

UFPA

PPGEC

Universidade Federal do Pará



Mariana Domingues von Paumgarten

RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA AMAZÔNIA COMO ADIÇÃO MINERAL PARA CIMENTO PORTLAND

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Tese orientada pelo Professor Dr. Marcelo de Souza Picanço

Belém – Pará – Brasil
2020

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Mariana Domingues von Paumgarten

**Resíduos Industriais da Amazônia como Adição Mineral para
Cimento Portland.**

Defesa de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal do
Pará como requisito parcial para obtenção do título
de doutor em Engenharia Civil

Orientador: Profº Dr. Marcelo de Souza Picanço

Belém
Dezembro de 2020

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Mariana Domingues von Paumgarten

TÍTULO: Resíduos Industriais da Amazônia como Adição Mineral para Cimento Portland.

GRAU: Doutor ANO: 2020

É concedida à Universidade Federal do Pará permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Mariana Domingues von Paumgarten

Av. Augusto Correa, n° 1, Campus Universitário do
Guamá, Laboratório de Engenharia Civil, Belém,
Pará. CEP 66.075-970

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

D671a Domingues von Paumgarten, Mariana
Resíduos Industriais da Amazônia como Adição Mineral para
Cimento Portland / Mariana Domingues Von Paumgarten. — 2020.
106 f. : il. color.

Orientador(a): Marcelo de Souza Picanço.
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém,
2020.

1. adições minerais. 2. resíduos. 3. lama vermelha. 4. manganês.

CDD 691

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Mariana Domingues von Paumgarten

Resíduos Industriais da Amazônia como Adição Mineral para Cimento Portland.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia Civil

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Orientador - UFPA

Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macedo
Membro Interno – PPGEC/UFPA

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
Membro Interno – PRODERNA/UFPA

Prof. Dr. Bernardo Borges Pompeu Neto
Membro Interno – PPGEC/UFPA

Prof. Dr. Nilo Cesar Consoli
Membro Externo – PPGEC/UFRGS

Belém
Setembro de 2020

Esta tese é dedicada à minha filha Aurora
por todo amor incondicional que recebo.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Deus e Nossa Senhora de Nazaré por terem me concedido saúde para concluir esta pesquisa.

Ao Prof. Marcelo Picanço pela orientação, paciência e ajuda durante toda a pesquisa.

Ao Prof. Alcebiades Negrão Macedo e Prof. Nilo Consoli pelas contribuições no trabalho.

Ao Prof. José Zacarias Rodrigues da Silva Junior e Prof. Selênio Feio da Silva pelos ensinamentos desde a graduação.

À UNAMA pela concessão da utilização do laboratório para os ensaios.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade de Goiás pelos ensaios de caracterização.

Aos meus alunos de graduação da UNAMA David e Ana pela dedicação e ajuda.

Ao laboratorista da UNAMA Beto pela ajuda nos ensaios.

Ao amigo Emerson Rodrigues no auxílio dos ensaios de caracterização.

Aos amigos Felipe Reis, Luciana Queiroz, Glaucianny Noronha e Diego Pereira pela parceria desde sempre.

Ao meus pais, Wilson e Maria Augusta, que sempre foram fundamentais em todas minhas conquistas e que sempre estão ao meu lado me apoiando.

Ao meu namorado Carlos Eduardo, pelo amor e pela paciência sempre me motivando à finalização do trabalho.

À todos que direta ou indiretamente me ajudaram a finalizar esta pesquisa.

“Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais.”

(Thomas Edison)

RESUMO

PAUMGARTTEN, M. D. V. **Resíduos Industriais da Amazônia como Adição Mineral para Cimento Portland**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2020.

O setor da construção civil é conhecido por ser um grande causador de impactos ambientais, devido à quantidade excessiva de emissões de CO₂ na fabricação do seu material principal, o cimento Portland. O crescente consumo de recursos naturais a nível mundial estão gerando preocupações em relação ao meio ambiente, tornando a sustentabilidade um assunto recorrente nas pesquisas atuais da área. Estudos do uso de adições minerais provenientes de resíduos industriais estão sendo frequentes, a fim de mitigar os impactos gerados no processo produtivo do clínquer. A lama vermelha e o resíduo de manganês são provenientes da indústria siderúrgica, sendo a primeira, oriunda do processo Bayer da bauxita e o segundo, da lavagem e seleção granulométrica do manganês. Nesse sentido, esta pesquisa tem como objetivo analisar o uso de resíduos industriais da Amazônia como adições minerais em misturas cimentícias constituídas de clínquer, lama vermelha oriunda de Barcarena/PA e rejeito de manganês da Serra do Navio/AP. Para isto, foi realizada em primeira etapa a caracterização física e química dos materiais com ensaios de massa específica, FR-X, DR-X, bem como a verificação do índice de atividade pozolânica com cal e cimento. Em seguida, propôs-se 12 misturas com diferentes teores dos materiais para análise do comportamento mecânico aos 7 e 28 dias em comparação à uma mistura de referência, juntamente com análise de MEV e por fim, uma comparação do comportamento mecânico de uma argamassa com o melhor comportamento da etapa anterior e um cimento pozolânico comercial. Os resultados demonstraram que o resíduo de manganês possui comportamento filer e a lama vermelha possivelmente de pozolana, uma vez que o material não alcançou os requisitos mínimos da norma. A mistura MC-LV35%-RM0% obteve resultados satisfatórios, tendo somente reduzido sua resistência mecânica 16,38% em relação à de referência aos 28 dias, corroborando com os resultados de índice de pozolanicidade. O comportamento mecânico da argamassa contendo lama vermelha demonstra que o material tem grande potencial de uso como material de construção, assim como o resíduo de manganês, trazendo uma solução altamente sustentável.

Palavras-chave: adições minerais. resíduos. lama vermelha. manganês.

ABSTRACT

PAUMGARTTEN, M. D. V. **Industrial Waste from Amazonia as Mineral Addition to Portland Cement**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2020.

The civil construction sector is known to be a major cause of environmental impacts, due to the excessive amount of CO₂ supply in the manufacture of its main material, Portland cement. The growing consumption of natural resources worldwide is raising concerns about the environment, making sustainability a recurrent issue in current research in the area. Studies on the use of mineral additions from industrial residues are being considered, in order to mitigate the impacts generated in the productive process of the clinker. The red mud and the manganese residue come from the steel industry, the first being from the Bayer process of bauxite and the second from washing and granulometric selection of manganese. In this sense, this research aims to analyze the behavior of industrial waste from Amazonia as mineral additions in cement mixtures consisting of clinker, red mud from Barcarena/PA and manganese tailings from Serra do Navio/AP. For this, the physical and chemical characterization of the materials with specific mass tests, FR-X, DR-X, was carried out in the first stage, as well as the verification of the pozzolanic activity index with lime and cement. Then, 12 mixtures with different material contents were proposed for analysis of mechanical behavior at 7 and 28 days compared to a reference mixture, due to with MEV analysis. And finally, a comparison of the mechanical behavior of a mortar with the better mixture from the previous stage and a commercial pozzolanic cement. The results showed that the manganese residue has filler behavior and the red mud is possibly a pozzolan, since the material did not meet the specification requirements of the standard. The MT-LV35%-RM0% mixture obtained satisfactory results, having only reduced its mechanical resistance by 16.38% in relation to the reference at 28 days, corroborating the results of the pozzolanicity index. The mechanical behavior of the mortar containing red mud demonstrates that the material has great potential for use as a building material, as well as manganese residue, bringing a highly sustainable solution.

Key-words: mineral additions. residues. red mud. manganese.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma da estrutura da pesquisa.....	19
Figura 2 – Reservas e produção mundial de bauxita nos anos de 2015 e 2016.	20
Figura 3 – Lagoa de disposição do resíduo de lama vermelha em Barcarena/PA. ..	21
Figura 4 – Fluxograma e esquema do processo Bayer.....	22
Figura 5 – Cidade de Barcarena/PA após vazamento de lama vermelha em 2018..	26
Figura 6 – Localização da Serra do Navio no estado do Amapá.	34
Figura 7 – Fluxograma do beneficiamento do minério de manganês na mina do Azul, em Carajás/PA.....	35
Figura 8 – Pilha de rejeito de manganês na Serra do Navio/AP.	36
Figura 9 – Lama vermelha in natura.....	46
Figura 10 – Lama vermelha após calcinação e peneiramento.	46
Figura 11 – Rejeito de manganês após secagem, trituração e peneiramento.	47
Figura 12 – Clínquer seco sem peneiramento (a) e após peneiramento (b).....	48
Figura 13 – Curva granulométrica e limites da NBR NM 7211.....	50
Figura 14 - Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cal.....	55
Figura 15 - Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias.	57
Figura 16 - Análise mineralógica do clínquer.	60
Figura 17 - Análise mineralógica da lama vermelha calcinada à 600°C.	60
Figura 18 - Análise mineralógica do rejeito de manganês.....	61
Figura 19 – Lama vermelha antes do peneiramento.	67
Figura 20 – Lama vermelha após a queima e refinamento.	68
Figura 21 – Rejeito de manganês após os processos.....	68
Figura 22 – Clínquer após processo de secagem e refinamento.	69
Figura 23 – Curva granulométrica e limites da NBR NM 7211.....	70
Figura 24 – Resultados das rupturas aos 7 e 28 dias das argamassas com proposições da mistura cimentícia.	73
Figura 25 – Gráfico da ANOVA e teste de Tukey das argamassas.	73
Figura 26 – MEV da argamassa de referência MC-REF (a) e (b).....	75
Figura 27 – MEV da argamassa MC-LV6%-RM10% (a) e (b).....	75
Figura 28 – MEV da argamassa MC-LV35%-RM0% (a) e (b).....	76
Figura 29 – MEV da argamassa MC-LV0%-RM11% (a) e (b).....	76
Figura 30 – Lama vermelha antes do processo de queima.....	82
Figura 31 – Lama vermelha após passar pelo processo de calcinação.....	82
Figura 32 – Rejeito de manganês após processos de preparação do material.	83
Figura 34 – Curva granulométrica e limites da NBR NM 7211.....	86
Figura 35 – Gráfico da média da resistência mecânica da AR e AMT aos 7 dias e a projeção aos 28 dias.....	88
Figura 36 – MEV x100 da argamassa AMB com 35% de lama vermelha.....	89
Figura 37 – MEV x2000 da argamassa AMB com 35% de lama vermelha.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média da lama vermelha dos países produtores de bauxita.	24
Tabela 2 – Principais minerais do manganês.....	28
Tabela 3 – Classificação quanto à origem, de minas de manganês no Brasil.	29
Tabela 4 – Especificação das principais ligas de manganês (%) (adaptada).	32
Tabela 5 – Composição de misturas ternárias dos autores (adaptada).	42
Tabela 6 – Proporções das adições minerais em cada mistura (adaptada).....	43
Tabela 7 - Propriedades do cimento CP II-F 32.	49
Tabela 8 – Caracterização do Agregado Miúdo Natural.....	50
Tabela 9 – Composição das argamassas segundo a NBR 5752.	55
Tabela 10 – Resultados de ruptura do índice de pozolanicidade da lama vermelha e do rejeito de manganês com cal aos 7 dias.	55
Tabela 11 – Resultados de ruptura do índice de pozolanicidade da lama vermelha e do rejeito de manganês com cimento aos 28 dias.	56
Tabela 12 – Resultados do ensaio de massa específica.	58
Tabela 13 – Teores de Óxidos obtidos no FRX.....	58
Tabela 14 – Nomenclatura e proporções em percentagem das misturas cimentícias.	66
Tabela 15 – Caracterização do Agregado Miúdo Natural.....	70
Tabela 16 – Resultados das rupturas das argamassas com as misturas propostas aos 7 e 28 dias.	72
Tabela 17 – Propriedades do cimento pozolânico comercial.	85
Tabela 18 – Caracterização do Agregado Miúdo Natural.....	86
Tabela 19 – Resultados da ruptura de AR e AMT aos 7 dias.	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Designação com siglas e classe do cimento Portland (adaptada).....	40
Quadro 2 – Limites de composição do cimento Portland (adaptada).....	41

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas;
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral;
CP – Corpo de Prova;
DRX – Difração de Raio X;
DNPM – Departamento Nacional de Produção mineral;
IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
SiO₂ – Dióxido de Silício;
Al₂O₃ – Óxido de alumínio;
K₂O – Óxido de potássio;
Fe₂O₃ – Óxido de ferro;
TiO₂ – Dióxido de titânio;
MgO – Óxido de magnésio;
BaO – Óxido de bário;
CaO – Óxido de cálcio;
MnO – Óxido de manganês;
MN – Manganês;
NiO – Óxido de níquel;
ZnO – Óxido de zinco;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	RELEVÂNCIA DO TEMA E JUSTIFICATIVA	16
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo geral.....	18
1.2.2	Objetivos específicos	18
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	20
2.1	LAMA VERMELHA	20
2.1.1	Processo Bayer	21
2.1.2	Características.....	23
2.1.3	Disposição e estocagem	24
2.1.4	Risco Ambiental.....	25
2.1.5	Utilização	26
2.2	MANGANÊS.....	27
2.2.1	Minério de manganês.....	27
2.2.2	Utilização	30
2.2.3	Exploração e beneficiamento	33
2.2.4	Aspecto ambiental e aproveitamento do rejeito	36
2.3	ADIÇÕES MINERAIS EM CIMENTOS PORTLAND	38
2.3.1	Características gerais	38
2.3.2	Misturas cimentícias com adições minerais	42
3	ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE UMA MISTURA CIMENTÍCIA COM LAMA VERMELHA E RESÍDUO DE MANGANÊS.....	44
3.1	INTRODUÇÃO.....	44
3.2	METODOLOGIA	45
3.2.1	Materiais.....	45
3.2.2	Métodos.....	51
3.3	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	55
3.3.1	Índice de Pozolanicidade com Cal	55
3.3.2	Índice de Pozolanicidade com Cimento.....	56
3.3.3	Massa Específica	57
3.3.4	Espectrometria por Fluorescência de Raios-X	58
3.3.5	Difração de Raios-X	59
3.4	CONCLUSÕES.....	61
3.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
4	ARTIGO 2 - ESTUDO DAS MELHORES PROPOSIÇÕES DE MISTURAS CIMENTÍCIAS COM RESÍDUOS DA AMAZÔNIA COMO ADIÇÃO MINERAL	64
4.1	INTRODUÇÃO.....	65
4.2	METODOLOGIA	66

4.2.1	Materiais.....	67
4.2.2	Métodos.....	71
4.3	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	72
4.3.1	Resistência Mecânica das Argamassas com Proposições de Misturas Cimentícias	72
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	75
4.4	CONCLUSÕES.....	77
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
5	ARTIGO 3 - COMPARAÇÃO DE UM CIMENTO COM ADIÇÕES MINERAIS DE RESÍDUOS DA AMAZÔNIA E UM CIMENTO COMPOSTO COMERCIAL	80
5.1	INTRODUÇÃO.....	80
5.2	METODOLOGIA	81
5.2.1	Materiais.....	82
5.2.2	Métodos.....	87
5.3	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	87
5.3.1	Resistência Mecânica das Argamassas AR e AMB.....	87
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	89
5.5	CONCLUSÕES.....	90
5.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
6	CONCLUSÕES GERAIS.....	93
6.1	SUGESTÕES FUTURAS	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	APÊNDICE.....	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA E JUSTIFICATIVA

O setor da construção civil é um dos maiores consumidores dos recursos naturais existentes, como água e energia, além de ser um dos grandes responsáveis pela imensa quantidade de resíduos sólidos gerados diariamente. Atualmente, vem se discutido de forma mais frequente a questão do desenvolvimento sustentável, a fim de minimizar as emissões de gases poluentes ao meio ambiente e que provocam o efeito estufa.

Pesquisas internacionais estimam que 5% da emissão de CO₂ de origem antrópica, vem da produção do cimento. Segundo o Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa (2010), no Brasil, esse valor corresponde à metade da média mundial (1,4%). O decréscimo da emissão tem se justificado pela busca de melhor eficiência energética, com a utilização de combustíveis alternativos e a busca por adições minerais que substituam o clínquer.

As adições minerais são materiais que trazem vários benefícios para as pastas cimentícias, como o reforço da zona de transição, conseqüentemente melhorando as características mecânicas da matriz, como também inserem a questão sustentável, uma vez que as adições podem ser oriundas de rejeitos industriais, descartados de forma imprópria, gerando risco de contaminação do solo e de água. Segundo Kihara e Visedo (2014), a inserção desse material tem representado uma das mais eficazes medidas de controle e redução das emissões de CO₂ da indústria.

Para Mehta e Monteiro (2008), a diminuição do custo de produção foi a razão percursora para o desenvolvimento de cimentos Portland com adições. Fonseca (2010), analisa que as adições minerais têm sido utilizadas como insumo para a produção de materiais cada vez mais nas últimas décadas, sendo sua grande maioria composta por resíduos provenientes de siderúrgicas, usinas termelétricas, indústrias e mineradoras – como a sílica ativa, cinzas volantes, escórias de alto-forno e filler.

Esses resíduos sólidos gerados pelas indústrias no Brasil, principalmente os da mineração, estima-se que a quantidade anual irá praticamente dobrar, passando

de 348 milhões de toneladas em 2010, para 684 milhões de toneladas em 2030 (IPEA, 2012).

Magalhães (2012), cita que na indústria de alumínio primário, na transformação da bauxita em alumina através do processo Bayer, na fábrica da ALUNORTE, situada no Município de Barcarena no Estado do Pará, a 45 km de Belém, a geração de resíduo é da ordem de 6,5 milhões de toneladas/ano de lama vermelha.

Nesse sentido, várias pesquisas ao longo dos anos têm sido desenvolvidas para a utilização de lama vermelha para diferentes materiais, bem como seu uso como adição mineral. Destacam-se estudos com este material componente de misturas cimentícias (SINGH et al., 1996; TSAKIRIDIS e LEONARDOU, 2004; LIU e ZHANG, 2011; DÍAZ et al., 2015; GHALEHNOVI et al., 2019).

No Brasil, pesquisas observaram a influência da lama no tempo de pega do cimento (Ribeiro e Morelli, 2008), índice de pozolanicidade (Montini et al., 2009) e Manfroi (2009), avaliou a propriedade pozolânica da lama vermelha brasileira seca e calcinada em diferentes temperaturas.

Além do alumínio, outro mineral que se destaca no panorama da mineração brasileira é o manganês. Dados do IBRAM (2016), mostram que a produção anual no país em 2016 foi de 2.400.00 toneladas, gerando assim, altas quantidades de rejeito. Os estados que se destacam na exploração deste mineral são Minas Gerais, Mato Grosso e Pará (BRASIL, 2018).

De acordo com Drummond e Pereira (2007), durante 4 décadas, a mina de manganês localizada em Serra do Navio, no estado do Amapá, foi uma das maiores minas do mundo, tornando o Brasil, uma potência siderúrgica de primeira classe. Porém, segundo Brito (1995), na década de 90, a exploração entrou em fase de encerramento devido ao esgotamento do minério e 9,7 milhões de toneladas de rejeito encontram-se estocadas no local da mina.

Estudos realizados por Viveiros (2017), demonstram que o rejeito de manganês usado como filler nos cimentos Portland de argamassas obteve comportamento satisfatório.

Diante disto, o presente trabalho busca complementar as pesquisas já realizadas, a fim de avaliar a utilização da lama vermelha proveniente da extração da bauxita no Pará e o rejeito de manganês no Amapá, em misturas cimentícias, uma vez que existem poucos estudos sobre as características destes materiais

quando misturados ao clínquer e nenhum estudo sobre proporções cimentícias utilizando esses rejeitos de forma conjunta.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo geral analisar o comportamento do uso de resíduos industriais da Amazônia como adições minerais em misturas cimentícias constituídas de clínquer, gipsita, lama vermelha e rejeito de manganês.

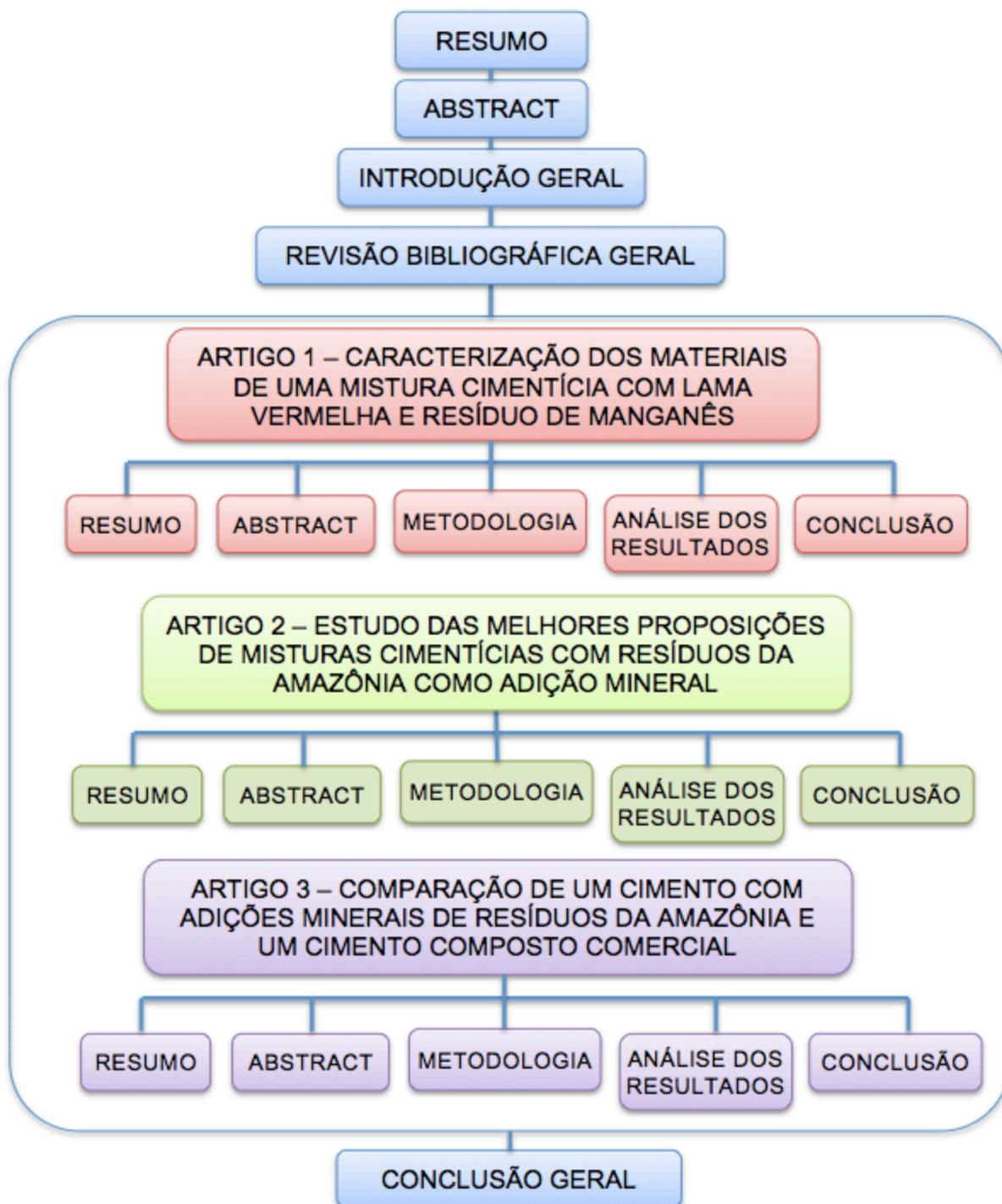
1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização química, física e índice de atividade pozolânica de amostras de clínquer, lama vermelha e rejeito de manganês;
- Avaliar as temperaturas de calcinação da lama vermelha utilizando o índice de atividade pozolânica;
- Avaliar e identificar as melhores proposições de misturas cimentícias através de ensaios químicos, físicos e mecânicos;
- Desenvolver e analisar um traço de argamassa que apresentou melhor comportamento em relação à resistência mecânica.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura do trabalho está dividida em 6 partes. A Figura 1 mostra o organograma de como será feita a estruturação da pesquisa.

