

## **Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha**

J.M. Rivas Mercury<sup>I</sup>; L.G. Galdino<sup>I</sup>; N.S.L.S. Vasconcelos<sup>I</sup>; A.E.M Paiva<sup>I</sup>; A.A. Cabral<sup>I</sup>; R.S. Angélica<sup>II</sup>

<sup>I</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA, Av. Getúlio Vargas, 04, CEP: 65030-00, São Luis, MA, Brasil

e-mail: [rivascefetma@gmail.com](mailto:rivascefetma@gmail.com) ; [laecioggaldino@gmail.com](mailto:laecioggaldino@gmail.com) ; [ndsocorr@yahoo.com.br](mailto:ndsocorr@yahoo.com.br) ;  
[ernandes@cefet-ma.br](mailto:ernandes@cefet-ma.br) ; [aluisio\\_cab@yahoo.com.br](mailto:aluisio_cab@yahoo.com.br)

<sup>II</sup> Universidade Federal do Pará – UFPA – Instituto de Geociências -ICG, Av. Augusto Correa, 1, CEP: 66.075-110, C.P. 8608, Belém, Pará, Brasil

e-mail: [angelica@ufpa.br](mailto:angelica@ufpa.br)

---

### **RESUMO**

Neste trabalho, estudou-se o comportamento térmico, a evolução das fases cristalinas com a temperatura e as propriedades físico-mecânicas da Lama Vermelha (LV) procedente da indústria de alumínio do Estado do Maranhão. O estudo foi realizado por Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Dilatometria Ótica até 1350 °C; enquanto a evolução das fases cristalinas com a temperatura foi realizada no intervalo entre 750 a 1150 °C por Difração de Raios-X (DRX). As propriedades físico-mecânicas como Superfície Específica, Granulometria, Limite Plástico (LP), Limite de Liquidez (LL), Índice de Plasticidade (IP), Tensão de Ruptura a Flexão (TRF), Absorção de Água (AA), Retração Linear Após Queima (R<sub>L</sub>) e Porosidade Aparente (PA) foram determinadas nas mesmas temperaturas. As seguintes fases cristalinas foram detectadas: hematita, sodalita e anatásio entre 750-850 °C; e hematita, nefelina e sodalita entre 950-1150 °C. Os ensaios tecnológicos demonstraram que a LV pode ser aplicada para o processamento de materiais cerâmicos estruturais, pois apresenta pouca reatividade entre 870-950 °C, com elevada AA, e baixas R<sub>L</sub> e TRF. Entre 950 e 1350 °C, a LV sofreu uma retração que variou entre 5-50 %, com fusão total a 1350 °C, devido à presença de fases minerais do tipo feldespatoídes em sua composição.

**Palavras-chave:** Resíduo de bauxita, materiais cerâmicos, caracterização, lama vermelha.

---

## **Thermal behavior and physical-mechanical properties of red mud**

### **ABSTRACT**

The present work studied the thermal behavior, the evolution of the crystalline phases with temperature and the ceramic properties of the red mud (bauxite tailing) from an aluminium industry of the Maranhao state. The research was carried out by Simultaneous Thermal Analysis (TG-DTA), Optical Dilatometry up to 1350 °C, while the evolution of the crystalline phases was performed by X-ray diffraction analysis upon heating between 750 to 1150 °C. Physical-mechanical properties, like Specific Surface Area, Particle Size Distribution, Plastic Limit (PL), Liquid Limit (LL), Plasticity Index (PI), Flexural Strength, Water Absorption (WA), Linear Shrinkage After Firing (LS) and the Apparent Porosity (AP) were also determined at the same range of temperature. The following major crystalline phases were detected: hematite, sodalite, and anatase at  $750 \leq T \leq 850$  °C; and hematite, nepheline and sodalite at  $950 \leq T \leq 1150$  °C. The technological experiments indicated that red mud can be used for the processing of structural ceramic materials, since it is an inert material between 870-950 °C and presents highest water absorption and lowest shrinkage and flexural strength. At  $950 \leq T \leq 1350$  °C, red mud presented a high shrinking of almost 5 to 50 % with total fusion at 1350 °C, due to the presence of feldspathoids phases in its mineral composition.

**Keywords:** Bauxite tailing, ceramic materials, characterization, red mud.

---

## 1 INTRODUÇÃO

O resultado da atividade de algumas indústrias do setor primário (Siderurgia, Metalurgia e produção de Alumínio Primário) vem acompanhado da geração de uma grande quantidade de resíduos, que na maioria das vezes é depositada em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam o transporte, tratamento e a gestão adequada destes resíduos. Estes, por sua vez, são agressivos e tóxicos ao meio ambiente, podendo contaminar os solos e os lençóis freáticos se não forem tratados antes do seu armazenamento.

Este quadro, que aparentemente se dá em locais de elevado desenvolvimento industrial, parece estar longe da realidade do Estado do Maranhão. Contudo, a operação na ilha de São Luis durante os últimos 25 anos de uma das maiores indústrias de produção de alumínio primário do Brasil, torna o problema da poluição do solo, rios e ambientes marinhos uma realidade.

Na fabricação de alumínio metálico é utilizada alumina ( $Al_2O_3$ ), esta é produzida a partir de bauxitas através do processo Bayer. O processo Bayer consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio (gibbsita) presentes nas bauxitas mediante o ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH em temperaturas que variam entre 135-170 °C e em condições hidrotérmicas (1-30 atm). Esse processo produz uma solução saturada de aluminato de sódio, a partir da qual se precipita o hidróxido de alumínio mediante a adição de cristais de gibbsita [1]. O subproduto deste processo, denominado de lama vermelha (LV), é um resíduo semi-sólido alcalino com concentração média que varia entre 400 e 600 g/l e pH na faixa de 11,9 – 13,6. Este resíduo é composto basicamente pelos insolúveis presentes na bauxita, como sílica (quartzo), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita), de titânio (anatásio) e alumínio, além de outras impurezas minoritárias [2].

Devido à alta alcalinidade apresentada, a LV pode ser classificada, segundo a norma NBR 10.004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como resíduo Classe I – perigoso (alta corrosividade e reatividade), de modo que sua manipulação inadequada pode acarretar uma série de problemas ambientais [3].

Na literatura, informações sobre a produção nacional de LV são escassas. Porém, dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) para o ano de 2006, indicaram que a produção de alumina no Brasil atingiu a marca de 6,66 milhões de toneladas, sendo que, em São Luis, foram produzidas 1,4 milhões de toneladas [4, 5]. A partir destes dados, e levando em conta que para cada tonelada de alumina produzida são produzidos em média 0,5 toneladas de lama vermelha, é possível inferir que a produção nacional e a maranhense de LV é de aproximadamente 3,33 milhões de toneladas e 700 mil toneladas, respectivamente [6].

A LV apresenta na sua composição fases cristalinas e amorfas constituídas principalmente de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $TiO_2$  em concentrações variáveis que dependem da natureza da bauxita de partida [7-10]. Estes compostos podem ser utilizados como matérias-primas para a obtenção de materiais cerâmicos. Contudo, a dificuldade de re-utilização deste material encontra-se nas grandes quantidades produzidas pelo processo Bayer, o que requer, sem dúvida, o desenvolvimento de processos de fabricação que consumam elevadas quantidades – como é o caso da produção de tijolos ou material estrutural cerâmico, entre outras aplicações [11-18].

