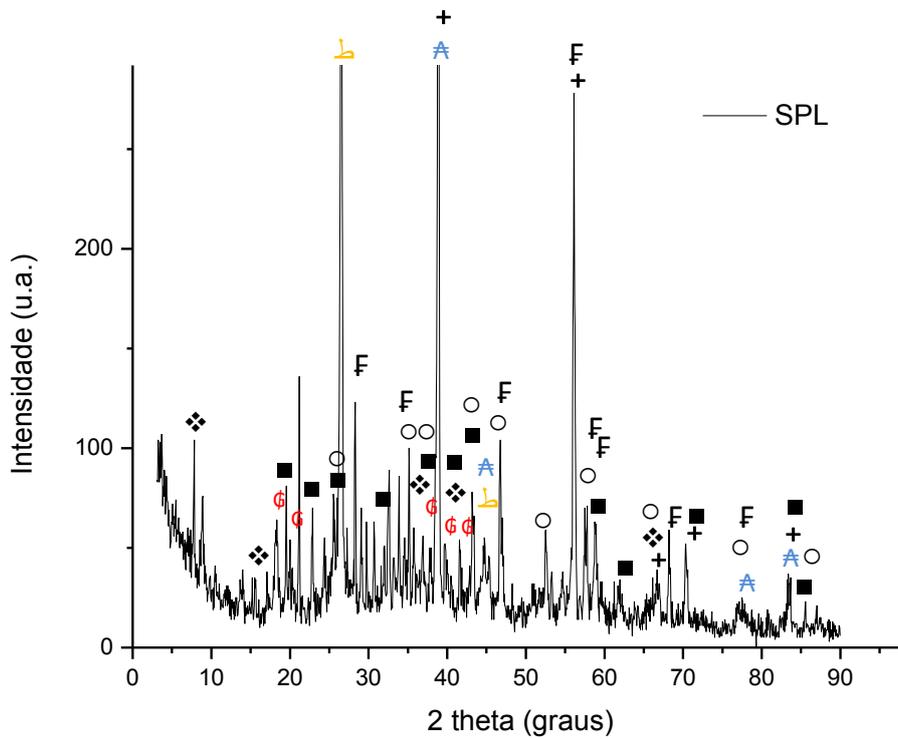


Figura 5. 13- Difratograma do SPL.

Tabela V. 5 – Fases cristalinas identificadas no difratograma do SPL.

Fase	Fórmula química	
	aproximada	Identificação
Grafita	C	⤵
Alumínio	Al	⚡
Gibbsita	Al(OH) ₃	Ⓒ
Fluoreto de sódio	NaF	+
β-alumina	β-Al ₂ O ₃	❖
Criolita	Na ₃ AlF ₆	▪
Coríndon	Al ₂ O ₃	○
Fluoreto de cálcio	CaF ₂	F

O comportamento da perda de massa das amostras de SPL foi obtido pela técnica termogravimétrica TGA, a qual está apresentada na Figura 5.14. No termograma identificam-se 4 principais regiões (A,B,C,D). Na faixa “A” (30 a 110°C) ocorre perda de massa associada à umidade. O pico “A” está representado pela temperatura de 87°C ± 1°C, a perda de massa é de 2%. A faixa “B” (130-300°C) está relacionada a uma perda de massa ligada a uma umidade residual ou quimicamente adsorvida. O pico “B” está representado pela temperatura de 198°C ± 3°C, a perda de massa é de 3%. A faixa “C” (340-775°C) já apresenta variação de massa em uma ampla faixa de temperaturas que pode estar relacionada a várias transformações com perda de massa. A decomposição do cianeto, contido no SPL, ocorre em torno de 538°C, além da volatilização de compostos a base de flúor (Pagliuso, 2012). O pico “C” na verdade é representado por um platô entre uma temperatura de 458 a 485°C ± 14°C, a perda de massa é de 6%. Entre 850 a

990°C encontra-se a faixa “D” na qual a perda de massa pode ser atribuída a oxidação do carbono e a formação de fluoreto de cálcio. Existe, também, um platô entre 885 e 945°C onde a perda de massa é de 4%.

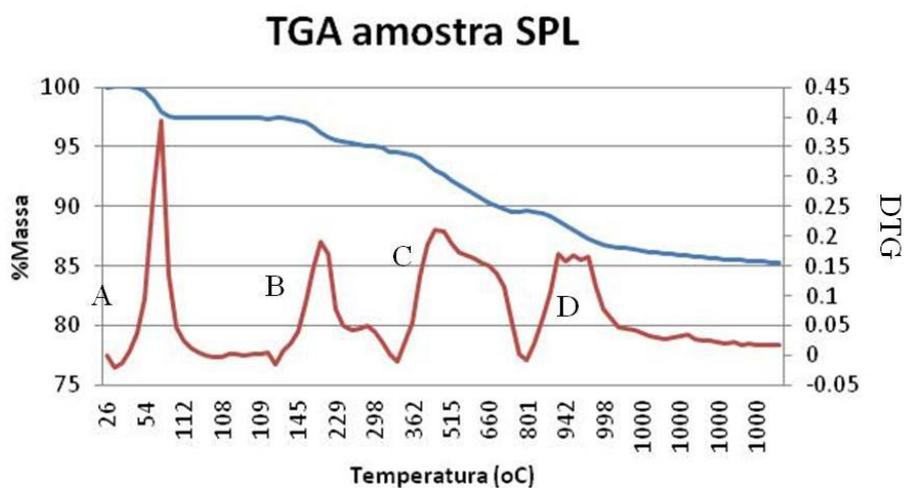


Figura 5. 14- Análise termogravimétrica do SPL.

A Figura 5.15 apresenta o termograma e a calorimetria diferencial do SPL, podendo ser observadas transições endotérmicas e exotérmicas. As possíveis reações endotérmicas podem ser relacionadas com as perdas de massa apresentadas na DTG da Figura 5.14. A possível reação exotérmica é a oxidação dos elementos metálicos ou do carbono presentes no SPL (Pagliuso, 2012).

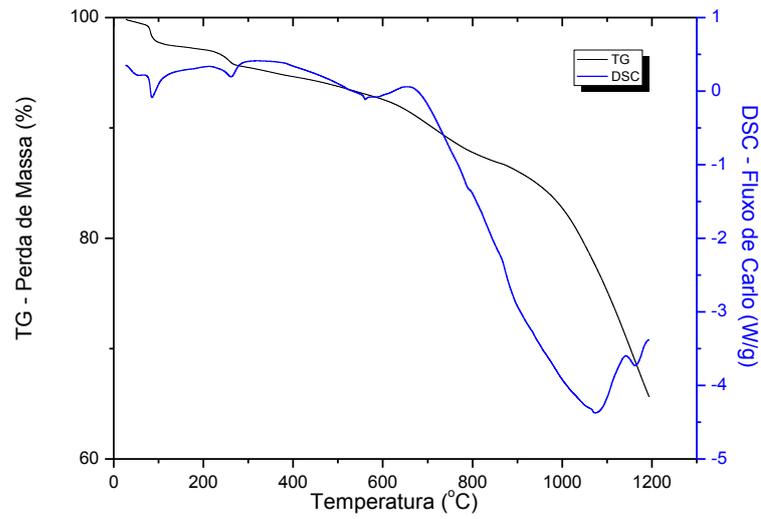


Figura 5. 15- DSC e TG do SPL.

5.1.3.2 – Pó de carbono

A análise química elementar do pó de carbono utilizado está apresentada na Tabela IV.6. Não estão incluídos os valores de MOI e LOI, além de elementos traços.

Tabela V. 6- Análise química do Pó de Carbono.

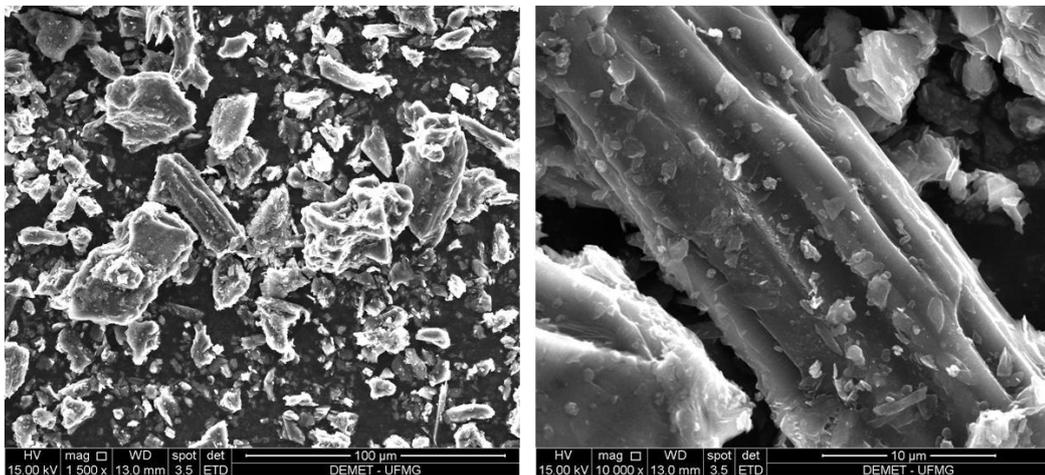
Elemento	Amostra (%)		Desvio	
			Média	Padrão
Alumínio- Al	0,25	0,19	0,22	0,04
Ferro- Fe	0,30	0,32	0,31	0,012
Potássio- K	0,002	0,002	0,002	0,001
Magnésio-Mg	0,003	0,002	0,002	0,001
Silício- Si	0,029	0,019	0,023	0,008
Vanádio- V	0,035	0,030	0,032	0,004
Níquel- Ni	0,021	0,019	0,020	0,002
Sódio- Na	0,184	0,173	0,178	0,008
Cálcio- Ca	0,032	0,028	0,030	0,003
Fósforo- P	0,002	0,002	0,002	0,000
Cobre- Cu	0,001	0,001	0,001	0,001
Carbono	90,2	91,4	90,8	0,8
Enxofre	2,6	2,5	2,5	0,1

A Figura 5.6 apresenta o aspecto do material a ser utilizado nas amostras.



Figura 5. 16- Pó de carbono.

Através da micrografia apresentada na Figura 5.17, pode-se observar a distribuição e formato das partículas de carbono. O tamanho de partícula é inferior a $44\mu\text{m}$, conforme peneiramento.



A)

B)

Figura 5. 17- Micrografia do Pó de carbono. A) aumento 1500x; B)10000x.

5.1.3- Geopolimerização da lama vermelha

No processo de geopolimerização das amostras com lama vermelha, inicialmente testou-se apenas a adição de água, uma vez que a própria lama vermelha dispersa em água eleva pH da solução para 11,5, pois existe a possibilidade de aglomeração da lama vermelha (Paramguru *et al.*, 2005), principalmente pelo efeito pozolânico (Rees, 2007). O sistema de cura fechado favorece este efeito. O comportamento mecânico da amostra de lama vermelha e o seu comportamento em função das variáveis de processamento encontram-se na Figura 5.18. O sistema aberto apresentou trincas devido à redução da pressão de vapor e consequente perda de umidade a uma taxa mais elevada que o sistema fechado. Além do mais, a própria taxa de cura também influenciou nas propriedades do sistema. Não se testaram outras condições para se ter uma referência na comparação dos parâmetros de processo.

Ao fechar-se o sistema obteve-se uma melhora do comportamento do material. O aumento da relação sólido/líquido melhorou a resistência da lama vermelha, pois reduz a diluição do sistema sem alterar as propriedades reológicas, além de diminuir a relação H_2O/Na_2O . Entretanto, a resistência mecânica foi inferior a 2MPa. O símbolo NI, significa amostra não integra. Devido às relações molares deste sistema, principalmente a relação SiO_2/Al_2O_3 , que foi de 1,1, não ocorreu a formação de geopolímeros, propriamente dito (Rees, 2007, Davidovits, 2008).

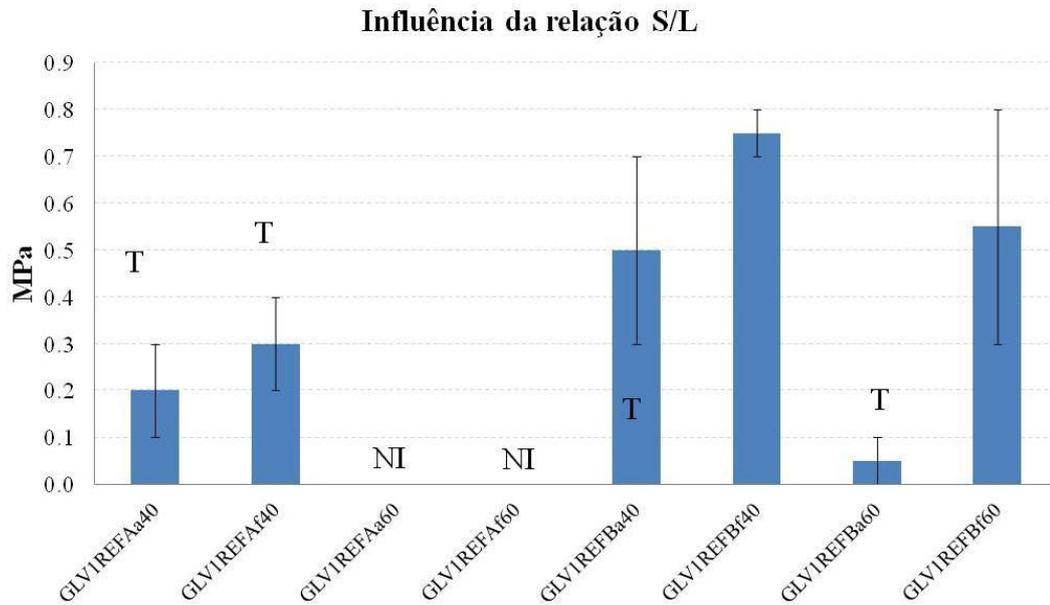
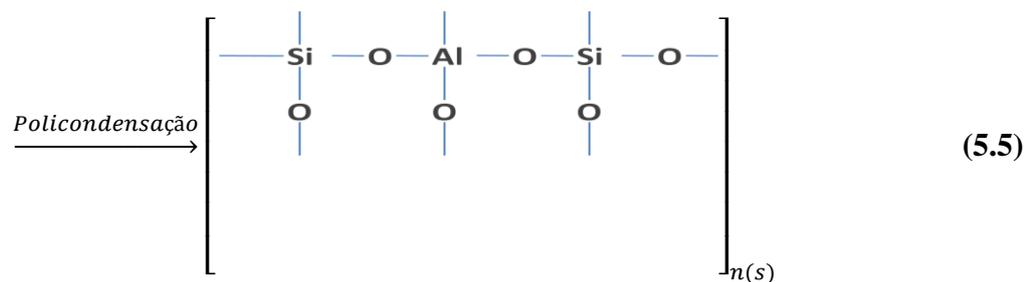
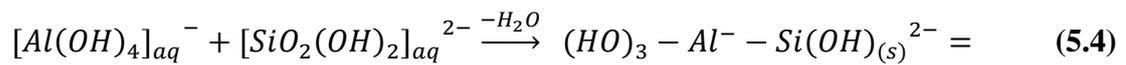
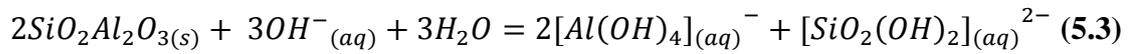


Figura 5. 18- Ensaio de compressão das amostras de referência.

O trissilicato de sódio funciona como aditivo para ajuste da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na geopolimerização. De acordo com Davodovits (2008), um geopolímero com compatibilidade ambiental possui uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,2 a 4,5. Ajustou-se a relação molar para a faixa e, estudou-se então a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, que está inversamente relacionada à proporção sólido/líquido. Também foi avaliada a temperatura de cura em um sistema aberto e fechado. A temperatura está relacionada à cinética de reação, segundo a equação de Arrhenius. Os valores de resistência mecânica das amostras que sofreram cura no sistema aberto foram menores quando comparados ao seu equivalente no sistema fechado, em média de $0,6 \pm 0,3$ MPa. Esta diferença está ligada à diminuição da pressão de vapor do sistema reduzindo a quantidade de solução disponível para solubilizar os compostos presentes na lama vermelha ou mesmo induzindo uma precipitação dos monômeros sem a devida policondensação em uma rede polimérica (Rees, 2007). As equações 5.3, 5.4 e 5.5 mostram as etapas para formação de geopolímero. Pode-se observar que a pressão de vapor maior facilita a formação dos monômeros precursores (equação 5.4) para a policondensação (equação 5.5). Observa-se que quanto maior a pressão de vapor menor é o tempo para a solubilização das espécies que irão formar os monômeros, pois desloca o equilíbrio para a esquerda (equação 5.3).



A Figura 5.19 mostra o comportamento das amostras. As amostras com a designação “A” possuem uma menor relação sólido/líquido, ou seja, uma viscosidade menor facilitando o escoamento para o molde. Contudo, foi alterada a relação H₂O/Na₂O, ultrapassando a faixa recomendada, para concretos geopoliméricos, entre 10 a 25%, e o sistema com 26%. Já para as amostras “B” o valor foi de 17%, o geopolímero não apresentou trincas e as propriedades mecânicas foram superiores àquelas do sistema “A”. A temperatura pode atuar como um acelerador da reação, pois controla a taxa de dissolução, mas apenas a dissolução rápida não garante a formação de um geopolímero. Existe uma interdependência entre a dissolução e policondensação na formação da estrutura (Rees, 2007), desta forma não houve melhora das propriedades mecânicas.

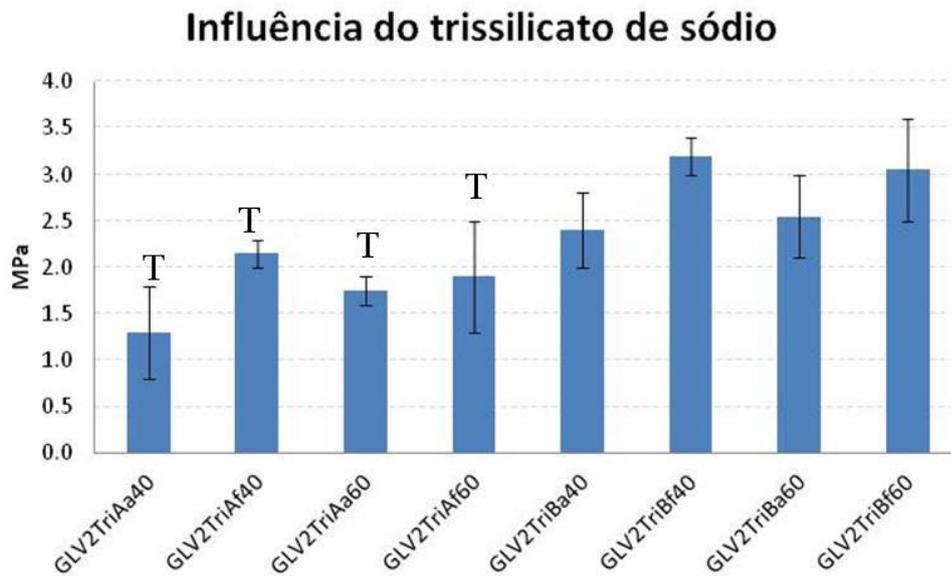


Figura 5. 19- Ensaio de compressão das amostras com trissilicato.

A diferença entre a geopolímerização nos sistemas aberto à mesma temperatura, foi a relação H_2O/Na_2O onde “A” tem 26% e “B” 17%. Para os critérios colocados por Davidovitis (2008), o sistema “B” está na faixa recomendada. Observa-se uma melhora de 85% na resistência a compressão. Porém o sistema é afetado pela pressão de vapor, devido a uma taxa de evaporação elevada quando comparado ao sistema fechado. Como comentado anteriormente, pode ocorrer um possível deslocamento do equilíbrio em função da solubilização, porém não foi possível uma extensão de reação de policondensação elevada. A amostra GL2TriAa40 apresentou trincas, mostrando que durante a cura houve contração, pois o teor de sódio não estava ajustado. A Figura 5.20 apresenta o resultado do sistema aberto e a Figura 5.21 é referente ao sistema fechado. Observa-se um aumento de resistência mecânica (resistência à compressão) que pode estar ligado à pressão de vapor do sistema. Este por sua vez aumenta a extensão de reação favorecendo a formação dos monômeros que são responsáveis pela policondensação.