Figura 1 - Organograma da estrutura da pesquisa.



Fonte: Autora (2020).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 LAMA VERMELHA

Segundo Brasil (2018), em 2016, as reservas mundiais de bauxita somaram 27,8 bilhões de toneladas, apontando uma diminuição em relação ao ano anterior. O Brasil possui a terceira maior reserva mundial com 2,6 bilhões de toneladas, ficando atrás apenas da Guiné, com 7,4 bilhões e da Austrália, com e 6,2 bilhões. A Figura 2 mostra as reservas produções mundiais nos anos de 2015 e 2016.

Figura 2 – Reservas e produção mundial de bauxita nos anos de 2015 e 2016.

Discriminação Países	Reservas ⁽¹⁾ (10 ⁶ t)	Produção (10 ³ t) ²		
	2016 ^(p)	2015 ^(r)	2016 ^(p)	(%)
Brasil	2.600	33.900	34.500	13,14
Austrália	6.200	80.900	82.000	31,24
China	980	65.000	65.000	24,77
Malásia	110	35.000	1.000	0,38
Índia	590	23.800	25.000	9,53
Guiné	7.400	18.100	19.700	7,51
Jamaica	2.000	9.630	8.500	3,24
Rússia	200	5.900	5.400	2,06
Cazaquistão	160	4.680	4.600	1,75
Outros países	7.590	15.652	16.760	6,39
TOTAL	27.830	292.562	262.460	100,00

Fonte: USGS (2017) apud Brasil (2018).

Em 2016, a produção mundial de bauxita chegou ao patamar 262,4 milhões de toneladas, quantidade menor que no ano anterior. A Austrália foi a maior produtora mundial, com 82,0 milhões de toneladas, seguida da China com 65,0 milhões de toneladas. A produção brasileira ficou em terceiro lugar, com 34,5 milhões de toneladas (BRASIL, 2018).

A lama vermelha é a denominação dada para o resíduo insolúvel gerado durante o processo Bayer na bauxita, sendo normalmente disposta em lagoas projetadas especificamente para esta finalidade (SILVA FILHO, 2007). A Figura 3 mostra a lagoa de depósito de lama vermelha em Barcarena/PA.

Figura 3 – Lagoa de disposição do resíduo de lama vermelha em Barcarena/PA.



Fonte: site HYDRO.

A estimativa da mundial produção de lama vermelha no ano de 2007 foi de 120 milhões de toneladas (POWER et al., 2011). A cada 2 a 3 toneladas de bauxita usadas no processo de Bayer, é produzida 1 tonelada de alumina, gerando 1,5 toneladas de lama vermelha, onde a quantidade depositada no mundo em 2015 foi de 120 milhões de toneladas (HUA et al., 2017).

Segundo a Companhia Brasileira do Alumínio (2008), o resíduo sólido de lama vermelha tem em sua composição impurezas que não se dissolvem de forma completa, além de possuir alumina que não é extraída na etapa de digestão do processo. Entre as impurezas principais, estão os óxidos de ferro, sílica e titânio, bem como, são encontrados também traços de vanádio, fósforo e zinco.

No Brasil, não se existe dados exatos publicados sobre a geração de lama vermelha. Apesar de ser o terceiro maior produtor mundial de bauxita e possuir grandes empresas atuando na produção de alumina, nos estados do Maranhão, com produção anual de 1,325 milhões de toneladas, e Pará, com capacidade anual de 6,0 milhões de toneladas (MAGALHÃES, 2012).

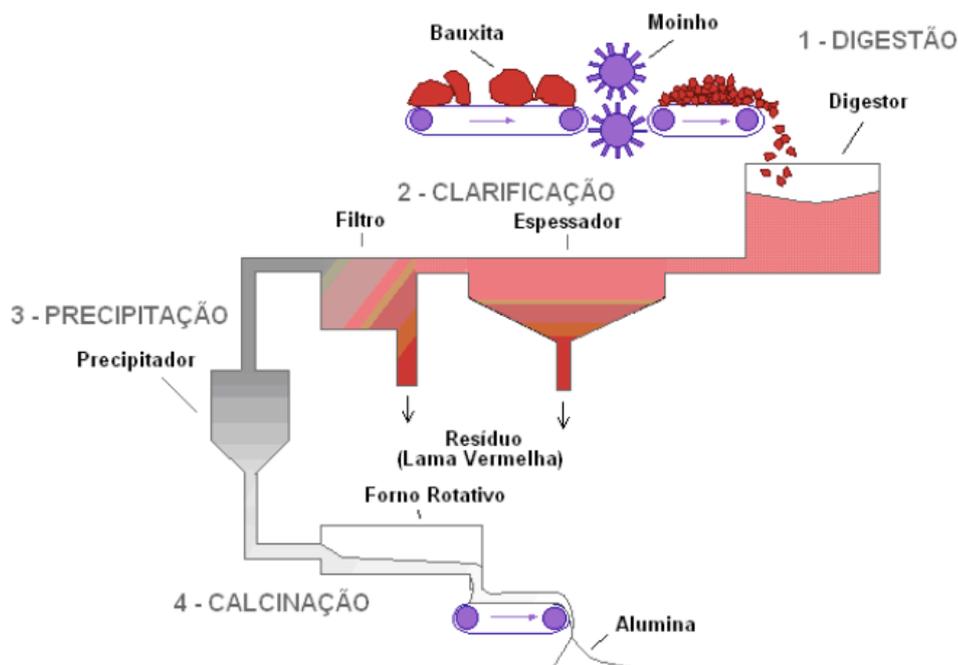
2.1.1 Processo Bayer

Dentre os 250 minerais que contém alumínio, são considerados minérios de alumínio: os bauxitos, as argilas caulínicas, nefelina e alunita. O minério mais utilizado é o bauxito, onde dois processos são utilizados para seu beneficiamento: o processo Le Chatelier, em que o bauxito e o carbonato de sódio são calcinados para

formar o aluminato de sódio, e o processo Bayer desenvolvido pelo químico Austríaco K. J. Bayer, especialmente aplicáveis aos bauxitos gibbsíticos (MAGALHÃES, 2012).

De acordo com Silva Filho et al., (2007), o processo Bayer é utilizado para o refino da bauxita na produção da alumina, onde começou a ser adotado pois reduziu drasticamente os custos do processo, somente substituindo o carbonato de sódio (Na_2CO_3) pelo hidróxido de sódio (NaOH) e pela pressão durante a digestão. A Figura 4 mostra o fluxograma e esquema do processo Bayer na produção da bauxita.

Figura 4 – Fluxograma e esquema do processo Bayer.



Fonte: Silva Filho et al., (2007) adaptado de WAO (2003).

O primeiro estágio é a moagem da bauxita, seguida pela digestão com uma solução de NaOH sob temperatura e pressão, onde as concentrações variam de acordo com a natureza da bauxita. Na clarificação, ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e a líquida (licor). Em seguida, acontece o espessamento que consiste em uma decantação, que tem por objetivo adensar o resíduo, elevando o teor de sólidos, para recuperar uma maior quantidade de NaOH . Nesta fase é comum a adição de polímeros (com hidroxamatos e poliácridamida) para a indução da floculação das partículas. Após isso, ocorre o processo de filtração e após a precipitação, acontece o resfriamento do licor. Quando o material

resfria, adiciona-se uma pequena quantidade de cristais de alumina para estimular a precipitação. A alumina cristalizada segue para a calcinação e o licor residual com NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão. Em seguida, vem a calcinação, a etapa final do processo, onde a alumina é lavada para remover os resíduos do licor e depois é seca. Após isso, a alumina é calcinada à aproximadamente 1000°C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, com aspecto arenoso e branco (SILVA FILHO et al., 2007).

2.1.2 Características

A lama vermelha se apresenta como um material marrom avermelhado, geralmente composta por dois grupos de minerais, sendo o primeiro composto com os hidróxidos e óxidos de alumínio (gibbsita, boemita, diásporo), ferro (hematita e goethita) e outros (rutilo, anatásio, calcita, dolomita, quartzo); o segundo grupo composto com aluminossilicatos de sódio hidratados (zeólitas – sodalita e cancrenita), aluminatos tricálcio, muscovita, titanatos de Na, Ca ou Mg e outros (LIMA, 2006).

A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 µm, i.e. 325 mesh), apresenta uma área superficial de 13-22 m² g⁻¹ e tem como principal característica uma elevada alcalinidade, com pH na faixa de 10 a 13 (SILVA FILHO et al., 2007).

Independentemente do processo de produção, a composição da lama vermelha contém seis maiores substâncias químicas constituintes, são elas, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₃, SiO₃, Na₂O, CaO. Também encontra-se traços de V, Ga, Cr, P, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mg, Zr, Hf, Nb, U, Th, Y, K, Ba, Sr e raros traços de outros elementos (Kalkan, 2006; Singh et al., 1996, 1997; Tsakiridis et al., 2004). A composição química média da lama vermelha nos países produtores de bauxita é mostrada na Tabela 1. Pode-se notar que as maiores concentrações são de óxido de ferro e alumínio, pelo processo Bayer, assim como, óxido de cálcio e silício, pelo processo de sinterização.

Tabela 1 – Composição química média da lama vermelha dos países produtores de bauxita.

País	Composição média (%)					
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₃	SiO ₃	Na ₂ O	CaO
Índia	33,1	18,2	19,6	8,8	5,8	2,7
Itália	35,2	20,0	9,2	11,6	7,5	6,7
Turquia	36,9	20,3	4,9	15,7	10,1	2,2
Inglaterra	46,0	20,0	6,0	5,0	8,0	1,0
Grécia	40,8	19,9	5,8	6,8	2,7	12,6
França	26,6	15,0	15,7	4,9	1,0	22,2
Canadá	31,6	20,6	6,2	8,8	10,2	1,6
Jamaica	49,5	16,5	7,0	3,0	2,0	5,5
China	27,9	22,0	2,3	20,9	10,5	6,2
Austrália	28,5	24,0	3,1	18,8	3,4	5,2
Brazil	45,6	15,1	4,2	15,6	7,5	1,1
Alemanha	44,8	16,2	12,3	5,4	4,0	5,2
Espanha	37,5	21,2	11,4	4,4	3,6	5,5
EUA	35,5	18,4	6,3	8,5	6,1	7,7

Fonte: Adaptado de Liu e Zhang (2011).

Para Silva Filho et al., (2007), a qualidade da jazida de bauxita utilizada está diretamente ligada a quantidade de lama gerada, assim como o teor de sólidos com que a mesma é lançada. O método de disposição seca reduz a quantidade de rejeito gerado do que a de disposição úmida. Portanto, não se tem como afirmar com exatidão a quantidade de resíduo sólido gerado.

2.1.3 Disposição e estocagem

A disposição dos resíduos de lama vermelha é um problema de toda planta que utiliza o processo Bayer. Antigamente, toda a lama vermelha gerada era descartada em rios e mares, contudo, as leis ambientais exigem que este material seja armazenado em áreas especiais chamadas de lagos ou lagoas de resíduos, onde são projetados para evitar a contaminação do solo e via fluviais próximas.

Estas lagoas podem ser revestidos com argila impermeável e/ou manta de polietileno de alta densidade, como é feito na Alunorte (Barcarena/PA), onde a lama vermelha é transportada, filtrada por filtros de prensa e compactação, reduzindo 4 vezes o volume de armazenamento. Atualmente, o depósito de resíduos sólido (DRS 1) que está em operação, possui capacidade de armazenamento de 51,70 Mm³ e seu volume armazenado atual é de 47,90 Mm³ (HYDRO, 2019).

O depósito da ALUNORTE é revestido por membranas para evitar a infiltração para o solo, e a drenagem e águas pluviais são coletadas e levadas para a Estação de Tratamento de Efluentes Industriais, onde controla-se o pH e eliminam-se partículas para atender aos padrões estabelecidos pelas autoridades. Quando o depósito chega a sua capacidade total, ele é coberto por terra e plantado espécies vegetais locais. A tecnologia de deposição é denominada dry stacking (HYDRO, 2016 apud GOMES, 2016).

2.1.4 Risco Ambiental

Para Magalhães (2012), a mineração é uma atividade industrial extremamente importante e necessária, no entanto, pode acarretar impactos ambientais em todas suas fases e é considerada uma atividade que acarreta problemas de poluição sonora, da água e do ar, erosão e subsidência do terreno.

A toxicidade da lama vermelha possui diferentes classificações, uma vez que esta característica está relacionada com as diferentes metodologias de ensaios de avaliação utilizados, bem como a diversidade de sua composição química, onde varia de acordo com o tipo de tratamento (Bayer) ou origem do minério. No entanto, geralmente a lama vermelha se classifica como um resíduo perigoso por ter em sua composição metais pesados e elevada corrosividade (MANFROI, 2009).

Na Amazônia, a geração de resíduo da indústria de mineração é um fator preocupante para a sociedade e autoridades, uma vez que a implantação de projetos de extração de minério estão cada vez mais frequentes em municípios próximos aos centros urbanos, fazendo com que existam implicações ambientais inerentes aos descartes de grande quantidade de resíduo gerado nos processos de produção da indústria minero-metalúrgica (SOUZA, 2010).

Em 2003, aconteceu no município de Barcarena/PA um vazamento de lama vermelha, atingindo as nascentes do rio Murucupi. Da nascente a foz do rio ocorreram mudanças na coloração das águas, assim como o aumento nos teores de alumínio e sódio, e possível contaminação do aquífero (DE JESUS et al., 2004).

No ano de 2018, novamente ocorreu vazamento da lama vermelha das atividades de processamento da mineradora em Barcarena/PA, onde a Figura 5 (a) e (b) mostram pontos da cidade com água contaminada. Pesquisadores do Instituto Evandro Chagas (IEC) coletaram amostras de água e efluentes do igarapé Bom Futuro para testes, onde foi comprovada a contaminação, contendo chumbo, sódio, nitrato e alumínio, onde este último possuía concentração de 25% acima do permitido para a saúde humana.

Figura 5 – Cidade de Barcarena/PA após vazamento de lama vermelha em 2018.



Fonte: Blog Espaço Aberto.

Observa-se que inúmeras pesquisas já foram realizadas com o intuito de solucionar o problema ambiental, mas nenhum processo se mostrou economicamente viável e eficaz, que eliminasse definitivamente a questão, principalmente pelo alto volume de resíduo gerado anualmente.

2.1.5 Utilização

Durante vários anos, a lama vermelha foi considerada um resíduo inaproveitável para a indústria do alumínio (CHAVES, 1962). No entanto, o aumento anual considerável de quantidade de resíduo gerado fez com que pesquisas que

buscassem soluções economicamente viáveis fossem cada vez mais frequentes. No campo dos materiais de construção, destacam-se os seguintes trabalhos:

- Utilização como matéria-prima na indústria de cimento (SHIMANO & KOGA, 1979);
- Na preparação de cimentos ricos em ferro (SINGH et al, 1996);
- A influência dos íons vitrificantes: Fe, Na e Ti, na produção de cerâmica vermelha (SOUZA apud HILDEBRANDO, 1998);
- Como matéria prima na indústria de cerâmica industrial (HILDEBRANDO, 1998);
- Utilização da lama vermelha como matéria prima para a fabricação de pigmento inorgânico natural de comportamento pozolânico (PERA et al., 1997);
- Fabricação de clínquer (TSAKIRIDIS e LEONARDOU, 2004);
- Uso em concreto auto-adensável (RI-XIN LIU e CHI-SUN POON, 2016);
- Produção de vidros e cerâmicas (LIAO e SHIH, 2016);
- Fabricação de agregados leves (MOLINEAUX et al., 2016);
- Blocos de pavimentação (KUMAR e KUMAR, 2013);
- Modificadores das características reológicas e endurecidas das argamassas de cimento (SEFFF, HOTZA e LABRINCHA, 2011);
- Utilização em pavimentos de concreto (HYEOK-JUNG et al., 2018);
- Inserção como adição mineral ao cimento (ROMANO et al., 2017);
- Material Pozolânico em Substituição ao Cimento para Produção de Argamassas (MANFROI, 2009);
- Produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento (GOMES, 2017);

2.2 MANGANÊS

2.2.1 Minério de manganês

O manganês (Mn) é o nome dado a um metal encontrado em diversos ambientes geológicos, encontrando-se na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e

carbonatos. Seu número atômico é 25, apresenta peso atômico de 54,983 g e densidade entre 7,21 a 7,40 g/cm³. É um metal de qualidades relevantes para a utilização na indústria siderúrgica em razão de sua composição físico-químicas, exercendo papel de dessulfurante (diminuidor da quantidade de enxofre) e de desoxidante (propício a corrosão e ferrugem, por possuir maior afinidade com o oxigênio do que com o ferro) (BRASIL, 2017).

De acordo com Bastista (2010), sua utilização na indústria metalúrgica está associado à produção de aços especiais e em alguns casos, utilizado para eliminação de impurezas, com o enxofre. Também pode ser utilizado na confecção de ligas metálicas com cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo.

O manganês é encontrado em vários outros minerais. As condições do ambiente e pH do meio contribuem para suas diferentes fases encontradas. A Tabela 2 mostra os principais minerais do manganês.

Tabela 2 – Principais minerais do manganês.

Mineral	Fórmula Química	Tipo de Ocorrência
Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	Óxidos
Pirolusita	Mn ₂ -β	
Nsutita	Mn ₂ -γ	
Bimessita	Mn ₂ -δ	
Jacobsita	(Mn,Fe) ₃ O ₄	
Hausmannita	Mn ₃ O ₄	
Psilomelana	BaMn ₅ O ₁₀ .H ₂ O	
Todorokita	(Mn, Ca) Mn ₅ O ₁₁ .H ₂ O	
Manganita	MnO(OH)-γ	Hidróxidos
Groutita	MnO(OH)-β	
Rodonita	MnSiO ₃	Silicatos
Tefroíta	Mn ₂ SiO ₄	
Espessartita	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	
Braunita	(Mn,Si) ₂ O ₃	
Rodocrosita	MnCO ₃	Carbonatos

Fonte: SANTOS (2013)

De acordo Almeida (2010), no Brasil, as jazidas de minérios intempéricos de médio e pequeno porte são mais comuns. O protominério é um gondito, sendo uma

rocha metassedimentar, composta basicamente por quartzo e por espessartita – $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Ao passar pelo processo intempérico, a espessartita é decomposta em óxido de manganês e sílica mais alumina. O óxido de manganês forma pirolusita e outros óxidos, hidróxidos e hidratos de manganês. Parte da sílica se cristaliza como quartzo, ao mesmo tempo que o restante reage com a alumina para a formação o argilomineral caulinita.

Assim, as tipologias menos alteradas têm composição próxima à do protominério (basicamente espessartita e quartzo), enquanto as mais intemperizadas constituem-se de óxidos/hidróxidos de manganês, mais quantidades variáveis de quartzo e caulinita menor. As tipologias intermediárias contêm misturas destes minerais, isto é, minerais de alteração, mais espessartita e quartzo. Normalmente, os teores de manganês se elevam de acordo com o grau de intemperização (Almeida, 2010). Na Tabela 3 pode-se ver a classificação das principais minas brasileiras quanto à origem geológica do minério explorado.

Tabela 3 – Classificação quanto à origem, de minas de manganês no Brasil.

Mina	Localização	Características
Urucum	Corumbá - MS	Sedimentar
Quadrilátero Ferrífero	Belo Horizonte/Itabira/Nova Lima/Ouro Preto - MG	Metamórfico
Azul	Parauapebas – PA	Sedimentar
Serra do Navio	Serra do Navio – AP	Enriquecimento supergênico
Morro da Mina	Conselheiro Lafaiete – MG	Metassedimentar com enriquecimento supergênico

Fonte: Almeida (2010).

De acordo com Santos (2013), devido a variedade de minerais de manganês ser alta, chegando na casa de centenas, alguns encontram-se em maior quantidade, assim como outros minerais são encontrados em menor quantidade.

SAMPAIO et al., (2008), descreve os minerais do manganês mais comuns:

- Pirolusita: comumente formada pela oxidação de outros minérios de manganês, com a maior importância comercial.

- Psilomelana: segundo mineral com mais importância comercial. Se apresenta como um óxido hidratado composto com 45 a 60% de Mn, assim como possui quantidades variáveis de bário e potássio. Geralmente encontrado em depósitos secundários, como uma forma coloidal de MnO_2 podendo conter impurezas e também água, sódio, potássio e bário.
- Rodocrosita: é um carbonato (CaCO_3) de manganês com quantidades variáveis de ferro, cálcio e carbonatos de manganês.
- Rodonita: é um silicato de manganês, onde em sua estrutura cristalina ocorrem cálcio, na forma de CaSiO_3 no máximo 20% em peso; Fe^{2+} , substitui o Mn em 14% em peso; zinco substitui a formação de um tipo de rodonita, chamada de fowlerita, $\text{Ca}(\text{Zn},\text{Mn})_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$. A rodonita é encontrada em depósitos de manganês por intermédio de resultados de atividades metamórficas. Quando isento de impurezas, pode ser formado com base em rodocrosita que, ao reagir com a sílica, produz rodonita e dióxido de carbono, de acordo com a reação:



- Manganita: formado pela redução de pirolusita, o mineral ocorre em veios e está associado a outros minerais de manganês.
- Braunita e manganita: ocorrem em menor quantidade e comumente encontrados depósitos de manganês. A braunita contém até 10% de SiO_2 , que a transforma em oxissilicato, sendo o único com importância comercial.
- Liftingilita (LiMnPO_4): é um óxido de manganês que contém em sua composição outros metais, como cobalto, níquel e cobre.
- Nsutita ($\text{MnO}_2\text{-}\gamma$): é um composto não estequiométrico e poroso, utilizado na fabricação de baterias, gerando melhor rendimento. O nome origina-se da região de Nsuta, no Gana.
- Todorokita: Seu nome provém de Todoroki, mina de manganês no Japão, onde foi encontrado em nódulos de manganês.