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo principal estudar o comportamento térmico do resíduo denominado de Lama Vermelha (LV) oriunda do município de São Luis do Maranhão, visando sua utilização como matéria prima em cerâmica tradicional (telhas, tijolos, telhas, etc.). Dessa forma, pretende-se contribuir para a diversidade da oferta de matérias-primas cerâmicas no Estado e redução dos custos e prejuízos relativos ao tratamento e/ou disposição final deste resíduo, assim como, diminuir os impactos ambientais decorrentes da extração de matérias-primas diretamente do meio ambiente [19-21].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Lama vermelha (resíduo de bauxita do processo Bayer), oriunda da indústria de alumínio de São Luis, com pH = 12,9, foi recebida no laboratório em tambores de plástico (250 kg de LV) para sua caracterização.

Aproximadamente 5 kg do resíduo de LV foram submetidos à secagem em um forno de microondas doméstico modificado. Este procedimento permitiu obter material seco em tempos relativamente curtos, evitando-se o contato prolongado com o material nesta etapa. Em seguida, o material seco foi desaglomerado em almofariz com pistilo elétrico durante 5 min para a obtenção de um material de granulometria fina, o qual foi dividido em várias porções para a realização dos ensaios posteriores.

Para a determinação da granulometria em peneiras, uma quantidade de 250 g de LV seca foi sucessivamente lavada com água destilada até atingir um pH  $\approx$  7. A suspensão a pH constante foi peneirada através das peneiras 100, 200, 325 mesh (série Tyler), as quais foram secas em seguida à temperatura ambiente durante 72 h, para a determinação da massa retida.

Para as medidas de distribuição do tamanho de partícula e/ou aglomerados abaixo da peneira 325 mesh (44  $\mu\text{m}$ ), a LV foi dispersa em meio aquoso utilizando-se ultra-som por 10 min e pirofosfato de sódio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) como defloculante. A medida foi realizada por difração a laser num analisador de partículas ANALYSETTE 22, Fritsch GmbH.

A superfície específica (Se) foi determinada por absorção/desorção de  $\text{N}_2$  líquido à superfície dos sólidos de acordo com a teoria de B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller) em um equipamento Monosorb Surface Area Analyzer, modelo MS-13, da Quantachrome Corporation.

A composição química da LV foi determinada pelos diferentes métodos descritos a seguir:  $\text{SiO}_2$  e Perda ao Fogo (PF), por gravimetria;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por complexometria (EDTA);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total,  $\text{TiO}_2$  por colorimetria.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

O comportamento térmico do resíduo LV foi estudado em um equipamento modelo STA 449 C da NETZSCH, que permite análises térmicas simultâneas (TG/DSC). O ensaio foi realizado em cadinho de alumina a uma taxa de aquecimento  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando-se 10mg de amostra. Os registros foram normalizados para 10 mg, com correção da linha de base.

As alterações dimensionais sofridas pelo material com a temperatura foram medidas através de um dilatômetro ótico (microscópio ótico de estágio a quente), modelo EM201 da Hesse Instrument (Osterode am Harz – Alemanha). Corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro foram tratados termicamente até  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para a identificação por difração de raios-X (DRX) das fases minerais presentes na LV “*in natura*” e após tratamento térmico, foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo X’PERT PRO (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ( $\text{CuK}\alpha_1 = 1,5406\text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200 W, 60 kV. O detector utilizado é do tipo RTMS, X’Celerator. Os registros foram realizados no intervalo de  $5$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) com varredura contínua, passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), corrente 40 mA e voltagem de 40 kV, tempo de contagem de 5 s. Os espectros foram digitalmente tratados com o software X’Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical. Para a identificação das fases, foram realizadas pesquisas no banco de dados no PDF-ICDD (*Powder Diffraction File – International Center for Diffraction Data*).

Na caracterização microestrutural da LV, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com uma profundidade de campo de  $500\text{ \AA}$  da Zeiss, modelo DSM-950. O material particulado foi disperso em meio aquoso com defloculante em ultrassom durante 3 min. Logo após, o mesmo foi depositado em suporte adequado, seco e recoberto com uma camada de ouro ( $< 100\text{ \AA}$ ) em um equipamento EMSCOPE.

O comportamento plástico da LV foi avaliado mediante a determinação dos índices de Atterberg: Limite Plástico (LP), Limite de Liquidez (LL) e Índice de Plasticidade (IP) [22, 23].

Para a determinação das características físico-mecânicas, corpos de prova retangulares com dimensões  $8\times 2\times 0,5\text{ cm}$  de LV foram conformados por prensagem uniaxial (20 MPa), com um teor de umidade de 8 % em peso, os quais, após prensagem, foram secos a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  em estufa com circulação forçada de ar durante 24 h.

Os corpos de prova (oito) foram tratados termicamente em atmosfera oxidante a uma velocidade de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em um forno elétrico (Nabertherm\_Alemanha) às temperaturas de 750, 850, 950, 1050 e  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , com tempo de patamar de 1 h, visando a determinação das seguintes propriedades cerâmicas:

Tensão de Ruptura a Flexão em Três Pontos (TRF), utilizando uma máquina de ensaios mecânicos universal de laboratório Tira Test 2705 [24];

Absorção de Água (AA), com base no princípio de Arquimedes, usando uma balança analítica (Balança hidrostática) com precisão de 0,0001 g [25];

Retração Linear ( $R_L$ ), antes e após queima, mediante as medidas das dimensões dos compactos após prensagem, após secagem a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  e após tratamento térmico na temperatura de trabalho [25];

A massa específica aparente (MEA) através da massa e dimensões dos corpos de prova, após secagem e queima [25];

A porosidade aparente (PA) pelo Método de Arquimedes ou da balança hidrostática [25].

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise Química e Mineralógica

A Tabela 1 mostra o resultado da análise química da Lama Vermelha (LV) utilizada neste estudo. Pode-se observar que o resíduo analisado está constituído por uma mistura de óxidos sendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  os componentes majoritários. Também estão presentes  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ , em quantidades apreciáveis que variam 2,5 a 3,92 %. Na tabela se compara o resultado da análise química da LV deste estudo com o de cinco Lamas Vermelhas existentes na literatura [11, 16, 19, 26, 27]. Em todos os casos, observa-se que os óxidos majoritários presentes nas lamas vermelhas são:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . A

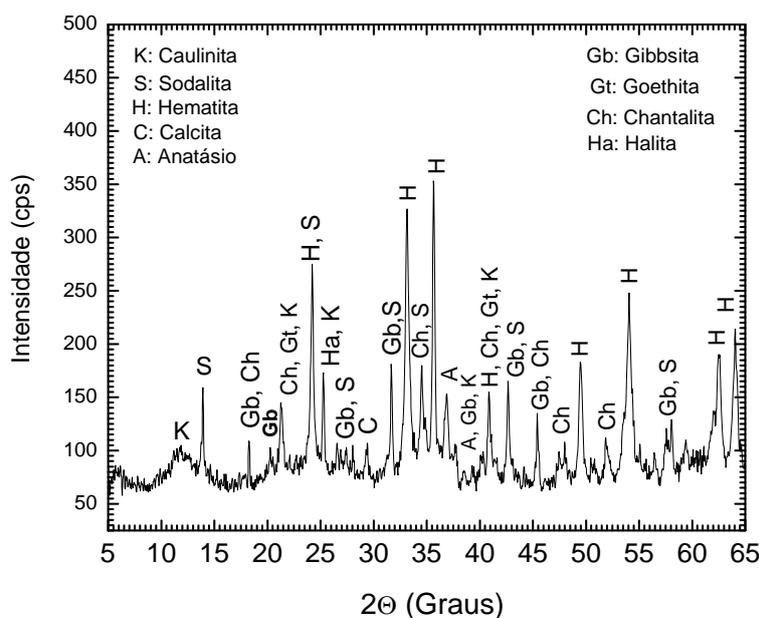
composição química final da LV depende da origem da bauxita (mineralogia) e dos parâmetros tecnológicos de processamento utilizados no processo Bayer [28].