Influência relação H_2O/Na_2O para sistema aberto

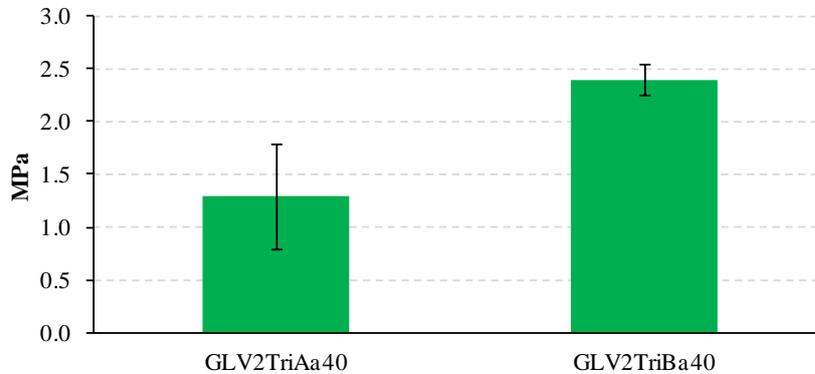


Figura 5. 20- Ensaio de compressão das amostras com trissilicato em sistema aberto.

Influência relação H_2O/Na_2O para sistema fechado

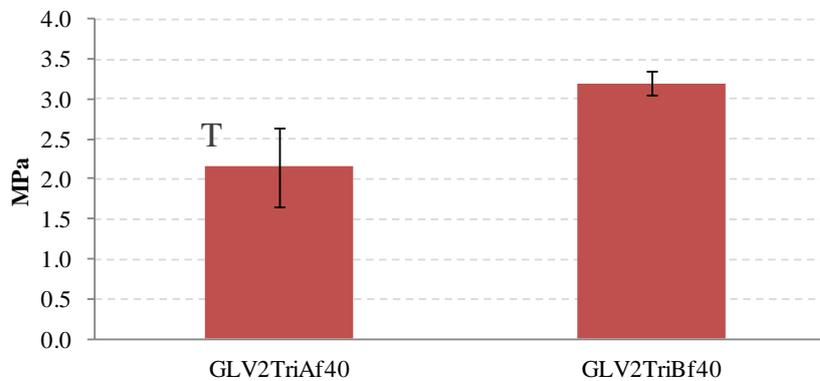


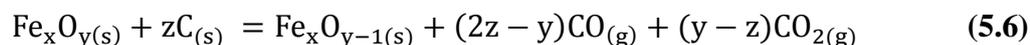
Figura 5. 21- Ensaio de compressão das amostras com trissilicato em sistema fechado.

Bittencourt *et al.* (2012) desenvolveram um sistema geopolimérico a base de lama vermelha cujas as propriedades mecânicas foram da ordem de 5 a 9MPa. Segundo o autor, os valores de resistência mecânica foram obtidos alterando-se os aditivos do sistema e aumentando o tempo de cura. Os aditivos foram o KOH e o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), pois estabilizam melhor a estrutura geopolimérica (Davidovits, 2008; Rees, 2007, Duxson, 2007). O hidróxido de cálcio também atua como estabilizador da

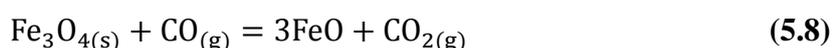
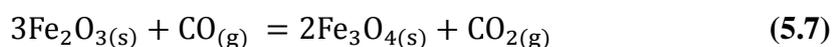
estrutura reduzindo a contração térmica (Bittencort *et al.*, 2012). Os valores de resistência a compressão do geopolímero são compatíveis com os valores obtidos para cimentos de sistema binário CaO-Al₂O₃, faixa de 0,5 a 3MPa (Lourenço *et al.*, 2010).

A incorporação do SPL na lama vermelha pode ser abordada de duas formas. A primeira forma é incorporar o SPL em uma estrutura geopolimérica estável. A segunda é uma aplicação da lama vermelha, rica em carbono, com conteúdo energético (Pagliuso, 2012) ou para redução dos óxidos de ferro (Lindkvist *et al.*, 1994).

As reações sólido/sólido são lentas quando comparadas à reações gás/sólido. Considera-se, em geral, que a reação global de redução ocorre via intermediários gasosos, na qual a etapa lenta determina a velocidade de reação. A sequência de redução dos óxidos de ferro é a seguinte: Fe₂O₃=> Fe₃O₄=>FeO=>Fe. A equação global está representada por 5.6.



As equações relacionadas às fases intermediárias encontram-se nas equações 5.7, 5.8, 5.9.



A reação de gaseificação do carbono é conhecida como a reação de Boudouard, a qual apresenta a relação existente entre a pressão parcial de CO₂(g) (P_{CO2}) e a pressão parcial do monóxido de carbono (P_{CO}) e está apresentada na equação 5.10.



Foram testadas várias quantidades de material *in natura* para enchimento no geopolímero. A Figura 5.22 mostra o resultado do teste. Apenas quando adicionado 1% do SPL obteve-se uma resistência mecânica mínima. Todas as outras composições não proporcionaram integridade para manuseio (Figura 5.22). A explicação para este fenômeno foi a geração de gás $\text{H}_{2(g)}$ devido à presença do alumínio metálico em meio básico, equação 5.11 (Augood, 1986).



Durante a formação da estrutura geopolimérica, a geração de gás comprometeu a resistência mecânica do geopolímero devido à excessiva quantidade de vazios gerados (Figura 5.22). Estes vazios têm como característica a fragilização do material, pois servem como indutores de trinca. O problema pode ser contornado retardando-se a policondensação para que todo o alumínio metálico reaja e pare a formação de bolhas. Para a remoção do alumínio metálico do SPL foi feita uma lixiviação alcalina utilizando um método adaptado de (Pawlek, 1997) como descrito no procedimento experimental seção 4.1.3.1.



Figura 5. 22- Estrutura do geopolímero a base de lama vermelha: a) Sem SPL, b) Com SPL (15%*m*).

A Figura 5.23 apresenta uma imagem de elétrons obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de lama vermelha geoplimerizada com trissilicato de sódio.

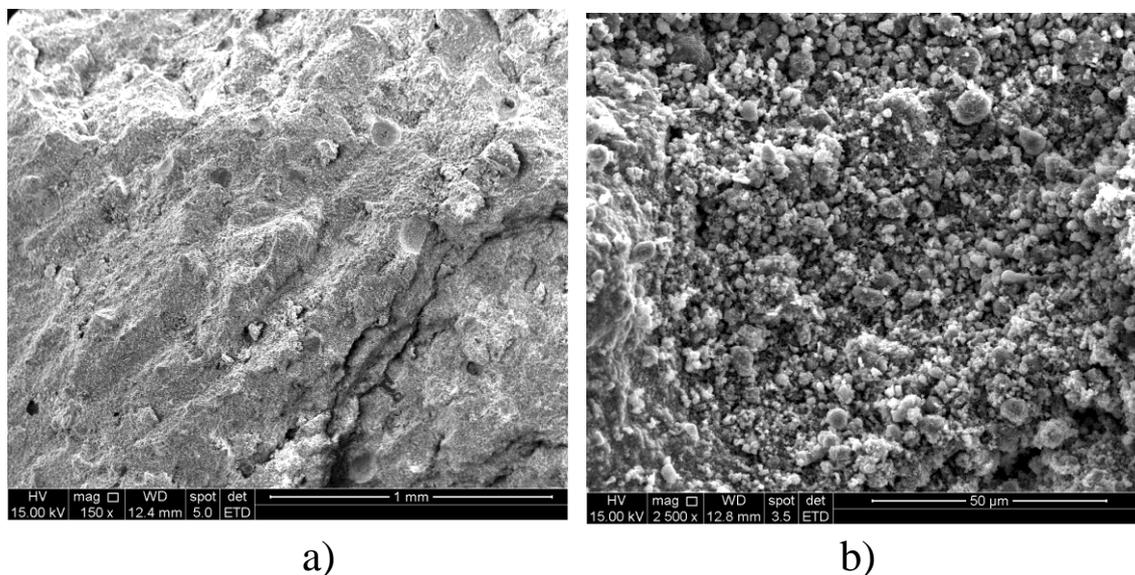


Figura 5. 23 - Micrografia da lama vermelha geopolimerizada a)150x e b) 2500x.

Pode-se observar uma estrutura mais contínua da lama vermelha geopolimerizada na micrografia “a”. Na ampliação “b” observa-se que a estrutura está contínua com partículas pequenas indicando que pode ter ocorrido a geopolimerização.

O geopolímero formado pela lama vermelha e SPL lixiviado apresentou a mesma ordem de grandeza na resistência mecânica à compressão dos geopolímeros de lama vermelha sem a presença de materiais de enchimento, enquanto as amostras com SPL sem tratamento não apresentaram resistência mecânica para o manuseio.

A análise de infravermelho do geopolímero obtido está apresentada na Figura 5.24. Foi dividida em 3 regiões “b”, “c”, “d” para melhor discussão. A região “b” corresponde à 4000 a 2500cm^{-1} , a região “c” 1100 a 400cm^{-1} e a região “d” a 1100 a 400cm^{-1} .

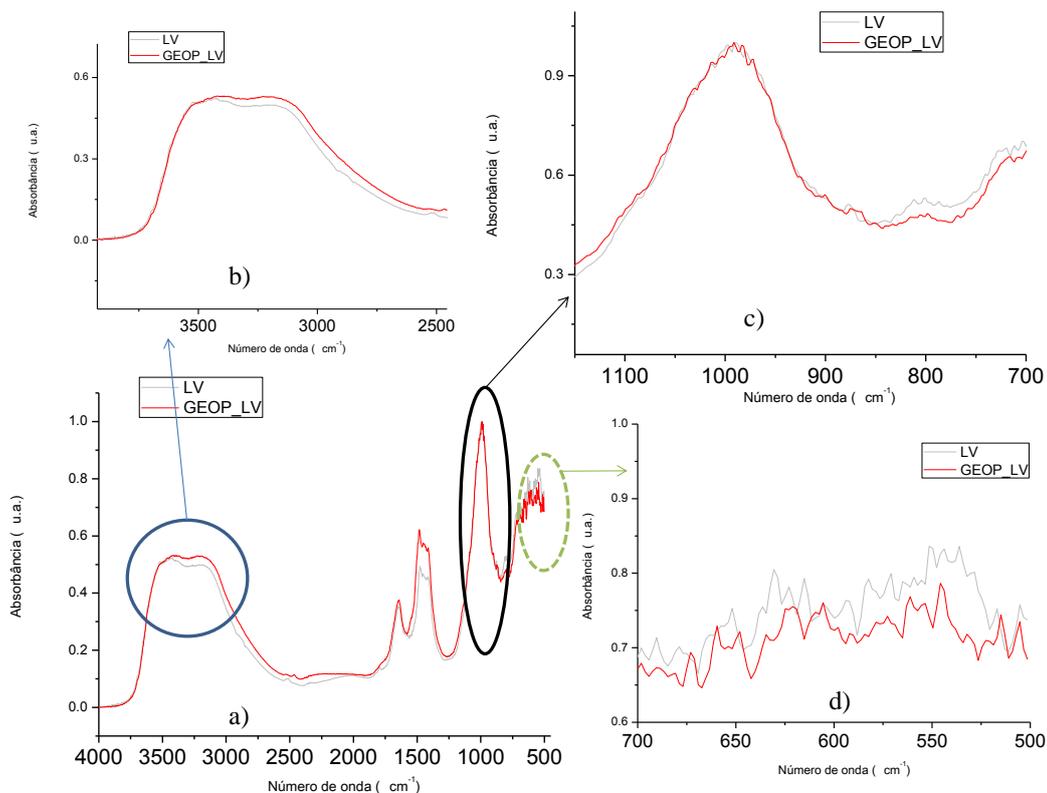


Figura 5. 24- FTIR da geopolímero a base de lama vermelha.

A região “b” da Figura 5.24 apresenta a absorbância da água/hidroxila, porém existe um aumento de intensidade quando comparada à lama vermelha devido a adição de água no sistema em 3500 e em 1650 cm^{-1} . Na região “c” existe a perda do sinal em 810 cm^{-1} , indicando a quebra da ligação Si-Al-O que é substituída por picos fracos entre 800 a 600 cm^{-1} (Barbosa *et al.*, 2000). O pico intenso na região de 1000 cm^{-1} está ligado a vibração de estiramento anti-simétrica dos silicatos. Na região “d” observam-se os picos de baixa intensidade característicos dos geopolímeros.

Na Figura 5.25, pode-se observar a evolução da resistência mecânica em função do SPL adicionado (não tratado e tratado).

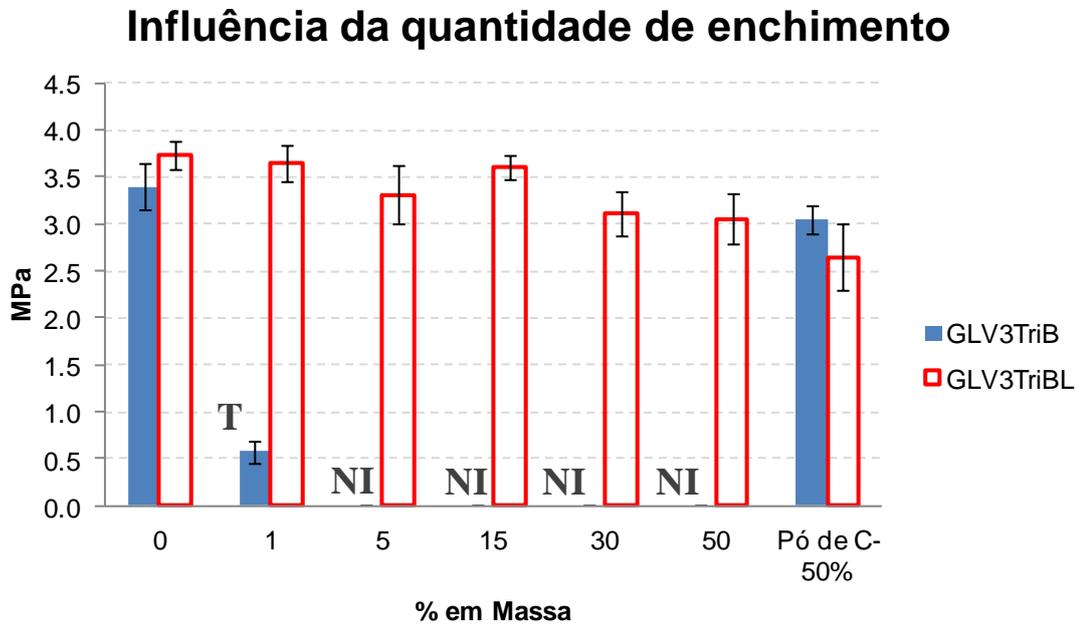


Figura 5. 25- Ensaio de compressão das amostras com material de enchimento

Analisando as médias entre as amostras com e sem tratamento no sistema estudado pode-se concluir que existe diferença estatística. Entretanto dentro do grupo de SPL lixiviado considerando o teste hipótese onde $H_0 = H_1$, em um teste pareado não se obteve diferença estatística, pois o *p*valor é maior que 0.05 (Minitab 16), quando comparado à lama vermelha sem SPL e com 50% de SPL tratado.

Para as amostras GLV3TriBSPLt-50 e GLV3TriBPó de C-50 foram feitas as análises termogravimétricas indicadas na Figura 5.23. Observam-se três faixas de temperatura na Figura 5.26, tanto para o SPL quanto para o pó de carbono geopolimerizados em lama vermelha. A faixa “A” (30 a 110°C) nos dois termogramas corresponde a umidade sendo o pico “A” do termograma GLV3TriBSPLt-50 (85°C ± 3°C) e o pico “A” do termograma GLV3TriBPó de C-50 (90°C ± 2°C). Estas regiões apresentaram uma perda de massa de 4% e 12% respectivamente. Na faixa “B” (130 a 290°C) dos termogramas, GLV3TriBSPLt-50 e GLV3TriBPó de C-50 apresentaram uma perda de massa de 3% e 2%, respectivamente, relacionada a uma perda de massa ligada à desidroxilação da

gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ para transformar-se em boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) conforme equação 5.1 (Bagwell & Messing, 1996; Deng *et al.*, 2001; Antunes *et al.*, 2012) e também à decomposição da goethita (FeOOH) formando a hematita (Fe_2O_3), $295^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ (Gialanella *et al.*, 2010). Já na faixa “C” (300 a 1000°C) a perda de massa em uma ampla faixa que pode estar ligada à decomposição da calcita (Tsukada *et al.*, 1999), decomposição do cianeto (Pagliuso, 2012), além da volatilização dos sais (Grotheim, 1986). O pico da região “C” do termograma GLV3TriBSPLt-50 está em $585^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ e o pico da região “C” do termograma GLV3TriBPó de C-50 está em $880^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Nas faixas C dos termogramas, para GLV3TriBSPLt-50 e GLV3TriBPó de C-50, a perda de massa foi de 10% e 35%, respectivamente.

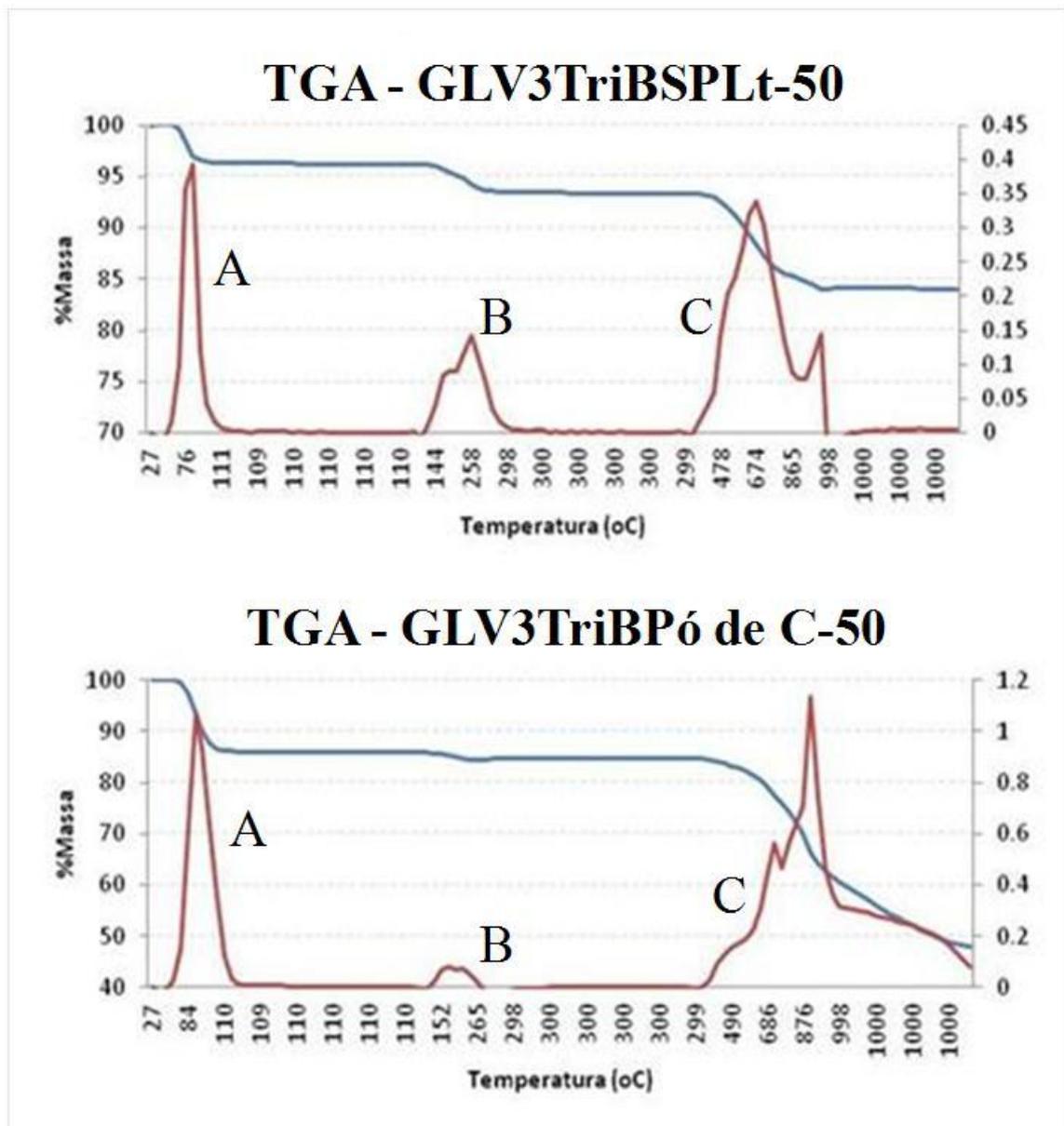


Figura 5. 26- TGA- Análise termogravimétrica das amostras de lama vermelha com 50% de SPL e 50% Pó de Carbono.