2.2.2 Utilização

A indústria siderúrgica é a maior consumidora do minério de manganês produzido, a qual consome aproximadamente 85% da produção. O restante da

produção é utilizado pelas indústrias de pilhas eletrolíticas (10%) e indústria química (5%) (SANTOS, 2013).

O manganês e o silício, na indústria siderúrgica, são elementos importantes na produção do aço, atuando como deoxidantes (sendo o principal, o silício), desulfurantes e elementos de liga. O manganês é um desoxidante mais leve do que o silício e de maior eficácia, devido à formação de estáveis silicatos e aluminatos de manganês, ao mesmo tempo que atua como dessulfurizador (OLSEN e TANGSTAD, 2004).

Gonçalves e Serfaty (1976) apud Santos (2013), citam que o manganês é adicionado nos processos siderúrgicos de alto forno e aciaria, com a função de reduzir a quantidade de enxofre presente no gusa e no aço. O enxofre é uma impureza que acarreta na formação de FeS, onde acarreta no aço uma dificuldade no processo de laminação e forjaria. No entanto, o manganês forma MnS, melhorando as propriedades do aço, sendo assim, usado como elemento de liga, em quase todas as variedades de aço.

As ferro ligas são produzidas com ferro em menor quantidade que outro metal de sua composição com a finalidade de melhorar certas características do aço, dependendo da sua utilização. Outros elementos também são utilizados, como níquel, manganês, nióbio, cromo e silício.

Os variados tipos de ligas de manganês são divididos em 4 grandes grupos, segundo Olsen et al (2007 apud SANTOS, 2013), sendo as principais: a liga Ferro Manganês Alto, Médio e Baixo Carbono (AC, MC e BC, respectivamente) e variações de Silício-manganês mostrados na Tabela 4, bem como outras ligas comerciais.

Tabela 4 – Especificação das principais ligas de manganês (%) (adaptada).

Liga	Mn	C	Si	P	S	B(ppm)
AC FeMn	78	7,50	0,30	0,20	--	--
MC FeMn	80-83	1,50	0,60	0,20	--	--
MC FeMn	80-83	1,00	0,60	0,20	--	--
BC FeMn	80-83	0,50	0,60	0,20	--	--
SiMn	67	1,70	17,50	0,10	0,02	200
SiMn	67	1,50	17,50	0,10	0,02	200
SiMn	68	2,00	17-20	0,15	0,02	200
BC SiMn	60-63	0,50	25-27	0,10	0,01	100
BC SiMn	59-63	0,10	26-30	0,10	0,01	100
UBC SiMn	58-62	0,05	27-31	0,05	0,01	100

Fonte: Olsen, Tangsrud e Lindstad (2008) apud Castro (2011).

O minério de manganês é destinado ainda a diversos usos não-metalúrgicos. Após beneficiamento, pode ser empregado em componentes de pilhas e baterias, na agricultura (fertilizantes, fungicidas e rações) e em compostos químicos na produção de agentes oxidantes para corantes, aromatizantes, de secagem de pintura e de vedação (DIAS E CAXITO, 2018).

O manganês é utilizado na indústria do vidro e da cerâmica. Tem como finalidade combater o efeito do ferro, onde é encontrado comumente como impureza na matéria prima, que confere ao vidro uma cor esverdeada, e como corante para dar tons de roxo e preto (SANTOS, 2013). Segundo Castro (2011), na indústria da cerâmica, é utilizado na produção de esmaltes marrons, roxos e pretos para telhas e tijolos coloridos.

Também é utilizado como nutriente para solos que possuem deficiência desse mineral. Sua forma de utilização é através de pulverização de sulfato de manganês na plantação. Reis (2005) ressalta que o manganês já faz parte de várias reações enzimáticas e na fotossíntese onde atua na assimilação do nitrogênio amoniacal onde seu aproveitamento deve ser imediato, caso não aconteça, será

perdido. Promove também o desenvolvimento melhorado das raízes e contribui com a resistência dos vegetais em épocas de seca.

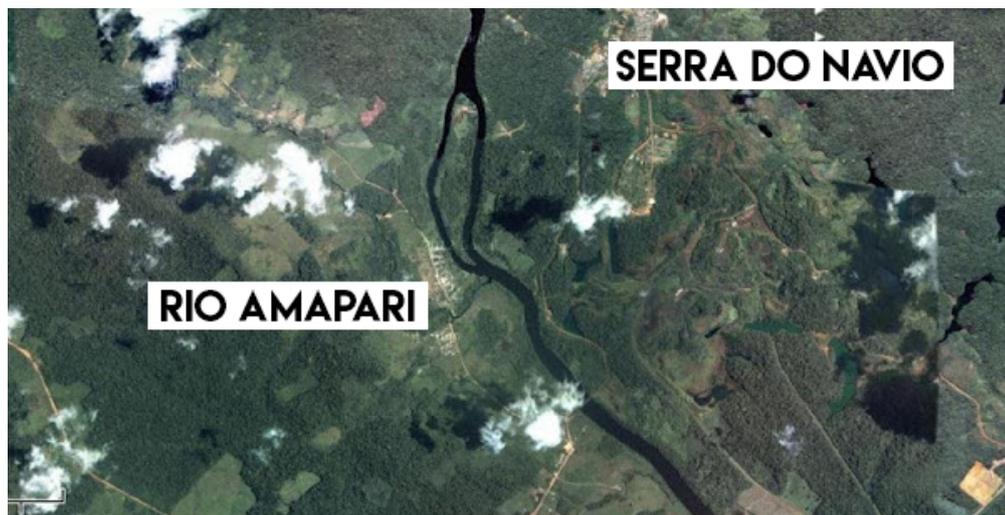
Minérios de manganês, contendo pirolusita, com teores de MnO_2 entre 70 e 80%, é aplicado na fabricação de pilhas e baterias. O MnO_2 é usado como cátodo em baterias alcalinas. Para essa finalidade, o MnO_2 não deve possuir impurezas como cobre, níquel, cobalto e arsênio, além de um teor de óxido de ferro de até 4% (SAMPAIO et al, 2008 apud SANTOS, 2013).

2.2.3 Exploração e beneficiamento

No ano de 2016, as reservas mundiais de manganês foram de 708,1 milhões de toneladas de minério, distribuídas nos países: Brasil, com 136 Mt (19,3%); África do Sul, com 200 Mt (28,2%); Ucrânia, com 140 Mt (19,8%); Austrália, com 91 Mt (12,9%); Índia com 52 Mt (7,3%); China com 44 Mt (6,1%), Gabão com 22 Mt (3,1%) e Gana 13 Mt (1,8%). Esses países listados detêm cerca de 98,5% da totalidade das reservas mundiais. A produção média de concentrado de manganês no Brasil, chegou a uma quantidade de 2,8Mt. As principais empresas produtoras foram: VALE S/A (MG e PA), Mineração Buritirama S/A (PA) e Mineração Corumbaense Reunidas S/A (MS) que, juntas, totalizam 92,8% da produção (BRASIL, 2017).

Segundo Scarpelli (2003), a empresa ICOMI explorou e comercializou minérios de manganês da Serra do Navio no estado do Amapá, localizada às margens do rio Arapari, como mostra a Figura 6, nos anos de 1957 até 1997. Grande parte de sua produção era constituída de blocos naturais de manganês, onde passavam pelo processo de britagem, peneiramento e classificados granulometricamente.

Figura 6 – Localização da Serra do Navio no estado do Amapá.



Fonte: Blog Amapá, minha amada terra.

Para Sampaio et al (2008), cada vez mais, as aplicações dos produtos de manganês exigem um teor maior do metal e uma quantidade ainda menor de impurezas. Tais características, resultaram na prática de beneficiamento dos minérios, com circuitos de concentração mais complexos. Além disso, os depósitos de manganês possuem vários aspectos distintos, com isso, demandando processo especial de beneficiamento. Não existe, para os minérios de manganês, um processo único de concentração utilizado, pelo menos para a maioria deles, como acontece como os minérios de cobre, processados por flotação.

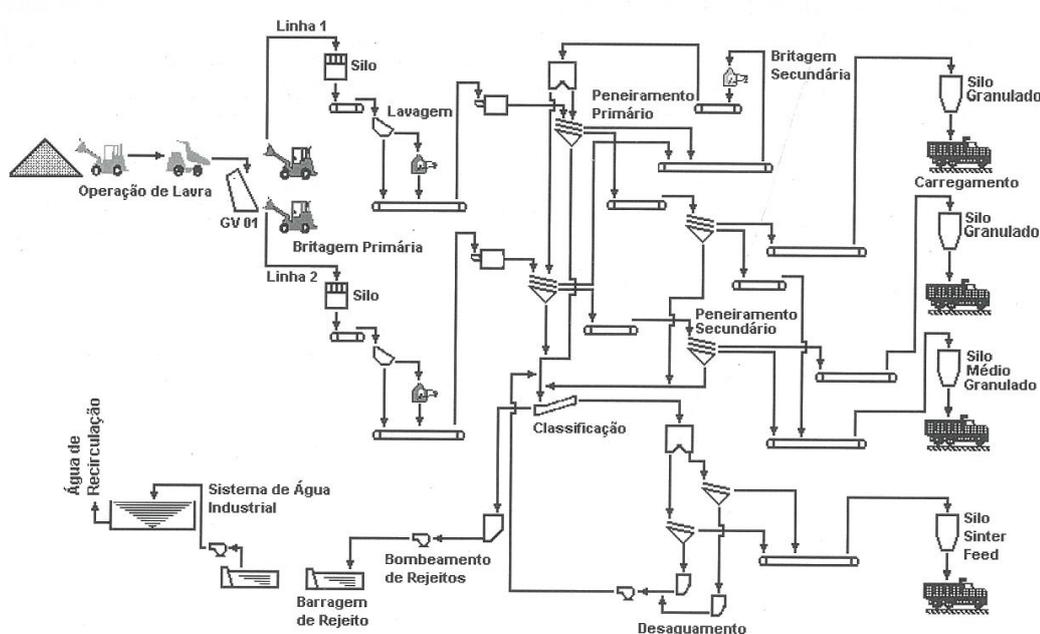
O minério de manganês tradicionalmente em função de sua utilização é tecnicamente preparado em usina de beneficiamento com uma seqüência de operações de britagem, peneiramento e classificação, produzindo produtos de granulometria distintas: minério granulado com dimensões entre 75 e 35 mm, minério médio com dimensões variando entre 35 e 9mm e minério de manganês fino (sinter-feed) com granulometria variando de 9 mm a 0,15mm (BRASIL, 2009).

Em geral, o fluxograma das unidades de concentração para minérios de manganês consiste em uma grelha, para remoção de material orgânico (pedaços de madeira) e outros materiais de mesma dimensão. Logo depois, o minério segue para uma estação de britagem, em britador de mandíbulas ou de rolos, para uma redução granulométrica até 80 mm. O minério britado segue para o estágio de atrição em troméis cegos ou em lavadores de cascalho (log washer), para desagregar a fração argilosa do minério. A fração constituída de nódulos de manganês, resistente ao

processo de lavagem, é removida por separação granulométrica realizada em peneiras rotativas ou vibratórias. A fração grossa, acima de 6 mm, constitui o concentrado granulado (lump), preferido para fins metalúrgicos. Em geral, com faixa granulométrica entre 18 e 6 mm, o manganês contém silicatos ou bauxita (SAMPAIO et al, 2008).

Segundo Sampaio et al (2008), o processo de beneficiamento do manganês resume-se em duas etapas, via regra geral, de britagem e classificação. A Figura 7 mostra o fluxograma do beneficiamento do minério de manganês na mina do Azul, em Carajás/PA.

Figura 7 – Fluxograma do beneficiamento do minério de manganês na mina do Azul, em Carajás/PA.



Fonte: Sampaio et al, 2001.

O processamento do minério na Serra do Navio/AP, seguia as etapas de moagem, lavagem com água, turbinamento e peneiramento intitulado pelos autores Drummond e Pereira (2007), como processo primário.

Os produtos da extração na Serra do Navio/AP davam origem à quatro tipos de minérios de manganês, sendo três denominados de grosso, bitolado e bitomiúdo. Após o processamento primário, seguiam para os vagões ferroviários e carregados nos navios. O quarto tipo era denominado de minério fino, depositado em pilhas, pois até 1970 não tinha valor comercial (DRUMMOND e PEREIRA, 2007).

Segundo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) em 2018, avaliou que as pilhas de manganês granulados têm 3,2 milhões de toneladas de minério e as bacias de rejeitos contêm mais de 6,5 milhões de toneladas de minério fino, totalizando 9,7 milhões de toneladas. A Figura 8 mostra o rejeito de manganês depositado em pilhas na Serra do Navio/AP.

Figura 8 – Pilha de rejeito de manganês na Serra do Navio/AP.



Fonte: Site de notícias g1.

Para Drummond e Pereira (2007), a diminuição dos minérios extraídos com alto teor e o volume de finos acumulados em pilhas desde o início da exploração, outros processos, de pelletização e sinterização, foram implantados e denominados de processamento secundário. A pelletização consiste na transformação dos minérios concentrados em pelotas e a sinterização, consiste no derretimento dos finos através de calor para a formação de um aglomerado de característica quebradiça que pode ser utilizado em processos siderúrgicos em diferentes tamanhos. O teor do material fino concentrado aumenta de seus 36% para 51% após a sinterização.

2.2.4 Aspecto ambiental e aproveitamento do rejeito

O princípio do desenvolvimento sustentável está amparado no tripé crescimento econômico, equidade na distribuição de renda e preservação da

natureza, e diante da quantidade elevada de resíduos gerados pela indústria, a política dos três R's (Reduzir, Reutilizar e Reciclar) se apresenta como uma alternativa que além de viável, se torna fundamental para a premissa do desenvolvimento sustentável. Com isso, a busca por alternativas que reduzam o impacto ambiental, como a utilização dos resíduos gerados pela exploração mineral aumentou ao longo dos anos.

Castro (2011) verificou a possibilidade de utilização do rejeito de manganês como matéria prima de cerâmicas vermelhas para blocos de vedação. O resíduo foi incorporado à argila comercial, gerando massas cerâmicas com teores de 0; 2,5; 5 e 10% onde as formulações passaram por processo de sinterização em diferentes temperaturas, 850°C, 950°C e 1050°C. A formulação com adição de 10% na queima à 1050°C foi a que apresentou melhores propriedades, com aumentos de até 130% na resistência à flexão. Da mesma forma que analisou as características diminuindo a temperatura de queima para 850°C, com redução de energia dispendida para a produção da cerâmica, resultando em aumento da resistência a flexão para 36,6 MPa. Portanto, a adição do rejeito à massa para produção de cerâmicas apresentou resultados satisfatórios do ponto de vista técnico.

Salguero et al (2014) pesquisaram a possibilidade da aplicação dos rejeitos da exploração de minérios de manganês do Cinturão da Península Ibérica, na produção de concreto. Foi utilizado o rejeito de manganês em forma de pó com substituição de 20% do agregado miúdo. Foram feitos estudos comparativos entre as amostras de referência e as amostras com a substituição. A pesquisa apontou a adequação do novo material para aplicação, principalmente quanto a resistência à compressão. A amostra com a substituição de 20% atingiu maior resistência à compressão (56,44MPa) aos 28 dias, em relação à amostra de referencia (41,03 MPa) aos 28 dias. Portanto, concluíram que o rejeito de manganês aumentou as propriedades do concreto e também foi sugerido o reaproveitamento do rejeito no setor de construções rodoviária por ser um grande consumidor de concreto e pelas aplicações serem com baixas exigências estruturais.

Nascimento (2015) verificou a possibilidade de adicionar o rejeito de manganês na fabricação de tijolo solo cimento. A análise foi de um traço de 1:9 (cimento:solo), com as proporções de 0% (referência), 0,5%, 1%, 2% e 3% de rejeito mineral acrescentados, em relação ao volume de solo utilizado. O autor constatou

que a utilização é promissora, tendo em vista que todas as amostras atenderam os requisitos normativos de resistência mecânica, absorção de água e quase nenhuma variação dimensional.

Viveiros (2017) analisou a utilização do rejeito de manganês como material de construção. No estudo, duas alternativas para uso do minério foram investigadas. A primeira, utilizando o minério como fíler no cimento Portland fabricando argamassas com substituições de 6, 8 e 10% ao cimento e a segunda como agregado miúdo na confecção de concretos com substituições de 15,20,25 e 30% ao agregado miúdo natural. Em relação às argamassas, a utilização do rejeito como fíler incrementou a resistência a compressão para os percentuais de 6 e 8%, assim como para resultados de absorção total e índice de vazios. Na utilização como agregado miúdo, os concretos com substituição de 15 e 20% obtiveram resultados melhores nos ensaios de resistência à compressão axial.

Em todas as amostras, a propriedade de resistência à tração e módulo de elasticidade, os resultados foram satisfatórios, nos quais se destacam os concretos com 20, 25 e 30% de substituição. A conclusão da pesquisa foi que o comportamento do rejeito de manganês se mostrou satisfatório tanto como fíler, como agregado miúdo.

2.3 ADIÇÕES MINERAIS EM CIMENTOS PORTLAND

2.3.1 Características gerais

A emissão de dióxido de carbono (CO_2) durante as etapas de fabricação do cimento Portland acontece de forma majoritária na etapa de calcinação, na ordem de 50%. A queima dos combustíveis é responsável por 40% das emissões, e os 10% faltantes fazem parte de outras etapas do processo (BATTAGIN, 2016).

Scrivener (2014) afirma que 40% das emissões de CO_2 estão diretamente ligadas à utilização de combustíveis e eletricidade. Entretanto, o restante das emissões totais, em torno de 60%, tem como origem a decomposição da matéria-prima do cimento, o carbonato de cálcio, que se decompõe em óxido de cálcio, liberando assim, o gás carbônico. Estima-se que a cada 1 tonelada de clínquer produzido, a quantidade de CO_2 liberado é equivalente à 900kg.

A possibilidade de se diminuir a quantidade de clínquer utilizado na fabricação de cimentos Portland sem que se perca propriedades de resistência e de durabilidade, se faz necessário o emprego de materiais alternativos, na medida em que os mesmos contribuem com a manutenção ou melhoria de certas características do cimento Portland comum. Atualmente, os materiais que possuem essas propriedades e características, associadas à redução do teor de clínquer na composição do cimento, são as chamadas adições minerais.

Duart (2008), apud Lins (2017), cita que de forma geral, as adições minerais são compostas por material inorgânico, com finura normalmente inferior ou igual ao do cimento. A classificação destas adições, de acordo com Tutikian e Dal Molin (2008), é separada em dois grupos, em função de sua ação físico-química: adições quimicamente ativas e adições quimicamente inativas ou inertes.

O grupo das adições quimicamente ativas está dividido entre materiais cimentantes e pozolânicos, onde os cimentantes são materiais que não dependem da reação com o hidróxido de cálcio para formar os compostos aglomerantes hidratados, tendo como exemplo de adição a escória de alto forno. As pozolanas são materiais que reagem quimicamente com o Ca(OH)_2 quando em presença de água, formando produtos de característica resistente, como por exemplo, a cinza volante e argila calcinada (GOBBI, 2014).

As adições quimicamente inertes são o que chamamos de filer, que se caracteriza como um material que melhora a característica física, através do efeito filer, responsável pelo refinamento dos poros em materiais cimentícios. Porém, quando utilizado concomitantemente com outras adições minerais específicas, este material pode apresentar comportamento de interação química, contribuindo assim para a propriedade mecânica do compósito (SCRIVENER, 2014).

Mehta e Monteiro (2008) citam que a economia de custo de produção foi o fator principal do desenvolvimento de cimentos Portland compostos, bem como, em países da Europa e Ásia, com o incentivo ao crescimento acelerado da produção de cimentos compostos, resultou em economia de energia e de clínquer. Portanto, em pouco tempo, a produção de cimentos compostos com adições minerais superou a produção de cimentos comuns, principalmente nos Estados Unidos.

Cincotto (2011) conceitua que o cimento Portland comum é um material composto de clínquer e de sulfato de cálcio, e os cimentos Portland compostos, pela adição ou substituição do clínquer por filer calcário, materiais pozolânicos como:

cinza volante, sílica ativa, argila calcinada e escória de alto forno. Também reitera que o clínquer é um material polifásico, com teores de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico específicos de cada fábrica. Portanto, para reagir com a água, o cimento Portland comum possui cinco constituintes e o cimento Portland composto possui seis, tornando assim o sistema complexo, uma vez que cada constituinte reage de uma forma distinta. O Quadro 1 mostra a designação dos cimentos Portland brasileiros e o Quadro 2 mostra os limites de composição do cimento Portland, de acordo com a NBR 16697 (2018).

Quadro 1 - Designação com siglas e classe do cimento Portland (adaptada).

Tipo	Subtipo	Sigla	Classe de resistência	Sufixo		
Cimento Portland comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC		
	Com adição	CP I-S				
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CP II-E				
	Com material carbonático	CP II-F				
	Com material pozolânico	CP II-E				
Cimento Portland de alto forno		CP III				
Cimento Portland pozolânico		CP IV				
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	ARI			
Cimento Portland Branco	Estrutural	CP B	25, 32 ou 40			
	Não Estrutural	CP B	-			

Fonte: ABNT, 2018.

Quadro 2 – Limites de composição do cimento Portland (adaptada).

Tipo	Subtipo	Sigla	Clínquer + sulfato de Cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum	Sem adição	CP I	95 – 100	0 – 5		
	Com adição	CP I-S	90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CP II-E	51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
	Com material carbonático	CP II-F	71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
	Com material pozolânico	CP II-E	75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno		CP III	25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico		CP IV	45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	90 – 100	0	0	0 – 10
Cimento Portland Branco	Estrutural	CP B	75 – 100	-	-	0 – 25
	Não Estrutural	CP B	50 – 74	-	-	26 – 50

Fonte: ABNT, 2018.

Diante do cenário atual de escassez de subprodutos oriundos de processos industriais e da demanda urgente de materiais alternativos para substituir o clínquer, outras adições minerais vêm sendo propostas como substitutas. Porém, para que seja viável, precisam apresentar quantidade disponível em larga escala, além de possuírem características pozolânicas ou de hidraulicidade, para que efetivamente mantenham o desempenho mecânico e de durabilidade necessitado.

As misturas cimentícias, contendo clínquer, gesso, pozolana e fíler, oriundos de rejeito, se mostra uma proposta de cimento altamente sustentável, com a finalidade de reduzir o impacto ambiental gerado pela inutilização e acúmulo dos resíduos, bem como, uma possível redução da emissão de CO₂, uma vez que as proporções de clínquer são reduzidas.

2.3.2 Misturas cimentícias com adições minerais

Para Isaia e Gastaldini (2009), as vantagens técnicas e econômicas que adições minerais possuem comparado ao cimento Portland em estruturas de concreto são bastante conhecidas, especialmente em relação à durabilidade. Pesquisadores como Mehta, Swamy, Malhotra e outros, já publicaram inúmeros artigos onde enfaticamente falam das vantagens do uso de altos teores de adições minerais em substituição ao cimento Portland na produção de concretos.

