INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE LAMA DE BAUXITA EM POLÍMERO DE
POLI (METACRILATO DE METILA) POR MEIO DE POLIMERIZAÇÃO
EM MASSA E MOLDAGEM EM CASTING**

WANDER BURIELO DE SOUZA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na área de Tecnologia
Nuclear – Materiais

Orientador:
Duclerc Fernandes Parra

SÃO PAULO
2008

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE LAMA DE BAUXITA EM POLÍMERO DE
POLI (METACRILATO DE METILA) POR MEIO DE POLIMERIZAÇÃO
EM MASSA E MOLDAGEM EM CASTING**

WANDER BURIELO DE SOUZA

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na área de Tecnologia
Nuclear – Materiais**

**Orientador:
Duclerc Fernandes Parra**

**SÃO PAULO
2008**

À Ana Beatriz

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à todos com quem eu convivi durante a execução deste trabalho, pois todos me ajudaram de alguma forma:

- À Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra, pela orientação, apoio, incentivo e compreensão.
- Aos pesquisadores do IPEN e USP que me ajudaram e incentivaram na execução deste trabalho, especialmente Profa. Dra. Sizue Ota Rogero e o Sr. Eliosmar Gasparin.
- Aos Profs. Dr. Hélio Wiebeck e Dr. Gerson Marinuchi, pela ajuda na pesquisa.
- Aos técnicos do IPEN e da Escola SENAI Mario Amato pela ajuda na execução das experimentações.
- À minha família, pela compreensão e incentivo.

ESTUDO DA ADIÇÃO DE LAMA DE BAUXITA EM POLÍMERO DE POLI (METACRILATO DE METILA) POR MEIO DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA E MOLDAGEM EM CASTING

WANDER BURIELO DE SOUZA

RESUMO

O trabalho refere-se ao desenvolvimento de formulações de poli (metacrilato de metila) (PMMA) contendo lama de bauxita proveniente de processo Bayer. A adesão entre a lama de bauxita e o poli (metacrilato de metila) ocorreu em todas as concentrações testadas (10-70%), mostrando o aumento progressivo das propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência à flexão e módulo de elasticidade na tração como na flexão. As propriedades mecânicas são compatíveis com as diversas finalidades de emprego de superfícies sólidas. A estabilidade térmica do composto de poli (metacrilato de metila) com alto nível de lama de bauxita (70%) é semelhante a do material padrão estudado. Os estudos de citotoxicidade revelam que superfícies sólidas obtidas a partir de lama vermelha não possuem toxicidade nas condições testadas.

STUDY OF RED MUD ADDITION IN THE POLI (METHYL METACRYLATE) BY MASS POLIMERIZATION AND CASTING PROCESS MOLDING

WANDER BURIELO DE SOUZA

ABSTRACT

The work refers to the development of formulations of poly (methyl metacrylate) (PMMA) and red mud from Bayer process. The adhesion between PMMA and the filler was achieved in the experimental concentration range (10-70%), showing progressive increase of mechanical properties as flexion resistance and modulus. Other mechanical properties are compatible with service life of solid surfaces. The results of thermal stability indicated that formulation with red mud high content (70%) are similar to the standart. Citotoxicity tests revealed no toxicity of the materials in the test conditions.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	7
1.1 A questão ambiental	7
1.2 Destinação dos resíduos	9
1.2.1 Disposição do lixo industrial	9
1.3 Reciclagem	11
1.4 Exigências legais	12
1.5 A indústria cerâmica	13
1.6 Fundamentos	15
1.6.1 A Bauxita	15
1.6.2 A bauxita descrita mineralogicamente	16
1.6.3 A produção de bauxita	17
1.6.4 Poli (metacrilato de metila)	17
1.6.4.1 Características	17
1.6.5 Polimerização em massa via radical livre	19
1.6.5.1 Mecanismos de polimerização	21
1.6.5.2 Cinética das polimerizações	21
1.6.5.3 Reticulação do polímero	22
1.7 Aditivos	25
1.7.1 Consumo de aditivos	25
1.7.2 Cargas	26
1.7.3 Propriedades dos compostos poliméricos	28
1.7.3.1 Propriedade dos componentes e composição	28
1.7.3.2 Grau de interação entre as fases	28
1.7.4 Aspectos toxicológicos	28
2 OBJETIVO	30
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 Extração do alumínio e a geração de resíduos	31
3.2 Materiais compostos utilizados na construção civil	32
3.3 Trabalhos anteriores sobre a utilização de lama de bauxita como carga para polímeros	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Materiais	38