No intuito de avaliar o efeito da temperatura sobre a resistência mecânica fez-se um tratamento a 1000°C. A Figura 5.27 mostra que o resultado obtido para a resistência à compressão foi superior a 12MPa. Quando comparada à mesma amostra sem tratamento térmico GLV3TriBSPLt-50 e GLV3TriBPó de C-50 (2,9 e 2,8MPa), houve um ganho de 300%. Pode-se atribuir o aumento da resistência a compressão basicamente ao efeito da sinterização. Com o aumento da temperatura ocorre a coalescência e vitrificação das

partículas geopolímerizadas devido às fases presentes nos sistemas. Para as amostras contendo SPL tratado quimicamente, pode existir ainda algum dos sais a base de flúor que funcionam como fundentes. Observou-se uma contração volumétrica das amostras de $30\% \pm 3\%$.

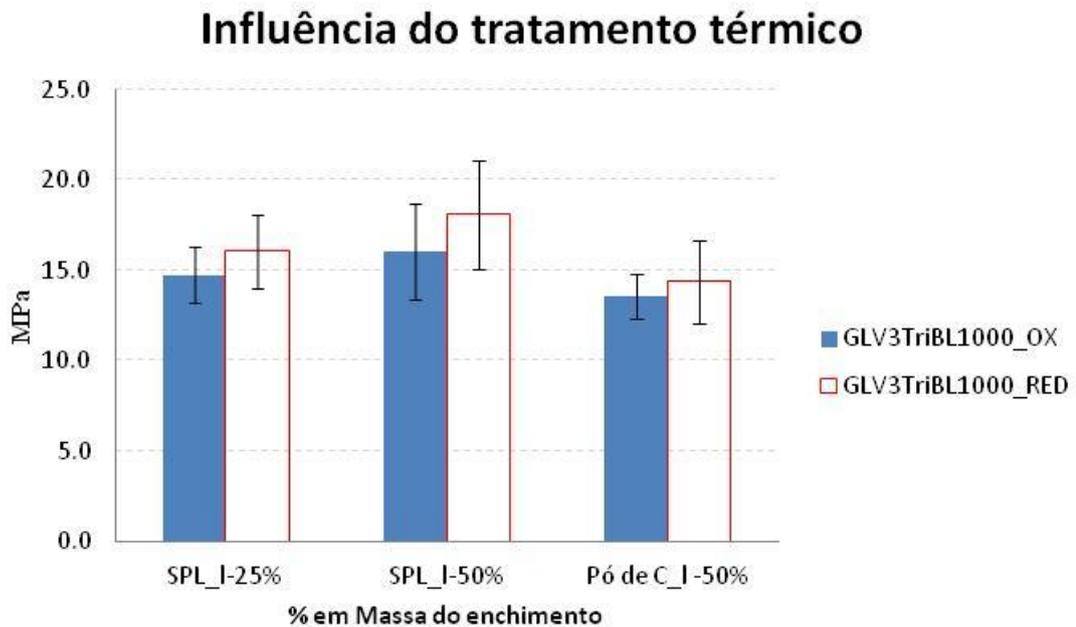


Figura 5. 27- Ensaio de compressão uniaxial das amostras com material de enchimento após tratamento térmico.

O efeito dos tipos de atmosfera (oxidante e redutora) estão apresentados a seguir. No tratamento térmico a 1000°C pode ser observado nos difratogramas apresentados nas Figuras 5.28 e 5.29 os ensaios realizados sob uma atmosfera oxidante. Foram caracterizadas as fases cristalinas majoritárias e buscou-se verificar a formação de magnetita ou ferro metálico. Porém, a fase magnetita “M” não apresentou grande intensidade de sinal e não houve a formação de ferro metálico. Apenas observou-se a presença de aluminossilicato provavelmente a mulita indicada como “S” no difratograma oriundo da lama vermelha e aditivo e a hematita representada por “H”. O carbono atuou apenas como fonte energética para o sistema.

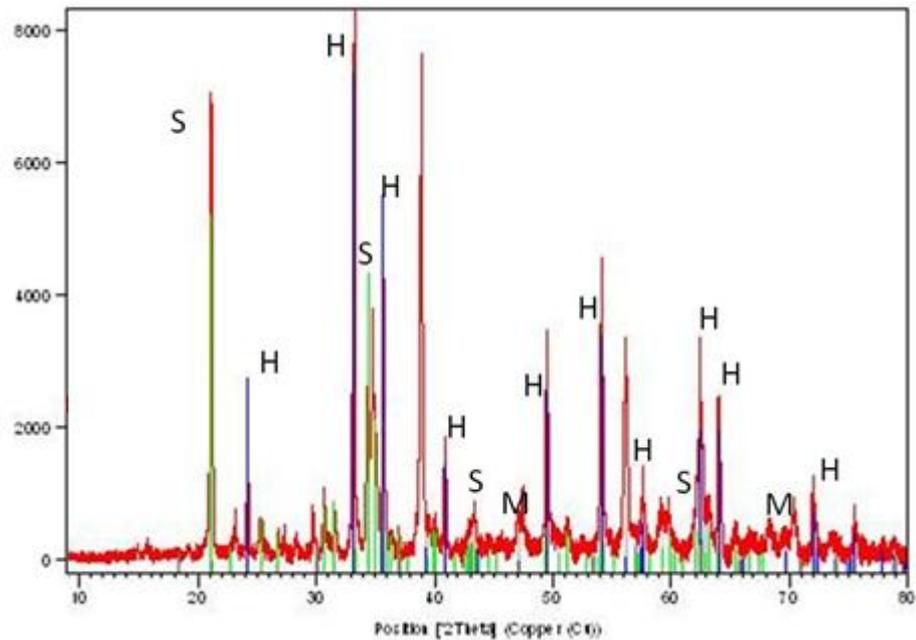


Figura 5. 28- Difratoograma do geopolímero com 50% de *SPL* em atmosfera oxidativa a 1000°C.

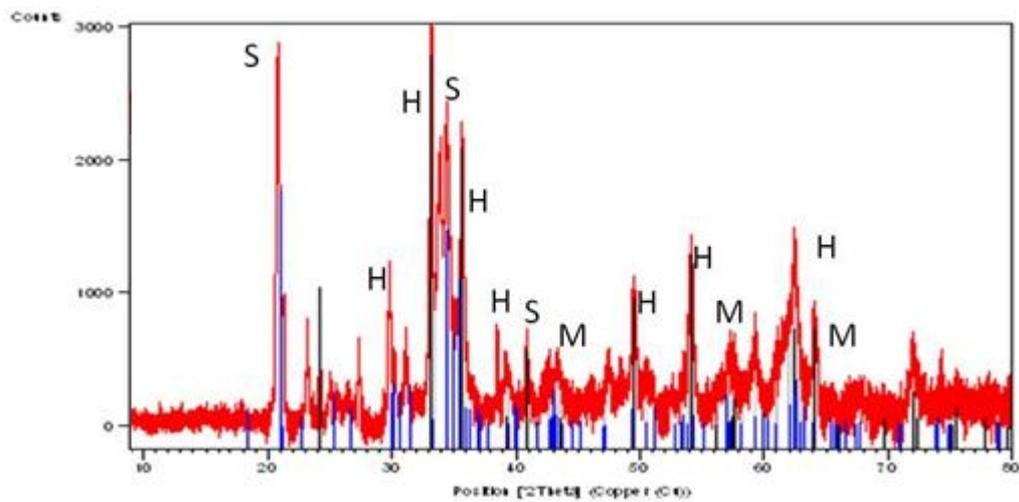


Figura 5. 29- Difratoograma do geopolímero com 50% de Pó de carbono em atmosfera oxidativa a 1000°C.

Por sua vez, nos difratogramas apresentados nas Figuras 5.30 e 5.31, observam-se as fases majoritárias dos geopolímeros tratados sob atmosfera redutora. Foram

identificadas as fases majoritárias: magnetita “M”, mulita “S” e hematita “H”. O carbono além de atuar como fonte energética, teve o papel de agente redutor segundo a equação de Boudouard conseguindo reduzir os compostos de ferro presentes na lama vermelha. Como descrito na equação na equação 5.7, ocorreu a redução da hematita (Fe_2O_3) para magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{F}_2\text{O}_3$).

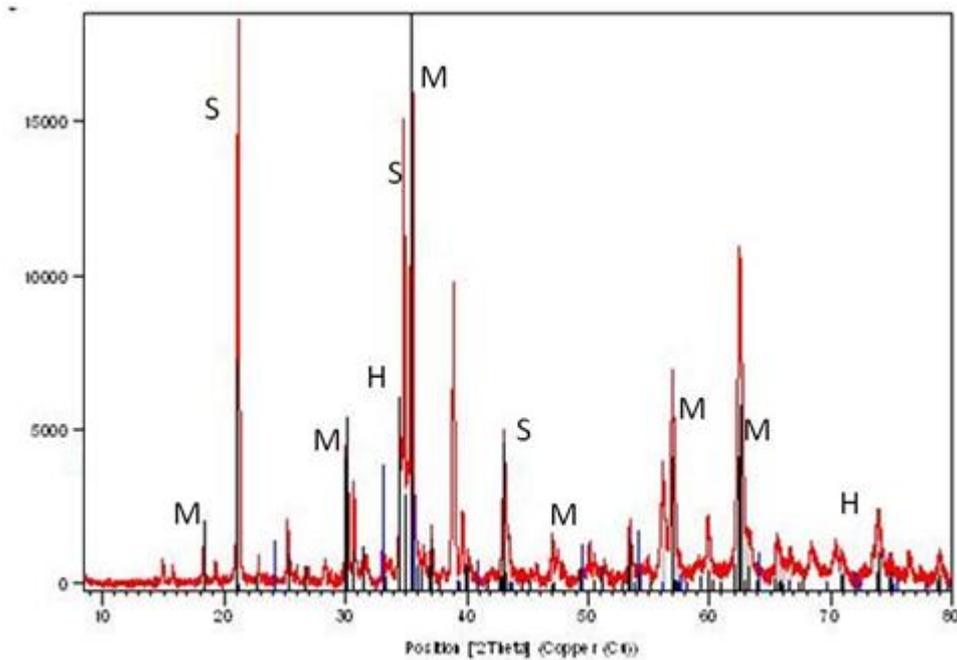


Figura 5. 30- Difratoograma do geopolímero com 50% de SPL em atmosfera redutora a 1000°C.

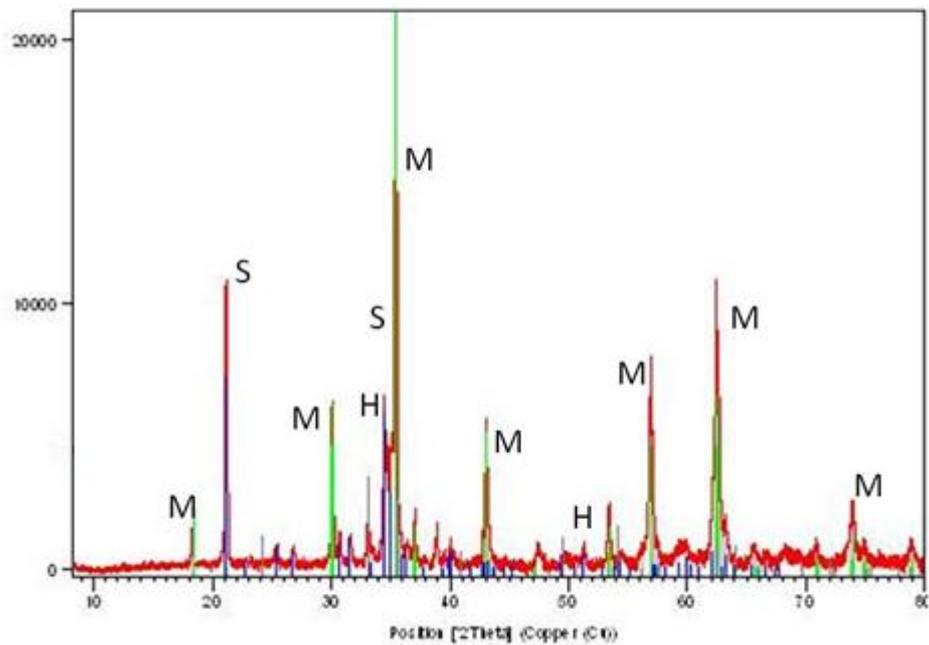


Figura 5. 31-Difratograma do geopolímero com 50% de Pó de carbono em atmosfera redutora a 1000°C.

O geopolímero a base de lama vermelha com enchimento de SPL tratado apresentou resistência mecânica para o manuseio e após tratamento térmico em atmosfera redutora e além de ter sua resistência aumentada houve formação de a magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}_x$).

5.2- Geopolímeros a base de ESPdust

5.2.1- Caracterização do ESPdust

A amostra de *ESPdust* utilizada na preparação do geopolímeros foi formada pela composição semanal coletada pelo laboratório da Alumar como descrito no procedimento. A Tabela V.7 indica a composição química.

Tabela V. 7 - Composição química do *ESPdust* e quantidade de fase alfa da alumina.

ID	Amostra (%)				Média	Desvio padrão
Al ₂ O ₃	84,5	81,9	83,1	81,9	82,9	1,2
Na ₂ O	0,4	0,7	0,5	0,4	0,5	0,1
SiO ₂	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,01
CaO	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ga ₂ O ₃	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
M.O.I	10,7	13,2	12,6	13,3	12,5	1,2
L.O.I	4,3	4,1	3,7	4,4	4,1	0,3
α-Al ₂ O ₃	10,8	7,6	15,6	15,8	12,5	4,0

Apesar da elevada concentração de alumina como Al₂O₃, apenas uma parte efetivamente contribui para a geopolimerização. É a alumina que está como gibbsita ou boehmita, apesar desta última ter uma cinética desfavorável em relação à gibbsita.

A distribuição granulométrica do *ESPdust* está apresentada Tabela V.8 onde estão indicados os valores de D_{10} , D_{50} , D_{90} .

Tabela V. 8 - Distribuição granulométrica do *ESPdust*(μm).

ID	Amostras (μm)				Média	Desvio padrão
D_{10}	6,3	8,3	7,3	10,1	8,0	1,4
D_{50}	19,3	26,4	24,0	29,4	24,8	3,7
D_{90}	51,8	47,9	54,3	50,3	51,1	2,4

A área superficial foi determinada por adsorção de nitrogênio pelo método BET, utilizaram-se duas alíquotas da amostra composta. A área superficial obtida foi de $31,3\text{m}^2\text{g}^{-1} \pm 1,7 \text{m}^2\text{g}^{-1}$. A densidade do material analisado por picnometria a gás (He) foi de $3,86\text{gcm}^{-3} \pm 0,10\text{gcm}^{-3}$. A Figura 5.32 apresenta o aspecto do *ESPdust*.



Figura 5. 32- *ESPdust*.

A morfologia das partículas de ESPdust está apresentada na Figura 5.33, o aspecto das imagens de microscopia eletrônica de varredura são de aglomerados globulares.

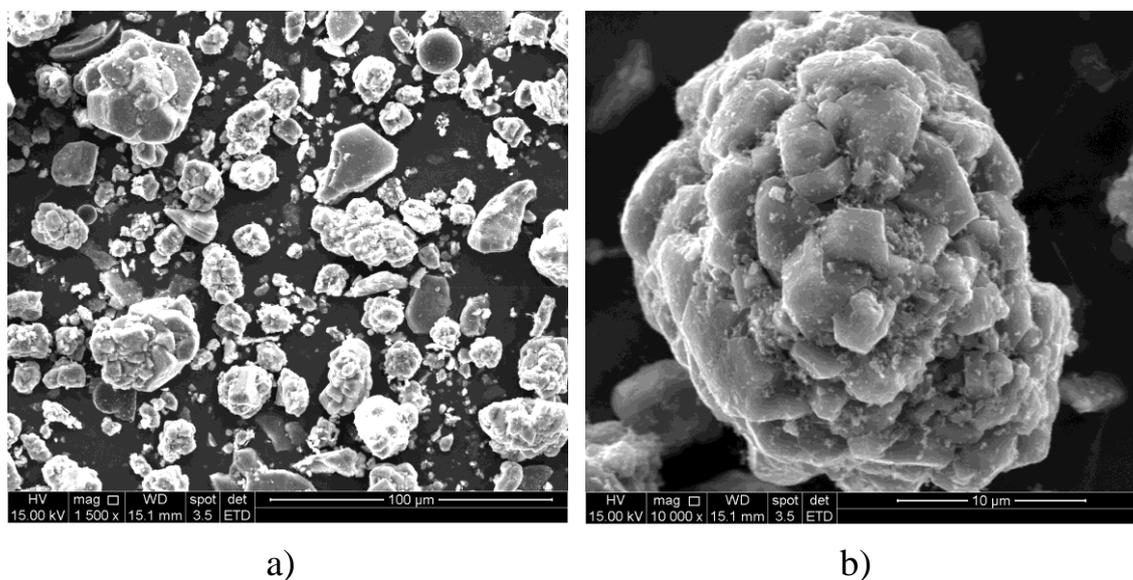


Figura 5. 33 - Micrografia do ESPDust a)1500x e b) 10000x

Na Figura 5. 33a pode-se observar basicamente dois tipos de partículas, a gibbsita que tem o aspecto de material aglomerado e as partículas em forma de placas ou mais definida, representando a α -Al₂O₃ (Dumortier, 2000). Na Figura 5. 33b é apresentado o detalhe da partícula de gibbsita.

O difratograma de raios-x é apresentado na Figura 5.32. Podem-se observar duas fases cristalinas a gibbsita e a α -Al₂O₃. A tabela V.9 mostra a legenda do difratograma.

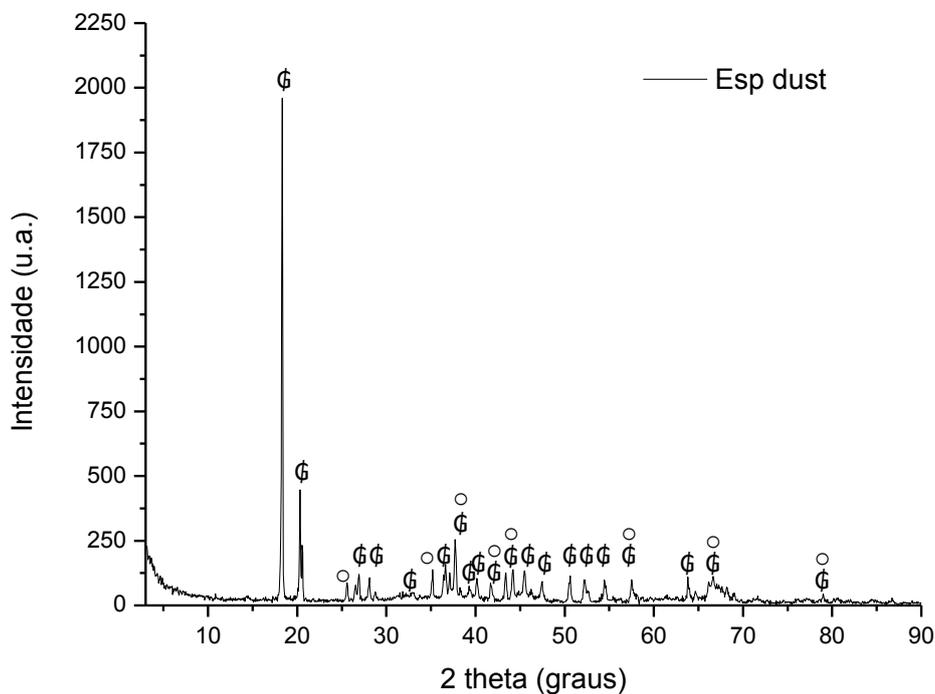


Figura 5. 34- Difratoograma ESPdust.

Tabela V. 9 – Fases cristalinas identificadas no difratograma do ESPDust.

Fase	Fórmula química	
	aproximada	Identificação
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	G
Alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	•

O espectro de infravermelho do ESPdust encontra-se na Figura 5.35 “a”. As principais regiões foram ampliadas para melhor discussão. A região “b” corresponde a 4000 a 2500 cm^{-1} , a região “c” 1300 a 900 cm^{-1} e a região “d” a 900 a 500 cm^{-1} . Foram observadas várias fases de hidróxidos/óxidos de alumínio.