Reis e Camões (2010) analisaram o desempenho de misturas ternárias, onde substituíram o cimento Portland por cinza volantes e metacaulim para analisar as propriedades de espalhamento, resistência à compressão e flexão aos 3, 7, 14, 21, 28 e 90 dias. A Tabela 5 mostra as composições propostas pelos autores.

Tabela 5 – Composição de misturas ternárias dos autores (adaptada).

Comp.	Designação	Materiais						
		L [kg/m ³]	C [%]	MTK [%]	CV [%]	M [kg]	A/L [-]	SP [%L]
I	PADRÃO	484	100	0	0	1457,9	0,55	0
II	10%MTK	484	90	10	0	1449,1	0,55	1,5
III	20%CV	484	80	0	20	1422,8	0,55	0
IV	40%CV	484	60	0	40	1387,6	0,55	0
V	60%CV	484	40	0	60	1352,5	0,55	0
VI	10%MTK+20%CV	484	70	10	20	1414,0	0,55	0
VII	10%MTK+40%CV	484	50	10	40	1378,8	0,55	0,4
VIII	10%MTK+60%CV	484	30	10	60	1343,6	0,55	1,5

Fonte: Reis e Camões (2010).

Constataram que as cinzas volantes retardam o crescimento da resistência mecânica nas primeiras idades, sendo proporcional à quantidade de cinza incorporada. Contudo, o metacaulim aumentou as resistências em todas as idades, em todas as porcentagens de substituição. Concluíram que é possível produzir concretos eco-eficientes com elevados teores de substituição de cimento por cinza volante e metacaulim, contribuindo com a diminuição dos impactos ambientais associados ao consumo de cimento.

Antolini (2015) investigou a retração total e penetração de íons cloreto em misturas ternárias e quaternárias constituídas de cinza de lodo de ETA

(calcinada à 600°C), escória de alto forno e cinza de casca de arroz. A Tabela 6 mostra as misturas e proporções de materiais estudados.

Tabela 6 – Proporções das adições minerais em cada mistura (adaptada).

Misturas a serem realizadas (Siglas)	Proporção das adições minerais em cada mistura			
	Proporção de Cimento Portland CPV-ARI	Cinza de Lodo de ETA	Escória de Alto Forno	Cinza de Casca de Arroz
5 L	95%	5%	-	-
10 L	90%	10%	-	-
15 L	85%	15%	-	-
20 L	80%	20%	-	-
25 L	75%	25%	-	-
30 L	70%	30%	-	-
5 EAF	75%	20%	5%	-
10 EAF	70%	20%	10%	-
5 CCA	80%	15%	5%	5%

Fonte: Antolini (2015)

A autora concluiu que em todas as misturas ternárias o valor de penetração de cloretos foi inferior ao de referência, evidenciando a influência benéfica das duas adições. Entretanto, todas as misturas apresentaram valores de retração maiores do que a de referência.

Outros estudos como NEHDI (2001), conclui que composições ternárias e quaternárias com adições minerais, proporcionam composições únicas de produção de concretos sustentáveis, com propriedades excelentes e que pode de fato constituir a próxima geração de produtos de cimento.

Chorzepa et al (2018) mostraram que misturas binárias e ternárias contendo metacaulim, sílica ativa, carbonato de cálcio, escória de alto forno e cinza volante, melhoraram as propriedades de concretos, aumentando em torno de 21% a resistência mecânica.

3 ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE UMA MISTURA CIMENTÍCIA COM LAMA VERMELHA E RESÍDUO DE MANGANÊS

RESUMO

Durante os últimos anos, o mundo todo vem sofrendo com as variações ambientais causadas pelo aquecimento global. Um dos fatores preponderantes para o aumento das temperaturas da atmosfera e oceanos são as emissões produzidas a partir de processos de queima industrial. Com largo potencial ainda em atividade, a indústria do cimento é uma das que mais contribui para esse processo, fato que vem fomentando a busca por alternativas tecnológicas menos agressivas ao meio ambiente. Nesse contexto, este artigo apresenta as características físico-químicas de duas potenciais alternativas: lama vermelha e rejeito de manganês. Após ensaios laboratoriais são apresentados resultados relevantes que mostram comportamentos distintos para os dois materiais, com um destaque para a lama vermelha, que apresentou um nível de pozolanicidade muito próximo daquele requisitado por norma.

ABSTRACT

During the past few years, the whole world has been suffering from environmental variations caused by global warming. One of the main factors for the increase in the temperatures of the atmosphere and oceans is the emissions produced from industrial burning processes. With a large potential still in operation, the cement industry is one of the biggest contributors to this process, a fact that has been encouraging the search for technological alternatives that are less aggressive to the environment. In this context, this article presents the physicochemical characteristics of two potential alternatives: red mud and manganese reject. After laboratory tests, relevant results are presented that show different behaviors for the two materials, with an emphasis on the red mud that presented a level of pozzolanicity very close to that required by the standard.

3.1 INTRODUÇÃO

O Estado do Pará é um dos principais detentores de reservas de bauxita no território brasileiro, com 2,7 bilhões de toneladas de bauxita, que equivale a quase 75% das reservas totais brasileiras, onde seu beneficiamento acontece através do método Beyer, onde 70 a 75% da massa total é procuto, o restante é descartado como rejeito, assim, gerando o que é chamado de lama vermelha (QUARESMA, 2009). Assim como a bauxina, outro mineral de grande abundância no Brasil é o Manganês. O país ocupa o 5º lugar entre os maiores produtores no mundo, sendo responsável em 2014, por 6,2% da produção mundial, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral.

A geração de resíduos industriais da mineração vem causando ao longos dos anos impactos ambientais gravíssimos, o que torna a busca pela utilização destes materiais na construção civil, cada vez mais constante. Segundo Drummond (2000), na Serra do Navio, durante 34 anos de exploração do manganês, foram produzidas 48 milhões de toneladas para exportação, onde o material descartado era acumulado em pilhas nas margens do rio Amapari e até hoje causa impacto na região. No Pará, em Barcarena, a geração de lama vermelha oriunda do processo Bayer, é em torno de 6,5 toneladas ao ano (MAGALHÃES, 2012).

Alguns trabalhos vem buscando uma alternativa viável para os dois materiais, onde podemos citar a utilização do manganês como filer para concretos (YANG et al., 2014), para produção de materiais cimentícios semi-sulfoaluminados com resíduo de manganês eletrolítico (HOU et al., 2012) e como material de construção civil (VIVEIROS, 2017). Com o resíduo de bauxita, podemos destacar a tentativa de uso em cimentos (MONTINI, 2009), análise do efeito da calcinação em misturas com cimento Portland (LIBERATO et al., 2012) e sua utilização como pigmento para argamassas e concretos (LIMA, 2006).

Diante disto, o presente trabalho busca complementar as pesquisas já realizadas, a fim de caracterizar a lama vermelha e o manganês, através de análises físicas, químicas e verificação do Índice de Atividade Pozolânica com Hidróxido de Cálcio e cimento Portland, para futura utilização em misturas cimentícias.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Materiais

- Lama Vermelha

A amostra de lama vermelha estudada foi obtida através de rejeito do processo Bayer realizado na bauxita, de uma indústria produtora de alumina, localizada na região de Barcarena, no estado do Pará. O material foi seco em estufa à uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, e posteriormente queimado à diferentes temperaturas, de 400, 500, 600, 700 e 800°C , em forno tipo Mufla Microprocessado da marca QUIMIS, modelo Q318M, para a escolha na produção das pastas. A Figura 9 mostra a lama in natura.

Após a secagem inicial em estufa, as amostras foram levadas à um moinho de bolas da marca QUIMIS, modelo Q298, para quebra dos torrões, durante um período de 6 horas, para subsequente queima e peneiramento em peneira com abertura de 0,075mm. A Figura 10 mostra a lama após o processo de queima e peneiramento.

Figura 9 – Lama vermelha in natura.



Fonte: Autora (2020).

Figura 10 – Lama vermelha após calcinação e peneiramento.



Fonte: Autora (2020).

- Rejeito de Manganês

O rejeito de manganês utilizado para esta pesquisa é procedente da exploração deste mineral na região de Serra do Navio, localizadas nas margens do Rio Amapari, no estado do Amapá, de uma mina desativada, entretanto, ainda existem pilhas deste material estocado aos arredores do local de exploração.

O material passou primeiramente pelo processo de secagem em estufa à uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, após isto, foi utilizado um almofariz para trituração manual do mesmo e posteriormente peneirados para obtenção de granulometria abaixo de $0,075\text{mm}$. A Figura 11 mostra o rejeito de manganês após o processo de secagem, trituração e peneiramento.

Figura 11 – Rejeito de manganês após secagem, trituração e peneiramento.

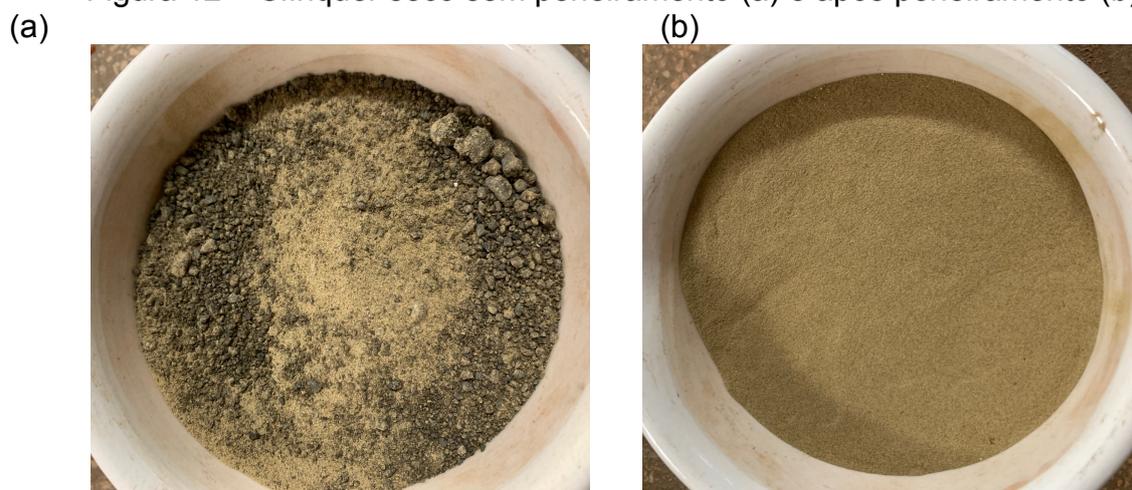


Fonte: Autora (2020).

- Clínquer

Para a produção das argamassas com as proposições das mistura cimentícias, foi utilizado clínquer fornecido por uma fábrica de cimentos, retirado desta seco e armazenados em sacos de 30 kg. Primeiramente o material passou pelo Abrasão Los Angeles durante 3 horas para reduzir sua granulometria inicial e após isto, foi peneirado em peneira de abertura $0,075\text{mm}$, onde a Figura 12 (a) e (b) mostram o material seco recebido da fábrica e após passar pelo processo de peneiramento, respectivamente.

Figura 12 – Clínquer seco sem peneiramento (a) e após peneiramento (b).



Fonte: Autora (2020).

- Gipsita

A gipsita, sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi fornecida pela mesma fábrica que cedeu o clínquer, seca e armazena em saco de 30kg.

- Cimento

Para os ensaios de determinação do índice de atividade pozolânica (NBR 5752, 2014), utilizou-se o cimento CP II-F 32, onde suas propriedades são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades do cimento CP II-F 32.

Ensaios Físicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Expansão a quente	mm	0,26	0,42	0,10	0,11
Tempo de pega (Início)	minutos	238	259	215	13
Tempo de pega (Fim)	minutos	287	314	264	15
Água de consistência normal	%	27,0	27,5	26,7	0,2
Blaine	cm ² /g	3.378	3.444	3.335	36,34
Peneira #200	%	1,13	1,48	0,67	0,26
Peneira #325	%	7,14	9,28	5,39	1,12
Resistência à compressão (1 dia)	MPa	15,8	17,1	14,8	0,8
Resistência à compressão (3 dias)	MPa	30,1	32,7	28,1	1,4
Resistência à compressão (7 dias)	MPa	35,8	37,8	34,4	1,1
Resistência à compressão (28 dias)	MPa	42,3	43,4	40,9	0,8
Massa Específica	g/cm ³	3,06			
Ensaios Químicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Al ₂ O ₃	%	4,28	4,47	4,13	0,09
SiO ₂	%	18,30	18,75	17,78	0,35
Fe ₂ O ₃	%	2,94	3,08	2,80	0,06
CaO	%	61,35	61,75	60,81	0,31
MgO	%	2,49	3,38	1,80	0,54
SO ₃	%	2,59	2,70	2,51	0,07
Perda ao Fogo	%	6,70	6,94	6,48	0,14
CaO Livre	%	0,85	1,00	0,69	0,08
Resíduo Insolúvel	%	1,38	1,64	1,18	0,15
Equiv. Alcal.	%	0,66	0,69	0,63	0,02

Fonte: Laudo Técnico Votorantim.

- Agregado miúdo

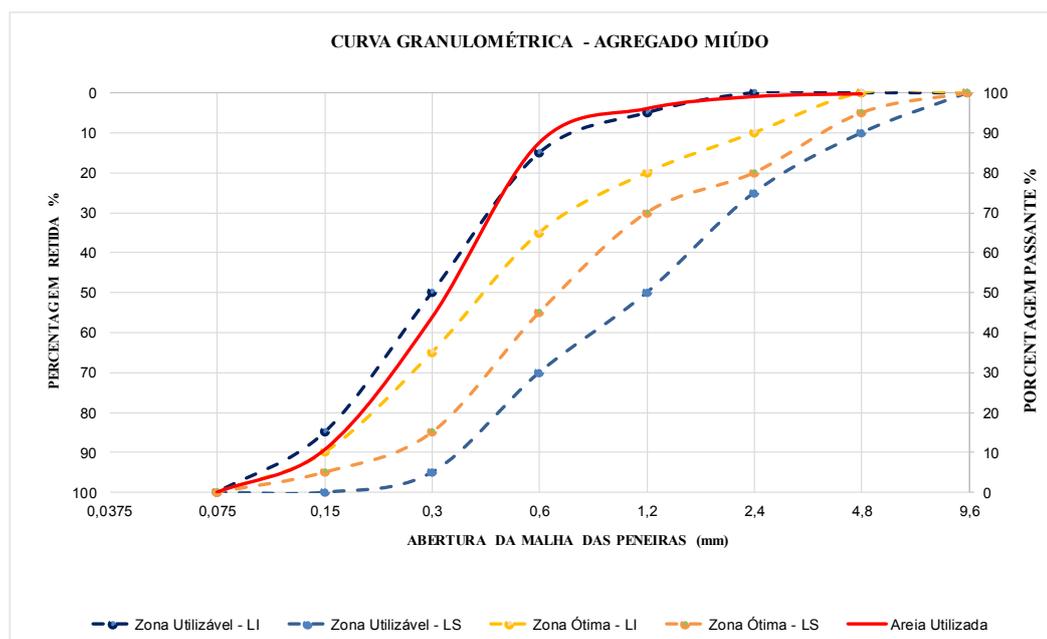
A areia utilizada para a o ensaio de índice de pozolanicidade possui característica de agregados comumente encontrados nos leitos dos rios próximos à região metropolitana de Belém do Pará, onde passou por secagem em estufa por 24h em temperatura de 100±5°C. A Tabela 8 mostra a caracterização da areia utilizada e a Figura 13 mostra a curva granulométrica do material.

Tabela 8 – Caracterização do Agregado Miúdo Natural.

Areia				
Abertura das Peneiras (mm)	Massa retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada	Norma de Ensaio
4,75	0,53	0	0	
2,36	2,06	1	1	
1,18	9,07	3	4	
0,6	25,62	8	12	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
0,3	131,40	44	56	
0,15	99,30	33	89	
Fundo	31,81	11	100	
	299,79	100		
Massa Específica		2,50 g/cm ³		NBR NM 52 (ABNT,2009)
Massa Unitária		1,47 g/cm ³		NBR NM 45 (ABNT,2006)
Módulo de Finura		1,63		NBR NM 248 (ABNT,2003)
Dimensão Máxima		1,18 mm		NBR NM 248 (ABNT,2003)
Índice de Vazios		41%		NBR NM 45 (ABNT,2006)
Fator de empacotamento		59%		NBR NM 45 (ABNT,2006)

Fonte: Autora (2020).

Figura 13 – Curva granulométrica e limites da NBR NM 7211.



Fonte: Autora (2020).

- Água

A água utilizada na pesquisa foi fornecida pela rede de abastecimento local da COSANPA.

3.2.2 Métodos

Para a caracterização do clínquer, foram realizados ensaios de massa específica, análise por espectrometria de fluorescência de raios-X e difração de raios-X. Para a lama vermelha e para o rejeito de manganês, foram adotados os ensaios de massa específica, espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, índice de atividade pozolânica com hidróxido de cálcio e cimento.

- Massa específica

Para o ensaio de massa específica do clínquer, lama vermelha e manganês, foi utilizado o método da NBR 16605/2017 – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica, onde prescreve o seguinte método:

- Enche-se o frasco de Chapman com querosene até o nível compreendido entre as marcas zero e 1cm^3 ;
- Seca-se o frasco acima do nível do líquido;
- Coloca-se o frasco em banho de água em posição vertical, por pelo menos 30 minutos, para equalizar as temperaturas do líquido, frasco e do banho;
- Registra-se a primeira leitura (V_1);
- Pesar massa do material, com aproximação de $0,01\text{g}$, que provoque o deslocamento do líquido no intervalo compreendido entre 18cm^3 e 24cm^3 , da escala do frasco de Le Chatelier;
- Introduz-se o material em pequenas porções no frasco, com auxílio de funil de haste curta, com cuidado de não deixar o material aderir na parede interna do frasco, acima do nível do líquido;
- Tampa-se o frasco e gira-se em posição inclinada, até que não subam bolhas de ar para a superfície;

- Coloca-se novamente o frasco no banho em posição vertical, por no mínimo 30 minutos e registra-se a leitura final (V2), com aproximação de 0,1 cm³.

A determinação da massa específica é realizada através da equação:

$$\rho = \frac{m}{V_1 - V_2} \quad (3.1)$$

Onde:

ρ - é a massa específica do material ensaiado, em gramas por centímetro cúbico (g/cm³);

m - é a massa do material ensaiado, expressa em gramas (g);

V_1 e V_2 - valores corrigidos a partir da calibração da escala do frasco, em centímetros cúbicos (cm³).

- Espectrometria por fluorescência de raios-X

As medidas de fluorescência de raios-X (FRX) da lama vermelha e do Clínquer foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), da Universidade de Goiás (UFG), em um espectrômetro WDS Bruker S8 Tiger, equipado com tubo de Rh. Para análise dos óxidos maiores, a calibração foi realizada com o pacote GeoQuant M[®] da Bruker composto por padrões de rochas e minerais naturais. Os valores obtidos para os óxidos maiores são representados em porcentagem (%) de massa, em base úmida. Para análise dos elementos menores, os resultados foram obtidos por pacote de curvas GeoQuant T[®] da Bruker. Os elementos menores estão representados em partes por milhão (ppm). As medidas do rejeito de Manganês foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em espectrômetro de fluorescência de raios-X (XRF) WDS equipado com tubo de raios-X de Rh, modelo é RIX 2000 da marca Rigaku.

- Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite a determinação mineralógica dos materiais e, principalmente, para produtos cimentícios, determina a composição

e a fase cristalina dos hidratos formados. As amostras foram submetidas às análises de DRX pelo método do pó para identificação dos minerais existentes.

A medida de difração de raios X (DRX) da lama vermelha e do clínquer foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração BraggBrentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye[®], 2θ de 5° a 100° e passo de 0,01°. A composição e proporção modal foi obtida pelo método de Rietveld, utilizando o software TOPAS[®] Versão 4.2, em que se baseia no ajuste de uma composição calculada ao difratograma experimental. O ensaio foi realizado no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), da Universidade de Goiás (UFG).

No Manganês, a medida foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) situado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um difratômetro de raios X marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ - 2θ) equipado com tubo de ânodo fixo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 25 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário.

- Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Hidróxido de Cálcio

Segundo a NBR 5751 (ABNT, 2015) o índice de atividade pozolânica com hidróxido de cálcio é o valor obtido da resistência à compressão simples em corpos de prova de 5cmx10cm, diâmetro e altura respectivamente. Para o material ser considerado pozolana, seu valor médio de resistência mecânica deve ser superior à 6 MPa, preconizado pela NBR 12653 (ABNT, 2015).

A NBR 5751 estabelece a utilização dos materiais nas seguintes proporções:

- Hidróxido de Cálcio P.A.: 104 g;
- Areia normal: 234 g de cada uma das quatro frações;
- Material pozolânico determinado pela equação 3.2.

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{poz}}{\delta_{cal}} \cdot 104 \quad (3.2)$$

Onde:

m é a massa da pozolana;

δ_{poz} é o valor da massa específica do material pozolânico em ensaio;

δ_{cal} é o valor da massa específica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado no ensaio.

A quantidade de água necessária para a mistura é determinada através do índice de consistência de (225 ± 5) mm, preconizado pela NBR 7215 (ABNT, 2019). Foram moldados três corpos de prova, onde a cura foi dividida em duas etapas. Na primeira, os corpos de prova permaneceram em temperatura ambiente, de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 horas, e os últimos 6 dias foram mantidos em estufa à $55 \pm 2^\circ\text{C}$, mantendo os mesmos no molde. Após a retirada da estufa, foram mantidos em temperatura ambiente por 2 horas para serem rompidos posteriormente.

- Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Cimento

Para obter o índice de desempenho de materiais pozolânicos com cimento Portland aos 28 dias pela NBR 5752 (ABNT, 2014), são executadas duas argamassas, A e B, onde a relação entre suas resistências determina o índice que é descrito pela equação 3.3. Para o material ser considerado uma pozolana, o valor de do índice deve ser superior à 90%, de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015).

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$I_{cimento}$ é o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, expresso em porcentagem (%);

f_{cB} é a resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos de prova com argamassa B, composta de cimento Portland CP II-F-32 e material pozolânico;

f_{cA} é a resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos de prova com argamassa A, composta de cimento Portland CP II-F-32;

Para a realização deste ensaio, foram moldados seis corpos de prova cilíndricos de 5x10cm para argamassa A e seis para as argamassas B1, B2, B3, B4, B5 e B6 que continha a substituição de lama vermelha calcinada à 400°C , 500°C , 600°C , 700°C e 800°C ; e o rejeito de manganês, respectivamente, de acordo com a composição mostrada na Tabela 9. O procedimento de confecção e cura foram realizados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Tabela 9 – Composição das argamassas segundo a NBR 5752.

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP II-F-32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material pozolânico	-	156 ± 0,2
Areia normal	1872,0	1872,0
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo Superplastificante	-	c

Fonte: Adaptada de ABNT (2014).