4.2 Infra-estrutura.....	39
4.3 Métodos.....	40
4.3.1 Análise termogravimétrica.....	40
4.3.2 Teste de citotoxicidade.....	40
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.3.4 Análise da distribuição granulométrica.....	41
4.3.5 Ensaio de Infravermelho.....	41
4.3.6 Ensaio de resistência a tração.....	41
4.3.7 Ensaio de resistência a flexão.....	42
4.3.8 Ensaio de ponto de amolecimento Vicat.....	42
4.3.9 Ensaio de HDT - <i>Heat Deflection Temperature</i>	43
4.3.10 Ensaio de Calcinação.....	43
4.3.11 Ensaio de dureza shore D.....	43
4.3.12 Ensaio de resistência ao impacto.....	43
4.3.13. Procedimento de produção e caracterização.....	44
4.4 Base de formulação.....	45
4.4.1 Polimerização em massa, via radical livre do poli (metacrilato de metila)...	45
4.5 Processo de obtenção da chapas de composto, método de derramamento.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1 Análise na lama de bauxita.....	49
5.1.1 Análise de distribuição granulométrica.....	49
5.1.2 Análise química da lama de bauxita.....	51
5.1.3 Ensaio de infravermelho.....	53
5.2 Análise da placa de poli (metacrilato de metila)/lama de bauxita.....	56
5.2.1 Ensaio físicos.....	56
5.2.1.1 Resistência ao impacto.....	59
5.2.1.2 Resistência à Tração no limite de escoamento.....	60
5.2.1.3 Alongamento no limite de escoamento.....	61
5.2.1.4 Resistência à tração na ruptura.....	62
5.2.1.5 Alongamento na ruptura.....	62
5.2.1.6 Módulo de elasticidade na tração.....	63
5.2.1.7 Resistência à Flexão.....	64

5.2.1.8 Deformação na flexão.....	65
5.2.1.9 Módulo de Elasticidade (flexão)	66
5.2.1.10 Dureza.....	67
5.2.1.11 Densidade.....	68
5.2.1.12 Absorção de Umidade.....	69
5.3 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.4 Ensaios térmicos.....	83
5.4.1 Ponto de Amolecimento Vicat.....	84
5.4.2 Temperatura de Deflexão Térmica – HDT.....	85
5.4.3 Teor de cinzas.....	85
5.4.4 Ensaio de termogravimetria.....	86
5.4.5 Ensaio de Calorimetria.....	92
5.4.6 Ensaio de Toxicologia.....	95
5.5 Produto final.....	96
6 CONCLUSÕES.....	99
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
8 ANEXOS.....	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 A questão ambiental

A grande quantidade de resíduos gerados por alguns setores produtivos tem levado pesquisadores a buscar soluções adequadas, com o intuito de atender as questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais. O amplo consumo de matérias-primas pelas indústrias brasileiras, para os mais diversos usos, associados aos princípios do desenvolvimento sustentável, conduz às pesquisas sobre reciclagem, que é o conjunto das técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e rejeitos e reintroduzi-los no ciclo de produção, com emprego racional e seguro em novos produtos ou em reaproveitamento.

A reciclagem de resíduos, independentemente do seu tipo, apresenta várias vantagens em relação à utilização de recursos naturais “virgens”, dentre as quais se tem: redução do volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população. A vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora.⁽¹⁾

No Brasil, o acelerado processo de industrialização que existe em algumas regiões do país, vem causando uma expansão demográfica, e tem acarretado um aumento considerável na geração de resíduos sólidos, particularmente ao que se refere de resíduos industriais. O tratamento inadequado dos resíduos sólidos contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais, notadamente nos grandes centros urbanos.⁽²⁾

Ainda no Brasil, diversos pesquisadores têm-se dedicado ao estudo desse tema, obtendo-se resultados bastante relevantes. A reciclagem de excedentes industriais ainda possui índices insignificantes frente ao montante produzido e, a cada dia, os rejeitos urbanos agredem mais o meio ambiente, em virtude da falta de tratamentos adequados e fiscalização sobre a manipulação e descarte desses rejeitos.