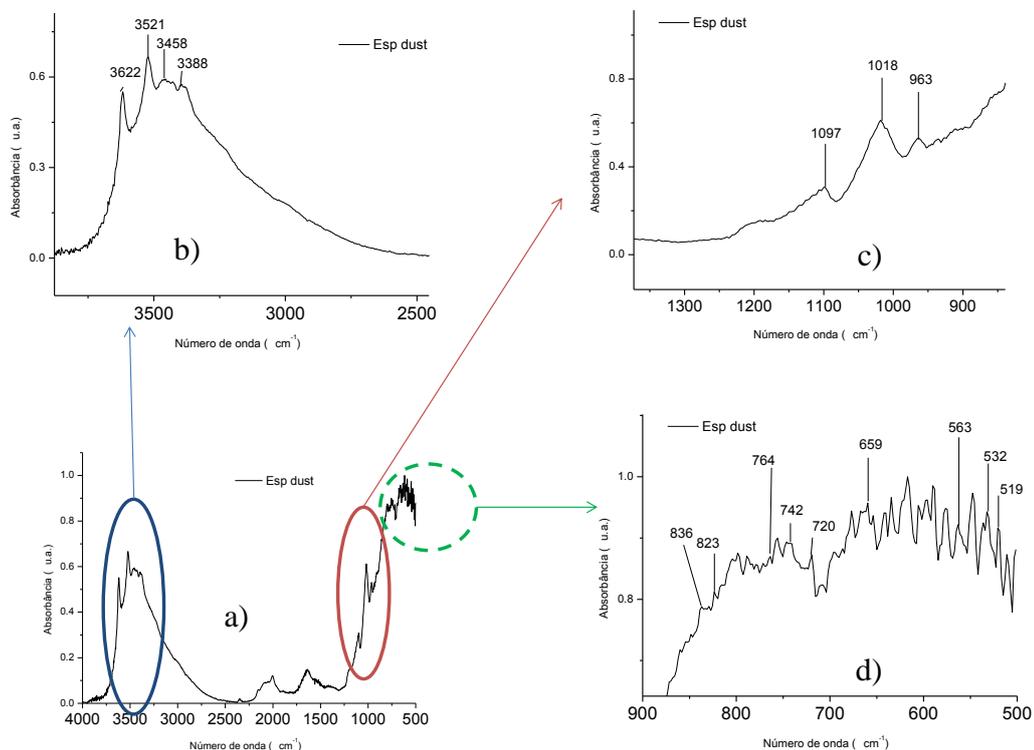


Figura 5. 35- FTIR do ESPdust.

Na região “b” os picos 3622, 3521, 3458 e 3388 cm^{-1} estão associados a gibbsita. Na região “c” as bandas de 1018 e 836 cm^{-1} também são associadas a gibbsita. Os picos 963 e 823 cm^{-1} estão associados a nordstrandita, porém o pico 963 cm^{-1} se sobrepõe ao pico do corindon em 962 cm^{-1} . A região “d” apresenta as ligações de Al-O de coordenação de estiramento (798 cm^{-1}) e ligações Si-O-Al associado ao dobramento (540 cm^{-1}) (Barbosa *et al.*, 2000; Davidovits, 2008).

Analisou-se a perda de massa do *ESPdust* através da análise termogravimétrica TGA. A Figura 5.36 apresenta a evolução da perda de massa. Inicialmente identificaram-se três regiões (A,B,C). O termograma da região “A”, que corresponde à faixa de temperatura de 30 a 100 $^{\circ}\text{C}$, está associada à umidade, o pico “A” está representado pela temperatura de 75 $^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. A perda de massa foi de 1%. A região “B” compreendida entre 130-300 $^{\circ}\text{C}$ está relacionado a uma perda de massa ligada à desidratação da gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$

para boehmita (γ -AlOOH), na faixa de 243 a 272°C, a equação 5.1, o pico “B” está representado pela temperatura de 255°C \pm 2°C, a perda de massa foi de 11%. (Bagwell & Messing, 1996; Deng *et al.*, 2001, Antunes, 2012). A faixa “C” (360-750°C) já apresenta variação de massa em uma ampla faixa de temperatura que pode estar relacionada a várias transformações com perda de massa. A transformação da γ -AlOOH para γ -Al₂O₃ ocorre a 500°C segundo Tsukada *et al*,1999. O pico está representado pela temperatura de 492°C \pm 2°C, sendo a perda de massa estimada em 4%.

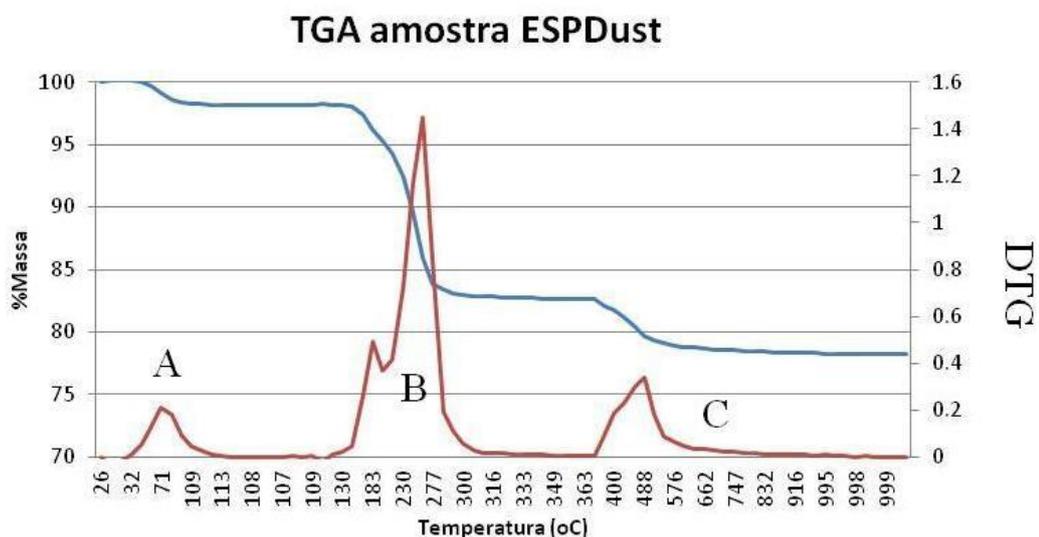


Figura 5. 36- TGA do ESPdust.

A Figura 5.37 apresenta a calorimetria diferencial. Podem-se observar as transições endotérmicas descritas acima. A maior perda de massa está ligada à maior absorção de energia na transição da gibbsita para boehmita como descrito por Tsukada *et al*,1999 e Kloprogge, 2002.

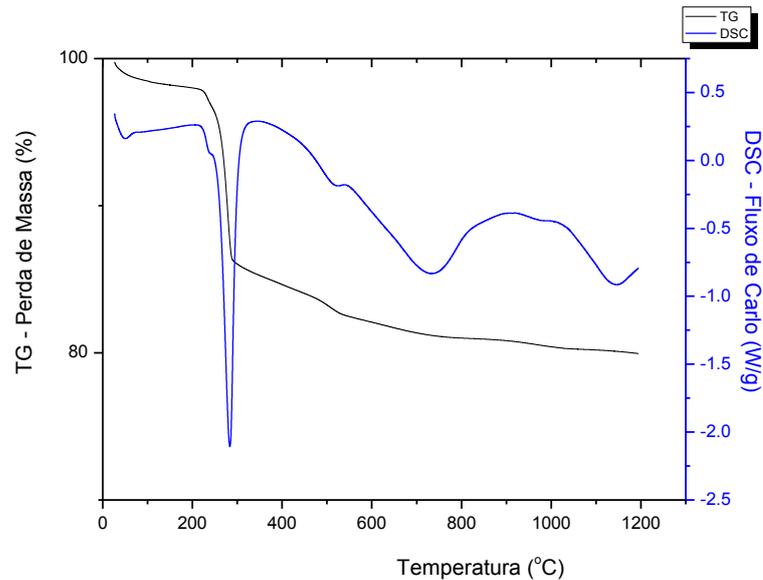


Figura 5. 37 - DSC e TG do ESPDust.

5.2.2- Caracterização dos Aditivos para o sistema Espdust

5.2.2.1 – Trissilicato de Sódio

O trissilicato de sódio utilizado neste sistema está descrito na secção 5.1.2.

5.2.2.2 – Caulinita e metacaulinita

A análise química da caulinita encontra-se na Tabela V.10, indicando uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,15. A Figura 5.38 mostra o aspecto da caulinita e a Figura 5.39 apresenta o difratograma. Os picos identificados como “O” representam a caulinita. Ela é a fase majoritária e não foram observadas outras fases no difratograma. A ausência de outras fases cristalinas relacionadas às impurezas na caulinita pode estar relacionada à baixa concentração das mesmas, acarretando uma baixa intensidade no sinal de difração.

Tabela V. 10 - Composição química da caulinita.

ID	Amostras (%)		Média	Desvio Padrão
SiO ₂	44,9	46,6	45,8	1,2
Al ₂ O ₃	38,3	39,6	39,9	0,9
TiO ₂	1,3	1,5	1,4	0,2
Fe ₂ O ₃	1,9	2,1	2,1	0,1
PF	13,4	10,1	11,8	2,3



Figura 5. 38- Caulinita.

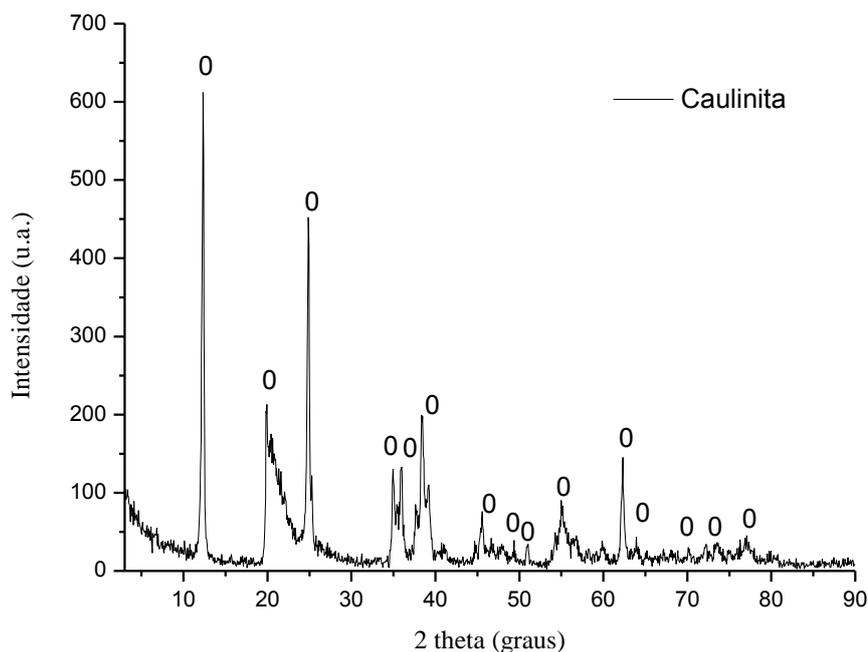


Figura 5. 39- Difratoograma da caulinita.

As Figuras 5.40 e 5.41 apresentam o comportamento da TGA. A faixa “A” está relacionada à perda de massa devido à umidade. O pico desta faixa encontra-se a $65^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. A perda de massa associada foi de 1,5%. A faixa “B” ($350\text{-}800^{\circ}\text{C}$) representa a perda de massa referente à desidroxilação da caulinita para formar a metacaulinita (Murray, et.al., 1993; Paz, 2010; Zatta, 2010). O pico da faixa encontra-se em 578°C . A perda de massa foi de 13%. A transição ocorre na faixa de $500\text{ a }700^{\circ}\text{C}$ representada por um pico endotérmico (Murray, et.al., 1993; Paz, 2010). Acima de 900°C ainda continua a ocorrer a desidroxilação para formar a mulita como indicado no pico exotérmico por volta de 993°C (Hurst & Kunkle, 1985; Ramirez-Ortiz *et al.*, 2012). Já por volta de 1100°C pode ocorrer a formação de cristobalita também indicado em um pico exotérmico (Corrêa, 2007).

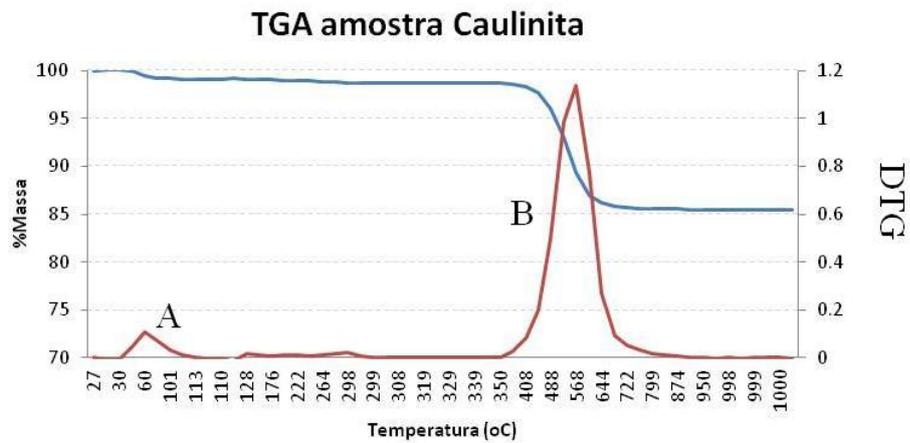


Figura 5. 40 - Análise termogravimétrica da caulinita.

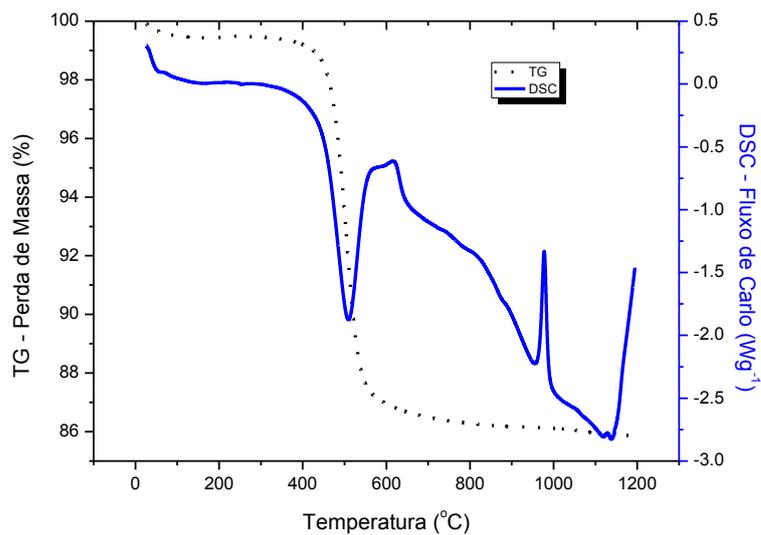


Figura 5. 41 – DSC e TG da caulinita.

A Figura 5.42 apresenta o espectro de infravermelho da caulinita. Todas as bandas apresentadas correspondem à caulinita.

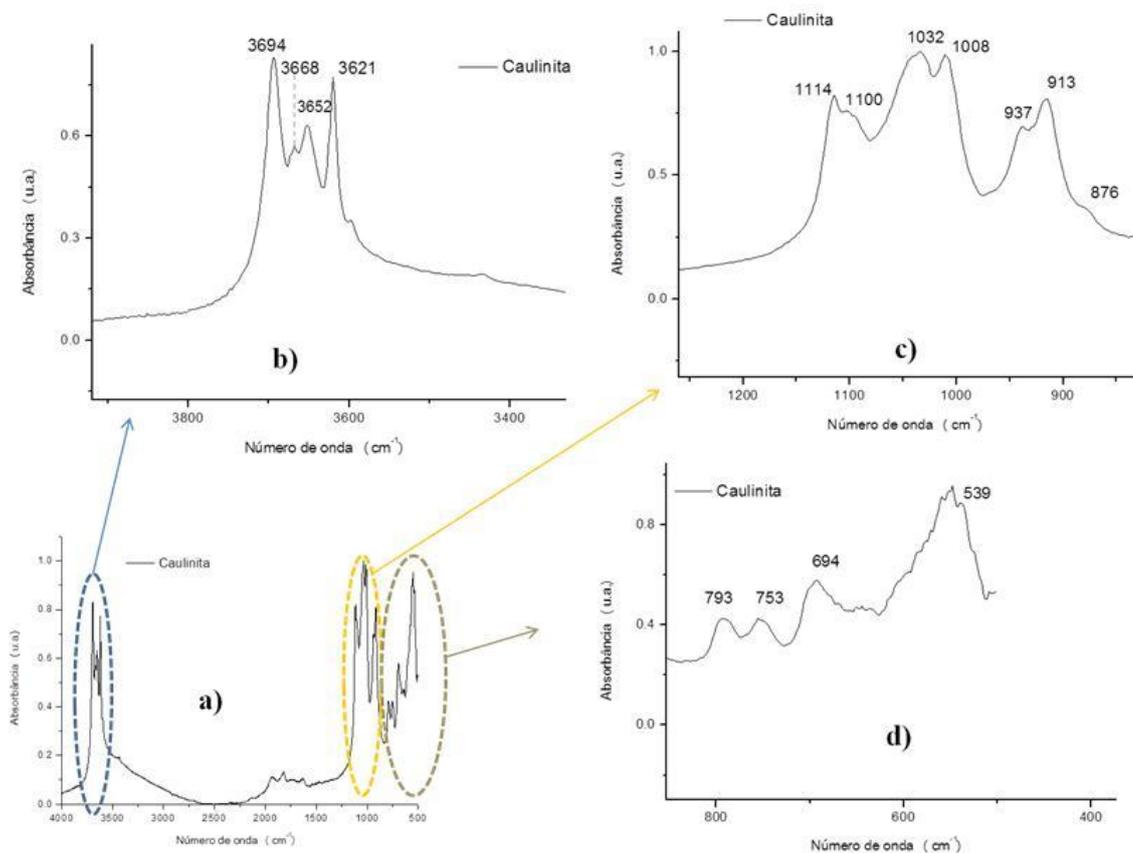


Figura 5. 42- Espectro FTIR da caulinita: a) espectro completo; b) Região entre 3800 e 3400 cm^{-1} ; c) Região entre 1200 e 800 cm^{-1} ; d) Região entre 800 e 500 cm^{-1} .

Na parte “b” da Figura 5.42, as bandas de vibração 3694, 3668, 3652, 3621 cm^{-1} correspondem às hidroxilas da caulinita (Marel & Beutelspacher, 1976). Na região “c”, ocorre o estiramento da ligação Si-O em 1100 cm^{-1} . A vibração de dobramento da ligação Al-OH corresponde a um duplete na faixa de 936-914 cm^{-1} (Marel & Beutelspacher, 1976; Bertaux *et al.*, 1998). Na região “d” ocorrem as ligações de estiramento em 798 cm^{-1} do Al-O, a vibração simétrica de estiramento Si-O em 694 cm^{-1} e o dobramento das ligações Si-O-Al em 540 cm^{-1} (Marel & Beutelspacher, 1976; Bertaux *et al.*, 1998; Davidovitis, 2008).

De acordo com Davidovitis (2008), o tratamento da caulinita a 750°C forma uma estrutura mais reativa na metacaulinita que favorece a geopolimerização. O tratamento térmico causa uma amorfização da metacaulinita devido à perda das hidroxilas que

rompem o reticulado cristalino. A Figura 5.43 mostra o difratograma da metacaulinita utilizada no trabalho. A Tabela V.11 apresenta a legenda do difratograma. Outro fator que influencia a geopolimerização é a granulometria da própria metacaulinita, na faixa de maior reatividade de 1 a 30 μ m (Davidovits, 2008).

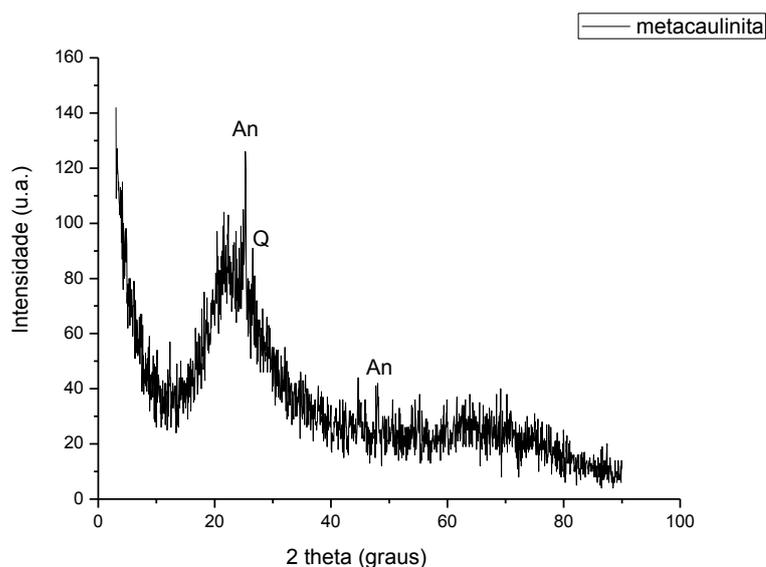


Figura 5. 43- Difratograma da metacaulinita.