**Tabela 1:** Composição química da Lama Vermelha de diferentes fontes.

Determinação (%-p)	LV*	Austrália <sup>26</sup>	Guine <sup>27</sup>	Jamaica <sup>16</sup>	Turquia <sup>19</sup>	Espanha <sup>11</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,22	34,05	48,48	51,50	35,04	31,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,77	25,45	26,60	15,00	20,20	20,10
SiO <sub>2</sub>	14,37	17,06	5,50	1,70	13,50	6,12
TiO <sub>2</sub>	4,55	4,90	2,80	6,70	4,00	22,60
Na <sub>2</sub> O	9,87	2,74	--	6,97	9,40	4,70
K <sub>2</sub> O	0,20	--	--	--	0,39	0,03
MgO	3,92	1,86	0,90	--	0,33	0,20
CaO	2,49	3,69	1,20	7,00	4,30	4,78
PF	12,61	--	14,60	9,30	8,44	--

\* - Resíduo de bauxita analisado neste trabalho.

A caracterização mineralógica da LV por difração de raios X é apresentada na Fig. 1. Pode-se observar no difratograma que a LV apresenta uma composição mineralógica complexa [29], com a presença de fases de baixa cristalinidade o que se deduz da baixa intensidade e do alargamento dos picos que o DRX apresenta.



**Figura 1:** Difração de Raios X da Lama Vermelha.

O fundo que apresenta o difratograma indica a presença de material amorfo que pode estar associado a fases silicatadas do tipo zeólitas, conhecidas como produtos de dessilicação (DSP) amplamente reportadas na literatura [30, 31]. Os minerais identificados na amostra foram: Hematita (H) [ICDD 089-0598], Anatásio (A) [ICDD 071-1167], Gibbsita (Gb) [ICDD 070-2038], Goethita (Gt) [ICDD 081-0464], Sodalita (S) [ICDD 085-2065], Chantalita (Ch) [ICDD 083-1450], Halita (Ha) [ICDD 077-2064], Calcita (C) [ICDD 086-0174] e uma banda localizada aproximadamente em  $2\theta = 12^\circ$ , que se atribui à caulinita (K) [ICDD 089-6538] presente na bauxita proveniente da alteração cáustica hidrotermal sofrida por este argilomineral durante o processo de digestão [32].

Combinando os resultados obtidos na Tabela 1 e Figura 1, a composição mineral da amostra estudada foi calculada, através do Método da Razão de Intensidade de Referência (RIR) [33, 34] e o programa XPert HighScore Plus [35]. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição mineral da LV calculada pelo método RIR.

Fase mineral	% em peso
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	24,80
Sodalita (Na <sub>8</sub> (Cl,OH) <sub>2</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ))	16,80
Chantalita (CaAl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )	16,80
Caulinita (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	5,90
Gibbsita (Al(OH) <sub>3</sub> )	11,90
Goethita (FeOOH)	10,90
Anatásio	5,00
Halita (NaCl)	5,00
Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	2,90
Total	100,00

Nesta tabela, observa-se que as quantidades de hematita, sodalita e chantalita presentes na LV em estudo representam 55,4 % das fases cristalinas presentes. Deve-se também ressaltar que parte do Na<sub>2</sub>O está presente nas formas de sodalita e halita, perfazendo um total de 6,95 %. Isto indica que apenas 3,0 % do Na<sub>2</sub>O presente está livre, possivelmente como fase amorfa e não sendo detectado por DRX.

Estes resultados confirmam os elevados teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31,22%) e TiO<sub>2</sub> (4,55 %) observados na Tabela 1, os quais estão presentes na forma de hematita, goethita e anatásio. Por outro lado, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,77%) se encontra como gibbsita, caulinita, chantalita e sodalita; e o SiO<sub>2</sub> como caulinita, chantalita e sodalita. O cálcio está na chantalita e calcita, que se formou pela reação do CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> com o aluminato tricálcico hidratado (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) e o CaO, que foram adicionados durante o tratamento cáustico (antes da digestão) com a finalidade de melhorar a extração do alumínio, as condições de filtração e reduzir o consumo de soda cáustica [36, 37]. Já parte do Na<sub>2</sub>O está na forma de sodalita e halita, sendo esta última fase associada à lavagem do resíduo com água do mar antes da sua deposição, o que explica também a presença de MgO (3,92%) na análise química [30].

A Tabela 3 compara a composição mineral da LV deste trabalho com a de outras lamas vermelhas produzidas em diferentes regiões do mundo [11, 32, 38-40]. Uma análise desta tabela revela que as fases minerais majoritárias presentes nas lamas vermelhas produzidas ao redor do mundo variam de acordo com a origem da bauxita [41]. Contudo, a presença de hematita, goethita, gibbsita, boehmita, anatásio, sodalita e a outros aluminossilicatos de sódio (amorfos) – que se formam em soluções aquosas fortemente alcalinas – é consenso geral na literatura [30].

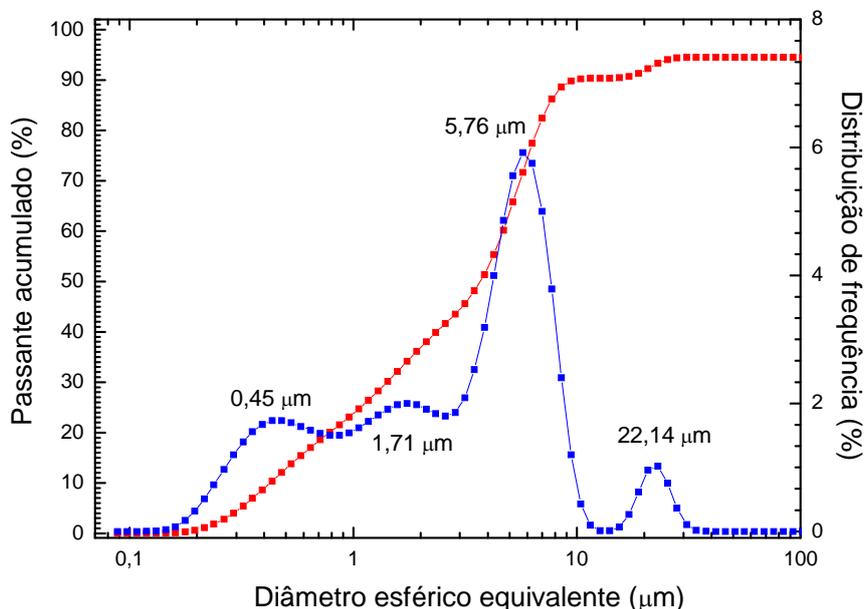
**Tabela 3:** Composição química da Lama Vermelha de diferentes fontes.