3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.3.1 Índice de Pozolanidade com Cal

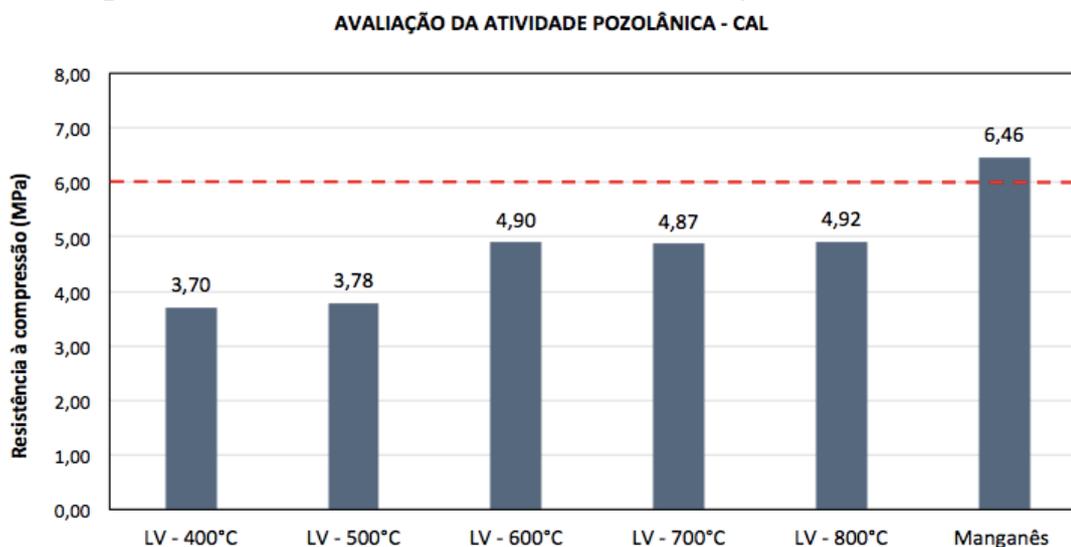
Os resultados do rompimento sob compressão simples aos 7 dias de idade são apresentados na Tabela 10 e a Figura 14 mostra o gráfico dos resultados.

Tabela 10 – Resultados de ruptura do índice de pozolanicidade da lama vermelha e do rejeito de manganês com cal aos 7 dias.

Amostra	Resistência à Compressão Média (MPa)	Desvio Padrão	C.V. (%)
LV - 400°C	3,70	0,12	3,11
LV - 500°C	3,78	0,04	1,19
LV - 600°C	4,90	0,03	0,59
LV - 700°C	4,87	0,02	0,51
LV - 800°C	4,92	0,08	1,57
Manganês	6,46	0,26	4,07

Fonte: Autora (2020).

Figura 14 - Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cal.



Fonte: Autora (2020).

Observa-se que o manganês obteve resultados melhores que todas as amostras de lama vermelha, tendo sua média de resistência à compressão de 6,46 MPa, atendendo aos requisitos físicos mínimos da NBR 12653 (ABNT, 2015), de valores maiores ou iguais a 6,0 MPa. Em contrapartida, as médias de resistência mecânica das amostras de lama vermelha foram inferiores ao que prescreve a norma, onde as amostras LV - 600°C, LV - 700°C e LV - 800°C obtiveram valores de 4,90 MPa, 4,87 MPa e 4,92 MPa, respectivamente, apresentando comportamento melhor que a LV - 400°C e LV - 500°C, contudo, não atendendo os requisitos normativos.

Ressalta-se que de acordo com Hoppi Filho et al. (2017) a elevada área específica das adições requer uma quantidade de água maior para obter a consistência pré-estabelecida por norma, podendo reduzir a resistência à compressão da argamassa, assim, caracterizando o material como não pozolânico de forma errônea.

3.3.2 Índice de Pozolanicidade com Cimento

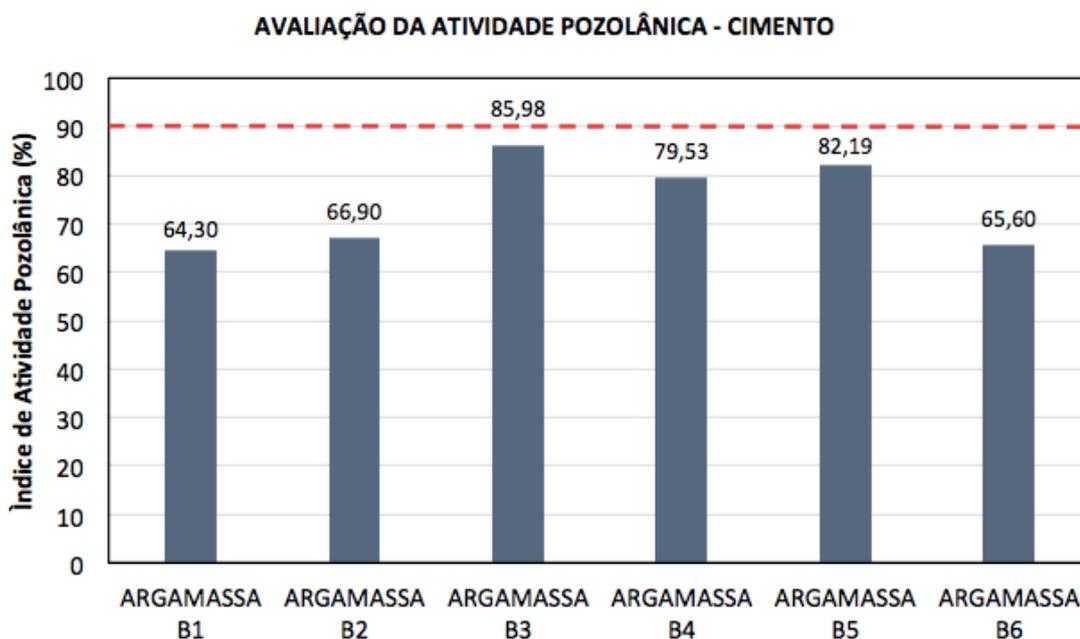
No ensaio de materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias, da NBR 5752 (ABNT, 2014), foram produzidos os corpos de prova e submetidos a ruptura como prescrito na norma. Os resultados são mostrados na Tabela 11 e na Figura 15 é mostrado o gráfico dos resultados.

Tabela 11 – Resultados de ruptura do índice de pozolanicidade da lama vermelha e do rejeito de manganês com cimento aos 28 dias.

Amostra	Resistência à Compressão Média (MPa)	IAP (%)
ARGAMASSA A	44,65	64,30
ARGAMASSA B1	28,71	66,90
ARGAMASSA B2	29,87	85,98
ARGAMASSA B3	38,39	79,53
ARGAMASSA B4	35,51	82,19
ARGAMASSA B5	36,70	65,60
ARGAMASSA B6	29,29	64,30

Fonte: Autora (2020).

Figura 15 - Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias.



Fonte: Autora (2020).

Os resultados dos índices de atividade pozolânica demonstram que tanto as amostras de lama vermelha calcinadas, quanto o manganês, não apresentam o índice de atividade pozolânica mínimo de 90%, quando avaliadas pela metodologia da NBR 5752 (ABNT, 2014). Entretanto, faz-se necessário um estudo complementar da lama vermelha calcinada à 600°C, uma vez que seu índice de 85,98% obteve valor muito próximo ao requerido por norma. Bem como, foi constatado uma divergência nos resultados em relação ao material manganês, onde o mesmo atendeu critérios da análise com cal, porém, não atendeu os critérios com o cimento.

Nas análises do índice de atividade pozolânica com cal e com o cimento, as lamas calcinadas à 600°C, 700°C e 800°C obtiveram comportamentos aproximados, sendo assim, a lama calcinada à 600°C, com gasto energético menor, para o prosseguimento da pesquisa.

3.3.3 Massa Específica

Os resultados da massa específica do clínquer, da lama vermelha e do rejeito de manganês estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados do ensaio de massa específica.

Material	Massa Específica (g/cm³)
Clínquer	3,26
Lama Vermelha	3,11
Resíduo de Manganês	2,99

Fonte: Autora (2020).

As massas específicas dos materiais se aproximaram das massas específicas do cimento CP II-F-32, de 3,06 g/cm³, onde a lama vermelha teve maior proximidade do que o manganês.

3.3.4 Espectrometria por Fluorescência de Raios-X

A Tabela 13 mostra o resultado do ensaio de FRX do clínquer, da lama vermelha calcinada à 600°C e do rejeito de manganês.

Tabela 13 – Teores de Óxidos obtidos no FRX.

Óxidos Analisados (%)	Clínquer	Lama Vermelha	Rejeito de Manganês
SiO ₂	16,08	19,72	6,85
TiO ₂	0,23	4,86	1,06
Al ₂ O ₃	4,32	24,12	22,20
Fe ₂ O ₃	3,22	29,27	29,22
MnO	< LQ	< LQ	24,00
MgO	4,06	< LQ	0,37
CaO	64,32	0,87	0,13
Na ₂ O	< LQ	11,35	< LQ
K ₂ O	< LQ	0,37	0,49
P ₂ O ₅	0,36	< LQ	0,12
SO ₃	0,36	0,23	-
LOI (%)	6,41	8,28	15,28
Soma (%)	100,09	99,06	99,73

Fonte: Autora (2020).

O clínquer apresenta em sua composição percentuais maiores de óxido de Cálcio (CaO), de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de magnésio (MgO) e ferro (Fe₂O₃), dentre esses os principais compostos responsáveis pelas características do cimento Portland que podem originar o silicato tricálcico (C₃S), silicato dicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF).

Os óxidos de maior percentual na composição química da lama vermelha calcinada à 600°C são o ferro (Fe₂O₃), a alumina (Al₂O₃), a sílica (SiO₂) e sódio (Na₂O). A presença dos três primeiros óxidos, são consequência da composição química da bauxita, assim como a presença do Na₂O deve-se à utilização de hidróxido de sódio na etapa da digestão do processo Bayer. Já no manganês, seus óxidos principais são o ferro (Fe₂O₃), manganês (MnO), alumina (Al₂O₃), e sílica (SiO₂).

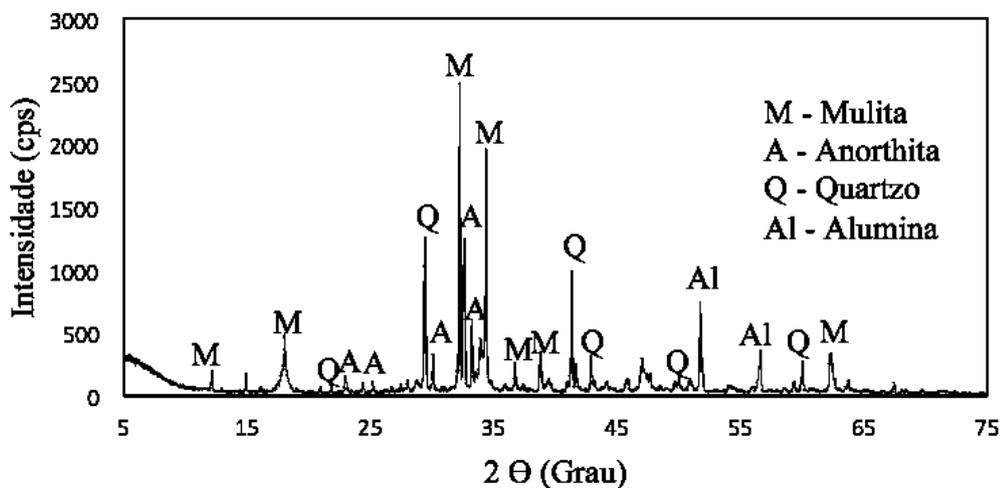
A partir deste ensaio, podemos inferir que a lama vermelha atende em sua maioria os critérios químicos da norma NBR 12653 (ABNT, 2015) que prescreve os requisitos para um material ser considerado pozolânico, onde sua somatória de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ é de 73,11%, e o critério para classificação de pozolana da classe N, C e E é de ≥ 70%. Bem como, seu teor de SO₃ é de 0,23% atendendo o limite normativo da classe N de ≤ 4%, e sua perda ao fogo de 8,28%, adequando-se ao limite da classe N que é de ≤ 10%. Todavia, a presença de 11,35% de Na₂O, excede o limite de das classes.

Já o rejeito de manganês, deixa de atender dois requisitos mínimos, o da somatória dos óxidos principais, tendo um valor de 58,27%, abaixo do mínimo de 70%, bem como o de perda ao fogo, tendo um valor de 15,28%, acima do estabelecido de ≤ 10% na classe N. Portanto, pode-se afirmar que o rejeito de manganês não se classifica como material pozolânico.

3.3.5 Difração de Raios-X

A Figura 16 e 17 apresentam a análise mineralógica do clínquer e da lama vermelha calcinada à 600°C, respectivamente, e a Figura 18 a análise mineralógica do rejeito de manganês.

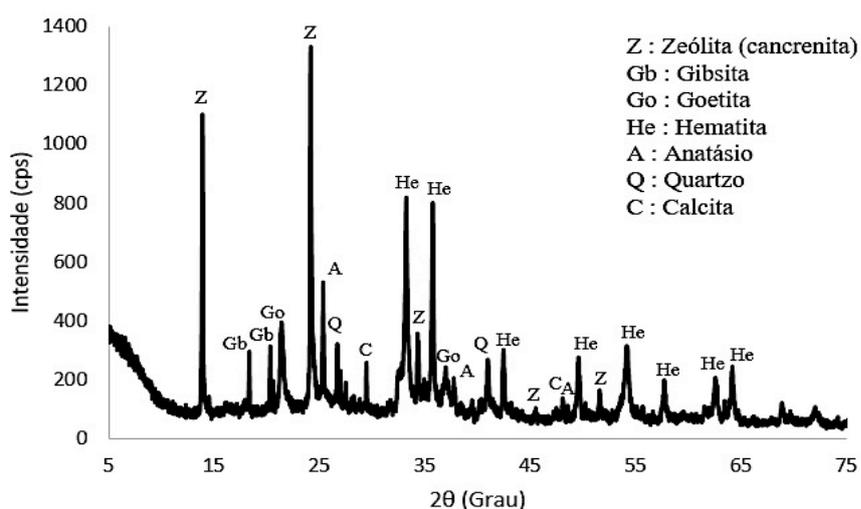
Figura 16 - Análise mineralógica do clínquer.



Fonte: Autora (2020).

A análise mineralógica do clínquer mostra picos de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que é um alumino-silicato proveniente da sinterização da caulinita e alumina em altas temperaturas. Observa-se também picos do feldspato anortita ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$) e de óxidos simples como quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Figura 17 - Análise mineralógica da lama vermelha calcinada à 600°C.

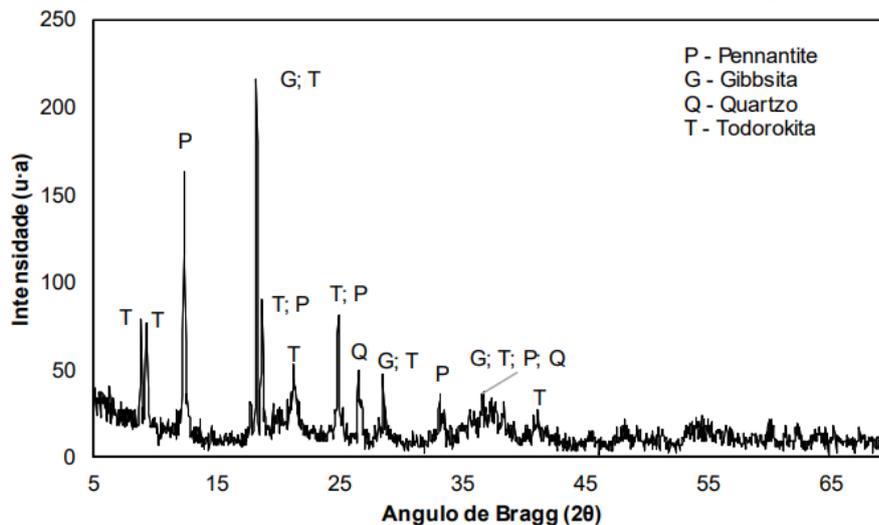


Fonte: Autora (2020).

As fases detectadas na lama vermelha calcinada à 600°C mostra picos de cancrenita, gibsite, goetita, hematita, anastásio, quartzo e calcita. Também há

presença de ténue halo amorfo, considerando-se assim, a possibilidade de comportamento pozolânico.

Figura 18 - Análise mineralógica do rejeito de manganês.



Fonte: Autora (2020).

O diagrama mineral indica a presença dos minerais Pennantita ($(\text{Mn}_{5+2}\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Todorokita ($\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$), quartzo (SiO_2) e a identificação de halos amorfos, podendo assim apresentar uma possível reatividade quando em contato com o hidróxido de cálcio.

3.4 CONCLUSÕES

Em relação à caracterização física dos materiais, tanto a lama vermelha quanto o manganês apresentaram massa específica próxima do cimento Portland e de outros tipos de pozolanas utilizadas em confecção de cimentos.

Na análise química dos materiais, o ensaio de fluorescência de raios X mostrou que a lama vermelha possui o teor dos óxidos principais acima do requerido pela norma, assim como o teor de SO_3 e a propriedade de perda ao fogo ficou abaixo do limite prescrito na normatização. Entretanto, seu teor de álcalis ficou quase 8 vezes acima do limite, portanto, a lama vermelha não pode ser considerada um material pozolânico. Todavia, necessita-se avaliar melhor esta característica a fim de determinar a influência deste teor em misturas cimentícias.

No manganês, a avaliação das propriedades químicas somente teve resultados positivos em relação ao limite de SO_3 e teor de álcalis, portanto, não podendo ser considerada um material pozolânico.

A difratometria de raios X dos materiais apresentou resultados de um tênue halo amorfo, tendo a lama vermelha picos de cancrenita, gibsita, goetita, hematita, anastásio, quartzo e calcita, enquanto que o managês apresentou picos de penantita, gibbsita, todorokita e quartzo.

Na determinação do índice de atividade pozolânica com cal e cimento Portland, a lama vermelha apresentou comportamento abaixo do requerido nos dois ensaios, mesmo alcançando resultados bem próximos aos prescritos em norma. Entretanto, o manganês apresentou comportamento satisfatório no ensaio com a cal, porém, no ensaio com cimento Portland ficou muito abaixo do mínimo requerido, evidenciando assim, seu comportamento não pozolânico.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5751**. Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5752**. Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7211**. Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7215**. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 12653**. Materiais pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 45**. Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 52**. Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 248.** Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral.** Brasília: DNPM, v. 35, 135 p., 2015.

DRUMMOND, J. A. Investimentos privados, impactos ambientais e qualidade de vida num empreendimento mineral amazônico o caso da mina de manganês de Serra do Navio (Amapá). **História, Ciências, Saúde.** Manguinhos, vol. 6, p. 753-792, 2000.

HOPPI FILHO, J; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R.; MEDEIROS, M. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). **Revista Matéria**, vol. 22, n. 03, 2017.

HOU, et al. Production of quasi-sulfoaluminate cementitious materials with electrolytic manganese residue. **Cement and Concrete Composites**, vol. 34, issue 2, p. 248-254, 2012.

LIBERATO, C.C. et al. Efeito da calcinação do resíduo de bauxita nas características reológicas e no estado endurecido de suspensões com cimento Portland. **Ambiente Construído**, v.12, n.4, p. 53-61, 2012.

MONTINI, Marcelo. **Aplicações de resíduo de bauxita e cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento portland.** Dissertação (mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

QUARESMA, L. F. **Perfil da mineração de bauxita.** Relatório técnico no 22 do Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia – Projeto Estal. Brasília: SGM/MME; BIRD, 2009a.

VIVEIROS, Danielle de Cássia Santos de. **Rejeito do minério de manganês como material de construção civil.** Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

YANG, C.; LV, X.; TIAN, X.; WANG, Y.; KOMARNENI, S. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 73, p. 305–310, 2014.

4 ARTIGO 2 - ESTUDO DAS MELHORES PROPOSIÇÕES DE MISTURAS CIMENTÍCIAS COM RESÍDUOS DA AMAZÔNIA COMO ADIÇÃO MINERAL

RESUMO

Diante do crescimento da indústria da construção civil, a produção de cimento Portland foi diretamente afetada, fazendo com que a produção de cimentos aumentasse bruscamente. Tendo isto, efeitos ambientais adversos são causados pela indústria cimenteira, sendo esta responsável mundialmente por aproximadamente 5% das emissões de CO₂ na atmosfera. Com o objetivo de reduzir a degradação ambiental, torna-se necessária a diminuição dos teores de clínquer na composição do cimento. Para isso, materiais alternativos de origem mineral são utilizados, porém, sua escassez não atende a demanda necessária e pesquisas surgem na tentativa de encontrar um material que atenda as características de desempenho e também de demanda. Podemos destacar os materiais oriundos de processos industriais siderúrgicos, como a lama vermelha e o manganês. Esta pesquisa tem como objetivo analisar proposições cimentícias com estes materiais a fim de encontrar uma composição que obtenha resultados mecânicos satisfatórios. Foram produzidas 13 proporções de argamassa com teores diversos e avaliou-se sua resistência mecânica aos 7 e 28 dias, bem como analisou-se através de MEV suas microestruturas. Os resultados indicaram que a melhor proporção foi a de 35% de lama vermelha, alcançando 83,61% da resistência mecânica da amostra de referência. Também foi observado nos ensaios de MEV, possível atividade pozolânica da lama e atividade filer do manganês.

ABSTRACT

In view of the growth of the civil construction industry, the production of Portland cement was directly affected, causing the production of cement to increase sharply. With this in mind, adverse environmental effects are caused by the cement industry, which is responsible worldwide for approximately 5% of CO₂ loaded into the atmosphere. In order to reduce environmental degradation, it is necessary to reduce the levels of clinker in the cement composition. For this, alternative materials of mineral origin are used, however, their scarcity does not attend the necessary demand and researches appear in an attempt to find a material that get both performance and demand characteristics. We can highlight materials from steel industry such as red mud and manganese. This research aims to analyze cimentitious proposals with these materials in order to find a composition that obtains satisfactory mechanical results. Were produced 13 mortar proportions with different contents and their mechanical strength was evaluated at 7 and 28 days, as well as their microstructures were analyzed using MEV. The results indicated that the best proportion was with 35% of red mud, reaching 83.61% of mechanical resistance of the reference sample. It was also observed in the MEV tests, possible pozzolanic activity of the red mud and filer activity of the manganese.

4.1 INTRODUÇÃO

De acordo com Malhotra (1999), no início do século 21, a produção de concretos mundial era na ordem de 12,6 Gt e segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, no ano de 2013, foram produzidos no Brasil cerca de 71 mil toneladas de cimento. Em virtude disto, a partir da metade do século 20, parte do cimento está sendo substituído por adições minerais, como cinzas volantes, escória e outros subprodutos industriais, com o objetivo de diminuir o impacto ambiental (ISAIA e GASTALDINI, 2009).

Diante da necessidade de novas adições capazes de substituir parte significativa do clínquer produzido no mundo, iniciaram-se pesquisas a fim de buscar materiais que atendessem esta demanda, e mantivessem as características de fabricação e desempenho do cimento Portland atual (LINS, 2017).