O gerenciamento de resíduos perigosos tem-se transformado, nas últimas décadas, em um dos temas ambientais mais complexos. O número crescente de materiais e substâncias identificados como perigosos e a produção desses resíduos em quantidade cada vez maiores têm exigido soluções mais eficazes e investimentos maiores por parte de seus geradores e da sociedade de uma forma geral. Além disso, com a industrialização crescente dos países ainda em estágio de desenvolvimento, esses resíduos passam a ser gerados em regiões nem sempre preparadas para processá-los ou, pelo menos, armazená-los adequadamente. Serão necessárias então mudanças adequadas no processo de produção ou até a redefinição do próprio produto a ser obtido, para ajudar a fazer um melhor uso das matérias-primas e da energia utilizadas, compensando eventuais despesas extras com a preservação do meio ambiente. Isto, pelo fato dos resíduos perigosos resultarem quase sempre da produção ou da utilização de outros produtos e possuírem um ou mais compostos que podem ser perigosos para a saúde humana ou para o meio ambiente.

Há que ter em conta, entretanto, que um resíduo não é, por definição, algo nocivo. Alguns processos químicos geram simultaneamente dois ou mais produtos, em quantidades fixas, que se destinam a mercados com demandas distintas e obedecem as regras de formação de preços com elasticidades diferentes. Pode também ocorrer que um resíduo de difícil disposição e de características nocivas passe a ser utilizado como um novo produto, como resultado da introdução de modernas tecnologias. Uma vez caracterizados, os resíduos poderão ser cadastrados e classificados, identificando-se a solução mais adequada, caso a caso, para o seu tratamento ou disposição final. A norma brasileira de resíduos sólidos, NBR 10004, classifica-os em três classes distintas: resíduos perigosos, resíduos não inertes e resíduos inertes. Essa divisão decorre da constatação de que, de todo o volume de resíduos gerados pelo homem, somente uma parcela relativamente pequena requer maior rigor em seu monitoramento e controle. Os resíduos não perigosos podem ser classificados como inertes e não inertes e sua disposição é relativamente simples e pouca onerosa. Os resíduos domiciliares e uma parcela importante dos resíduos industriais são resíduos não perigosos. Os resíduos sólidos perigosos são aqueles resíduos ou mistura desses, que em função de suas características, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um

aumento de mortalidade ou incidência de doenças, podendo ainda trazer efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. O conceito de resíduo perigoso se baseia, portanto no grau de nocividade que representa para o homem e o meio ambiente e pode variar de acordo com a legislação ambiental estabelecida em cada país.

1.2 Destinação dos resíduos⁽³⁾

Segundo o IBGE, quase 76% do lixo gerado nas capitais são despejados a céu aberto, sem qualquer tipo de gerenciamento, muitas vezes até em áreas de proteção ambiental. O resultado é uma ameaça à qualidade do meio ambiente e à saúde da população. O sistema industrial de produção e de consumo era tipicamente caracterizado por uma mentalidade de uso e descarte de produtos. O uso continuado de um produto dependia essencialmente de reparos ocasionais, caso o item pudesse ser consertado, e dos custos temporais e financeiros desta manutenção. Contudo a intensa pressão de consumidores sobre a produção industrial aliada às amplas possibilidades de crescimento e expansão de negócios, provocou, pelo menos, dois tipos de danos ambientais: a massiva extração de recursos minerais e naturais e o fato de que essas matérias-primas, eventualmente, se transformaram em resíduos e geraram a poluição que vem se acumulando perigosamente ao longo das décadas. Embora as atividades relacionadas com a reciclagem de produtos e seus componentes (especialmente as embalagens) não sejam novas, mais recentemente tanto produtores quanto consumidores estão atribuindo importância e prioridades maiores à preservação ambiental. Desperdícios ou subprodutos, antes considerados desinteressantes para serem reaproveitados, são agora tidos como fontes valiosas para reprocessamento ou outras utilizações. Contrastando com o sistema anterior, no qual os bens eram simplesmente descartados e se transformavam em lixo.

1.2.1 Disposição do lixo industrial

Como consequência para enfrentar a carência de locais adequados para disposição de resíduos, iniciou-se a busca por soluções mais eficazes do que a simples deposição dos mesmos no meio ambiente.