Fases minerais	LV	Jamaica <sup>38</sup>	Grecia <sup>32</sup>	França <sup>39</sup>	Espanha <sup>11</sup>	Turquia <sup>40</sup>
Hematita	++++	++++	++++	++++	++++	+++
Gibbsita	+++	+++	+++	+	+++	--
Anatásio	+	+	+	+	+++	+
Calcita	+	+	+++	+	+	+
Goethita	+++	--	+	++	+	--
Boehmita	---	++	--	+	+	+
Caulinita	+	--	+	--	--	+
Sodalita	+	--	--	--	--	++++
Katoita (C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> )	--	+++	+	+++	--	--
Quartzo	--	+	+	--	--	+
Perovskita	--	--	--	++++	--	--
Chantalita	+	--	--	--	--	--
Díásporo	--	--	+	--	--	--
Cancrinita	--	--	--	--	--	+
Bayerita	--	--	--	--	--	+
Rutilo	--	-	--	--	--	+
Halita	+	--	--	--	--	--

++++ fase majoritária; +++ fases abundante; + fases minoritárias; -- fase ausente.

### 3.2. Distribuição Granulométrica e Superfície Específica

No estudo da determinação da granulometria por peneiramento (úmido), nenhuma das peneiras (100, 200, 325 mesh (serie Tyler)) apresentou massa retida. Com a finalidade de se conhecer a distribuição de tamanho de partículas abaixo 325 mesh, foi realizada uma análise granulométrica por laser da LV, e o resultado é apresentado na Figura 2.



**Figura 2:** Distribuição de tamanho de partícula da Lama Vermelha.

Observa-se que o material apresenta uma distribuição multimodal com tamanho de partículas compreendido entre 0,07 e 100  $\mu\text{m}$ , com modas centradas em 0,45, 1,71, 5,76 e 22,14  $\mu\text{m}$ . Os valores de  $D_{10}$ ;  $D_{50}$ ;  $D_{90}$ ; densidade real e a superfície volumétrica são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar na tabela que o material apresenta um  $D_{50}$  (tamanho médio de partícula) de 3,80  $\mu\text{m}$  e um  $D_{90}$  de 8,42  $\mu\text{m}$  o que indica que 90% da amostra apresenta tamanho de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

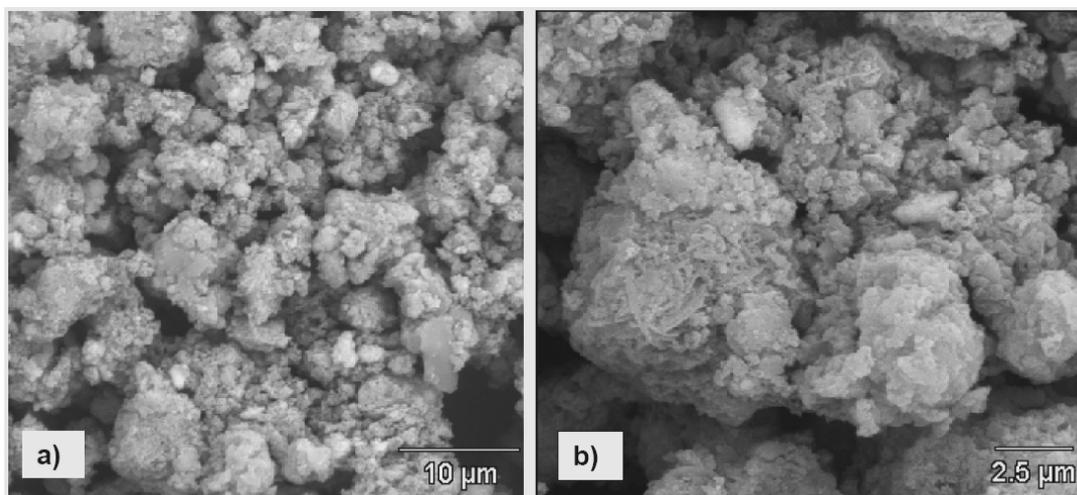
**Tabela 4:** Distribuição de tamanhos de partícula da LV.

$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,40
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	3,80
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	8,42
Se (B.E.T.) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	12,96
Resíduo – 325 mesh (44 $\mu\text{m}$ )	0,00
VSA ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ )	2.745,35
Densidade Real ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2, 71

Também se observa, na mesma tabela, que a  $Se_{BET}$  da LV é 12,96  $\text{m}^2/\text{g}$ , valor considerado baixo para LV, porém, esta de acordo dados reportados na literatura para LV oriunda de bauxitas brasileiras o que atribuí à presença de hematita bem cristalina (Tabela 2) [30].

### 3.3. Morfologia

As imagens do pó de LV obtidas por MEV são apresentadas na Figura 3(a-b). Observa-se em 5000X (Fig. 3-a) sendo o material constituído por partículas finas com formas arredondadas e aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a 10 µm.

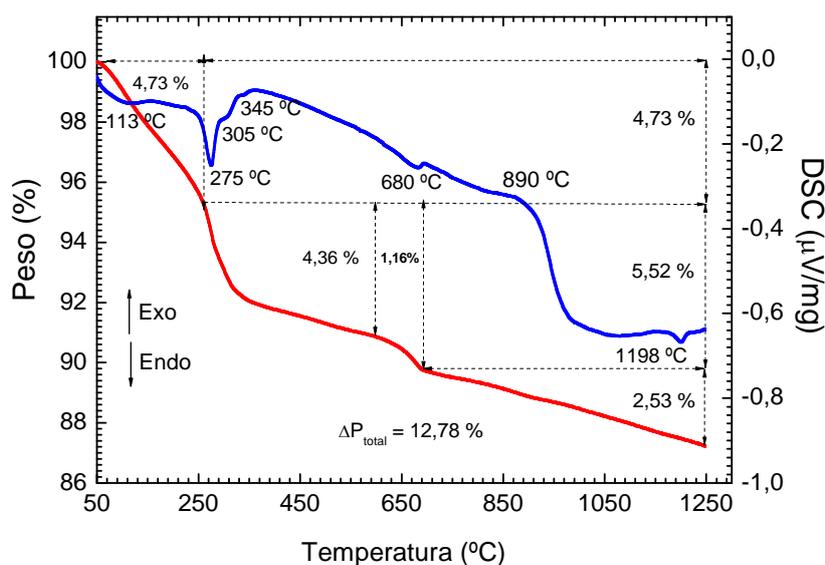


**Figura 3:** Micrografia da Lama Vermelha obtida por MEV: a) 5000X; b) 10000X.

Em 10000X (Fig. 3-b), verifica-se a presença de partículas de tamanho e forma irregular inferiores a 2,5 µm. Aglomerados porosos na forma de flocos maiores que 2,5 µm também estão presentes. É possível afirmar que as partículas sólidas pertencem ao grupo dos minerais de ferro e/ou a minerais presentes na bauxita que não sofreram alteração durante o processo de extração (hematita, quartzo), enquanto que as partículas muito finas de menor tamanho ( $\leq 2,5 \mu\text{m}$ ) em forma de flocos ou aglomerado porosos pertencem a aluminossilicatos conhecidos como produtos de dessilicação (DSP) [30, 31].

### 3.4. Comportamento Térmico

O comportamento térmico da LV é mostrado na Fig. 4. Na curva TG, observa-se que o material, quando aquecido até 1250 °C, apresenta uma perda de massa total de 12,78 %, o qual é muito próximo do valor correspondente a perda ao fogo de 12,62 % obtida por análise química (Tabela 1).