Tabela V. 11 – Fases cristalinas identificadas no difratograma do metacaulinita.

Fase	Fórmula química	
	aproximada	Identificação
Anatásio	TiO ₂	An
Quartzo	SiO ₂	Q

Devido à estabilidade química do quartzo, este não pode ser considerado como fonte de sílica para a geopolimerização.

A calorimetria diferencial e a análise termogravimétrica da metacaulinita estão apresentadas na Figura 5.44.

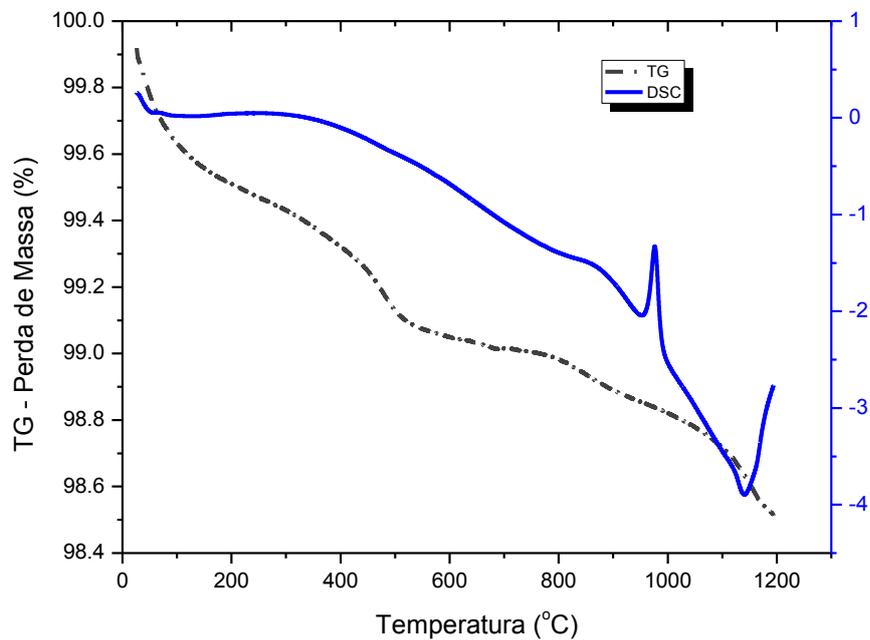


Figura 5. 44 – DSC e TG da metacaulinita.

Pode-se observar que não existe mais transição de fase na metacaulinita até 980°C, contudo acima de 900°C ainda continua a ocorrer a desidroxilação para formar a mulita como indicado no pico exotérmico por volta de 993°C (Hurst & Kunkle, 1985; Ramirez-Ortiz *et al.*, 2012). Acima de 1100°C pode ocorrer a formação de cristobalita também indicado em um pico exotérmico (Corrêa, 2007).

A análise de infravermelho está representada pela Figura 5.45. Dividiu-se novamente em três regiões “b”, “c” e “d”.

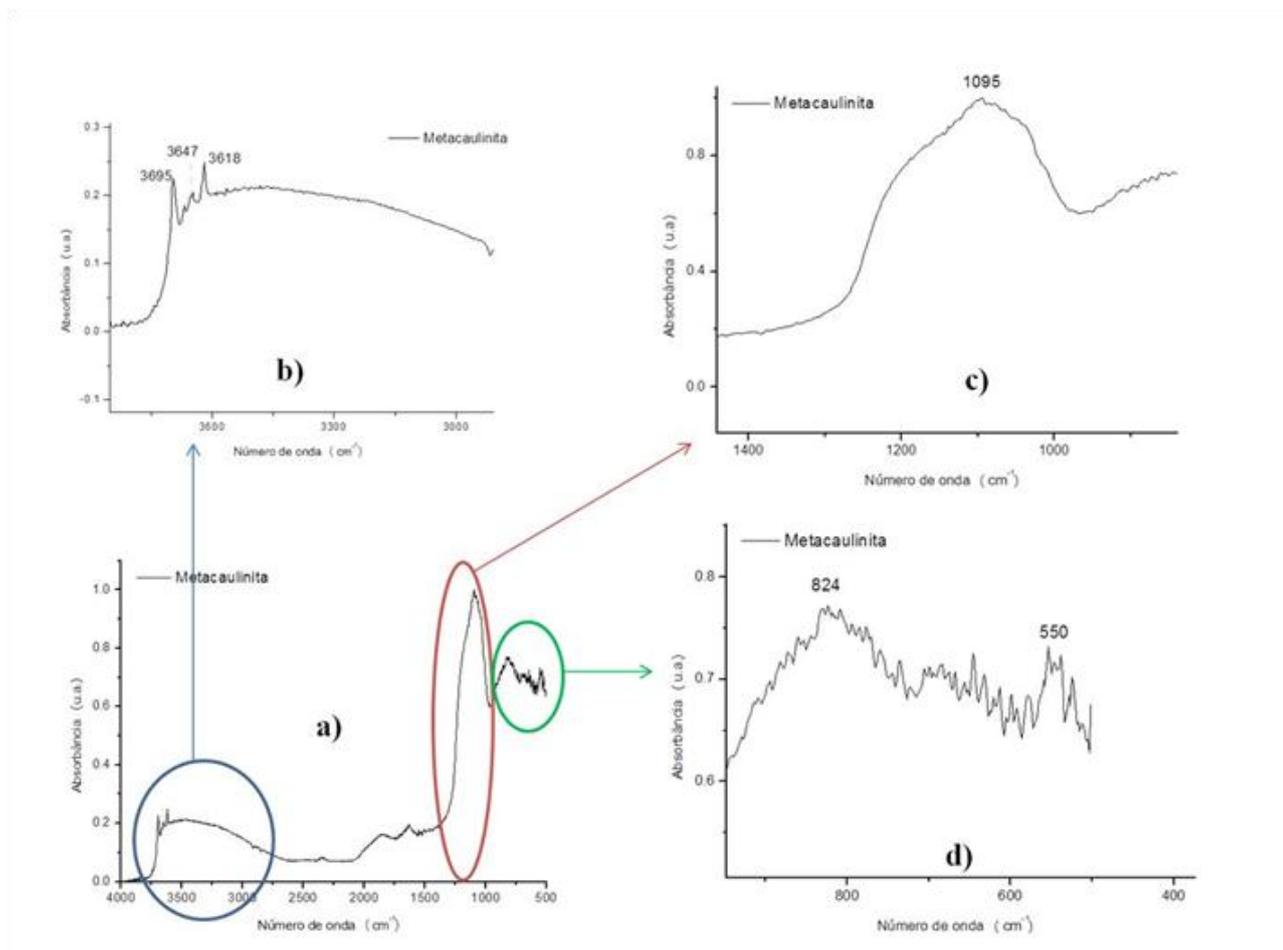


Figura 5. 45- Espectro FTIR da metacaulinita: a) espectro completo; b) Região entre 3700 e 3000 cm^{-1} ; c) Região entre 1400 e 900 cm^{-1} ; d) Região entre 900 e 500 cm^{-1} .

Na região “b” as bandas de vibrações correspondem às hidroxilas de 3695 a 3618 cm^{-1} de acordo com (Marel & Beutelspacher, 1976; Murray, et.al., 1993; Bertaux *et al.*, 1998; Davidovitis, 2008; Paz, 2010). Na região “c” aparece a banda de estiramento do Si-O (Marel & Beutelspacher, 1976; Bertaux *et al.*, 1998). E na região “d”, por volta de 800 cm^{-1} , ocorre o estiramento das ligações Si-O-Si e em 540 cm^{-1} o dobramento das ligações Si-O-Al (Marel & Beutelspacher, 1976; Bertaux *et al.*, 1998). A Figura 5.46 evidencia as diferenças nos espectros da caulinita e metacaulinita.

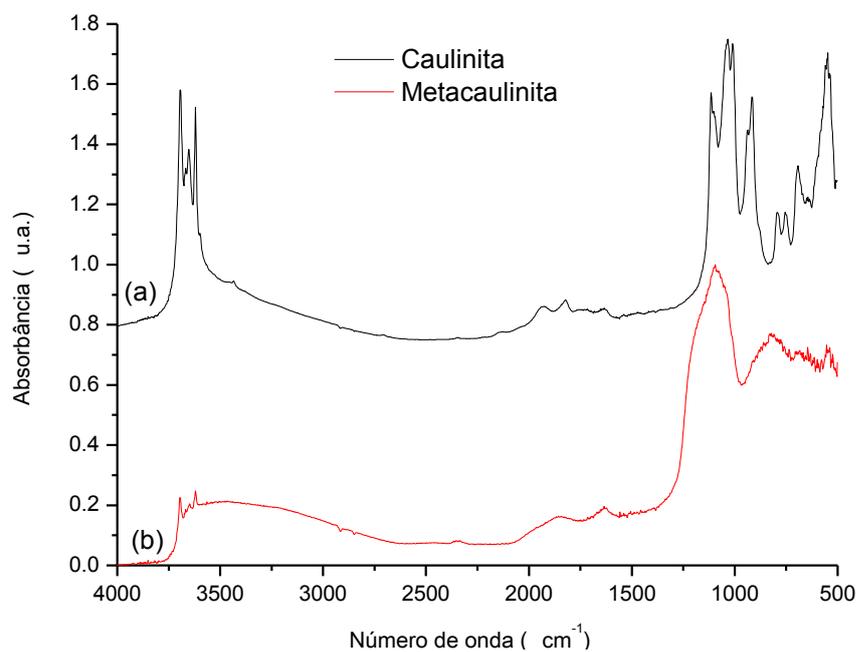
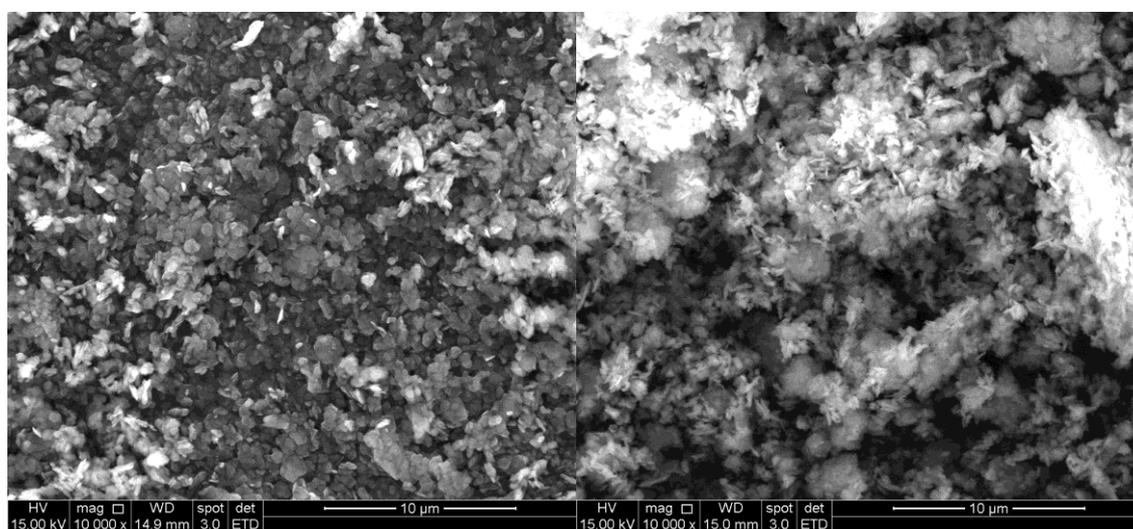


Figura 5. 46 – FTIR da caulinita (a) e metacaulinita (b).

A morfologia dos aditivos (caulinita e metacaulinita) está apresentada na Figura 5.47,



a)

b)

Figura 5. 47 - Micrografia com ampliação de 10.000x: a) Caulinita e b) Metacaulinita.

Devido à similaridade em aumentos inferiores trabalhou-se com um aumento de 10.000X, a caulinita apresenta forma de placas enquanto que a metacaulinita apresenta uma forma mais acicular. Este fator pode ser um dos indicativos de maior reatividade da metacaulinita quando comparada a caulinita (Davidovitis, 2008).

5.2.3- Geopolimerização do *ESPdust*

Para a reutilização do *ESPdust*, no processo produtivo do alumínio, como composição do banho de cobertura faz-se necessária uma aglomeração deste resíduo para diminuir a velocidade de escoamento devido ao tamanho da proporção de partículas abaixo 20 μ m. Contudo, o material deverá apresentar reatividade química ao banho eletrolítico da cuba (sais fundidos). Visando à aglomeração do *ESPdust*, fez-se um teste, apenas como referência, utilizando uma solução alcalina de hidróxido de sódio. Diferentemente da lama vermelha, o *ESPdust* não possuiu um comportamento pozolânico. Desta forma, as amostras não formam nenhum tipo de agregado ou geopolímero como pode ser observado na Figura 5.48 para as amostras G1ESPNaOHREFAa e G1ESPNaOHREFAf. Foi inserido como aditivo no sistema o trissilicato de sódio para aumentar a relação molar SiO₂/Al₂O₃ e formar uma estrutura do tipo geopolimérica. A relação SiO₂/Al₂O₃ do aglomerado, que inicialmente era 0,01 passou para 2,6.

Estudou-se o efeito do sistema fechado e aberto, onde se observou que o sistema fechado apresentou uma maior resistência mecânica a compressão. Este fator pode ser explicado pelo aumento da pressão de vapor no sistema que favorece a dissolução e a policondensação das espécies Si-O-Si, Si-O-Al que formam a estrutura geopolimérica (Dimas *et al.*, 2009 (a)). As amostras, G2ESPTrisD e G2ESPTrisE, que tiveram a relação H₂O/Na₂O aumentada, ou seja, menor relação sólido/líquido, apesar das melhores propriedades reológicas - maior facilidade para preencher os moldes - não apresentaram integridade física no sistema fechado para as condições de cura dos ensaios (tempo e temperatura). Isto pode ser um indicativo de que houve a formação do gel, porém não houve a policondensação para endurecer o sistema.



Figura 5. 48- Ajuste da composição química para geopolimerização.

Rees (2007) mostrou que, para um sistema geopolimérico a base de cinza de caldeira, o efeito do aumento de temperatura favorece a dissolução das fases mais instáveis, porém não favorece diretamente a policondensação. Nos sistemas geopoliméricos podem ocorrer a dissolução e a policondensação simultaneamente (Davidovits, 2008). Como pode ser observado pela Figura 5.49, obteve-se maior resistência mecânica nas amostras curadas a 40°C, para o grupo de experimento G2ESPTrisA-40 e G2ESPTrisA-80. Uma possível justificativa para este fato é que apesar da temperatura favorecer a dissolução devido ao aumento da cinética de reação (equação de Arrhenius) não ocorreu a policondensação em uma extensão suficiente no sistema para melhorar a propriedade mecânica de compressão uniaxial.

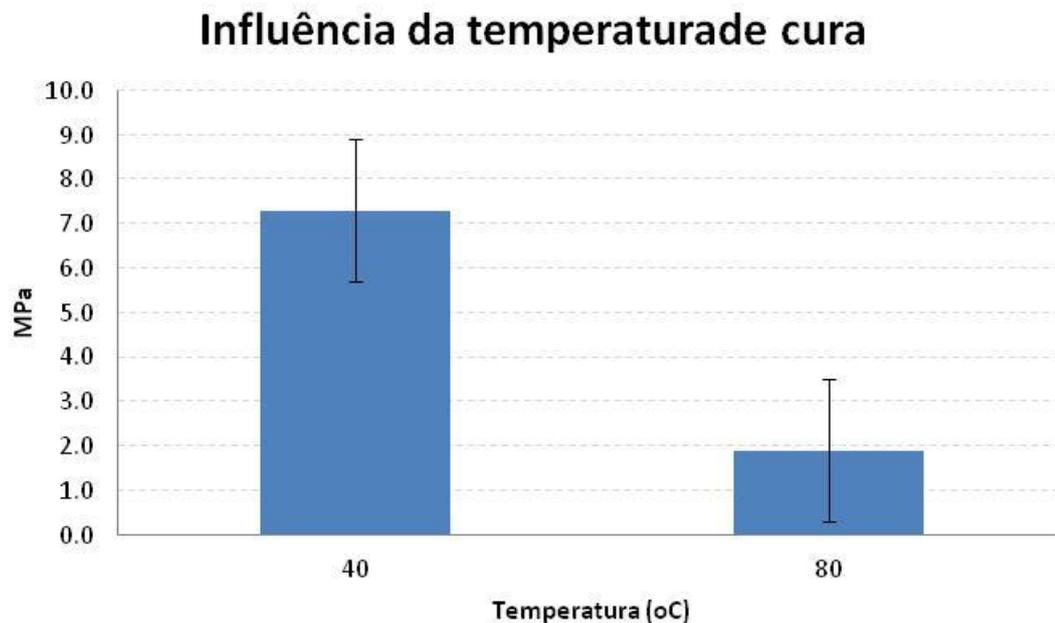


Figura 5. 49- Influência da temperatura de cura na resistência mecânica.

Para os diferentes aditivos (trissilicato, caulinita e metacaulinita) fez-se um estudo comparativo variando-se a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. No sistema trissilicato de sódio a amostra G2ESPTriC atingiu um valor de 3,9MPa. Já os sistemas a base de caulinita e metacaulinita ficaram com esta relação abaixo de 2MPa. Na Figura 5.50 podem-se observar os 4 grupos estudados. O grupo 2 (G2ESPTri) apesar da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estar próxima da faixa ideal de um geopolímero, entre 3,5 a 4,5, as outras relações alteraram-se, como por exemplo $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, saindo da sua respectiva faixa de geopolimerização, devido ao tipo de aditivo. A relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ganha importância neste sistema, pois a fonte de alumina passa a ser a dissolução da gibbsita. Outra relação molar que se altera é a $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Rees (2007) mostrou que o NaOH é importante na dissolução das espécies metaestáveis de aluminossilicato, porém não garante a policondensação. Isto pode ter levado a formação de uma estrutura rica em monômeros que reduzem a resistência mecânica. Já para o grupo 3, caulinita, e grupo 4, metacaulinita, ocorreu o aumento da resistência mecânica com o aumento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Porém, as amostras G3ESPCaulC e G4ESPMCaC, nos parâmetros de cura e secagem, se mostraram úmidas não sendo possível a análise mecânica. Estes, por sua vez, possuíam as menores relações molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ou seja, a elevada

concentração de Al_2O_3 pode formar geis mais estáveis, interferindo na policondensação. O grupo 5 é uma mistura entre metacaulinita e trissilicato de sódio. As relações molares ficaram mais próximas de um geopolímero com compatibilidade ambiental (Davidovits, 2008). Observa-se um menor desvio padrão entre as medidas, mostrando o efeito sinérgico destes dois aditivos para o *ESPdust*.

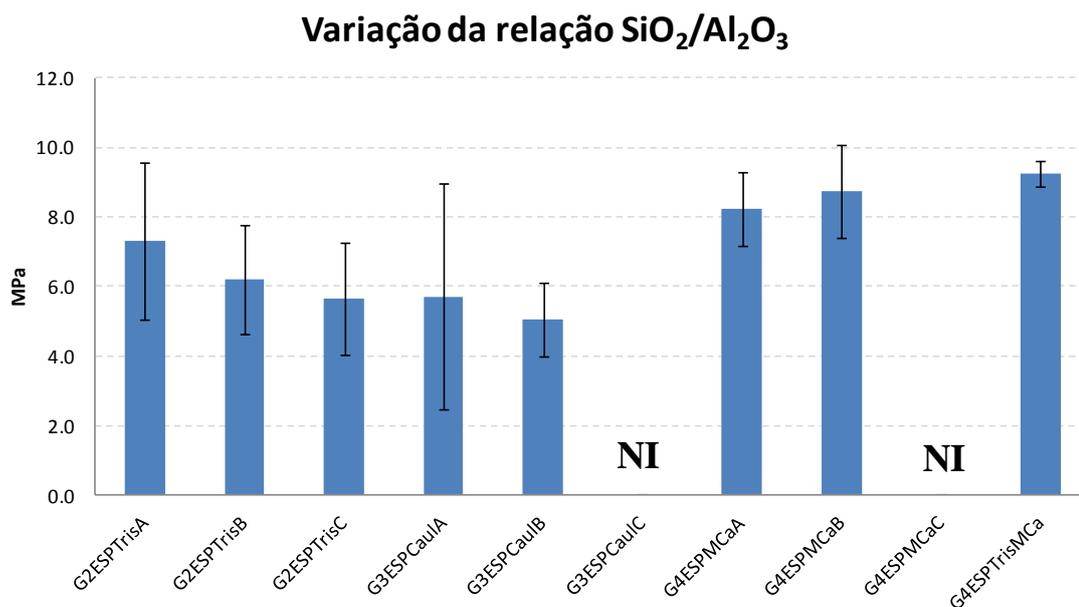


Figura 5. 50- Variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes aditivos.