Soluções são escolhidas a partir de abordagens distintas além da sequência em sua eficácia, expressas pela seguintes providências:

Minimização: abordagem preventiva, orientada para reduzir o volume e o impacto causado pelos resíduos. A minimização é feita através de modificações no processo produtivo, ou pela adoção de tecnologias limpas, mais modernas que permitem, em alguns casos, eliminar completamente a geração de materiais nocivos. Não se considera a redução do volume de resíduos como minimização sem a redução de sua toxicidade.

Reciclagem: o ato de reciclar, isto é, refazer o ciclo, permite trazer de volta, à origem, sob a forma de matérias-primas, aqueles materiais que não se degradam facilmente e que podem ser reprocessados, mantendo suas características básicas. A reciclagem não deve ser confundida, portanto, com os processos químicos e físicos de tratamento que recuperam ou reutilizam materiais. O volume de resíduos urbanos que requerem disposição adequada pode ser reduzido em até 40%, se for realizada a coleta prévia dos materiais recicláveis mais comuns. Essa redução de volume traz como resultado, naturalmente, uma vida útil mais longa para os aterros sanitários e requer incineradores de resíduos urbanos de menor capacidade.

Recuperação dos resíduos gerados: abordagem orientada para extrair valores materiais ou energéticos dos resíduos, contribuindo para reduzir os custos de destinação dos resíduos. Dois exemplos do uso da recuperação para reduzir os efeitos das atividades industriais sobre o meio ambiente são a co-geração de energia, em instalações que produzam excedentes de calor, e o co-processamento de resíduos, em fornos de cimento. No primeiro exemplo tem-se a possibilidade de recuperar a energia contida em um resíduo que seja combustível, transformando-a em eletricidade ou vapor, para utilização pela própria fonte geradora ou para a venda para terceiros. É uma prática utilizada comumente em agroindústrias que geram grandes volumes de resíduos agrícolas, mas pode ser também utilizada em outros tipos de indústrias que possuam caldeiras.

O co-processamento de resíduos em fornos de cimento é uma técnica de recuperação relativamente recente que substitui, em parte, o uso de incineradores industriais. As indústrias cimenteiras se utilizam de fornos rotativos que consomem combustíveis líquidos ou sólidos (carvão moído) e podem receber, sem modificações expressivas, resíduos que substituam os combustíveis convencionais.

Tratamento: são reunidas diversas soluções, que visam processar os resíduos com o objetivo de reduzir ou eliminar sua periculosidade, imobilizar seus componentes perigosos, fixando-os em materiais insolúveis, e reduzir o volume

de resíduos que depois de tratados ainda requeiram cuidados especiais. Tratar um resíduo significa transformá-lo de maneira que se possa reutilizá-lo posteriormente, ou dispô-lo em condições mais seguras e ambientalmente aceitáveis. Os processos de tratamento de resíduos podem ser classificados em quatro tipos básicos: físicos, químicos, biológicos e térmicos. Na prática, entretanto, a maioria dos processos de tratamento inclui operações físicas e químicas, daí resultando na realidade processos de tratamento físico-químicos, como são denominados.

Incineração: destruição dos resíduos, caracterizando-os e reduzindo drasticamente o seu volume: transformando-os em cinzas. No caso de incineração de resíduos combustíveis há a geração de energia. Uma vantagem dessa solução é que a área requerida para a instalação de um incinerador é bastante reduzida, se comparada com aterros. Os investimentos, entretanto, são muitos elevados e a operação do sistema, que também precisa incluir o manuseio de resíduos, a depuração de gases e a destinação de cinzas, é cara. A incineração traz duas preocupações: os gases emitidos pela combustão dos resíduos e a destinação das cinzas e dos particulados retidos nos sistemas de lavagens de gases.

Disposição: abordagem passiva, orientada para conter os efeitos dos resíduos, mantendo-os sob controle, em locais que devem ser monitorados, para que no futuro não contaminem o meio-ambiente. A disposição em aterro é a solução indicada para resíduos estáveis, não perigosos, com baixo teor de umidade e que não contenham valores a recuperar. Para atender às exigências impostas pela legislação ambiental, os critérios para projetos de aterros foram reformulados com a introdução de novas técnicas para reduzir os riscos de infiltrações que possam contaminar o solo e os lençóis freáticos e eliminar a presença de macrovetores (ratos, moscas, aves...) e microvetores (vermes, fungos, bactérias, vírus...).