**Figura 4:** Curvas de TG/DSC da Lama Vermelha a 5 °Cmin<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado na Figura 4, o material apresenta três perdas de massas bem definidas que correspondem a:

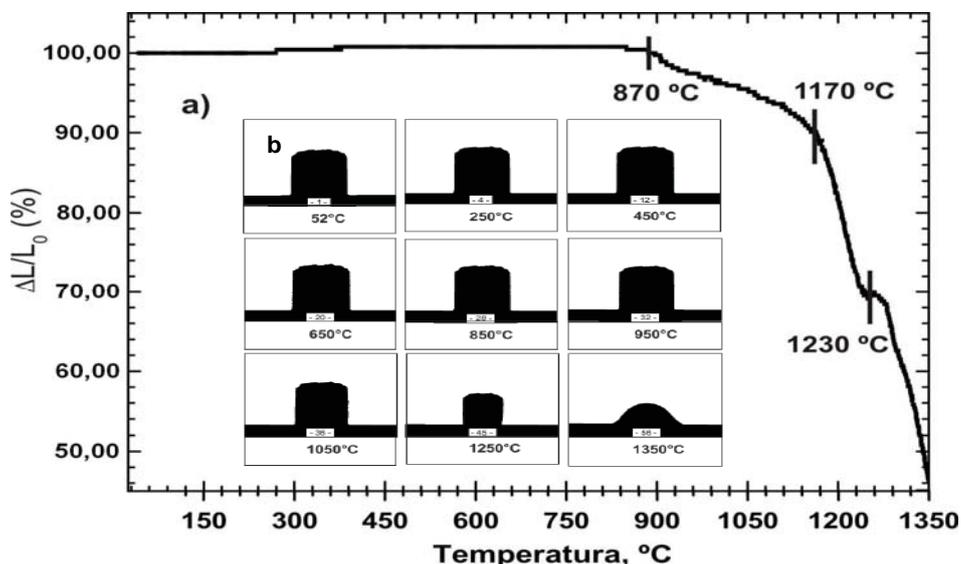
- 4,73 % entre 50-260 °C, podendo ser atribuída à perda de água adsorvida as partículas e a decomposição da gibbsita.
- 5,52 % no intervalo entre 260-691°C, que pode estar associada à decomposição da goethita com formação de hematita; e à descarbonatação da calcita (superposição de efeitos).
- 2,53 % entre 692 a 1250 °C, que deve corresponder à decomposição da chantalita e à perda de espécies voláteis retidas no interior da estrutura da soldalita.

A curva de DSC confirma o comportamento observado por TG, com uma melhor definição e separação dos efeitos térmicos que aparecem na amostra. Observa-se uma banda a 113 °C que está associada à evaporação de água adsorvida à superfície das partículas. Em seguida, observam-se cinco efeitos endotérmicos:

- A 275 °C em consequência da decomposição da gibbsita com a formação de uma alumina de transição ( $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou criptocristalina [42]. Considerando os resultados obtidos por [46], sugere-se que o caminho de reação até a completa formação de coríndon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) seja o seguinte: Gibbssita  $\rightarrow$   $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\kappa$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Dois picos endotérmicos de pouca intensidade entre 305 e 345 °C, que estão associados à decomposição de goethita para a formação de hematita [47];
- A 680 °C, que está associado à decomposição da calcita [48-49];
- A 1198 °C, o qual pode estar associado à decomposição da soldalita [49] ou à fusão de silicatos presentes no material [50].

É importante destacar que a mudança observada na linha de base da curva DSC a 890°C indica mudanças de energia no sistema reacional, podendo estar associada à mudança de condutividade térmica da amostra.

Na Figura 5 (a-b), apresenta-se o resultado do ensaio de dilatometria ótica (microscopia de estágio a quente) da LV. Este tipo de análise revela aspectos muito importantes do comportamento térmico do material através do registro de imagens da variação das dimensões do mesmo em função da mudança de temperatura.



**Figura 5:** Dilatometria Ótica da Lama Vermelha: a) Variação das dimensões em função da temperatura. b) Seqüência de imagens obtidas em função da temperatura durante o aquecimento da amostra até 1350 °C.

Da análise da Fig. 5-a, pode-se afirmar que a LV investigada apresenta apenas uma suave expansão de 0,4% até 870°C. Isto pode ser atribuído à eliminação de água e à decomposição de hidróxidos presentes na amostra, conforme observado por DRX e por TG-DSC. Entre 870 °C e 1350 °C, a amostra experimenta um processo de contração dimensional que atinge 50 %. Há possibilidade de dividir esse material em três estágios:

- Contração da ordem de 10 % no intervalo de temperatura de 870-1170°C;
- Contração de 20 % entre 1170 e 1230°C com uma mudança brusca na inclinação, indicando início do processo de sinterização;

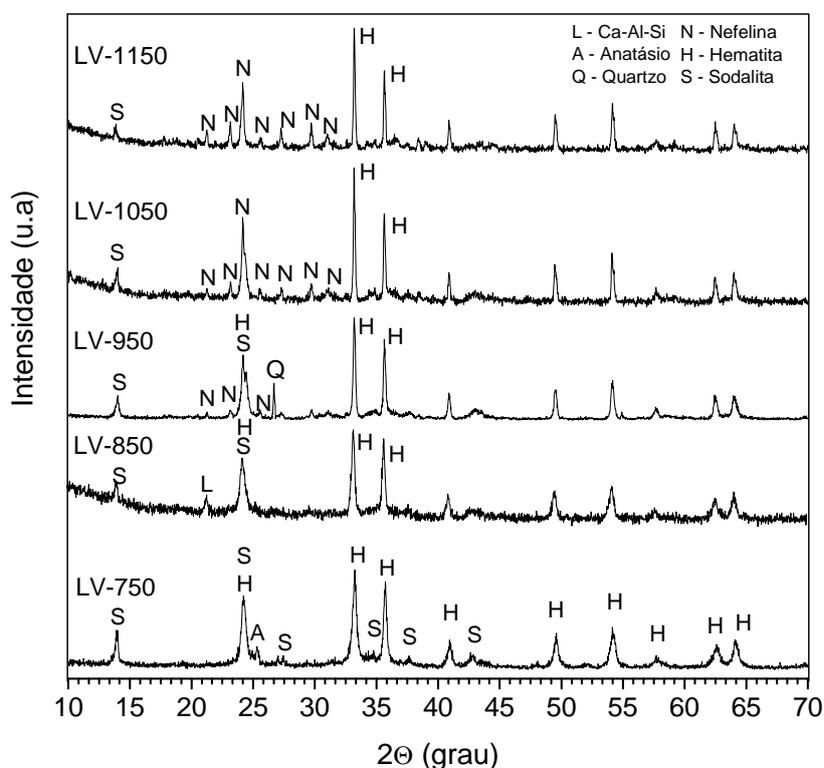
- c) Contração de 20 % em temperaturas superiores a 1230°C, com a fusão total da amostra ocorrendo a 1350°C.

Da Fig. 5-b, pode-se observar a contração significativa da amostra até 1250°C, e constata-se que o material fundiu a 1350°C.

Vale a pena destacar que a temperatura de 1170°C, correspondente a uma retração de 10%, coincide com o pico endotérmico observado a 1198°C na curva de DSC, que foi atribuído à fusão de silicatos presentes na amostra. Esta hipótese é confirmada se levamos em conta que o aumento de 60 °C na temperatura provoca uma contração de 20 % na amostra, indicando um forte incremento na formação de fase líquida; o que se confirma com a fusão total da amostra a 1350°C.