A Figura 5.51 apresenta o FTIR do geopolímero G2ESPTri6B e a Figura 5.52 compara geopolímero com os materiais precursores, trissilicato de sódio e ESPDust. Observa-se a presença de gibbsita, porém existe um aumento da intensidade das ligações H_2O /hidroxilas na região de 3500cm^{-1} , devido à natureza dos sistema.

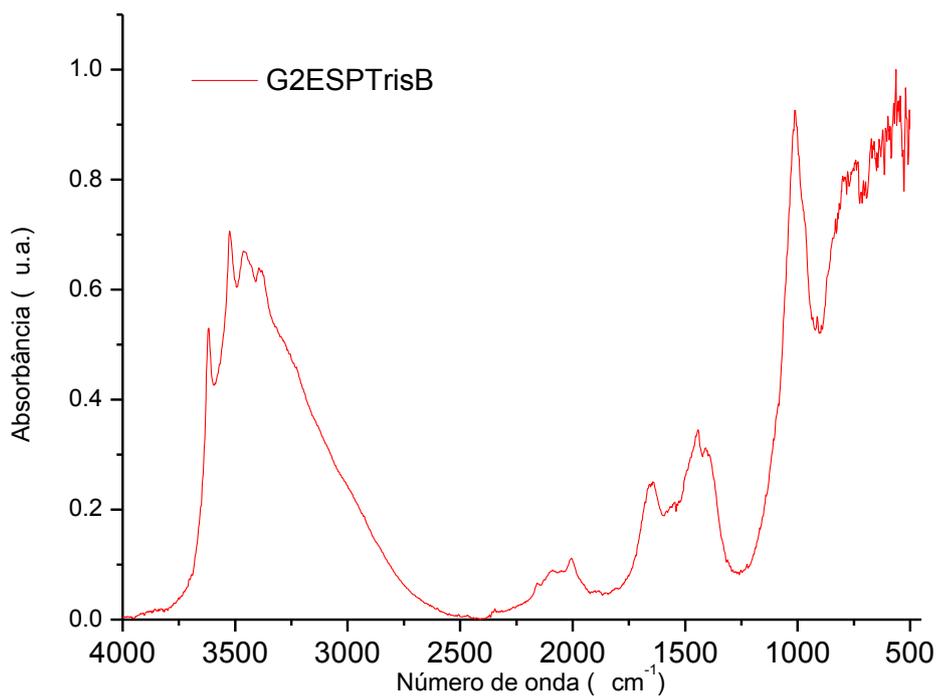


Figura 5. 51 – FTIR geopolímero G2ESPTrisB.

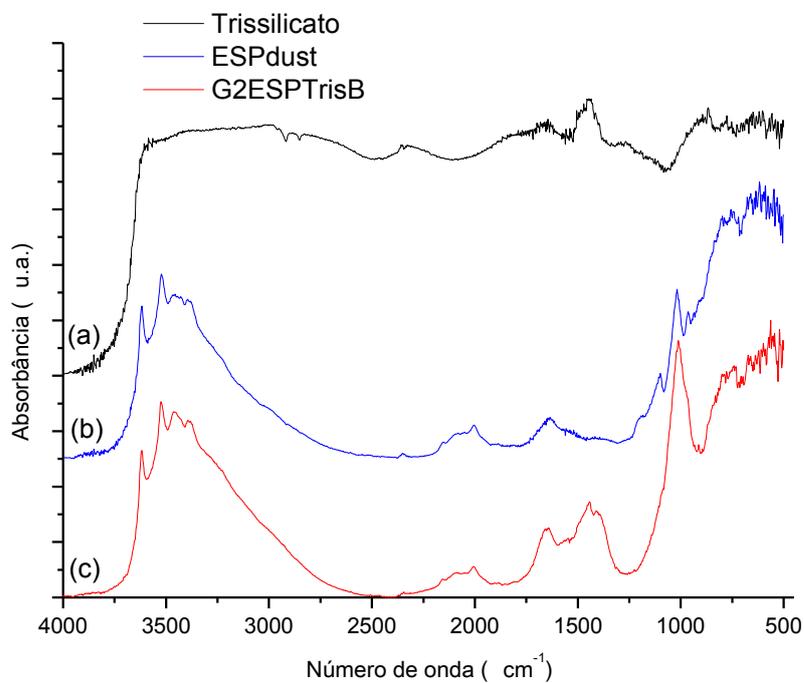


Figura 5. 52- FTIR do G2ESPTrisB (c), do ESPDust (b) e do trissilicato de sódio (a).

De acordo com Barbosa *et al.* (2000), as bandas na região de 1460cm^{-1} estão relacionadas à presença de carbonato de sódio, decorrente da migração da água durante o processo de secagem e cura, que carrega hidróxido de sódio para superfície reagindo com o CO_2 atmosférico. A Figura 5.53 mostra detalhe do espectro da Figura 5.52.

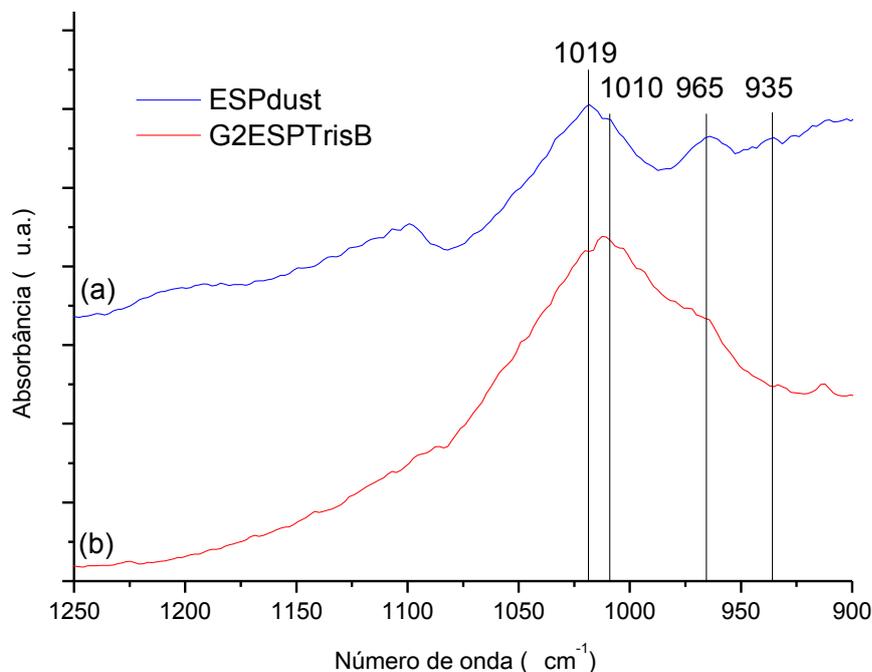


Figura 5. 53- Comparação do geopolímero G2ESPTrisB (b) com o material precursor ESPdust (a).

Pode-se observar o aumento de intensidade e largura da banda na região centrada em 1010cm^{-1} , que está relacionado à vibração assimétrica Si(Al)-O, indicando a possível formação do geopolímero. Este alargamento da banda promove um relativo desaparecimento (superposição) dos picos em 965 e 935cm^{-1} associados à matéria-prima (ESPdust).

O FTIR do geopolímero a base de caulinita está apresentado Figura 5.54 e na Figura 5.55 o geopolímero está sendo comparado com as matérias-primas precursoras. Como no caso anterior, a matriz de gibbsita continua a ser detectada como também a caulinita, na região de 3500cm^{-1} . Pode-se observar o aumento da banda de carbonato na região de 1460cm^{-1} . O fator que gera este efeito é o possível carregamento do hidróxido de sódio para a superfície do material.

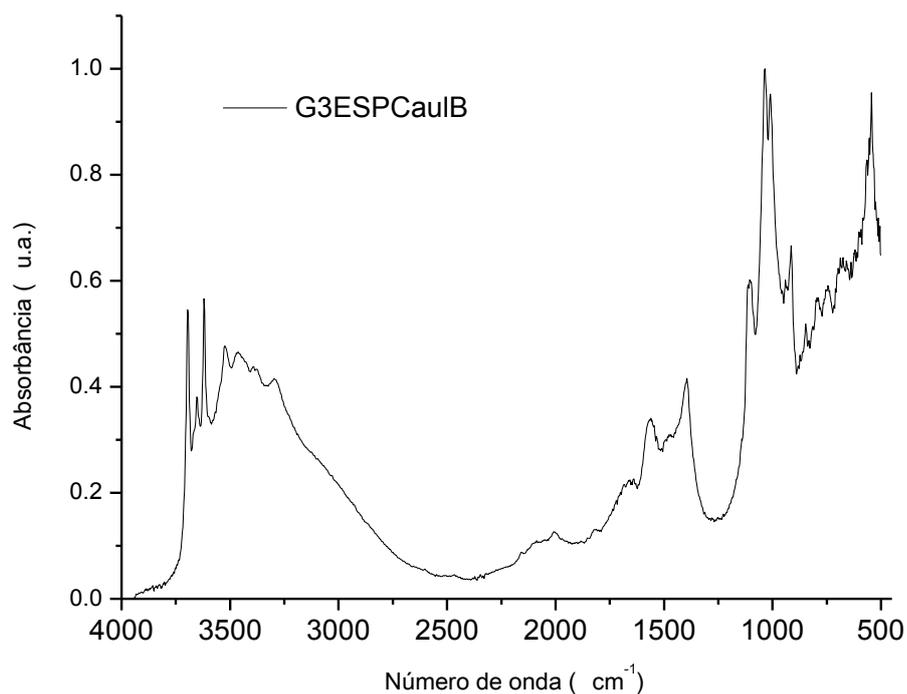


Figura 5. 54- FTIR G3ESPCauB.

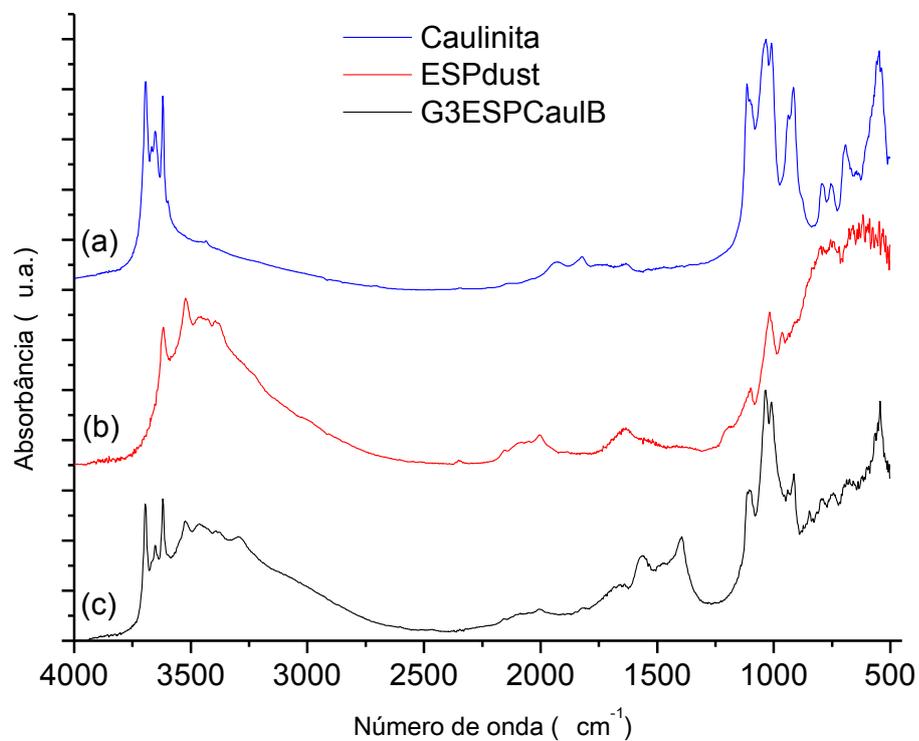


Figura 5. 55- FTIR comparativo do geopolímero G3ESPCauB (c) com os materiais precursores (ESPdust (b) e Caulinita (a)).

Na Figura 5.56 fez-se o detalhamento da região de 1200 a 500 cm^{-1} . Pode-se observar que as bandas da caulinita são atenuadas porém não desaparecem do espectro em 1090 e 980 cm^{-1} . Isto é um indicativo que não ocorreu a solubilização total da caulinita. Porém o pico das ligações Si-O em 540 cm^{-1} está presente.

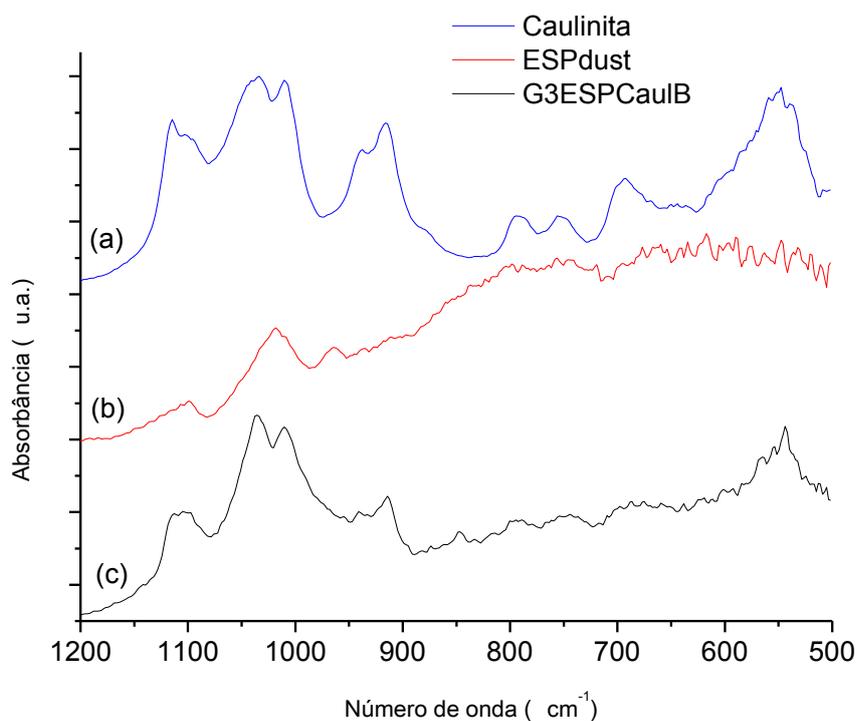


Figura 5. 56- Detalhe do FTIR comparativo do geopolímero G3ESPCaulB (c) com os materiais precursores (ESPdust (b) e Caulinita (a)).

Já para o geopolímero a base de metacaulinita G4ESPMCaB tem-se os espectros apresentados nas Figuras 5.57 e sua comparação com os materiais precursores está na Figura 5.58. Na região de 3500 cm^{-1} , observam-se as bandas atenuadas da gibbsita e um aumento do sinal das vibrações das hidroxilas. Observa-se no espectro a formação do carbonato de sódio já descrito acima.

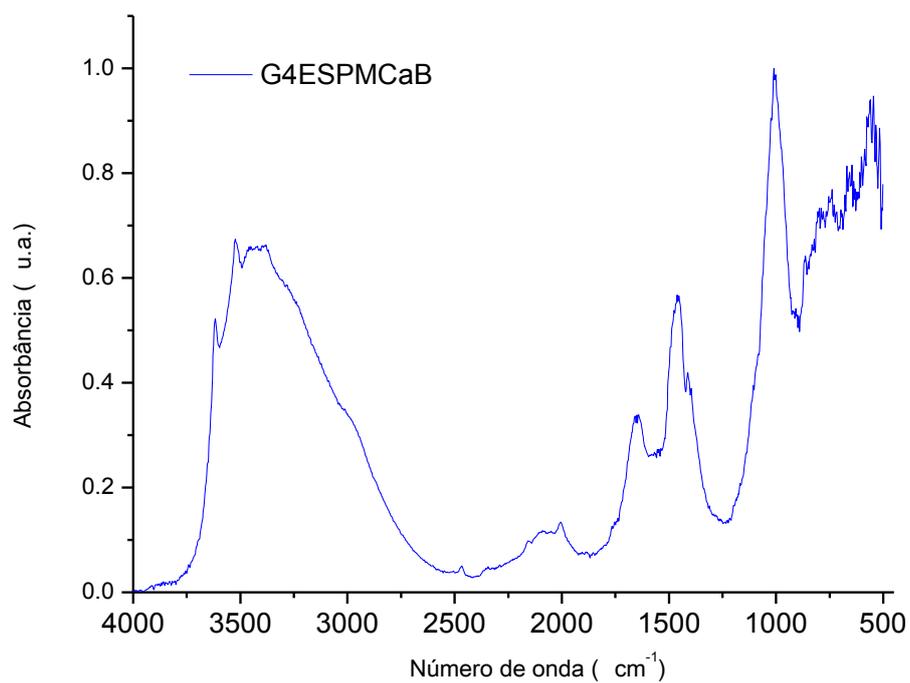


Figura 5. 57- FTIR geopolímero G4ESPMCaB.

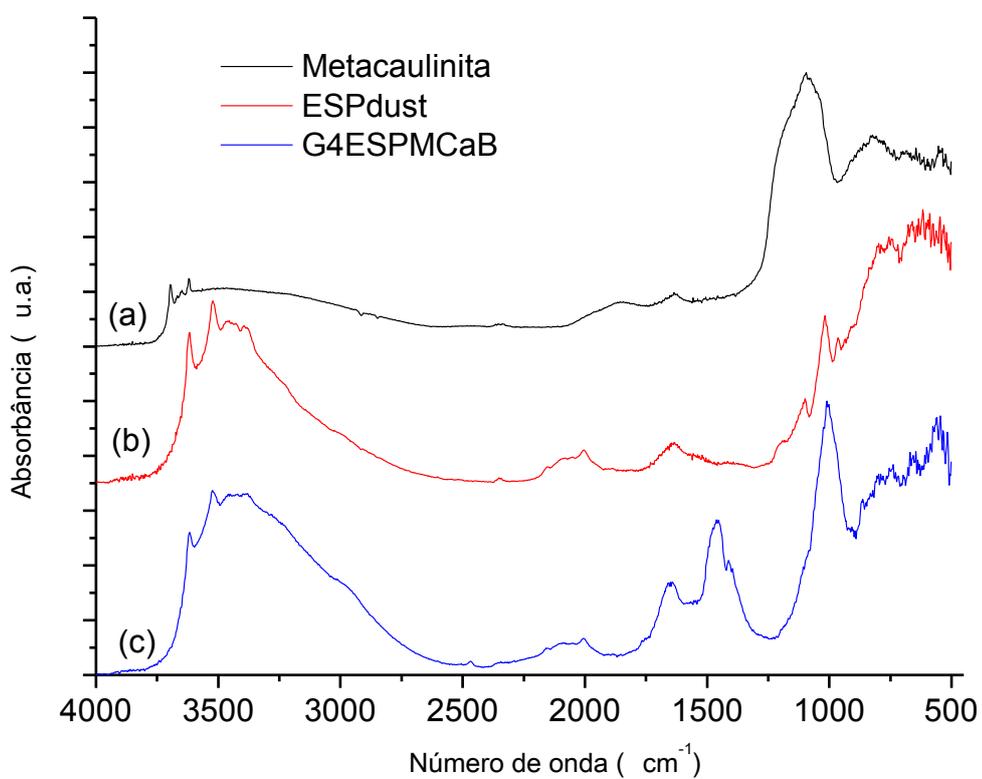


Figura 5. 58- Comparação do G4ESPMcaB (c) e suas matérias-primas (ESPdust (b) e Metacaulinita (a)).