Os aterros podem ser divididos em duas classes: os sanitários e os industriais. Existindo além destes os chamados lixões que se proliferam nos grandes centros urbanos, constituindo em focos de poluição e riscos à saúde pública.

1.3 Reciclagem

Nos últimos anos, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Na América do Norte e Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a

qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo, sendo três as principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais; primeiro, o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis; segundo, o crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço e degradam os recursos naturais e, terceiro, a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo.

Com a reciclagem é possível evitar que os resíduos sejam despejados em locais impróprios, contribuindo desta forma para a redução do impacto ambiental na construção civil. A mesma autora afirma que a substituição de minerais não renováveis, com o aproveitamento dos resíduos na produção de materiais de construção seria uma solução para o excedente destas substâncias, resíduos estes que geralmente apresentam riscos de contaminação ambiental se não for armazenado de maneira adequada pela empresa geradora.⁽⁴⁾

O conceito 3R's: reduzir, reciclar e reutilizar, começou a ganhar força no final do século passado. Reduzir significa evitar, de todas as maneiras possíveis e imagináveis,⁽⁵⁾ a formação de determinado resíduo durante o desenvolvimento de uma certa atividade. Reutilizar significa se depois da tentativa de redução de resíduos, ainda existir material sólido, deve-se reutilizar o mesmo, ou seja, dar um uso diferente ao mesmo. E Reciclar é o processo pelo qual é possível conferir determinadas propriedades a um subproduto ou resíduo que permita a sua incorporação no processo de fabricação de novos materiais.

1.4 Exigências legais

Com o advento da “era ecológica”, ocorreu o surgimento de legislações ambientais mais rigorosas, obrigando o gerador dos resíduos a dispô-lo de maneira adequada sem agredir o meio ambiente, fato que representou uma nova fonte de despesas, este quadro levou ao aparecimento de uma nova política no que se refere a destinação dos resíduos industriais, pois hoje as empresas se vêem obrigadas a incorporar a gestão empresarial, os processos de disposição final, minimização e reciclagem dos resíduos, com a finalidade de diminuir os custos advindos para cumprir as exigências das legislações ambientais. Dessa forma, se o gerador encontrar uma maneira de reaproveitar ou vender os

resíduos, além de solucionar o problema de deposição, poderá conseguir uma fonte de renda adicional.

No Brasil, as pessoas físicas e jurídicas estão sujeitas a leis e regulamentações ambientais nas esferas federal e municipal. Através da Lei Federal nº 9.60S, promulgada em 12 de fevereiro de 1998 - "Lei de Crimes Ambientais" e regulamentada pelo Decreto Federal nº 3.179, de 21 de setembro de 1999, trouxe um impulso adicional à proteção jurídica do meio ambiente, estabelecendo sérias penalidades contra as pessoas físicas e jurídicas que cometerem violações ambientais.

Na esfera civil, conforme o disposto na Lei nº 6.938/81, o poluidor (pessoa física ou jurídica) é obrigado, independentemente da existência de culpa (responsabilidade objetiva), a indenizar ou reparar os danos causados no meio ambiente e a terceiros, afetados por sua atividade.

O critério adotado foi de se reduzir passivos ambientais, acompanhando as tendências mundiais nesse campo. Esta estratégia permite, em geral, a diminuição de custos de gestão e tratamento de resíduos; a redução de riscos de contaminação, acidentes e emergências; e reduz os custos de produção devido a melhor gestão dos materiais e eficiência do processo.

1.5 A Indústria cerâmica ⁽⁶⁾

O setor cerâmico é um grande consumidor de minerais industriais (tabela 2). Seus diferentes segmentos consomem uma diversidade de substâncias minerais "in natura" ou beneficiada, cujas variedades empregadas dependem do tipo de produto e da localização da unidade fabril. Além dos bens minerais, as indústrias cerâmicas utilizam também substâncias sintéticas, principalmente óxidos.

A produção de matéria-prima para o setor cerâmicos é predominantemente regionalizada devido a condicionantes geológicas (rigidez locacional do bem mineral) e da localização dos centros consumidores. As impurezas que podem conter são muito variáveis e modificam, relativamente suas propriedades

Além da indústria cerâmica, este setor atende também outros segmentos industriais, incluindo construção civil, papel, fertilizantes, metalurgia, defensivos agrícolas, tintas, plásticos e borrachas.