Pode-se destacar pesquisas de substituição do clínquer por metacaulim e calcário (ANTONI et al., 2012), de argilas calcinadas e calcário na produção de cimentos (BISHNOI et al. (2014), GETTU (2019) e MARANGU (2020)), de cimentos com cinza volante e cinza de casca de arroz (ISAIA e SANTOS, 2017).

A utilização de resíduos da indústria metalúrgica também ganha destaque neste âmbito, uma vez que sua geração são em proporções gigantescas, uma vez que materiais como lama vermelha e manganês são estudados como possíveis materiais pozolânicos (PAUMGARTTEN et al., 2020, no prelo).

Diante disto, ressalta-se pesquisas utilizando lama vermelha e manganês em misturas cimentícias. Ribeiro e Morelli (2011) utilizaram lama vermelha oriunda de Poços de Caldas/MG com cimento, bem como Manfroi et al. (2010) avaliaram a utilização de lama vermelha em substituição ao cimento em argamassas. Pesquisas utilizando resíduo de manganês (VIVEIROS (2017) e e em misturas cimentícias também apresentam resultados promissores.

Desta forma, esta pesquisa tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de proposições de misturas cimentícias contendo clínquer, lama vermelha e manganês, juntamente com sua avaliação microestrutural através de MEV, a fim de encontrar uma proposição de melhor desempenho.

4.2 METODOLOGIA

A mistura com características cimentícias foi proporcionada com o clínquer, gipsita, lama vermelha e rejeito de manganês, respeitando o que preconiza a NBR 16697 (2018), em relação aos parâmetros de quantidade de material pozolânico e material carbonático dos cimentos Portland brasileiros, bem como, a proposição de misturas novas. A mistura de referência (MC-REF) utiliza os parâmetros do cimento Portland comum, com somente clínquer e gipsita. As proporções de gipsita foram mantidas constantes, variando somente o teor de clínquer, lama vermelha e do rejeito de manganês, e foram formadas 12 proposições diferentes para análise e corpos-de-prova de tamanho 5 x 10 cm para avaliação de resistência mecânica. Diante disto, a Tabela 14 mostra as proporções escolhidas para o estudo.

Tabela 14 – Nomenclatura e proporções em percentagem das misturas cimentícias.

NOMENCLATURA	CLÍNQUER	GIPSITA	LAMA VERMELHA	REJEITO DE MANGANÊS
MC-REF	97%	3%	0%	0%
MC-LV6%-RM0%	91%	3%	6%	0%
MC-LV6%-RM10%	81%	3%	6%	10%
MC-LV15%-RM10%	72%	3%	15%	10%
MC-LV15%-RM15%	67%	3%	15%	15%
MC-LV35%-RM0%	62%	3%	35%	0%
MC-LV35%-RM10%	52%	3%	35%	10%
MC-LV50%-RM0%	47%	3%	50%	0%
MC-LV50%-RM10%	37%	3%	50%	10%
MC-LV75%-RM0%	25%	3%	72%	0%
MC-LV75%-RM10%	20%	3%	72%	5%
MC-LV0%-RM11%	86%	3%	0%	11%
MC-LV0%-RM25%	72%	3%	0%	25%

Fonte: Autora (2020).

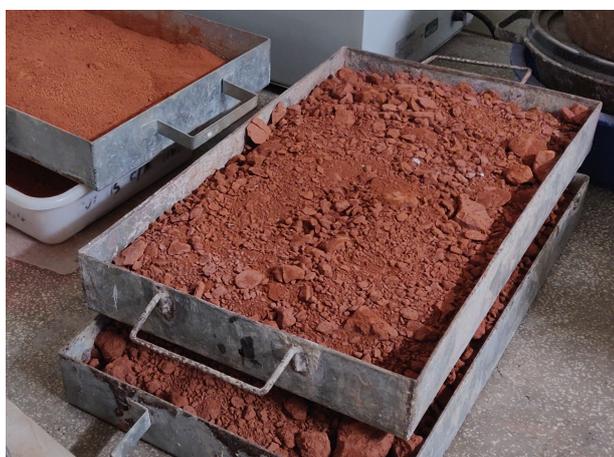
4.2.1 Materiais

- Lama Vermelha

A amostra de lama vermelha estudada foi obtida através de rejeito do processo Bayer realizado na bauxita, de uma indústria produtora de alumina, localizada na região de Barcarena, no estado do Pará. O material foi seco em estufa à uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, e posteriormente queimado à temperatura de 600°C , em forno tipo Mufla Microprocessado da marca QUIMIS, modelo Q318M, para a escolha na produção das pastas. A Figura 19 mostra a lama in natura.

Após a secagem inicial em estufa, as amostras foram levadas à um moinho de bolas da marca QUIMIS, modelo Q298, para quebra dos torrões, durante um período de 6 horas, para subsequente queima e peneiramento em peneira com abertura de 0,075mm. A Figura 20 mostra a lama após o processo de queima e peneiramento.

Figura 19 – Lama vermelha antes do peneiramento.



Fonte: Autora (2020).

Figura 20 – Lama vermelha após a queima e refinamento.



Fonte: Autora (2020).

- Rejeito de Manganês

O rejeito de manganês utilizado para esta pesquisa é procedente da exploração deste mineral na região de Serra do Navio, localizadas nas margens do Rio Amapari, no estado do Amapá, de uma mina desativada, entretanto, ainda existem pilhas deste material estocado aos arredores do local de exploração.

O material passou primeiramente pelo processo de secagem em estufa à uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, após isto, foi utilizado um almofariz para trituração manual do mesmo e posteriormente peneirados para obtenção de granulometria abaixo de $0,075\text{mm}$. A Figura 21 mostra o rejeito de manganês após o processo de secagem, trituração e peneiramento.

Figura 21 – Rejeito de manganês após os processos.



Fonte: Autora (2020).

- Clínquer

Para a produção das argamassas com as proposições de misturas cimentícias, foi utilizado clínquer fornecido por uma fábrica de cimentos, retirado desta seco e armazenados em sacos de 30 kg. Primeiramente o material passou pelo Abrasão Los Angeles durante 3 horas para reduzir sua granulometria inicial e após isto, foi peneirado em peneira de abertura 0,075mm, onde a Figura 22 (a) e (b) mostram o material seco recebido da fábrica e após passar pelo processo de peneiramento, respectivamente.

Figura 22 – Clínquer após processo de secagem e refinamento.



Fonte: Autora (2020).

- Gipsita

A gipsita, sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi fornecida pela mesma fábrica que cedeu o clínquer, seca e armazena em saco de 30kg.

- Agregado miúdo

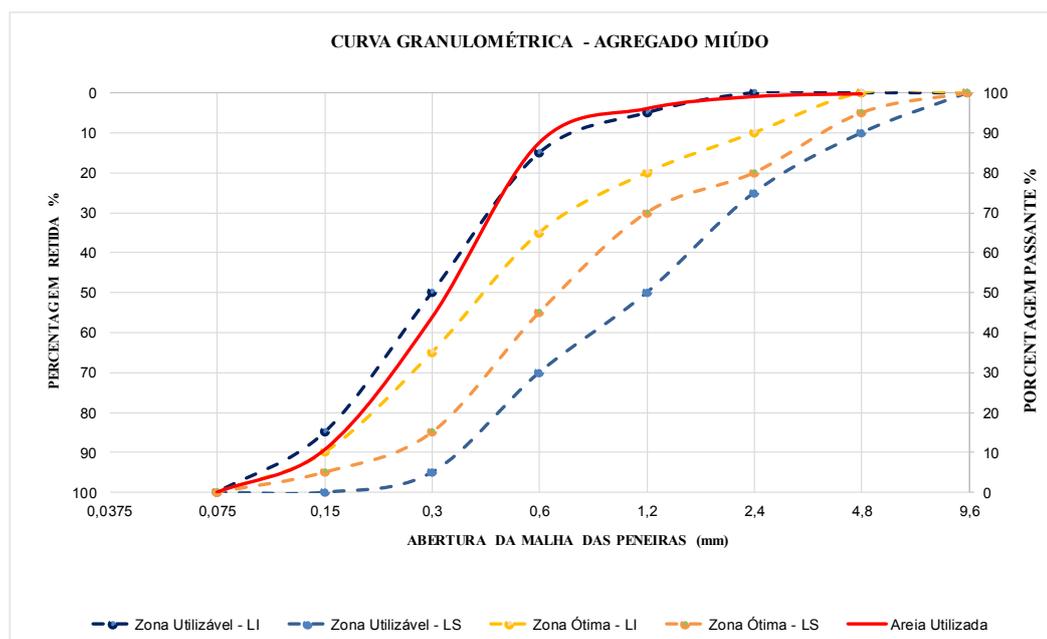
A areia utilizada nas proposições possui característica de agregados comumente encontrados nos leitos dos rios próximos à região metropolitana de Belém do Pará, onde passou por secagem em estufa por 24h em temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$. A Tabela 15 mostra a caracterização da areia utilizada e a Figura 23 mostra a curva granulométrica do material.

Tabela 15 – Caracterização do Agregado Miúdo Natural

Areia				
Abertura das Peneiras (mm)	Massa retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada	Norma de Ensaio
4,75	0,53	0	0	
2,36	2,06	1	1	
1,18	9,07	3	4	
0,6	25,62	8	12	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
0,3	131,40	44	56	
0,15	99,30	33	89	
Fundo	31,81	11	100	
	299,79	100		
Massa Específica		2,50 g/cm ³		NBR NM 52 (ABNT,2009)
Massa Unitária		1,47 g/cm ³		NBR NM 45 (ABNT,2006)
Módulo de Finura		1,63		NBR NM 248 (ABNT,2003)
Dimensão Máxima		1,18 mm		NBR NM 248 (ABNT,2003)
Índice de Vazios		41%		NBR NM 45 (ABNT,2006)
Fator de empacotamento		59%		NBR NM 45 (ABNT,2006)

Fonte: Autora (2020).

Figura 23 – Curva granulométrica e limites da NBR NM 7211.



Fonte: Autora (2020).

- Água

A água utilizada na pesquisa foi fornecida pela rede de abastecimento local da COSANPA.

4.2.2 Métodos

A fim de avaliar as características mecânicas das misturas, foi realizado o ensaio de resistência à compressão (NBR 7215, 2019) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das proporções com melhores resultados.

- Resistência mecânica à compressão

O ensaio de resistência à compressão da proposição das misturas foi realizado de acordo com o procedimento estabelecido pela NBR 7215 (ABNT, 2019) – Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Os corpos-de-prova foram rompidos no laboratório de Materiais de Construção da Universidade da Amazônia - UNAMA em uma prensa EMIC, modelo DL10000MF com capacidade máxima de 100 tf. O ensaio foi executado aplicando-se uma carga de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s até a ruptura do corpo-de-prova.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da MEV foram obtidas a partir de amostras das argamassas executadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000 com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) SwiftED3000 acoplado, do Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia da UFPA.

4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.3.1 Resistência Mecânica das Argamassas com Proposições de Misturas Cimentícias

A Tabela 16 mostra os resultados das rupturas dos corpos de prova das misturas cimentícias propostas aos 7 e 28 dias de idade.

Tabela 16 – Resultados das rupturas das argamassas com as misturas propostas aos 7 e 28 dias.

Amostra	Resistência Média	Resistência Média	D.P.	C.V.
	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)		
MC-REF	15,01	20,51	1,84	8,95
MC-LV6%-RM0%	10,37	13,85	0,90	6,49
MC-LV6%-RM10%	10,83	13,77	1,34	9,71
MC-LV15%-RM10%	8,58	10,62	0,34	3,16
MC-LV15%-RM15%	12,03	12,64	2,13	16,88
MC-LV35%-RM0%	14,10	17,16	0,96	5,59
MC-LV35%-RM10%	7,71	8,98	0,52	5,79
MC-LV50%-RM0%	7,23	8,76	0,21	2,45
MC-LV50%-RM10%	8,90	11,08	1,13	10,24
MC-LV75%-RM0%	7,74	8,59	0,16	1,84
MC-LV75%-RM10%	6,95	6,64	0,45	6,73
MC-LV0%-RM11%	9,96	12,74	0,18	1,38
MC-LV0%-RM25%	9,37	10,85	0,67	6,18

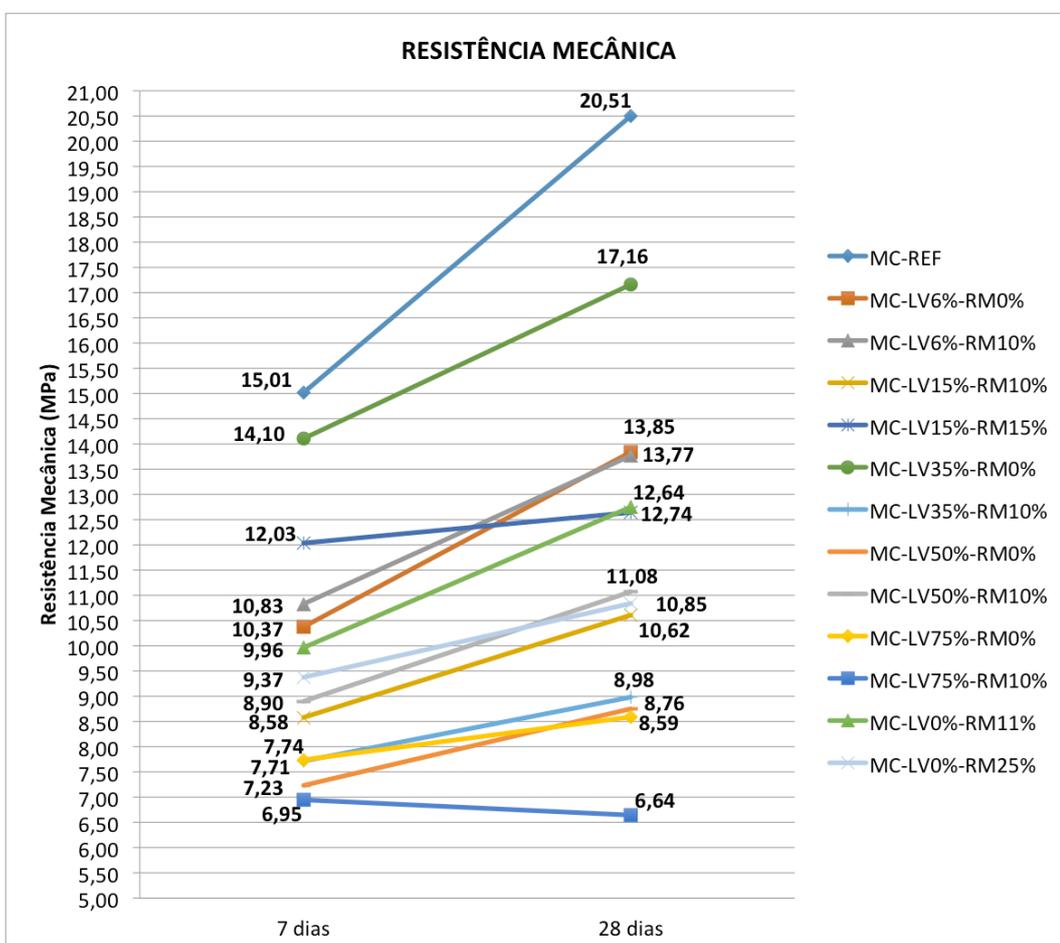
D.P. – desvio padrão

C.V. – coeficiente de variação

Fonte: Autora (2020).

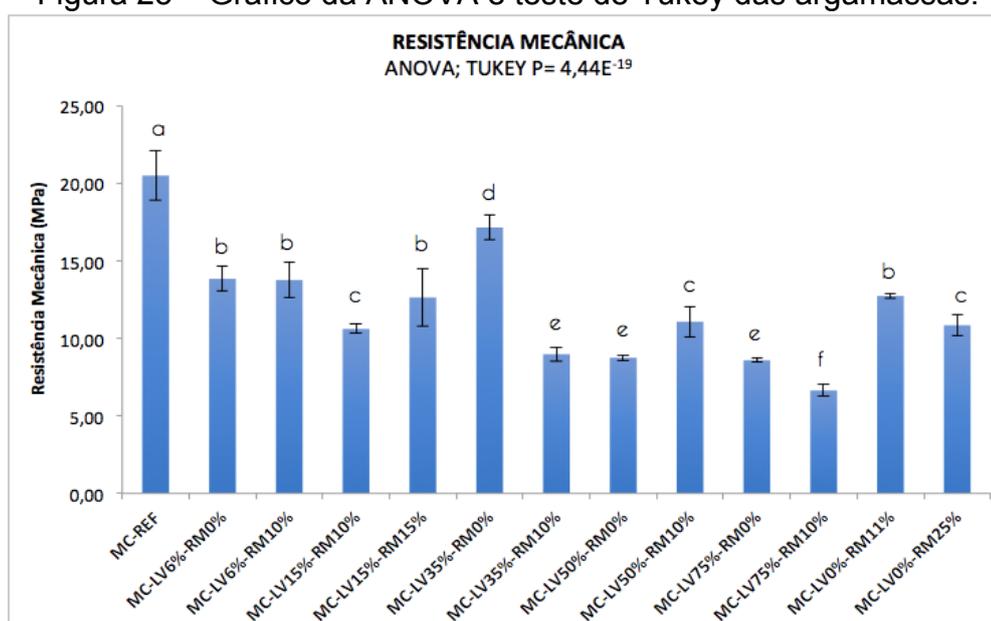
A Figura 24 apresenta as médias de rupturas das argamassas com as misturas propostas. A análise da ANOVA ($p < 0,05$) e teste de Tukey são mostrados na Figura 25.

Figura 24 – Resultados das rupturas aos 7 e 28 dias das argamassas com proposições da mistura cimentícia.



Fonte: Autora (2020).

Figura 25 – Gráfico da ANOVA e teste de Tukey das argamassas.



Fonte: Autora (2020).

A argamassa de referência com somente clínquer e gipsita, obteve o melhor resultado entre todas as misturas propostas. A argamassa MC-LV35%-RM0% foi a que teve desempenho mais próximo à argamassa de referência, tendo somente 16,38% de queda na resistência à compressão. Este comportamento pode estar relacionado à atividade pozolânica da lama vermelha dentro da mistura cimentícia corroborando com os ensaios de atividade pozolânica.

A mistura MC-LV35%-RM10%, apresentou comportamento 47,67% inferior à mistura MC-LV35%-RM0% mesmo contendo a mesma quantidade de lama vermelha em sua composição. A redução de 10% de clínquer na composição pode ter comprometido a formação do silicato tricálcico (C_3S), responsável pela propriedade de resistência mecânica até 28 dias. Diante disto, justifica-se o comportamento inferior da mistura, do mesmo modo, das misturas MC-LV50%M0%, MC-LV75%M0%.

Pode-se verificar também que, as argamassas MC-LV6%-RM0%, MC-LV6%-RM10%, MC-LV15%-RM15%, MC-LV0%-RM11% obtiveram resistências com redução de 32,47%, 32,86%, 38,37%, 37,88%, respectivamente, em relação à argamassa de referência MC-REF. No entanto, seus desempenhos foram semelhantes, sendo as duas primeiras com diferença de 0,58%, e as duas últimas com diferença de 0,78% entre elas, portanto, considera-se que seus comportamentos foram semelhantes.

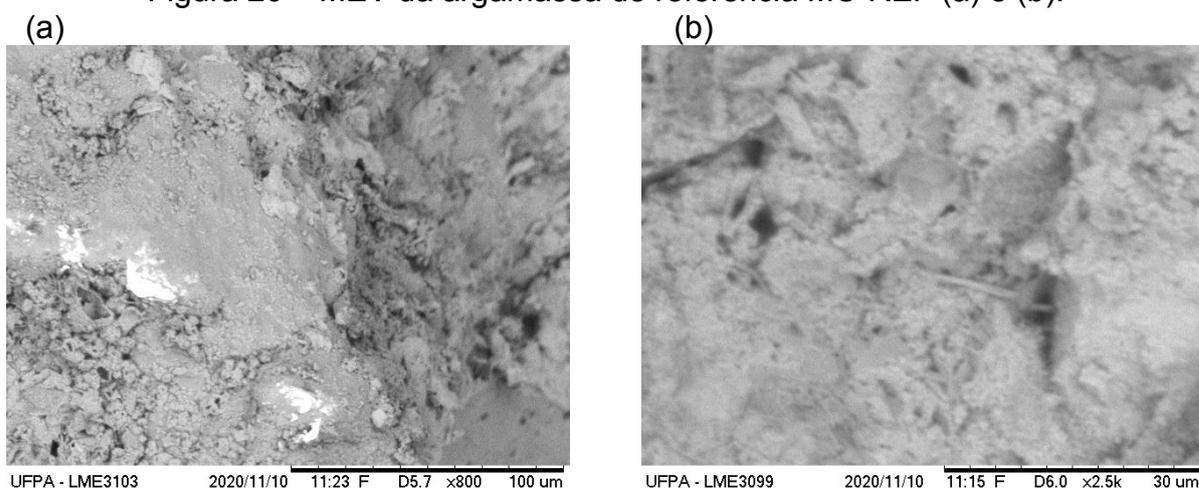
As argamassas MC-LV15%-RM10% e MC-LV50%-RM10% também obtiveram comportamentos similares, com redução de 48,23% e 45,97% em relação à MC-REF.

O comportamento do rejeito de manganês nessas misturas apresenta características de filler, uma vez que não apresentou resultados satisfatórios de atividade pozolânica com cimento, porém, sua presença indicou aumento de resistência mecânica nas misturas.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

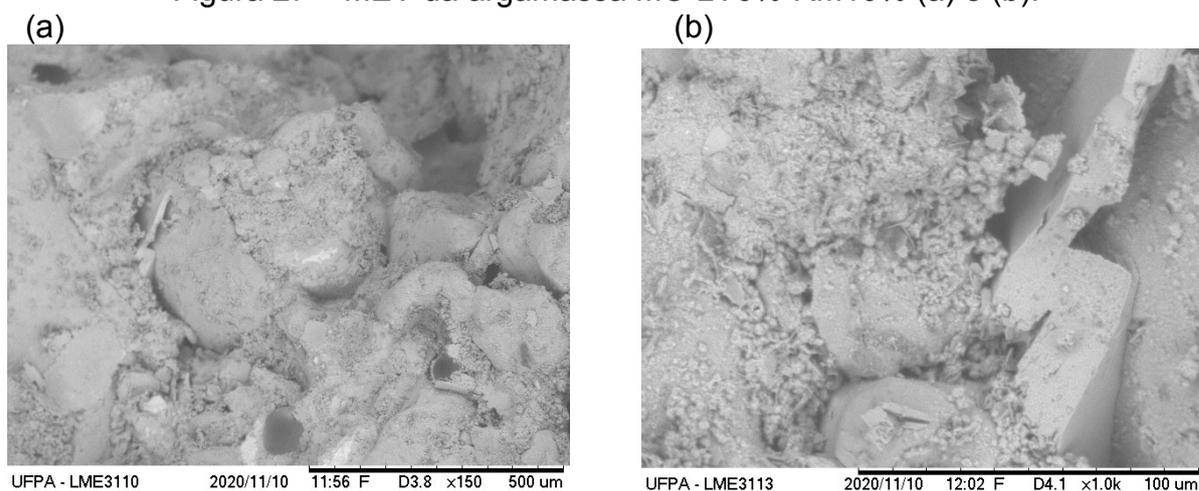
A fim de complementar a análise do comportamento das argamassas com a lama vermelha e o resíduo de manganês, foram escolhidas as amostras MC-REF, MC-LV6%-RM10%, MC-LV35%RM0% e MC-LV0%-RM11%, mostrados nas Figuras 28 (a)(b), 29 (a)(b), 30 (a)(b) e 31 (a)(b), respectivamente, para verificar através do ensaio do MEV, a microestrutura das argamassas com os diferentes materiais.