Entre os precursores e o geopolímero observa-se na Figura 5.59 o desaparecimento das bandas 1099 e 1019 cm^{-1} e aparecimento de nova banda 1009 que está relacionada a Si-O, indicando que pode ter ocorrido a formação do geopolímero.

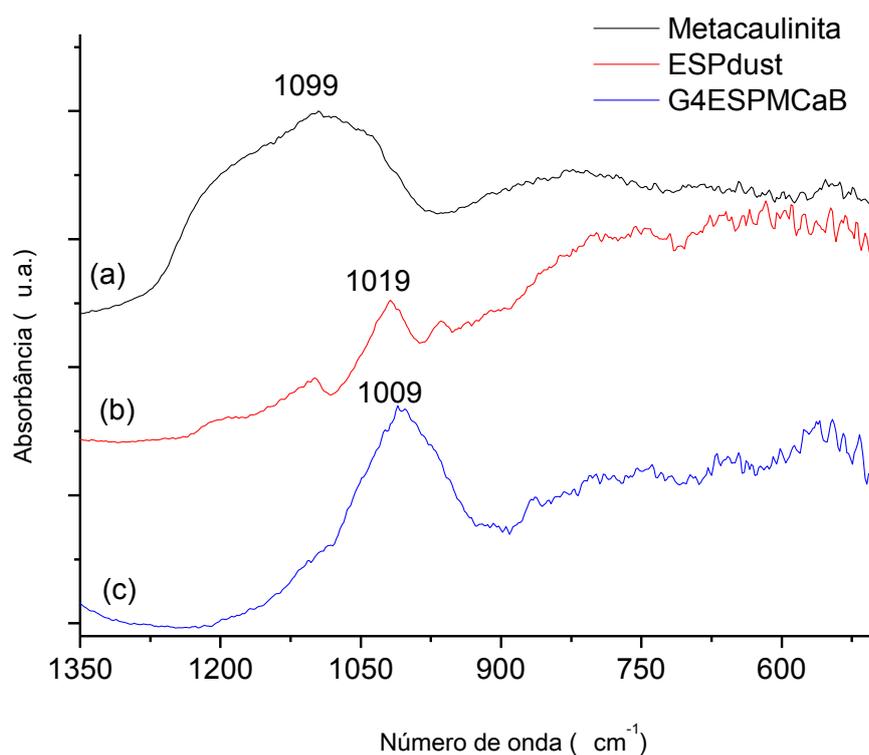


Figura 5. 59- Detalhamento do espectro do G4ESPMcaB (c) e suas matérias-primas (ESPdust (b) e Metacaulinita (a)).

Na Figura 5.60 os espectros dos geopolímeros com diferentes aditivos estão apresentados. Na Figura 5.61 os detalhes podem ser observados. Existe diferença entre os aditivos, porém os geopolímeros formados a partir da metacaulinita e trissilicato de sódio apresentam maior similaridade. O geopolímero que utilizou a caulinita não apresenta indicativo de uma geopolimerização extensa, pois se observa o aditivo ainda na composição.

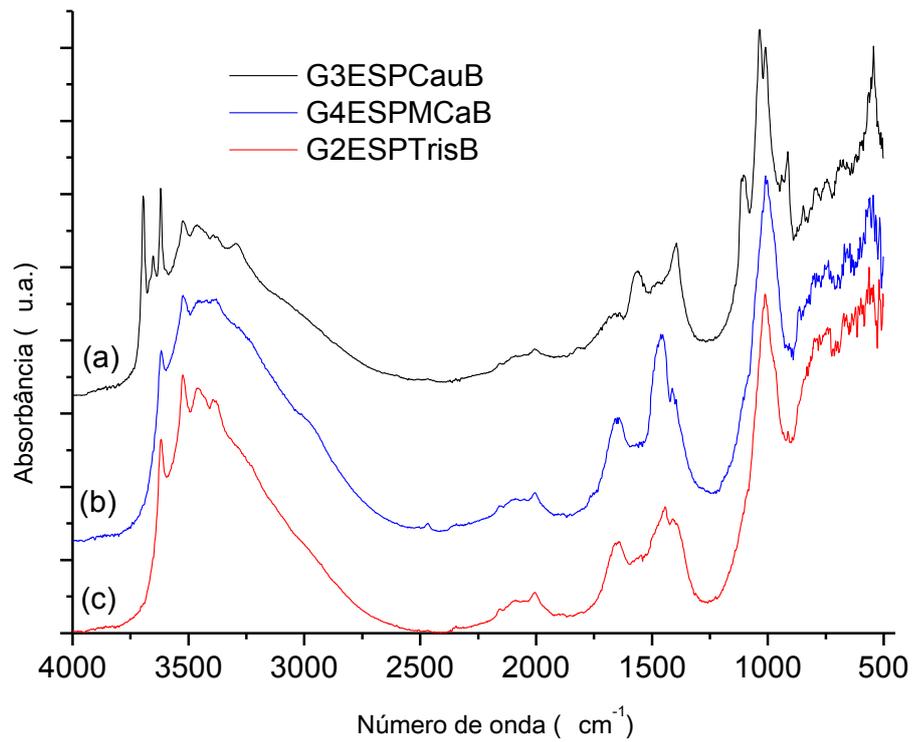


Figura 5. 60- Comparação entre os geopolímeros G2ESPTriSB (c), G3ESPCauB (a) e G4ESPMCaB (b).

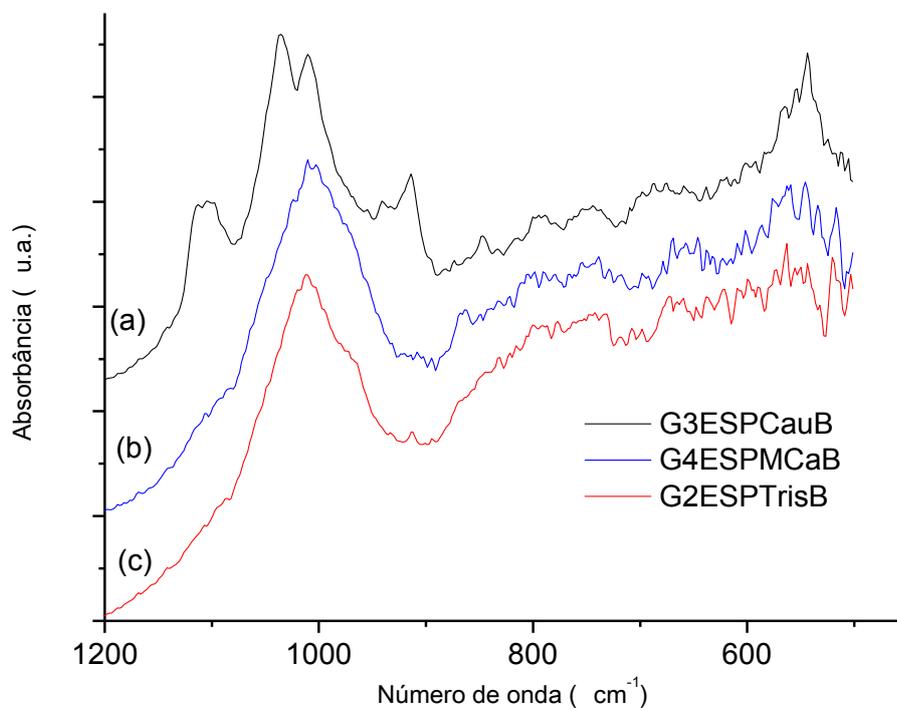


Figura 5. 61- Detalhe da comparação entre os geopolímeros G2ESPTriSB (c), G3ESPCauB (a) e G4ESPMCaB (b).

As morfologias dos geopolímeros estão apresentadas nas Figuras 5.62, 5.63 e 5.64. Houve um aumento da magnitude da ampliação em relação às figuras. Na Figura 5.62 observa-se para as micrografias A e C uma superfície de fratura mais contínua, enquanto B apresenta depressões, ou seja, maior irregularidade.

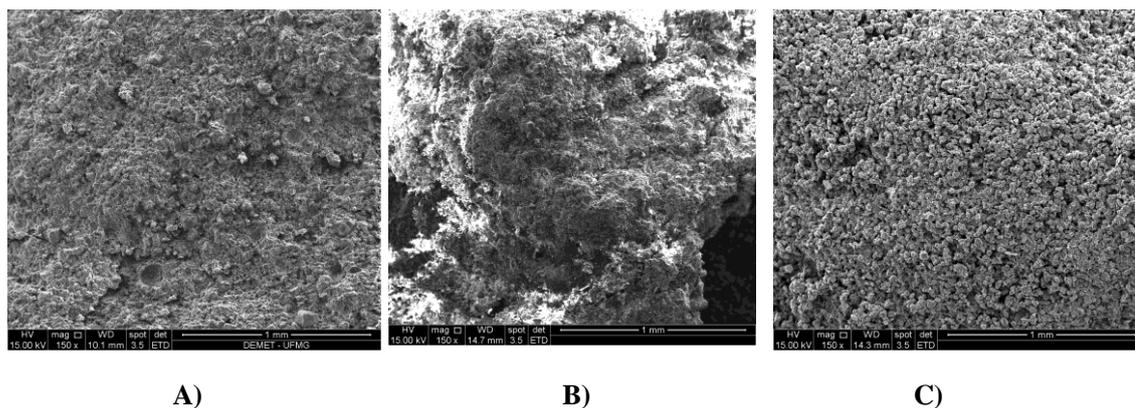


Figura 5. 62- Micrografia 150x a)G2ESPTrisB, b) G3ESPCauB, c) G4ESPMCaB.

Na ampliação de 2500X observa-se que a Figura5.63A apresenta partículas ligadas formando um sistema contínuo, já a Figura5.63B apresenta partículas bem definidas indicando que pode não ter ocorrido uma geopolimerização em toda extensão. A imagem na Figura5.63C indica que as partículas estão mais conectadas.

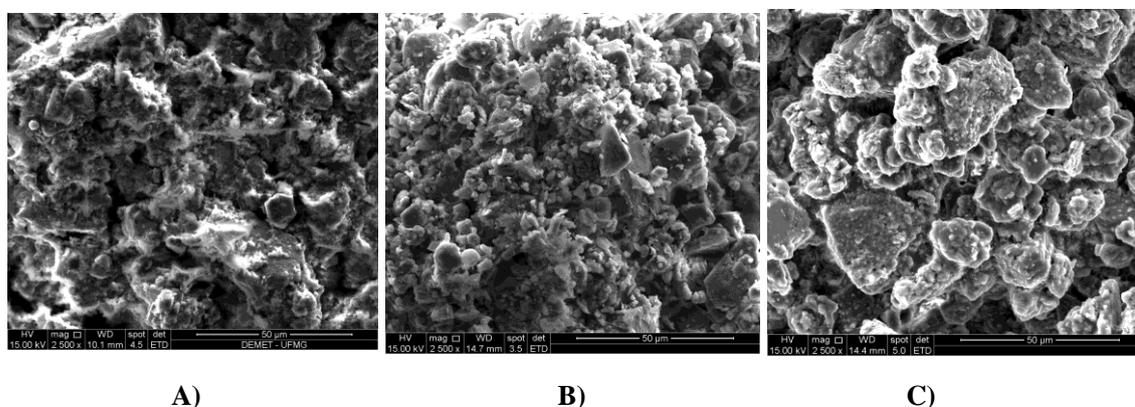
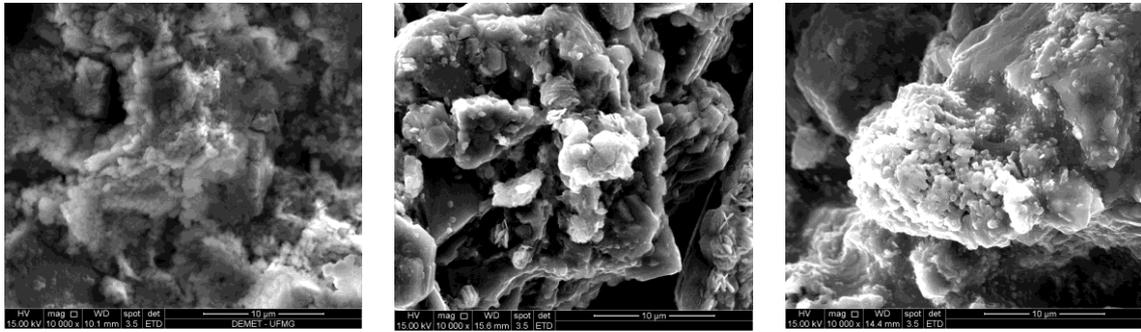


Figura 5. 63- Micrografia 2500x a)G2ESPTrisB, b) G3ESPCauB, c) G4ESPMCaB.

Pode-se observar que na Figura 5.64A ocorreu a geopolimerização, já na Figura 5.64B observam-se as faces da caulinita indicando que não houve solubilização total. Por sua vez, a imagem da Figura 5.64C indica uma possível geopolimerização.



A)

B)

C)

Figura 5. 64- Micrografia 10000x a) G2ESPTrisB, b) G3ESPCauB, c) G4ESPMCaB.

Estas observações estão ligadas às propriedades mecânicas observadas na Figura 5.50, quanto maior a extensão da geopolimerização maior será a resistência mecânica.

6- Conclusão

Conclusão Geral

Neste trabalho foram desenvolvidos processos de geopolimerização para potenciais aplicações dos resíduos (*ESPdust*, lama vermelha e SPL) seja reutilizando-os ou coprocessando-os a partir de geopolímeros.

Conclusões específicas

- A lama vermelha obtida com o trissilicato de sódio em sistema fechado a 40°C apresentou uma resistência mecânica compatível com a literatura sendo de $3,5\pm 0,5$ MPa, com ensaio de 1 dia após a secagem.
- Após a lixiviação alcalina o SPL pode ser utilizado como material de enchimento na lama vermelha até 50% em peso, apresentando resistência mecânica de $3,0\pm 0,4$ MPa.
- Houve aumento na resistência a compressão após o tratamento térmico a 1000°C, independentemente do tipo de atmosfera.
- Obteve-se magnetita a partir da redução dos óxidos/hidróxidos de ferro contidos na lama vermelha com SPL de enchimento.
- Foi possível geopolimerizar o *ESPdust* com os materiais suplementares, com potencial aplicação como parte na composição química do banho de cobertura.
- A temperatura de cura que apresentou melhor resistência mecânica para o sistema de geopolimerização do *ESPdust* foi de 40°C em ambiente fechado.

- Avaliaram-se os materiais complementares: trissilicato de sódio, caulinita e metacaulinita para melhoria da resistência mecânica. Obtiveram-se valores superiores a 2MPa.
- A metacaulinita e o trissilicato apresentaram uma estrutura geopolimérica mais desenvolvida para as condições estudadas.

O estudo buscou não apenas desenvolver e entender os sistemas geopoliméricos a base de subprodutos oriundos da indústria de alumínio, como também apresentar uma potencial solução industrial factível. Para os fins de alumina (ESPdust) o estudo apresentou as condições para aglomerar o material é conferir propriedades mecânicas compatíveis à sua aplicação. Para que o material desenvolvido entre na composição do banho de cobertura das cubas eletrolíticas, o geopolímero será novamente britado para ajustar o tamanho e misturado aos outros materiais constituintes.

O estudo também apresenta outra aplicação para a lama vermelha com enchimento de SPL, o material apresentou resistência mecânica compatível com a aplicação como ao entrar em um sistema de altas temperaturas (1000°C) e atmosfera redutora, os óxidos de ferro da lama vermelha foram reduzido para magnetita. Indicando uma potencial aplicação em ferro-liga.

7- Trabalhos Futuros

Como trabalho futuro tem-se o desenvolvimento do geopolímero a base de lama vermelha e SPL sem tratamento químico. Este desenvolvimento compreende um maior estudo da etapa de cura, uma vez que deve-se retardar a etapa de cura para que ocorra a eliminação das bolhas de gás geradas durante a solubilização do precursor. Desta forma, poderá ser reduzido o custo de processamento e aumentada a resistência mecânica da compressão. Fazem-se necessários ensaios em fornos elétricos de redução para determinar o potencial de aplicação do geopolímero a base de lama vermelha com SPL incorporado. Outra caracterização da lama vermelha é em relação aos elementos terras raras presentes.

Outro desenvolvimento é o estudo das relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como também o efeito de outros aditivos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e KOH no geopolímero a base de lama vermelha para que este possa encapsular o SPL.

Para o geopolímero a base de *ESPdust* recomenda-se um teste piloto em uma cuba eletrolítica para determinar o impacto nos parâmetros de processo, como também o impacto na geração de $\text{HF}_{(g)}$.

Estudos de novas condições de processo tempo e temperatura para a caulinita, metacaulinita e trissilicato de sódio, a fim de desenvolver o geopolímero a base de *ESPdust*, são sugeridos.

8- Trabalhos a serem submetidos para eventos científicos e tecnológicos para publicação:

- 1) 69º Congresso Anual da Internacional ABM , 21 a 25 de Julho 2014 – São Paulo
Temas: Alumínio Primário; Fundição; Transformação Mecânica; Tratamento de Superfície; Desenvolvimento Sustentável; Reciclagem; Refratário; e Desenvolvimento de Novos Produtos.

Prazo limite para envio dos trabalhos: 15/02/2014

<http://www.expoaluminio.com.br/>

- 2) ICSOBA 2013 conference will be organized and held in cooperation with the International Congress and Exhibition of Non-Ferrous Metals Siberia from 3 to 6 September 2013 in Krasnoyarsk

Temas: Bauxite and bauxite resources, Alumina production, Aluminium reduction, Carbon and carbon materials, Casting of non-ferrous metals and alloys, Precious metals production, Economics, finance, projects in mining and metallurgy, Non-ferrous and rare metals production, Mineral and raw materials sources of non-ferrous metals, Thermal and pressure metal treatment, Metallurgy of semiconductors and materials technology, Problems and trends in engineering education in Russia and abroad

Prazo limite para envio dos resumos: 15/04/2013

<http://www.icsoba.info/icsoba-2013>

- 3) **PROCEMIN 2013 - 10ª Conferencia Internacional de Processamento de Minerais**

15 a 18 de outubro de 2013 Santiago – Chile

Detalhes: www.procemin.com

02 publicações em Revistas Especializadas

Revistas Consideradas:

- International Journal of Mineral Processing (Elsevier)
- Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Maney Publ) -(Trans. IMM C)
- Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review - An International Journal
- Minerals and Metallurgical Processing (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration-SME)
- Journal of Hazardous Materials (Elsevier)

9- Referências Bibliográficas

- ABAL, Associação Brasileira de Alumínio, www.abal.org.br; acesso 23/08/2010.
- AKOLEKAR, D.; CHAFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*, v. 19, p. 359-365, 1997.
- Alcan Internacional Ltd, Montreal, Quebec, Canadá. Cousinean, P.G., Fulford, G.D., Reduktion des kolloidalen Eisengehalts von Bayerlauge EP0339766, 07/12/1989.
- Aluminum Company of America, Pittsburg, PA., The, P.J., Misra, C., Process for lowering level of contaminants in Bayer liquors by membrane filtration. US 4,678,477. Jul. 7, 1987.
- ANTUNES, M.L.P., COUPERTHWAITTE, S.J., CONCEIÇÃO, F.T., JESUS, C.P.C., KIYOHARA, P.K., COELHO, A.C.V., FROST, R.L., Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Proprieties. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, 51, p.775-779, 2012.
- ATKINSON, R. J., POSNER, A. M., QUIRK, J. P., Cristal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.30, p.2371-2381, 1968, *apud*: Cornell e Schwertmann 2003.
- AUGOOD, D. R.. Some handling considerations for Spent Pot Lining. *Light Metals*, p. 979-992, 1986.
- AUTHEIR-MARTIN, M., FORTÉ, G., Ostap, S., See, J. The mineralogy of Bauxites for producing Smelter-grade Alumina. *JOM*, p.36-40, 2001.
- BAGWELL, R. B.; MESSSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. *Key Engineering Materials*, v.115, p.45-63, 1996.
- BÁRDOSSY, G., CSANÁDY, A., CSORDÁS, A., Scanning electron microscope study of bauxites of different ages and origins. *Clays and Clay Minerals*, v.26, n.4, p.245-262, 1978.
- BÁRDOSSY, G. Karst Bauxites – Bauxites deposits on carbon rocks, Development in Economic Geology 14. Amsterdam London New York: Elsevier publishing Company, 441p., 1982.
- BÁRDOSSY, G., ALEVA, G. J. J. Lateritic Bauxites, Development in Economic Geology 27. Amsterdam London New York: Elsevier publishing Company, 624p., 1990.