### 3.5. Evolução das Fases com a Temperatura

Com a finalidade de entender o processo de reação da LV e sua relação com as fases formadas durante o processo de aquecimento, foi estudada a evolução das fases com a temperatura. Os difratogramas das amostras de LV, tratadas termicamente no intervalo de temperatura de 750-1150 °C por 1 h, são apresentados na Fig. 6.



**Figura 6:** Sequência de difratogramas de raios-X da LV obtidos no intervalo de 750-1150 °C/1h, mostrando a evolução das fases com a temperatura.

A partir do observado na Fig. 6, constata-se que a evolução das fases cristalinas presentes na LV em função da temperatura de queima podem ser resumidas das seguintes maneiras:

- A 750 °C, as fases cristalinas presentes na amostra são: anatásio, sodalita e hematita.
- A 850 °C, as únicas fases minerais detectadas são hematita, sodalita e uma fase transitória não indexada, provavelmente do tipo Ca-Si-Al ou Na-Si-Al, precursora de nefelina localizada em  $2\theta = 21,5^\circ$  (2,05 Å) [49].
- Em 950 °C, as fase dominantes no difratograma são: hematita, sodalita, nefelina e quartzo que desaparece aos 1050 °C;
- Entre 1050-1150 °C, as únicas fases que se observam no difratograma são: hematita, nefelina e sodalita.

Combinando os resultados obtidos nas Figuras 1, 4, 5 e 6, obtém-se que os fenômenos ocorridos na LV com o aumento da temperatura podem ser resumidos de acordo com as seguintes reações:

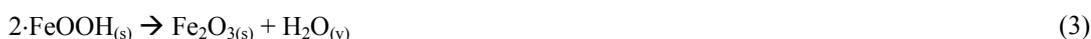
- a) Em temperaturas próximas a 100 °C ocorre a perda de água livre presente no material:



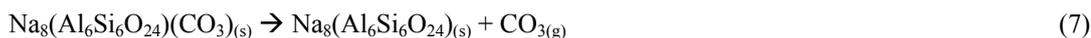
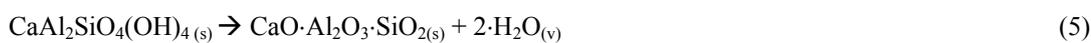
- b) Entre 250 e 280 °C, a gibbsita se decompõe e dá lugar a uma alumina de transição cristocristalina ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}k$ ), cuja presença, apesar de ser detectada por DRX (Fig. 6), pode ser sugerida pela reflexão da gibbsita (18,21° ou 4,87 Å) na amostra de LV “*in natura*” pelo pico endotérmico do DSC a 270 °C (decomposição da gibbsita) e pela ausência de transformação térmica entre 450 e 550 °C correspondente à boehmita [51-55] de acordo com a reação a seguir:



- c) No intervalo de temperatura entre 300 e 350 °C, ocorre a desidroxilação da goethita com a formação de hematita [52, 53]:



- d) Na faixa de temperatura entre 388 e 850 °C, ocorre uma seqüência de eventos térmicos superpostos, os quais podem ser interpretados como descarbonatação da calcita, da sodalita [ $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ ] e desidroxilação da chantalita ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$ ):



- e) Entre 850 °C e 950 °C, as fases dominantes são hematita (2,51 e 2,69 Å) e sodalita (6,38 Å). Esta última encontra-se em pequenas quantidades. A 850 °C, observa-se a formação de um aluminossilicato do tipo Ca-Si-Al ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) identificado a  $2\Theta = 21,5^\circ$  (2,05 Å) [54]. Este composto pode ser formado mediante a reação da Chantalita desidratada com restos de sílica amorfa presentes no material, provenientes da decomposição da caulinita, segundo a reação:



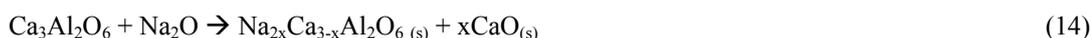
- f) Entre 950 e 1050 °C, se observa a formação da Nefelina ( $2\Theta = 29,10^\circ$ ;  $d = 3,06 \text{ \AA}$  e  $22,90^\circ$ ;  $d = 3,91 \text{ \AA}$ ) e o desaparecimento da fase de tipo Ca-Si-Al (observada a 850 °C). Isto pode ser explicado levando-se em conta a reação entre parte da sodalita desidratada com restos de alumina e sílica amorfa em uma primeira etapa para formar a nefelina:



Em uma segunda etapa, ocorre a reação da fase transitória do tipo anortita  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (não detectada por DRX) para dar lugar a nefelina:



- g) Em  $T \geq 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorrem várias reações como: reação da hematita com cal e sílica para formar andratita [25] e a reação da cal com a alumina ainda disponível no sistema para formar aluminato tricalcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), esta poderá se decompor em cal livre e mayenita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) ou reagir com  $\text{Na}_2\text{O}$  disponível para formar uma família de soluções sólidas do tipo feldspatoide, anortita e titanatos de alumínio e ferro, conforme as reações a seguir:



Vale a pena ressaltar que a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorre o escurecimento acentuado das amostras, efeito também observado por outros autores e que está associado à redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  [13, 54]. Em temperaturas superiores a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , a ação fundente dos feldspatoídes (decomposição da nefelina) e dos silicatos de sódio presentes provocam a fusão parcial e total da amostra, conforme observado por dilatométrica ótica.

### 3.6. Determinação das Características Cerâmicas da Lama Vermelha

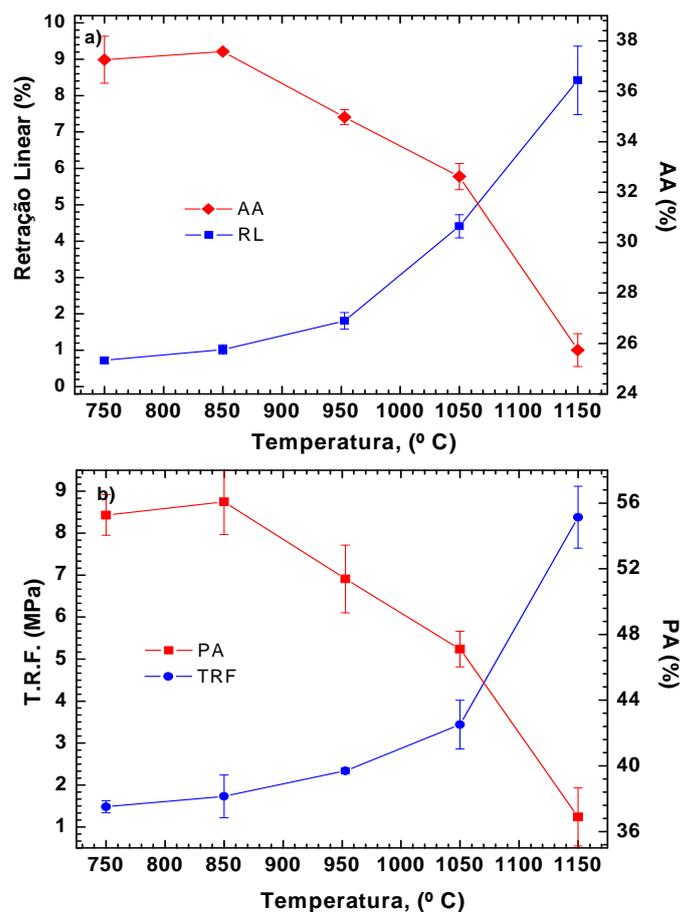
A determinação da plasticidade é de grande importância tecnológica para a conformação de materiais cerâmicos estruturais (cerâmica vermelha) a serem obtidos pelo processo de extrusão. O limite plástico (LP) indica a quantidade de água mínima que um solo, uma argila ou uma massa cerâmica deve conter para ser conformada por extrusão a vácuo. O limite de liquidez (LL) corresponde à máxima quantidade de água que a argila ou massa cerâmica pode conter para ainda ser moldável; enquanto o índice de plasticidade (IP) representa a diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade, indicando a quantidade de água que ainda pode ser adicionada a partir do limite de plasticidade, sem alterar o estado plástico. Estima-se que valores do LP entre 22-24% e de IP de 10% sejam os mais adequados para extrudar materiais cerâmicos estruturais [56].