A maior dificuldade inerente a este tipo de indústria não se refere às matérias-primas e nem ao processo de fabricação, mas sim, ao baixo preço do produto no mercado.

Tabela 2 - Principais insumos minerais consumidos na indústria cerâmica.

Insumos Minerais	Segmentos Cerâmicos							
	Estrutural	Revestimento	Louça Sanitária	Louça de Mesa	Refratários	Porcelana Elétrica	Vidros	Novos Materiais
Argila vermelha	•	•						
Argila Plástica		•	•	•	•	•		
Argila Refratária					•	•		
Bauxita/alumina					•	•		•
Caulim		•	•	•	•	•		
Calcários		•	•	•	•		•	
Cromita					•			
Feldspatos		•	•	•		•	•	
Filito		•	•			•		
Gipsita			•	•		•		
Grafita					•			
Magnesita					•			
Quartzo		•	•	•		•	•	
Talco		•	•	•		•		
Zircão					•			

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento - ANFACER, o Brasil é um grande protagonista do setor de cerâmica para revestimento no cenário mundial. No ranking internacional é o segundo maior consumidor, o terceiro maior produtor e o quarto maior exportador.

O Brasil detém 16% de todo o volume importado pelos Estados Unidos (maior importador do mundo) e exporta ainda para outros 130 países. ⁽⁷⁾

Este mercado é ávido por novas tecnologias, cabendo o material abordado neste estudo como uma novidade que pode ser inserida no contexto de revestimentos.

Aplicações industriais podem ser baseadas em produtos como revestimentos verticais e/ou horizontais (figura 5), atuando no mercado de materiais compósitos e revestimentos cerâmicos aplicados na construção civil. ⁽⁸⁾

Paredes e outras aplicações verticais

Pisos e reforços horizontais

Figura 5 - Ilustrações de possíveis aplicações do material poli (metacrilato de metila)/lama de bauxita

A concepção deste projeto baseia-se no fato de que o processo produtivo de extração do alumínio e da alumina gera subprodutos e resíduos com qualidade e valor diferenciado do produto principal. Estes rejeitos constituem, perante a ótica legal e ecológica atual, como sendo de responsabilidade da entidade geradora. Independentemente do volume de resíduo gerado, a indústria precisa reconhecê-lo como sendo de sua responsabilidade. O projeto proposto, com uma avaliação de suas características e quantidades geradas, pretende contribuir com uma nova abordagem, reconhecendo o resíduo como uma possível matéria-prima a custo reduzido.

1.6 Fundamentos

1.6.1 A Bauxita⁽⁹⁾

A origem do nome Bauxito deriva-se de sua ocorrência de Baux – França, é aplicado para as rochas ou depósitos terrosos, nos quais o principal constituinte é o alumínio que ocorre principalmente como hidróxido. Consiste em uma mistura de gibsita, diásporo e boehmita com hidróxido de ferro, sílica e outros componentes, em todas as proporções; esta rocha contém de 50 a 70% de Al_2O_3 ; 0 a 25% de Fe_2O_3 ; 12 a 40% de H_2O ; 2 a 30% de SiO_2 . Além de TiO_2 , V_2O_5 etc.

A sílica está usualmente presente como argila (silicato de alumínio hidratado), porém, parcialmente, pode ocorrer como quartzo ou areia. O alumínio

pode estar presente principalmente como gibbsita ou boehmita. O bauxito é usado na produção do alumínio metálico, principal uso; da alumina (Al_2O_3), que o segundo grande uso; na manufatura de abrasivos (alundun), tijolos, produtos refratários, cimento aluminoso de pega rápida, refinação de óleos, alumina ativada, sais de alumínio etc.

Os cimentos com alto teor de alumina caracterizam-se por seu rápido endurecimento e por sua resistência à ação química e ao calor. Os refratários com alto teor de alumina, por exemplo, tijolos, estão sendo crescentemente empregados sob fortes condições de enformagem. Os principais sais de alumínio produzidos a partir da bauxita são: sulfato, cloreto, sulfatos complexos (alúmens) e hidróxido, que são utilizados, principalmente, na fabricação de papéis, corantes, curtidores, purificação de água, descolorantes e desodorizantes de óleos minerais etc.