Figura 26 – MEV da argamassa de referência MC-REF (a) e (b).



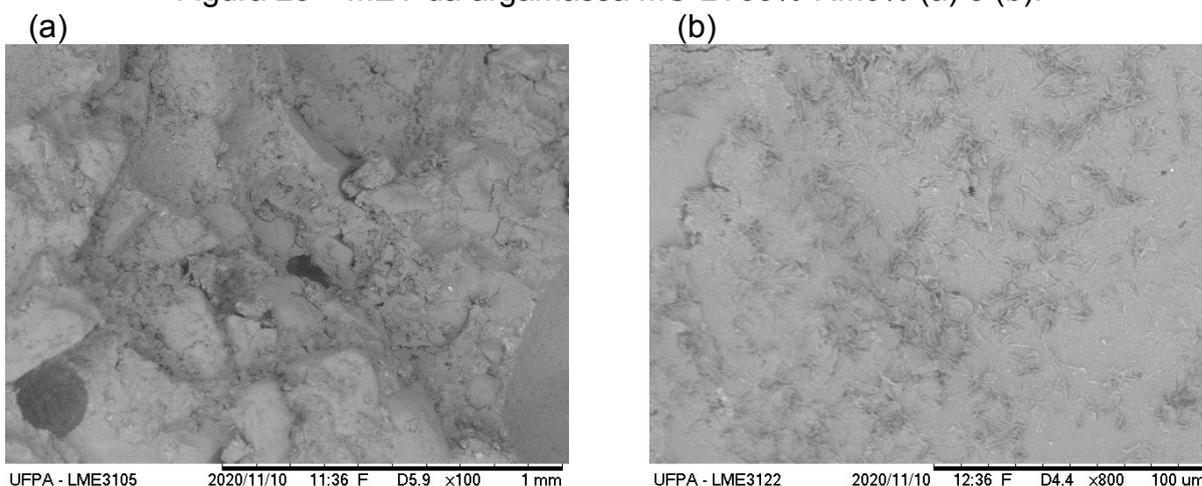
Fonte: Autora (2020).

Figura 27 – MEV da argamassa MC-LV6%-RM10% (a) e (b).



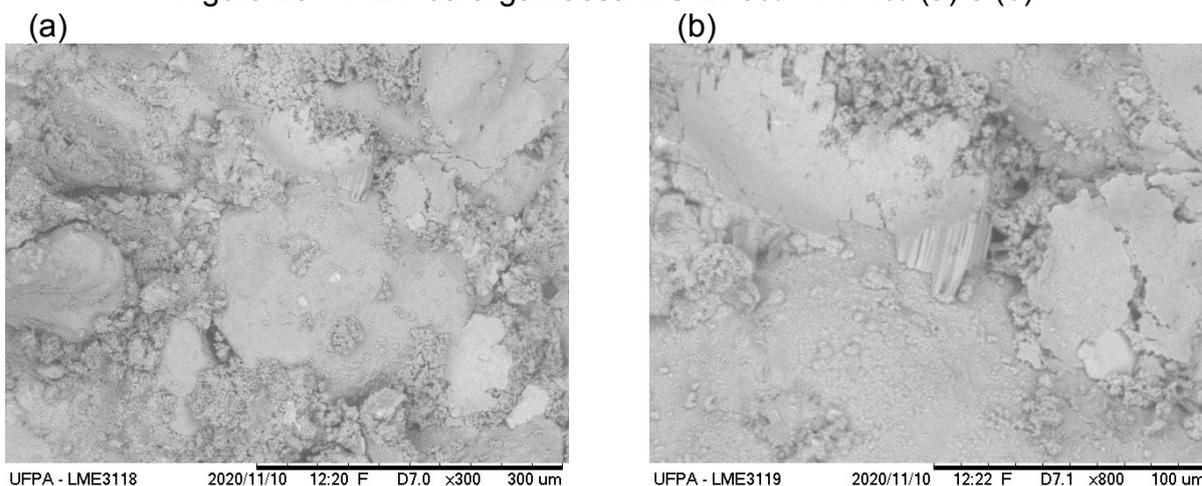
Fonte: Autora (2020).

Figura 28 – MEV da argamassa MC-LV35%-RM0% (a) e (b).



Fonte: Autora (2020).

Figura 29 – MEV da argamassa MC-LV0%-RM11% (a) e (b).



Fonte: Autora (2020).

Foi observada na morfologia das amostras de referência (MC-REF) e com presença de lama vermelha (MC-LV6%-RM10% e MC-LV35%-RM0%), microcaracterísticas semelhantes, com estrutura floculada, associada a placas, similares à do cimento Portland comercial, bem como, é evidenciado na Figura 30 (b) sua estrutura homogênea. Contudo, pode-se observar a presença de poros e mesoporos nas mesmas amostras, demonstrando uma possível atividade pozolânica da lama vermelha.

Também é possível observar maior densificação na amostra MC-LV0%-RM11% em relação à de referência e as demais, com porosidade diminuída, através de um refinamento da rede porosa, confirmando o comportamento filler do manganês.

4.4 CONCLUSÕES

Através dos resultados dos ensaios das amostras das argamassas com proporções binárias e ternárias, pode-se verificar que existiu um ganho de resistência mecânica com o aumento da idade de 7 para 28 dias, como consequência da evolução da hidratação.

A amostra de referência MC-REF obteve o melhor desempenho mecânico em relação à todas as amostras propostas, ainda assim, a proposição que alcançou o resultado mais próximo foi a amostra MC-LV35%-RM0%, indicando haver atividade pozolânica da lama vermelha na mistura cimentícia, confirmadas pelas microscopias das amostras com lama. Bem como, os comportamentos das proposições restantes obtiveram comportamentos inferiores a esta, seja pela redução da quantidade de clínquer, como por proporções inadequadas.

A amostra MC-LV0%-RM11% obteve desempenho mecânico que indica um comportamento filer do manganês, evidenciado pela microscopia da argamassa em questão, que mostra uma matriz densificada com porosidade refinada.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, vol. 42, n. 12, p. 1579-1589, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7211**. Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7215**. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 12653**. Materiais pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16697**. Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 45**. Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 52.** Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 248.** Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

BISHNOI, S. et al. Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience. **Indian Concrete Journal**, vol. 88, n. 6, p. 22-28, 2014.

GETTU, R. et al. Recent Research on Limestone Calcined Clay Cement (LC3) at IIT Madras. **Cement and Concrete Research**, vol. x, 2019.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. Concrete sustainability with very high amount of fly ash and slag, **IBRACON Structures and Materials Journal**, v. 2, n. 3, p. 244 – 253, 2009.

ISAIA, G. C.; SANTOS, C.C. Concretos com agregados residuais e pozolanas visando a sustentabilidade. **Revista Construindo**, v. 8, 1º Ed., p. 47 – 60, Belo Horizonte, Jan - Jun., 2017

KLEE, H. **Summary of International Cement Industry Structure and Practice.** Draft, 2003, January, 2009.

LINS, Diana Nascimento. **Análise da Resistência à Compressão do cimento LC3 e a influência das adições minerais em seu desempenho.** Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.

MALHOTRA, V. M. Making concrete 'greener' with fly ash. **Concrete International.** Farmington Hills, vol. 21, n. 5, p. 61-66, 1999.

MANFROI, E. P.; CHERIAF, M.; ROCHA, J.C. Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas. **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, 2010.

MARANGU, J. M. Physico-chemical properties of Kenyan made calcined Clay - Limestone cement (LC3). **Case Studies in Construction Materials**, vol. 12, 2020.

PAUMGARTTEN, M. et al. Caracterização e avaliação do índice de atividade pozolânica de lama vermelha e resíduo de manganês para produção de misturas ternárias cimentícias. **Brazilian Journal of Development**, vol. 7, 2020. No prelo.

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

VIVEIROS, Danielle de Cássia Santos de. **Rejeito do minério de manganês como**

material de construção civil. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

5 ARTIGO 3 - COMPARAÇÃO DE UM CIMENTO COM ADIÇÕES MINERAIS DE RESÍDUOS DA AMAZÔNIA E UM CIMENTO COMPOSTO COMERCIAL

RESUMO

O Brasil é atualmente o sétimo maior produtor mundial de alumínio, tendo em seu território a presença de grandes empresas ligadas à produção de alumina. A alumina é obtida por meio do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. Durante este processo, é gerado um resíduo insolúvel denominado de lama vermelha, que possui em sua composição vários teores de sílica, ferro, sódio, cálcio e outros elementos. A incorporação em compostos cimentícios de resíduos industriais, principalmente da siderurgia, vem sendo estudada para mitigar o impacto ambiental da enorme geração e armazenamento desses materiais, onde a maioria não tem utilização definida. Diante disto, esta pesquisa tem como objetivo analisar o comportamento mecânico e a microestrutura de uma argamassa com mistura cimentícia contendo clínquer, gipsita e lama vermelha, assim como de uma argamassa com cimento pozzolânico comercial. Verificou-se através dos ensaios que a mistura com a lama vermelha obteve resultados próximos à argamassa com o cimento comercial, tendo diminuído sua resistência em aproximadamente 18%, comprovando que este material apresenta resultados promissores na sua utilização em cimentos.

ABSTRACT

Brazil is currently the seventh largest aluminum producer in the world, with the presence of large companies linked to the production of alumina in its territory. Alumina is obtained through the chemical processing of bauxite, known as the Bayer process. During this process, an insoluble residue called red mud is generated, which has in its composition various contents of silica, iron, sodium, calcium and other elements. An incorporation into cementitious compounds of industrial residues, mainly from the steel industry, has been studied to mitigate the environmental impact of the enormous generation and storage of materials, where most of them have no defined use. Given this, this research aims to analyze the mechanical mechanism and the microstructure of a mortar with cementitious mixture containing clinker, gypsum and red mud, as well as a mortar with commercial pozzolanic cement. It was verified through the tests that the mixture with a red mud obtained results close to the mortar with the commercial cement, having reduced its resistance in approximately 18%, proving that this material presents promising results in its use in cement.

5.1 INTRODUÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre. Sua produção mundial na forma metálica, nos dias de hoje, supera a soma de todos os outros metais não ferrosos (FIGUEIREDO, 2000). Sua produção é a partir da

alumina usando o processo Heroult-Hall e a Alumina (Al_2O_3), por sua vez é extraída da bauxita pelo Processo Bayer e a cada 5 toneladas de bauxita são obtidas em geral 2 toneladas de alumina, gerando 1 tonelada de alumínio (MARTINES, 2009).

Segundo Babsik (2015) a lama vermelha é a denominação genérica para um resíduo da indústria de alumina e alumínio que é gerada a partir do refino da bauxita para produção de alumina (óxido de alumínio) através do processo Bayer.

Ribeiro (2012), reforça que a estocagem do resíduo de bauxita resíduo é dispendioso (1-2% do preço da alumina), onde requer uma grande área de disposição e desencadeia vários problemas ambientais.

Diante disto, a utilização da lama vermelha em matrizes cimentícias torna-se bastante atrativa, uma vez que supriria a demanda da produção de cimento, conseqüentemente diminuindo o impacto ambiental geraldo pela queima do clínquer.

Podemos destacar trabalhos realizados de redução de alcalinidade da lama para adição suplementar ao cimento Portland (LAUREANO, 2014), produção de cimentos álcali ativados com lama vermelha (KRIVENKO et al., 2017), concretos com substituição do cimento por lama vermelha (PATELIYA e SOLANKI, 2017) e utilização de lama vermelha como adição mineral (ROMANO et al., 2017).

Esta pesquisa tem como objetivo analisar as propriedades mecânicas de argamassas produzidas com uma mistura de clínquer com adições minerais de resíduos da amazônia e um cimento pozolânico comercial.

5.2 METODOLOGIA

Para a análise de resistência mecânica, foram confeccionadas uma argamassa de referência (AR) com o traço de 1:3 (cimento: areia), em volume, utilizando como aglomerante cimento Portland do tipo pozolânico, por sua proporção de pozolana ser próxima da mistura binária, bem como areia lavada média de agregado miúdo. Para a argamassa com a mistura de clínquer e adição mineral como aglomerante (AMB), os materiais constituintes passaram por peneiramento em peneira com abertura de 0,053 mm para que a granulometria se equiparasse à do cimento e se utilizou o mesmo traço e a mesma areia como agregado miúdo.

Para a análise de resistência mecânica (NBR 7215, 2019) aos 7 dias de idade, foram confeccionados quatro corpos-de-prova cilíndricos de tamanho 5 x 10 cm para a argamassa AR e quatro para a argamassa AMB.

5.2.1 Materiais

- Lama Vermelha

A amostra de lama vermelha estudada foi obtida através de rejeito do processo Bayer realizado na bauxita, de uma indústria produtora de alumina, localizada na região de Barcarena, no estado do Pará. O material foi seco em estufa à uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, e posteriormente queimado à 600°C , em forno tipo Mufla Microprocessado da marca QUIMIS, modelo Q318M, para a escolha na produção das pastas. A Figura 30 mostra a lama in natura.

Após a secagem inicial em estufa, as amostras foram levadas à um moinho de bolas da marca QUIMIS, modelo Q298, para quebra dos torrões, durante um período de 6 horas, para subsequente queima e peneiramento em peneira com abertura de 0,075mm. A Figura 31 mostra a lama após o processo de queima e peneiramento.

Figura 30 – Lama vermelha antes do processo de queima.



Fonte: Autora (2020).

Figura 31 – Lama vermelha após passar pelo processo de calcinação.



Fonte: Autora (2020).

- Rejeito de Manganês

O rejeito de manganês utilizado para esta pesquisa é procedente da exploração deste mineral na região de Serra do Navio, localizadas nas margens do Rio Amapari, no estado do Amapá, de uma mina desativada, entretanto, ainda existem pilhas deste material estocado aos arredores do local de exploração.

O material passou primeiramente pelo processo de secagem em estufa à uma temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, após isto, foi utilizado um almofariz para trituração manual do mesmo e posteriormente peneirados para obtenção de granulometria abaixo de 0,075mm. A Figura 32 mostra o rejeito de manganês após os processos de secagem, trituração e peneiramento.

Figura 32 – Rejeito de manganês após processos de preparação do material.



Fonte: Autora (2020).

- Clínquer

Para a produção das argamassas com as proposições da mistura cimentícia, foi utilizado clínquer fornecido por uma fábrica de cimentos, retirado desta seco e armazenados em sacos de 30 kg. Primeiramente o material passou pelo Abrasão Los Angeles durante 3 horas para reduzir sua granulometria inicial e após isto, foi peneirado em peneira de abertura 0,053mm.

- Gipsita

A gipsita, sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foi fornecida pela mesma fábrica que cedeu o clínquer, seca e armazena em saco de 30kg.

- Cimento

Para a confecção da argamassa AR, utilizou-se um cimento pozolânico comercial, de massa específica de $2,83 \text{ g/cm}^3$, onde suas propriedades são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Propriedades do cimento pozolânico comercial.

Ensaio Físicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Expansão a quente	mm	0,28	0,80	0,09	0,19
Tempo de pega (Início)	minutos	267	280	251	9
Tempo de pega (Fim)	minutos	317	332	300	10
Água de consistência normal	%	30,8	31,4	30,3	0,4
Blaine	cm ² /g	4.288	4.325	4.238	25,69
Peneira #200	%	0,29	0,38	0,12	0,08
Peneira #325	%	1,86	2,43	0,82	0,48
Resistência à compressão (1 dia)	MPa	14,1	15,6	13,4	0,6
Resistência à compressão (3 dias)	MPa	26,5	29,0	24,7	1,2
Resistência à compressão (7 dias)	MPa	32,9	35,0	31,4	1,0
Resistência à compressão (28 dias)	MPa	45,4	46,6	44,4	0,7
Ensaio Químicos	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Al ₂ O ₃	%	9,39	9,56	9,04	0,16
SiO ₂	%	29,81	30,46	28,89	0,42
Fe ₂ O ₃	%	4,17	4,27	4,04	0,07
CaO	%	45,12	45,65	44,87	0,22
MgO	%	1,88	2,61	1,41	0,38
SO ₃	%	2,16	2,23	2,06	0,06
Perda ao Fogo	%	4,66	4,65	4,66	4,66
CaO Livre	%	0,78	0,96	0,64	0,09
Resíduo Insolúvel	%	25,14	1,24	24,81	0,24
Equiv. Alcal.	%	1,18	0,80	1,10	0,04

Fonte: Laudo Técnico Votorantim.

- Agregado miúdo

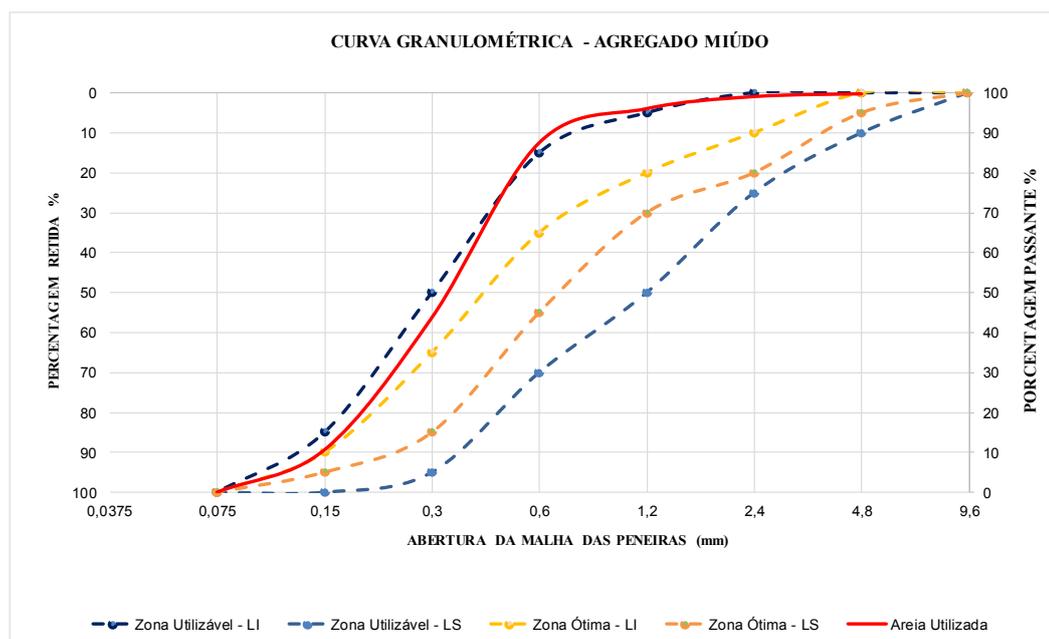
A areia utilizada para a o ensaio de índice de pozolanicidade possui característica de agregados comumente encontrados nos leitos dos rios próximos à região metropolitana de Belém do Pará, onde passou por secagem em estufa por 24h em temperatura de 100±5°C. A Tabela 18 mostra a caracterização da areia utilizada e a Figura 34 mostra a curva granulométrica do material.

Tabela 18 – Caracterização do Agregado Miúdo Natural.

Areia				
Abertura das Peneiras (mm)	Massa retida (g)	% Retida	% Retida Acumulada	Norma de Ensaio
4,75	0,53	0	0	
2,36	2,06	1	1	
1,18	9,07	3	4	
0,6	25,62	8	12	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
0,3	131,40	44	56	
0,15	99,30	33	89	
Fundo	31,81	11	100	
	299,79	100		
Massa Específica		2,50 g/cm ³		NBR NM 52 (ABNT,2009)
Massa Unitária		1,47 g/cm ³		NBR NM 45 (ABNT,2006)
Módulo de Finura		1,63		NBR NM 248 (ABNT,2003)
Dimensão Máxima		1,18 mm		NBR NM 248 (ABNT,2003)
Índice de Vazios		41%		NBR NM 45 (ABNT,2006)
Fator de empacotamento		59%		NBR NM 45 (ABNT,2006)

Fonte: Autora (2020).

Figura 33 – Curva granulométrica e limites da NBR NM 7211.



Fonte: Autora (2020).

- Água

A água utilizada na pesquisa foi fornecida pela rede de abastecimento local da COSANPA.

5.2.2 Métodos

A fim de avaliar as características mecânicas das argamassas AR e AMB, foi realizado o ensaio de resistência à compressão (NBR 7215, 2019) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da AMB.

- Resistência mecânica à compressão

O ensaio de resistência à compressão da argamassa AR e AMB foi realizado de acordo com o procedimento estabelecido pela NBR 7215 (ABNT, 2019) – Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Os corpos-de-prova foram rompidos no laboratório de Materiais de Construção da Universidade da Amazônia - UNAMA em uma prensa EMIC, modelo DL10000MF com capacidade máxima de 100 tf. O ensaio foi executado aplicando-se uma carga de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s até a ruptura do corpo-de-prova.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da MEV foram obtidas a partir de amostras da argamassa AMB executadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000 com Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) SwiftED3000 acoplado, do Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia da UFPA.

5.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.3.1 Resistência Mecânica das Argamassas AR e AMB

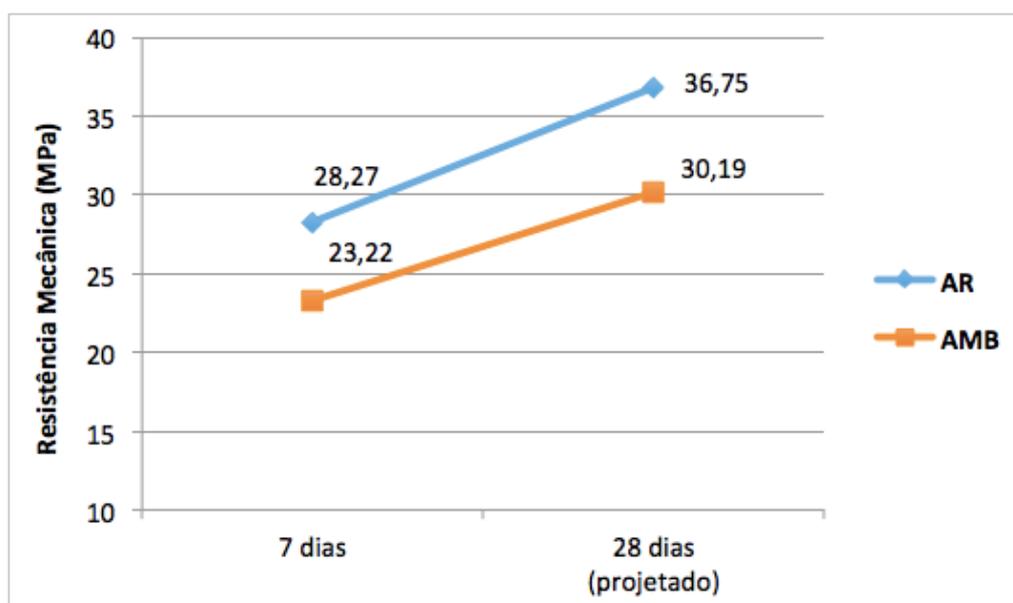
Os resultados das rupturas das amostras de AR e AMB são mostrados na Tabela 19, bem como suas médias aos 7 dias e 28 dias, este último considerando aumento exponencial de 30%, são apresentadas na Figura 35.