Os limites de Atterberg obtidos no ensaio de plasticidade da LV (Aparelho de Casagrande) são apresentados na Tabela 5. Os valores indicam que a LV apresenta uma baixa plasticidade, revelando, assim, a inadequação desta na conformação de peças por extrusão, o que torna necessário a sua utilização em combinação com materiais plásticos (argilas).

**Tabela 5:** Limites de Atterberg para a LV.

LL	25,60 %
LP	17,59 %
IP	8,01 %

Na Fig. 7-a se observa que a absorção de água (AA) diminui à medida que a  $R_L$  aumenta com temperatura de sinterização. Pode-se deduzir da figura que o material apresenta baixa sinterização com uma retração linear ( $R_L$ ) menor que 2 % até os  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Isto pode ser constatado pelos valores maiores a 36 % da AA apresentados neste intervalo de temperatura. Acima dos  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  se observa um aumento da velocidade de sinterização com aumento da  $R_L$  que atinge 8,5 % a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma AA de 25,8 %.



**Figura 7:** Propriedades cerâmicas da lama vermelha: a) Retração linear e absorção de água em função da temperatura; b) tensão de ruptura à flexão em três pontos e porosidade aparente em função da temperatura.

A Fig. 7-b apresenta valores de TRF em função da temperatura. Pode-se observar que no intervalo de temperatura de 750-850 °C o material apresenta valores baixos de TRF (< 2 MPa), os quais aumentam a partir dos 850 °C atingindo valores aceitáveis a 1150 °C ( $8,4 \pm 0,7$  MPa), porém com elevados valores de porosidade aparente ( $36,9 \pm 1,8$  %). Este comportamento se explica levando em conta os dados obtidos no ensaio de dilatometria ótica que indicam que até os 870 °C não ocorreram reações capazes de promover a coesão entre as partículas que compõem o compacto cerâmico, comprometendo drasticamente as propriedades mecânicas.

Este comportamento pode ser atribuído a:

- O elevado teor de  $Al_2O_3$  (20,77 % em peso) presente na composição química da LV, o que dificulta a formação de fases de baixo ponto de fusão (eutéticos) nos estágios iniciais de aquecimento [14, 54], apesar dos elevados teores de alcalinos fundentes ( $Na_2O + K_2O = 10,02$  % em peso) presentes na composição;
- A elevada perda ao fogo (eliminação de gases) que o material apresenta (12,78 % peso), contribui especialmente para a elevada porosidade aparente (PA) e para a formação de trincas.

É importante ressaltar que a presença de elevada quantidade de fase amorfa tende a diminuir a resistência mecânica, porém, a partir dos 870 °C, a presença neste material de  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  provoca um rápido incremento na formação de fase líquida (Fig. 5) que coincide com a formação da fase mineral nefelina (Fig. 6), melhorando as propriedades mecânicas após o resfriamento [15-16, 57].

#### 4 CONCLUSÕES

A composição química e mineralógica e o comportamento térmico no intervalo de 750-1150 °C de um resíduo de bauxita (LV) brasileiro foram estudados por análise química, TG-DSC, Dilatometria Ótica, MEV e DRX e, a partir dos resultados, pode-se concluir o seguinte:

- A LV estudada é um pó fino constituído pelos minerais, hematita, sodalita, chantalita, caulinita, gibbsita, goethita, anatásio e calcita, apresentando uma perda de massa de 12,78 % no intervalo de 50-1250 °C, com a superposição de várias reações de desidroxilação (gibbsita e goethita) e decomposição (carbonatos e alumino silicatos hidratados) com a formação a alta temperatura (> 1150 °C) das fases cristalinas hematita e nefelina. Este processo de reação produz a uma contração da ordem de 35 % no intervalo de 870-1250 °C, com fusão total a 1350 °C.
- As propriedades cerâmicas da LV determinadas no intervalo de temperatura entre 750 e 1150 °C mostraram que este material apresenta baixa retração linear ( $R_L$ ) e TRF com elevados valores de absorção de água (AA) e Porosidade Aparente (PA). Entretanto, o conjunto dos resultados demonstra que é possível a utilização deste resíduo em conjunto com outras matérias primas em misturas para fabricação de materiais cerâmicos, podendo contribuir para a economia de energia e diminuindo assim o seu passivo ambiental.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela FAPEMA (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão, Brasil) e ao Instituto de Cerâmica y Vidrio (ICV) – CSIC – Madrid – ESPANHA

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] HINDA, A.R., BHARGAVA, S.K., GROCCOTT, S.C., “The surface chemistry of Bayer process solids: a review”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 146, n. 1-3, pp. 359-374, 1999.
- [2] SANTOS, P.S., “Ciência e tecnologia das argilas”, 2ª Ed., São Paulo (SP), Edgard Blücher, 1989.
- [3] ANÔNIMO, “NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação”, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro 2004.
- [4] MOTTA, M.A., ALVES, M.C.M., SILVA, E.B., “Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas”, *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, pp. 322-338, 2007.
- [5] KOMNITSAS, K., BARTZA, G., PASPALIARIS, I., “Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies”, *Minerals Engineering*, v. 17, n. 2, pp. 183-194, 2003.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL), <http://www.abal.org.br/industria>. Acessado em Janeiro de 2008.
- [7] THAKUR S.R.S., SAINT, B.R., “Utilization of red mud-Part I”, *Science and Industrial Research*, v. 33, n. 1, pp. 403-512, 1974.
- [8] GLENISTER, D., SMIRK, D., PISKERSGIL, G., In: “Bauxite residue—development of a resource”, *In: Proceedings of the International Bauxite Tailings Workshop*, Perth, Western Australia, pp. 301-308, 1992.
- [9] PARANGURU, R.K., RATH, P.C., MISRA, V.N., “Trends in red mud utilization - A review”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 26, n. 1, pp. 1-29, 2005.
- [10] WAGH, A.S., MORRISON, D.E., “Utilization of Jamaican red mud – an overview”, *In: Proceedings of the International Bauxite Tailings Workshop*, pp. 386-398, 2-6 de Nov. 1992.
- [11] MOYA, J.S., MORALES, F., GARCIA, A.V., “Utilización Cerámica de los barros rojos de platas de alumina”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 26, n 21, pp. 21-29, 1987.
- [12] MORALES, F., MOYA, J.S., AZA, S.P., “Obtención de ladrillos densos a partir de barros rojos, subproducto de las plantas de alumina”, *Actas II del VIII Congreso-Exposición Argentino y II*

*Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios*, Buenos Aires, pp. 117, 14-18 de novembro, 1988.