- BARNES, M.C., ADDAI-MENSAH, J., GERSON, A.R., A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 31, 3, Pages 303-319, 1999
- BASU, P. Reactions of iron in sodium aluminate solution. *Light Metals*, p.83-97, 1983.
- BASU, P., NITOWSKI, A. G. THE, P.J., IN: DUTRIZAC, J.E., MONHEMIUS, A.J., (eds.), Proceedings of the International Symposium on Iron Control Hydrometallurgy, p.223-244, 1986.
- BELLATRECCIA, F., VENTURA, G. D., PICCININI, M., CAVALLO A., BRILLI, M., H₂O and CO₂ in minerals of the hayne-sodalite group: an FTIR spectroscopy study, *Mineralogical Magazine*, v. 73(3), p. 399–413, 2009.
- BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater.*, v. 12, p. 2033-2043, 86 2002.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. vol. 1, 1 ed., Amsterdam: Elsevier, p. 1752, 2006.
- BERTOCCHI, A. F., GHIANI, M., PERETTI, R., ZUCCA, A. Red Mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *J. Hazard. Mater.*, v.134, p.112-119, 2006.
- BISH, D.L., VONDREELE, R.B., Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, v.37, p.289-296, 1989.
- BITTENCOURT, C. S., TEIDER, B. H., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C. A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. *Ceramica*, v.58, p.20-28, 2012.
- BLANCO, F., VERDEJA, L.F., ZAPICO R., SANCHO, J.P.. Integral recycling in reuse of cathode cell residue. *Light Metals*, p. 527-542, 1991.
- BORGES FILHO, J. J. Gerenciamento de resíduos sólidos na Albras. *In: Anais do VII Seminário Internacional de Tecnologia da Indústria de Alumínio*, São Paulo, p.263-277, 2002.
- CARVALHO, A., BOULANGE, B., MELFI, A. J., LUCAS, Y. Brazilian bauxites. São Paulo: USP, FAPESP; Paris: ORSTOM, 331p., 1997.

CASTET, S., DANDURAND, J. L., SCHOTT, J., GOUT, R. Boehmite solubility and aqueous aluminium especiation in hydrothermal solutions (90-350°C). Experimental study and modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.57, p.4869-4884, 1993.

CHAVES, A. P., BERGERMAN, M., ABREU, C. A.V., BIGOGNO, N., Concentration of bauxites fines via gravity concentration. *REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 62(3), p.277-281, 2009.

CHEN, Y., FENG, Q., LIU, K., CHEN, Y., ZHANG G. Study on the structure of Bayer liquor with spectroscopy and MD simulation *Chemical Physics Letters*, v.422, p.406–411, 2006.

CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M.; Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive e Functional Polymers*, v. 32, p. 93-115, 1997.

COMBES, J. M., MANCEAU, A., CALAS, G., BOTTERO, J. Y. Formation of ferric oxides from aqueous solution: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.53, p.583-594, 1989, *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.

COMBES, J. M., MANCEAU, A., CALAS, G. Formation of ferric oxides from aqueous solution: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. II. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.54, p.1083-1091, 1990 *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.

Commonwealth Scientific e Industrial Research, Campbell, Australia. Keeney, M.E., Removal of humates from Bayer process liquors. US 4,902,425, Feb. 20, 1990.

CORNELL, R. M., GIOVANOLI, R. Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays Clay Min.*, v.33, p.424-432, 1985 *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.

CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U. The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses 2° Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 659p., 2003.

CUCCIA, V. Estudo da distribuição de radionuclídeos naturais na bauxita, processo Bayer e seus produtos e resíduos, Dissertação de Mestrado em Engenharia Nuclear, UFMG, Belo Horizonte, 73p., 2006.

DAVIDOVITS, J., Geopolymer Chemistry and Applications, Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 584p., 2008.

- DENG, Z. Y.; FUKUSAWA, T., ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Journal American Ceramic Society.*, v. 84, n. 3: p. 485-491, 2001.
- DIAKONOV, I. I., SCHOTT, J., MARTIN, F., HARRICHOURRY, J. C., ESCALIER, J. Iron (III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modeling: Part1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, n. 15, p.2247-2261, 1999.
- DIMAS, D. D., GIANNOPOULOU, I. P., PANIAS, D. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Material Science*, v.44, p.3719-3730, 2009 (a).
- DIMAS, D. D., GIANNOPOULOU, I. P., PANIAS, D. Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials. *Mineral Processing e Extractive Metallurgy Review*, v.30, n.3, p.211-239, 2009 (b).
- DO, D. Adsorption analysis: equilibrium and kinetics, Imperial College Press, UK, 890p., 1998.
- DUDEK, K., JONES, F., RADOMIROVIC, T., SMITH, P. The effect of anatase, rutile and sodium titanate on the dissolution of boehmite and gibbsite at 90°C. *Int. J. Process.* v. 93, p.135-140, 2009.
- DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of the Material Science*, v.42, p.2917-2933, 2007.
- ERBIL, H. Surface Chemistry of solid and liquid interfaces, Editora Blackwell Publishing Ltd., UK, 346p., 2006.
- FALCONE Jr., J. S., BASS, J. L., KRUMRINE, P. H., BRENSINGER K., SCHENK, E. R., Characterizing the Infrared Bands of Aqueous Soluble Silicates, *J. Phys. Chem. A*, v.114, p.2438–2446, 2010.
- FEITKNECHT, W., MICHAELIS W. Über die Hydrolyse von Eisen(III) perchlorat-Lösungen. *Helv. Chim. Acta*, v.45, p.212-224, 1962, *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.
- FERREIRA, E. E., RIBEIRO, T., MORAES, D., AVELAR, A. Iron minerals in the bauxite and its effects on Bayer Process. Relatório Interno Vale, 2009.

- FLETCHER, R. A., MACKENZIE, K. J. D., NICHOLSON, C. L., SHIMADA, S. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society*, v.25, p.1471-1477, 2005.
- FLORES, J. C. C. Bauxita: Características, usos e comparação de metodologia de pesquisa, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral, USP, São Paulo, 157p.,1997.
- GANOR, J., MOGOLLÓN, J. L., LASAGA, A. C. Kinetics of gibbsite dissolution under low ionic strength conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.63, n.11/12, p.1635-1651, 1999.
- GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M. F.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Quim. Nova*, v. 26, p. 30-35, 2003.
- GIALANELLA, S., GIRARDI, F., ISCHIA, G., LONARDELLI, I., MATTARELLI, M., MONTAGNA, M., On the goethite to hematite phase transformation. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 102, p.867-873, 2010.
- GOIS, C. C., LIMA, R. M. F., MELO, A. C. Sedimentação de resíduos Bayer utilizando flocculantes hidroxamatos e poliácridamida. *REM: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, 56(2), p.119-122, 2003.
- GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988
- GONG, W., LUTZE W., PEGG, I., DuraLith Alkali-Aluminosilicate Geopolymer Waste Form Testing for Hanford Secondary Waste. Final Report VSL-10R2140-1, Rev. 1 PNNL-20565 Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830, p. 44. May 2011.
- GRÉNMAN, H., SALMI, T., MURZIN, D.Y., ADDAI-MENSAH, J. Dissolution of boehmite in sodium hydroxide at ambient pressure: kinetics and Modelling *Hydrometallurgy*, v. 102, p.22-30, 2010.
- GRIM, E. R., Applied Clay Mineralogy. 1 ed, New York: McGraw Book Company, 1962.
- GROTHEIM, K., KVANDE, H. Understanding the Hall-Héroult process for production of aluminium, Düsseldorf: Aluminium.Verlog, 164p., 1986.
- GROTHEIM, K., WELCH, B. J. Aluminum smelter technology, Aluminium.Verlog, cap 1, cap 8 e cap 10, 1988.

GUIMARÃES, L. Estudo da especiação química do Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio aquoso a partir de cálculos DFT: Implicações para o mecanismo de oxidação da pirita, Dissertação de Mestrado em Química, UFMG, Belo Horizonte, 105p., 2005.

GUPTA, C. K., MUKHERJEE, T. K. Hydrometallurgy in extraction process, vol.I, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 248p., 1990.

GUSEINOV, E. R. Extration method for purification of industrial aluminate-alkaline solutions to remove iron impurities. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v.81, p.1386-1389, 2008.

HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy, Editora Métallurgie Extractive Québec, Enr., Canada, 689p., 1993.

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

HILL, V. G., OSTOJI, S. The characteristics and classification of bauxites. In: Bauxite Symposium, Los Angeles, 1984. Bauxite: proceedings. New York, SME, 1984, cap.2, p.31-48 *apud*: Flores, 1997.

HIND, A. R., BHARGAVA, S. K., GRACOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.146, p.349-374, 1999.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. Principios de análise instrumental, Ed. 6ª, Bookman., Porto Alegre, RS, 1025p., 2009.

ISHIKAWA, K., YOSHIDA, T., SATO, T., OKUWAKI, A. Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions. *Hydrometallurgy*, n.45, p.129-135, 1997.

JONES, A. G. Crystallization process system, Editora Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 341p., 2002.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. Halloysite clay minerals - a review. *Clay Minerals*, v. 40, p. 383-426, 2005.

KAHN, H., TASSINARI, M. M. L., RATTI, G. Characterization of bauxite fines aiming to minimize their iron content. *Minerals Engineering*, v.16, p.1313-1315, 2003.

KAISER ALUMINUM E CHEMICAL CORPORATION, ORKLAND, CALIF. DOLNALDSON, D. J., KELLY, C., MULLOY, J. W., ZWAKENBERG, D. R. Purifications of Bayer process liquors. US 4,443,416, Apr. 17, 1984.

- KNIGHT, R. J., SYLVA, R. N., Precipitation in hydrolysed iron(III)-solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.36, p591-597, 1974 *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.
- KUGLER, R. L.; PASHIN, J. C. Reservoir heterogeneity in Carter Sandstone. North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior Basin, Alabama, 1 ed., Tuscaloosa: Association for Information and Image Management, 1994.
- LANGMUIR, D., WHITTEMORE, D. O. Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides. In: Gould, R.F., ed. Nonequilibrium systems in natural water chemistry. Adv. Chem. Series 106, Am. Chem. Soc., Washington D.C., p.209-234, 1971, *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.
- LASKOU, M., MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU, G., BALEK, V. Thermal characterization of bauxites samples *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.84, n.1, p.141-145, 2006.
- LENGWEILER, H., BUSER, W., FEITKNECHT, W. Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit ^{59}Fe . I. Fällungs- und Auflösungsversuche. *Helv. Chim. Acta*, v.44, p.796-805, 1961, *apud*: Cornell e Schwertmann, 2003.
- LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering, 3rd Editora John Wiley e Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 668p., 1999.
- LEWIS, D. G.; FARMER, V. C., Infrared Absorption of surface hydroxyl groups and Lattice Vibrations in Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) and Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), *Clay Minerals* v.21, p. 93-100, 1986.
- LI, L.Y., RUTHERFORD, G. K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud *International Journal of Mineral Processing*. v.48, p.169-182, 1996.
- LI, L.Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. *Waste Management*, v.21, p.525-534, 2001.
- LINDKVIST, J.G., TERJE, J., Method for treatment of potlining residue from primary aluminium smelters. Elkem Technology, Norway. US. 5,286,274, 15/02/1994.
- LOURENÇO, R. R.; EXPOSITO, C. C. D.; ANGÉLICA, R. S.; RODRIGUES, J. A. Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. *Cerâmica*, v. 56, p. 28-38, 2010.
- MACIEL, P. Exploração e lavra do minério de alumínio. II Semana de Estudos – Alumínio e Zinco, SICEG 1962, Ouro Preto, Minas Gerais, n.2, p.25-40, 1962.

- MACHADO, R. C. A indústria do alumínio no Brasil (1961). II Semana de Estudos – Alumínio e Zinco, SICEG 1962, Ouro Preto, Minas Gerais, n.2, p.61-73, 1962.
- MAREL van der, H.W.; BEUTELSPACHER H., Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, p 396, 1976.
- MÁRTIRES, R. A. C. Sumário Mineral Brasileiro. Relatório do DNPM/PA, 2008.
- MELCARNE, M.M.C.A., Alternativas tecnológicas de uso dos resíduos gerados no processo de produção do alumínio primário, Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, IPT, São Paulo, 129p, 2007.
- MEYER, F. M. Availability of bauxite reserves. *Natural Resources Research*, v.13, n.3, September, p.161-172, 2004.
- MOOLENAAR, R. J.; EVANS, J. C.; MCKEEVER, L. D. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH. *J. Phys. Chem.*, v.74, p.3629-3636, 1970 *apud*: Radnai *et al.*, 1998 e Watling, 1998.
- MURRAY, J., KIRWAN, L., LON, M., HODNETT, B. K. In-situ synchrotron diffraction study of the hydrothermal transformation of goethite to hematite in sodium aluminate solutions. *Hydrometallurgy*, v.95, p.239-246, 2009.
- NALCO, Chemical Company, Naperville Ill. Owen, D.O. e Connelly, L.J. Iron removal from Bayer process, US 4,713,222. Dec 15, 1987.
- OKADA, K.; YOSHIZAKI, H.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. Effect of the crystallinity of kaolinite precursors on the properties of mesoporous silicas. *Applied Clay Science*, v. 41, p. 10-16, 2008.
- PABLAN, R.T., PITZER, K. Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.51, p.829-837, 1987.
- PALMER, S. J., FROST, R. L., NGUYEN, T., Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides, *Coordination Chemistry Reviews*, v.253, p.250-267, 2009.
- PANIS, D., ASIMIDIS, P., PASPALIARIS, I. Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment. *Hydrometallurgy*, v.59, p.15-29, 2001.
- PARAMGURU, R.K., RATH, P.C., MISRA, V.N., Trends in red mud utilization – A Review. *Mineral Processing e Extrative Metallurgy Rev.*, v.26, p.1-29, 2005.

PAWLEK, R. P. Spent Pot Lining: an update. In: Anais of 8th International Conference of Icsoba, Milão, p. 382-391, 1997.

PEREIRA, J., SCHWAAB, M., DELL'ORO, E., PINTO, J. C., MONTEIRO, J. L. F., HENRIQUES, C. A. The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH. *Hydrometallurgy*, v.96, p.6-13, 2009.

PESKLEWAY, C. D., HENDERSON, G. S., WICKS, F. J. Dissolution of gibbsite: Direct observations using fluid cell atomic force microscopy. *American Mineralogist*, v.88, p.18-26, 2003.

PLAGLIUSO, J. D. Avaliação do uso de SPL como complemento energético nas caldeiras de leito fluidizado circulante da Alumar. Relatório interno, p. 64, 2012.

POWER, G., GRAFE, M., KLAUBER, C. Bauxite residues issues: I. Current management, Disposal and Storage practices. *Hydrometallurgy*, v.108, p.33-45, 2011.

PRADO, U. S., Nova alternativa para reaproveitamento do resíduo perigosos gerado na produção de alumínio primário (SPL): Obtenção de vidros opacos e fritas, Tese de Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear, São Paulo, 122p, 2008.

RADNAI, T., MAY, P.M., HEFTER, G.T., SIPOS, P. Structure of aqueous sodium aluminate solutions: a solution X-ray diffraction study. *J. Phys.Chem.A*, v.102, p.7841-7850, 1998.

RAHMAN, M. B. A.; TAJUDIN, S. M.; HUSSEIN, M. Z.; RAHMAN, R. N. Z. R. A.;BASRI, SALLEH, A. B. S.; BARIA, M. Application of natural kaolin as support for the immobilization of lipase from *Candida rugosa* as biocatalyst for effective esterification. *Applied Clay Science*, v. 29, p. 111-116, 2005.

REES, C.A., Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers, Thesis for Doctor of Philosophy Department of Chemical and Biomolecular Engineering The University of Melbourne, 198p., 2007.

REIS, R. L. G. MRN completa 25 anos com expansão concluída. *Brasil Mineral*, São Paulo, n. 227, p.14-19, 2004.

RODRIGUES, O. M. S. Estudos da flotação de caulinita. PPGEM UFMG, p. 95, 2009.

SAND, L. B.; COMER, J. J. A study in morphology by electron diffraction. *Clays and Clay Minerals*, v. 3, p. 26-30, 1954.

- SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M.C., DUTRA, A. J. B. Bauxita (Comunicação técnica para o livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2), Rio de Janeiro: CETEM, p.311-337, 2008.
- SCHULZE, D. G., SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals*, v.19, p.521-538, 1984.
- SHU-HUA, M., SHI-LI, Z., HONG-BIN, X., YI, Z. Spectra of sodium aluminate solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, n.17 p.853-857, 2007.
- SILVA, A. A. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas a partir do resíduo industrial lama vermelha para aplicações tecnológicas Monografia Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química ICEX, Belo Horizonte, Novembro, 44p., 2008.
- SILVA, D. M., SMITH, P. Iron minerals in bauxite and their effect on the Bayer process, Laboratory Studies, Relatório interno Vale, 2010.
- SILVA, F.A.N.G, Estudo de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó. Rio de Janeiro: Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - UFRJ, 2007. 67p. (Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).
- 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, p.332-338, 2007.
- SMITH, P. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, v.98, p.162-176, 2009.
- SNARS, K., GILKES, R. J. Evaluation of bauxite residues (red mud) of different origins environmental applications. *Applied Clay Science*, v. 46, p.13-20, 2009.
- SIPOS P., HEFTER, G., MAY, P. M. ^{27}Al NMR and Raman spectroscopic studies of alkaline aluminate solutions with extremely high caustic content – Does the octahedral species $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ exist in solution?. *Talanta*, n.70, p.761–765, 2006.
- SIPOS, P., ZELLER, D., KUZMANN, E., VÉRTES, HOMONNAY, Z., WALCZAK, M., CANTON, S. E. The structure of Fe(III) ions in strongly alkaline aqueous solutions from EXAFS and Mössbauer spectroscopy. *Dalton Trans.*, p.5603-5611, 2008.
- SIPOS, P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions – A review *Journal of Molecular Liquids*, v.145, p.1-14, 2009.

SOUZA, J. D. R. B. Adesivos alcalinamente ativados: ativação com silicato de potássio e silicato de sódio”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica,. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 98p., 2009.

STUMM, W., MORGAN, J. Aquatic Chemistry – an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water, Editora John Wiley e Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, United States of America, 780p., 1981.

STUMM, W. Chemistry of the solid-water interface – process at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems, Editora John Wiley e Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, United States of America, 428p., 1992.

TARCY, G., TORKLEP, P. Current efficiency in prebake and Soderberg cells, *Light Metals*, 2005.

TARDY, Y. Petrology of Laterites and Tropical Soils, A. A Balkema Rotterdam, Brookfield, 406p., 1997.

TARDY, Y., NAHON, D. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe³⁺-Kaolinite in bauxites and ferricretes: An approach to the mechanism of concretion formation. *American Journal of Science*, v.285, p.865-903, 1985.

TSUKADA, T., SEGAWA, H., YASUMORI, A., OKADA, K., Crystallinity of boehmite and its effects on the phase transition temperature. *J. Mater. Chem*, 9, p.549-553, 1999.

TOTTEN, G. E., MCKENZIE D. S. Handbook of aluminium, Marcel Dekker, Inc. New York, v.01, p.10-30. 2003.

VACLAVICOLA, M., MISAELIDES, P., GALLIOS, G., JAKABSKY, S., HREDZAK, S. Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.155, p.517-525, 2005.

VALETON, I., BAUXITES. Development in soil science 1, Amsterdam London New York, Elsevier publishing Company, 226p., 1972

VELOSO, A. M. O. Estudo do comportamento do ferro no licor no processo Bayer – um estudo de caso, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFCG, Paraíba, 144p, 2009.

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

- WATLING, H. Spectroscopy of concentrated sodium aluminate solutions. *Applied Spectroscopy*, v.52, n.2, p.250-258, 1998.
- WENG, L., SAGOA, C., BROWN, T., SONG, S. Effect of aluminates on the formation of geopolymer *Mater. Sci. Eng. B*, v.8, p.117-163, 2005.
- WEAVER, C. E. Clays, Muds and Shales. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, p.818, 1989.
- WILSON, M. J. Clay mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods, Chapman e Hall, London, 367p., 1994.
- WHITTINGTON, B. I., FLETCHER, B. L., TALBOT, C. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions. *Hydrometallurgy*, v.49, p.1-22, 1998.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 2004.
- Xu, H., Deventer, V. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, v.59, p.247-266, 2000.