Tabela 19 – Resultados da ruptura de AR e AMT aos 7 dias.

Amostra		Resistência Mecânica 7 dias (MPa)	D.P.	C.V. (%)
AR	CP1	27,93	0,49	1,73
	CP2	28,62		
	CP3	28,87		
	CP4	27,67		
AMB	CP1	22,45	0,67	2,88
	CP2	23,67		
	CP3	22,71		
	CP4	24,08		

Fonte: Autora (2020).

Figura 34 – Gráfico da média da resistência mecânica da AR e AMT aos 7 dias e a projeção aos 28 dias.



Fonte: Autora (2020).

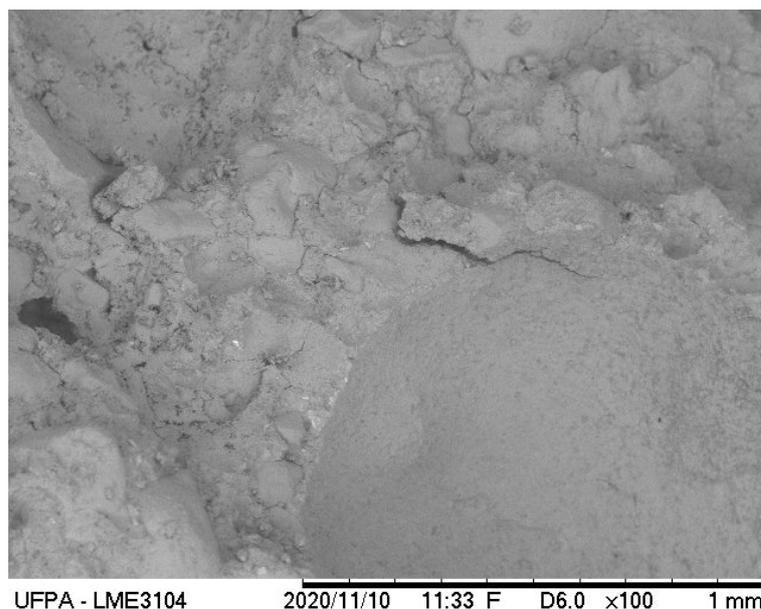
A argamassa AR, composta com cimento composto comercial apresentou comportamento mecânico aos 7 dias superior à argamassa AMB com lama vermelha, onde o decréscimo foi de 17,86%. Além disso, foi projetado exponencialmente o comportamento das duas argamassas aos 28 dias considerando um aumento de 30%, onde AR possuiria 36,75 MPa e AMB de 30,19 MPa.

Os resultados demonstram que a lama vermelha ainda não encontra-se em uma proporção ideal e sua atividade pozolânica está restringida, corroborando com os resultados dos índices de pozolanicidade com cal e cimento, sugerindo-se que o material deva ser estudado em outras proporções e em idades mais avançadas para um possível ganho maior de resistência mecânica.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

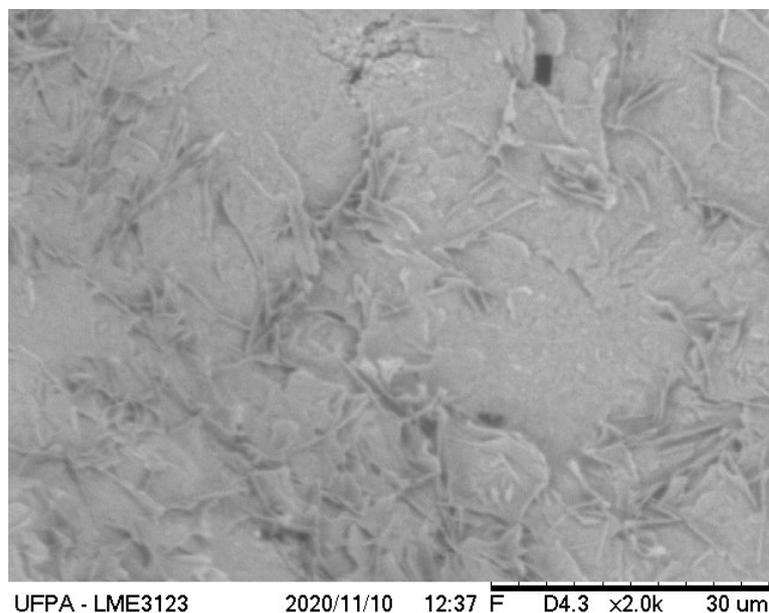
As Figuras 36 e 37 mostram a microscopia eletrônica de varredura da amostra com a argamassa AMB, contendo lama vermelha em 35% de proporção aos 7 dias de idade, em aproximação 100 vezes e 2000 vezes, respectivamente.

Figura 35 – MEV x100 da argamassa AMB com 35% de lama vermelha.



Fonte: Autora (2020).

Figura 36 – MEV x2000 da argamassa AMB com 35% de lama vermelha.



Fonte: Autora (2020).

Pode-se observar que existe a presença de porosidade na amostra (Figura 37), evidenciando atividade pozolânica da lama, assim como, percebe-se na microscopia x2000 uma matriz mais densa e homogênea, justificando os resultados da resistência mecânica.

5.5 CONCLUSÕES

A argamassa AR com cimento composto comercial atendeu os requisitos mínimos normativos de resistência mecânica estimada aos 28 dias, de acordo com sua categoria de resistência dos cimentos brasileiros.

Pode-se verificar que a proporção de 35% de lama vermelha em misturas cimentícias ainda não é a ideal para que a mesma alcance o mesmo comportamento mecânico dos cimentos Portland comerciais, contudo, sua atividade pozolânica foi evidenciada pelo comportamento mecânico.

A microscopia eletrônica de varredura demonstra haver atividade pozolânica da lama vermelha utilizada na mistura cimentícia AMB, com presença de porosidade para surgimentos de novos compostos químicos da hidratação, assim como pode-se observar uma matriz densa e homogênea.

5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7211**. Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7215**. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 45**. Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 52**. Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 248**. Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

BABISK, M. P. **Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha**. Tese (doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campo dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2015.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e Ambiente**. Unicamp, Campinas, 2000.

Martines, R. A. C. **Economia Mineral do Brasil 2009**. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/Economia Mineral do Brasil 2009](http://www.dnpm.gov.br/Economia%20Mineral%20do%20Brasil%202009)>. Acesso em: 02 de Ago. de 2019.

RIBEIRO, D.V.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R.. Efeito da adição da lama vermelha na corrosibilidade do concreto armado avaliado por meio de técnicas eletroquímicas. **Revista IBRACON Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 5, n. 4, p. 451-467, 2012.

LAUREANO, J. L. **Redução da alcalinidade disponível da lama vermelha mediante composição com argilas para uso como aditivo suplementar ao cimento Portland**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, 2014.

KRIVENKO, P. et al. Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud. **Construction and Building Materials**, vol. 151, p. 819-826, 2017.

PATELIYA S; SOLANKI, C. Experimental studies on concrete utilizing red mud as a partial Replacement of cement. **International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education**, vol. 3 issue 2, p. 4965-5415, 2017.

ROMANO, R. C. O.; BERNARDO, H. M.; M. H. MACIEL; PILEGGIM, R. G.; CINCOTTO, A. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 2477-2490, 2018.

ROMANO, R. C. O.; BERNARDO, H. M.; M. H. MACIEL; PILEGGIM, R. G.; CINCOTTO, A. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 2477-2490, 2018.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa conclui-se que:

Em relação à caracterização física dos materiais, tanto a lama vermelha quanto o manganês apresentaram massa específica próxima do cimento Portland e de outros tipos de pozolanas utilizadas em confecção de cimentos.

Na análise química dos materiais, o ensaio de fluorescência de raios X mostrou que a lama vermelha possui o teor dos óxidos principais acima do requerido pela norma, assim como o teor de SO_3 e a propriedade de perda ao fogo ficou abaixo do limite prescrito na normatização. Entretanto, seu teor de álcalis ficou quase 8 vezes acima do limite, portanto, a lama vermelha não pode ser considerada um material pozolânico. Todavia, necessita-se avaliar melhor esta característica a fim de determinar a influência deste teor em misturas cimentícias.

No manganês, a avaliação das propriedades químicas somente teve resultados positivos em relação ao limite de SO_3 e teor de álcalis, portanto, não podendo ser considerada um material pozolânico.

A difratometria de raios-X dos materiais apresentou resultados de um ténue halo amorfo, tendo a lama vermelha picos de cancrenita, gibsita, goetita, hematita, anastásio, quartzo e calcita, enquanto que o manganês apresentou picos de penantita, gibbsita, todorokita e quartzo.

Na determinação do índice de atividade pozolânica com cal e cimento Portland, a lama vermelha apresentou comportamento abaixo do requerido nos dois ensaios, mesmo alcançando resultados bem próximos aos prescritos em norma. Entretanto, o manganês apresentou comportamento satisfatório no ensaio com a cal, porém, no ensaio com cimento Portland ficou muito abaixo do mínimo requerido, evidenciando assim, seu comportamento não pozolânico.

Argamassas produzidas com lama vermelha apresentaram comportamento mecânico satisfatório, uma vez que o teor de substituição de clínquer foi alto, tornando uma alternativa viável e sustentável, indicando haver atividade pozolânica da lama vermelha em mistura cimentícia, confirmadas pelas microscopias das amostras.

6.1 SUGESTÕES FUTURAS

- Realização dos ensaios de TG e ATD para verificar consumo de hidróxido de cálcio de amostras com lama vermelha;
- Caracterização física e química da lama vermelha através de ensaio de granulometria à laser, massa específica BET e ensaio de Le Chatelier.
- Utilização de teores de lama vermelha e manganês nas proporções de 20 a 40% de lama e 5 a 10% de manganês;
- Realização da avaliação do comportamento das amostras com idades posteriores à 28 dias;
- Avaliar o comportamento frente à durabilidade de materiais produzidos com os resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. B. DE. **Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês**. Dissertação (mestrado), Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 23**. Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 11582**. Cimento Portland - Determinação da Expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 65**. Determinação dos tempos de pega – Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5751**. Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5752**. Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7215**. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5744**. Cimento Portland - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5743**. Cimento Portland - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 11579**. Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (nº 200). Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 14**. Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 16**. Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 20.** Cimento Portland e suas matérias primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16372.** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5739.** Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

BATTAGIN, A. **As adições como substitutos do clínquer no contexto do Projeto Cement Technology Roadmap 2050.** 7o Congresso Brasileiro do Cimento. São Paulo, 2016.

BLOG AMAPÁ, MINHA AMADA TERRA. **Região do Cachaço (Serra do Navio).** Disponível em: <<http://castelorogeter.blogspot.com/2012/08/regiao-do-cachaco-serra-do-navio.html>>. Acesso em: 02 de ago. de 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. **Sumário Anual Brasileiro.** Brasil, 2017.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Segundo Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa. **Brasil, 2010.**

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Relatório Técnico 19 – Perfil da mineração do manganês.** Brasil, 2009.

BRASIL. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias não Energéticas:** Relatório de Pesquisa. Brasil, 2012.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Mineração. **Relatório Anual do IBRAM.** Brasil, 2016.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral - Ministério de Minas e Energia. Brasil, 2018. Disponível em: <<http://www.dnmpm-pe.gov.br/Detalhes/Hematita.htm>>. Acesso em 18 de Ago. 2019.

BRITO, D. C. **Mineração, desenvolvimento e impacto sócio-ambiental:** uma experiência de exploração de manganês na Amazônia, Papers do NAEA, V. 38, 1995.

CASTRO, Camila Gonçalves. **Estudo do aproveitamento de rejeitos do beneficiamento do Manganês pela indústria cerâmica.** Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Rede Temática, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

CINCOTTO, Maria Alba. **Reações de hidratação e pozolânicas.** In: Geraldo Cechella Isaia. (Org.). Concreto: ciência e tecnologia. 1ed. São Paulo: Ipsis Gráfica e Editora, 2011, v. I, p. 381-414.

CHAVES, A. G. F. **A lama vermelha e sua eliminação da fábrica de alumina. 2ª semana de estudos. Alumínio e Zinco.** Sociedade de Intercâmbio Cultural e Estudos Geológicos dos Alunos de Ouro Preto, MG, 1962.

CHORZEPA, Mi G.; HAMID, Hiwa; SULLIVAN, Matthew; DURHAM, Stephan; KIM, S. Sonny. Novelties in Material Development for Massive Concrete Structures: Reduction in Heat of Hydration Observed in Ternary Replacement Mixtures. **Infrastructures**, v. 3, n. 2, 2018.

DE JESUS, I. M., SANTOS, E.C.O, BRABO, E. S., LIMA, M. O., MENDES, R. A., FAIAL, K. R. F., CARNEIRO, B. S., MASCARENHAS, A. S., SILVA, J. K. R., CARNEIRO, J. S., RODRIGUES, A. V., BATISTA, E. F., FAIAL, K. F., BARBOSA, F. F. S., **Avaliação dos impactos ambientais no rio Murucupi em decorrência do transbordo de efluentes de uma bacia de resíduos sólidos no município de Barcarena-Pará**, In: Congresso da Associação Brasileira de Química, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2004.

DIAS, Tatiana Gonçalves; CAXITO, Fabrício. **Manganês**. In: Recursos Minerais de Minas Gerais. PEDROSA-SOARES, Antônio Carlos. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Manganes.pdf>

DÍAZ, B., F. L.; RAMÓN NÓVOA, X.; PÉREZ, M.C. Chloride and CO₂ transport in cement paste containing red mud. **Cement & Concrete Composites**, United Kingdom, v. 62, p. 178-186, 2015.

DRUMMOND, J. A.; PEREIRA, M. DE A. P. **O Amapá nos tempos do manganês: Um estudo sobre o desenvolvimento de um estado amazônico - 1943-2000.** Rio de Janeiro: Garamond, 2007.

FIGUEIREDO, Fabiana. Quase 200 mil toneladas de manganês estocados no AP serão recolhidas em janeiro. G1 AP, 2017. Disponível em: <https://g1.globo.com/ap/amapa/noticia/quase-200-mil-toneladas-de-manganes-estocados-no-ap-serao-recolhidos-em-janeiro.ghtml>. Acesso em: 26 de Ago. 2019.

FONSECA, Gustavo Celso da. **Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica.** Orientador: Abdias Magalhães Gomes. 2010. 105 f. Dissertação (Construção Civil)-Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

GOBBI, Andressa. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares.** Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, 2014.

GOMES, Pedro Leonardo Secco. **Pigmentos Pozolânicos Produzidos a Partir de Misturas de Lama Vermelha e Caulim para Argamassas Coloridas.** Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

GHALEHNOVI, M.; SHAMSABADI, E. A.; KHODABAKHSHIAN, A.; SOURMEH, F.; BRITO, J. de; Self-compacting architectural concrete production using red mud. **Construction and Building Materials**, EUA, v.226, p. 418-427, 2019.

HILDEBRANDO, E. A. **Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 1998. 82.

HUAA, Y.; HEALB, K. V.; FRIESL-HANIC, W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid contaminated soil: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 325, p. 17–30, 2017.

HYDRO tornou as águas em Barcarena uma gororoba de metais. **Espaço aberto**, 2018. Disponível em: <http://blogdoespacoaberto.blogspot.com/2018/02/hydro-tornou-as-aguas-em-barcarena-uma.html> . Acesso em: 24 de Ago. 2019.

HYDRO. **Depósito de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <https://www.hydro.com/pt-BR/sobre-a-hydro/a-hydro-no-mundo/southamerica/brazil/barcarena/alunorte/deposito-de-residuos-solidos/>. Acesso em: 18 de Ago. 2019.

HYEOK-JUNG, K.; KANG, S.; GYEONG-CHEOL, C. Effect of Red Mud Content on Strength and Efflorescence in Pavement using Alkali-Activated Slag Cement. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 1, p. 12-18, 2018.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. Concrete sustainability with very high amount of fly ash and slag, **IBRACON Structures and Materials Journal**, v. 2, n. 3, p. 244 – 253, 2009.

KALKAN, E. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners. **Engineering Geology** , v. 87, p. 220–229, 2006.

KIHARA, Y.; VISEDO, G. **A Indústria do Cimento e o Desenvolvimento do Brasil**. Disponível em: <https://www.abcp.org.br/cms/imprensa/a-industria-do-cimento-e-o-desenvolvimento-do-brasil/>. Acesso em 18 de Ago. 2019.

KUMAR A.; KUMAR, S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 865-871, 2013.

LIMA, Fádia Simone Silva. **Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

LIAO, C. Z.; SHIH, K. Chapter 20 - Thermal behavior of red mud and its beneficial use in glass-ceramic production. **Environmental Materials and Waste**, p. 525-542, 2016.

LINS, Diana Nascimento. **Análise da Resistência à Compressão do cimento LC3**

e a influência das adições minerais em seu desempenho. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.

LIU, X.; ZHANG, N. Utilization of red mud in cement production: a review. **Waste Management**, EUA, v.29, n. 10, p. 665-670, 1996.

LYU, F.; GAO, J.; SUN, N.; LIU, R.; SUN, X.; CAO, X.; SUN, W. Utilisation of propyl gallate as a novel selective collector for diaspore flotation. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 66–72, 2019.

MAGALHÃES, Edilson Marques. **Estudo da Extração de Compostos de Ferro da Lama Vermelha Visando a Concentração e/ou Extração de Compostos de Titânio.** Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

MANFROI, Eliz Paula. **Avaliação da Lama Vermelha como Material Pozolânico em Substituição ao Cimento para Produção de Argamassas.** Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MEHTA, P. K, MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais.** 2008. São Paulo: IBRACON, 1a Edição, p. 289-307.

MOLINEUX, C. J.; NEWPORT, D. J.; AYATI, B.; WANG, C. CONNOP, S. P.; GREEN, J. E. Bauxite residue (red mud) as a pulverised fuel ash substitute in the manufacture of lightweight aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 401-408, 2016.

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

NASCIMENTO, Grazielle Elisandra do. **Avaliação do processo adsorptivo para remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorvente do tipo Mcm-41 modificado.** 2016. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

NEHDI, Moncef L. Ternary and quaternary cements for sustainable development. **Concrete international**, p. 34-42, 2001

PÈRA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. **Cement and concrete research**, v. 27, p. 1513-1522, 1997.

POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, **Hydrometallurgy**, v. 108 p. 33–45, 2011.

REIS, Érica Linhares. **Caracterização de Resíduos Provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês sílico-carbonatado da RDM - Unidade Morro da Mina**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

REIS, Rui; CAMÕES, Aires. **Misturas ternárias eco-eficientes com incorporação de cinzas volantes e metacaulino**. In: Encontro Nacional Betão Estrutural Lisboa, 2010.

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

RI-XIN LIU; CHI-SUN POON. Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete. **Journal of cleaner production**, v. 112, p. 284-391, 2016.

ROCHA, G.G.N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ROMANO, R. C. O.; BERNARDO, H. M.; M. H. MACIEL; PILEGGIM, R. G.; CINCOTTO, A. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 2477-2490, 2018.

SANTOS, Olívia de Souza Heleno. **Reciclagem de um Resíduo Proveniente do Beneficiamento de Minério De Manganês**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2013.

SAMPAIO, João Alves; ANDRADE, Mônica Calixto de; DUTRA, Achilles Junqueira Boudort; PENNA, Márcio Torres Moreira. **Manganês**. Capítulo 28. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações Pág. 633 a 648. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Ministério de Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro. Dezembro, 2008.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B. , LINS, F. A. F.(Eds.) **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

SCARPELLI, Wilson. **Arsênio do minério de manganês de Serra do Navio**. Novos Cadernos NAEA, vol. 6, n.º1, pág. 101-133. Núcleo de Altos Estudos Amazônicos, UFPa-Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **Indian Concrete Journal**, v. 88, n. 7, p. 11-21, 2014.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Effect of red mud addition on the rheological behaviour and on hardened state characteristics of cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 25, p.163-170, 2011.

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**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

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

SOUZA, J, A, S. **Estudo e Avaliação do uso de Resíduos do Processo Bayer como Matéria-Prima na Produção de Agregados Sintéticos para a Construção Civil**. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

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

TUTIKIAN, B. F.; DAL MOLIN, D. C. **Concreto auto-adensável**. São Paulo: PINI, 2008.

VIVEIROS, Danielle de Cássia Santos de. **Rejeito do minério de manganês como material de construção civil**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

APÊNDICE

APÊNDICE A – ARTIGO 1

- Resultados de resistência mecânica dos ensaios de IAP.

Tabela A.1 - Resultado do ensaio de índice de pozolanicidade com cal aos 7 dias.

Amostra	Resistência à Compressão (MPa)	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
LV-400°C	3,54	3,70	0,12	3,11
	3,82			
	3,71			
LV-500°C	3,72	3,78	0,04	1,19
	3,78			
	3,83			
LV-600°C	4,9	4,9	0,03	0,59
	4,86			
	4,93			
LV-700°C	4,88	4,87	0,02	0,51
	4,84			
	4,9			
LV-800°C	4,81	4,92	0,08	1,57
	4,99			
	4,95			
MANGANÊS	6,36	6,46	0,26	4,07
	6,82			
	6,20			

Tabela A.2 - Resultado do ensaio de índice de pozolanicidade com cimento aos 28 dias.

Amostra	Resistência à Compressão (MPa)	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
ARGAMASSA A	47,89	44,65	1,68	3,75
	44,56			
	43,98			
	44,98			
	44,23			
	42,28			
ARGAMASSA B1	28,55	28,71	1,80	6,26
	27,56			
	29,43			
	26,98			
	32,31			
	27,45			
ARGAMASSA B2	29,34	29,87	2,35	7,86
	33,28			
	29,95			
	26,98			
	32,36			
	27,3			
ARGAMASSA B3	38,65	38,39	1,01	2,63
	38,28			
	36,98			
	39,76			
	37,28			
	39,37			
ARGAMASSA B4	34,95	35,51	1,17	3,30
	34,87			
	36,72			
	34,04			
	37,43			
	35,05			
ARGAMASSA B5	38,43	36,70	1,35	3,69
	37,45			
	34,23			
	37,34			
	36,98			
	35,78			
ARGAMASSA B6	28,4	29,29	0,75	2,58
	28,82			
	28,69			
	30,63			
	29,76			
	29,46			