- [13] RODRIGUEZ, G.A.P., RIVERA, F.G., AZA, S.P., “Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 38, n. 3 pp. 220-226, 1999.
- [14] MERCURY, J.M.R., MORAES, E.C., MONTEIRO, C.M., “Caracterização de corpos cerâmicos de uma mistura de argila, tijolos refratários e lama vermelha. Parte I: Um estudo preliminar”, *Principia*, v. 5, n. 9, pp. 53-56, 2001.
- [15] TAUBER, E., HILL, R.K., CROOK, D.N. MURRAY, M.J., “Red mud residues from alumina production as raw material for heavy clay products”, *Journal of Australian Ceramic Society*, v. 7, n 1, pp. 12-17, 1971.
- [16] KNIGHT, J.C., WAGH, A.S., REID, W.A., “The mechanical properties of ceramics from bauxite waste”, *Materials Science*, v. 21, pp. 2179-2184, 1986.
- [17] PINNOCK, W.R. GORDON, J.N., “Assessment of strength development in Bayer process residues”, *Journal of Material Science*, v. 27, pp. 692-696, 1992.
- [18] GORDON, J.N., PINNOCK, W.R. MOORE, M.M., “A preliminary investigation of strength development in Jamaican red mud composite”, *Cement and Concrete Composites*, v. 18, pp. 371-378, 1996.
- [19] KARA, M. “BCR - From byproduct to brick: using red mud waste as a construction material”, [http://www.ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_Features\\_Item/0,2710,8119,00.html](http://www.ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0,2710,8119,00.html). Acessado em Outubro de 2009.
- [20] INSTITUTO CERÁMICO DE GALICIA, Patente nº P9200318, España, 1994.
- [21] GÁNDARA, J.L.O., ALVAREAZ, P., “La magnetita en la fabricación de ladrillos para la acumulación de calor”, *Revista de Metalurgia*, v. 30, n. 3, pp. 135-144, 1994.
- [22] ANÔNIMO, “NBR 7180: Solo: Determinação do Limite de Plasticidade” – ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro 1984.
- [23] ANÔNIMO, “NBR-6459: Solo: Determinação do limite de liquidez”, ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro 1984.
- [24] ANÔNIMO, “NBR 6113: Materiais refratários densos conformados - Determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente”, ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro 1997.
- [25] ANÔNIMO, “NBR 6220: “Determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água”, ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro 1997.
- [26] GENÇ-FUHRMAN, H., TJELL, J.C., MCCONCHIE, D., “Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Baouxsol)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 271, pp. 313-320, 2004.
- [27] KOUMANOVA, B., DRAME, M., POPANGELOVA, M., “Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process”, *Resources, Conservation and Recycling*, n. 19, pp. 11-20, 1997.
- [28] SMITH, P., “The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes” *Hydrometallurgy*, v. 28, pp. 162–176, 2009.
- [29] CASTALDI, P., SILVETTI, M., SANTONE, L., ENZO, S., MELIS, P., “XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste”, *Clays and Clay Mineral*, v. 56, n 4, pp. 461-469, 2008.

- [30] SNARS, K., GILKES, R.J., “Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications”, *Applied Clay Science*, v. 46, pp. 13–20, 2009.
- [31] PALMER, S.J., FROST R. L., NGUYEN T., “Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, n. 1-2, pp. 250-267, 2009.
- [32] AGATZINI, S., OUSTADAKIS, P., TSAKIRIDIS, P.E., “Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 2-3, pp. 579-586, 2008.
- [33] KLUG, H.P. ALEXANDER, L.E., “X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials”, 2ed. John Wiley e Sons, 1974, p.996.
- [34] JENKINGS, R. SNEIDER, R.L., “Introduction to X-ray powder diffractometry”, Willey Interscience, 1996, p.387.
- [35] XPert HighScore Plus. PANalytical B. V. Almelo, the Netherlands. Version: 2.2b (2.2.2). 2006.
- [36] WHITTINGTON, B.I., CARDILE, C.M., “The chemistry of tricalcium aluminate hexahydrate relating to the Bayer industry”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 48, pp. 21-38, 1996.
- [37] WHITTINGTON, B.I., “The chemistry of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> relating to the Bayer process” *Hydrometallurgy*, v. 43, pp. 13-35, 1996.
- [38] KHAITAN, S., DZOMBAK, D.A., LOWRY, G.V., “Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue”, *Environmental Engineering Science*, v. 26, n. 5, pp. 873-881, 2009.
- [39] PERA, J., BOUMAZA R., AMBROISE, J., “Development of pozzolanic pigment from red mud”, *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 10, pp. 1513-1522, 1997.
- [40] ALTUNDOĞAN, H.S., ALTUNDOĞAN, S., TUËMEN, F., BILDIK, M., “Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud”, *Waste Management*, v. 20, pp. 761-767, 2000.
- [41] AUTHIER, M.M., FORTÉ, G., OSTAP, S., SEE, J., “The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina”, *JOM: The Member Journal of TMS*, v. 53, n. 12, pp. 36-40, 2001.
- [42] MACKENZIE, R., Ed., “The differential thermal investigation of clays”, Mineralogical Society, London, v. 1, cap. 12, pp. 329-363, 1957.
- [43] WEFERS, K. MISRA, C., “Oxides and hidroxides of aluminium”; ALCOA, Laboratories, Pensilvania, USA, pp. 20, 1987.
- [44] INGRAM-JONES, V.J. *et al.*, “Dehydroxilation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcination and of particle size effects”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 6, n. 1, pp. 73-79, 1996.
- [45] SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., TOLEDO, S.P., “Standard transition aluminas, electron microscopy studies”, *Materials Research*, v. 3, n. 4, pp. 104-114, 2000.
- [46] SMYKATZ-KLOSS, W., “Differential thermal analysis (minerals and rocks)”, v. 11, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- [47] LASKOUL, M., LEONIDOPOULOU, G.M., BALEK, V., “Thermal characterization of bauxite samples”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 84, n. 1, pp. 141 –145, 2006.
- [48] ALP, A., GORAL, M.S., “The influence of soda additive on the thermal properties of red mud”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, pp. 201-207, 2003.

- [49] PASCUAL, J., *et al.*, “Thermal characterization of a spanish red mud”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 96, n. 2, pp. 407-412, 2009.
- [50] ATASOY, A., “An investigation on the characterization and thermal analysis of the aughinish red mud”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 81, pp. 357-361, 2005.
- [51] TODOR, D.N., “Thermal of mineral analysis”, 1<sup>th</sup> Edition, Bucharest Rumania, Abacus Press, 1976.
- [52] BROWN, W.E., DOLLIMORE, D., GALVEY, A.K., “Reactions in the solid state: chemical kinetics”, v. 22, Elsevier, New York , pp. 136 1980.
- [53] MERCURY, J.M.R., PENA, P., AZA, A.H., *et al.*, “On the decomposition of synthetic gibbsite studied by neutron”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 12, pp. 3728-3733, 2006.
- [54] SGLAVO, V.M., CAMPOSTRINI, R., *et al.*, “Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry Part 1: thermal behavior”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 3, pp. 235-244, 2000.
- [55] REED, J., Principles of Ceramic Processing, 2<sup>nd</sup>. Edition, New York, John Wiley and Sons, 1995.
- [56] SANTOS, P.S., “Ciência e tecnologia das argilas”, 2<sup>a</sup> Ed. Revisada e ampliada v.1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989.
- [57] SGLAVO, V.M., MAURINA, S.R., *et al.*, “Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry Part 2: production of clay-based ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 3, pp. 245-252, 2000.