1.6.2 A bauxita descrita mineralogicamente⁽¹⁰⁾

A condição essencial à formação da bauxita é a existência de um clima tropical (uma temperatura média anual acima de 20°C), alternando as estações seca e úmida, que favorecem o processo natural de lixiviação. Dessa forma, silicatos e argilominerais são decompostos, há remoção da maior parte da sílica, enquanto os óxidos de alumínio e ferro são concentrados. Desse modo, obtém-se maior taxa de formação de bauxita quando ocorre:

- Elevada porosidade na rocha;
- Cobertura vegetal com adequada atividade bacteriológica;
- Topografia plana ou pelo menos pouco acidentada que permita o mínimo de erosão;
- Longo período de estabilidade e intensa alteração das condições climáticas, principalmente, as estações seca e úmida.

A composição típica é de uma mistura de óxidos de alumínio hidratados de composição indefinida. Algumas bauxitas têm composição que se aproxima de perto à da gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, mas em sua maioria são uma mistura, contendo ferro, usualmente. Como resultado disso, a bauxita não tem sido considerada como uma espécie mineral e, em uma classificação rígida, o nome bauxita deveria ser usado, somente, como um nome de rocha (bauxito).

A ocorrência desta argila é comumente, sob condições climáticas subtropicais a tropicais, por intemperismo prolongado e lixiviação da sílica de

rochas portadoras de alumínio. Deriva-se, também, por intemperismo, de calcários contendo argila. Origina-se, aparentemente, como um precipitado coloidal. Ocorre, por vezes, "in situ", como um derivado direto da rocha original, ou pode ter sido transportada e depositada em uma formação sedimentar. Nos trópicos, encontram-se, nos solos residuais, consistindo, em larga escala, em hidróxidos de alumínio e óxidos férricos. Estes variam amplamente em composição e pureza, mas podem tornar-se valiosos como fontes de alumínio e ferro.

1.6.3 A produção de bauxita⁽¹¹⁾

A produção anual de bauxita é superior a 120 milhões de toneladas. Cerca de 95% da produção é utilizada na obtenção do alumínio metálico, pelo processo Bayer, seguido do processo Hall-Hérault, resultando numa produção final do metal de 40 milhões t/ano. Não obstante, a percentagem relativamente pequena (5%) da bauxita não metalúrgica constitui ainda uma quantidade significativa, que, após calcinação, é aplicada na manufatura de abrasivos, refratários, cimento, entre outros. A alumina para obtenção de produtos químicos não passa pelo processo de calcinação. Quase 40% da bauxita produzida no mundo provêm da Austrália, destacando-se, ainda, como principais produtores: Guiana (14%), Jamaica (11%), Brasil (8%), Índia (5%), China (3%). De acordo com o International Aluminium Institute (IAI), as reservas mundiais de bauxitas estão distribuídas nas regiões tropical (57%), mediterrânea (33%) e subtropicais (10%).

1.6.4 Poli (metacrilato de metila)⁽¹²⁾

1.6.4.1 Características

Os materiais modificados com ésteres de ácido acrílico possuem uma boa resistência à intempéries, sendo extensivamente empregados para manufatura de peças que necessitam de transparência, com utilização em ambientes externos. A estrutura da unidade repetitiva do poli (metacrilato de metila) é mostrada na figura 6.

Figura 6 - Estrutura química do Poli (metacrilato de metila)

Densidade: PMMA 1,19 g/cm³.

Estrutura: termoplásticos amorfos com pouca absorção de água e umidade.

Cor: transparente com brilho superficial elevado;

Propriedades mecânicas: Boa resistência à tração, compressão e flexão, com pouca capacidade de deformação (em exceção a compressão). Boa resistência ao risco.

Propriedades elétricas: boa resistência superficial e a carga eletrostática.

Propriedades ópticas: grande qualidade óptica, o PMMA não tem coloração própria; transmissão luminosa elevada, até 92%.

Propriedades térmicas: a temperatura de uso máximo é de 70°C, em tipos especiais (resistente à alta temperatura) pode elevar até 100°C; boa resistência ao choque térmico, inclusive em temperaturas baixas.

Possui resistência à: hidrocarbonetos alifáticos, solventes não polares, ácidos e álcalis em solução aquosa; óleos; álcool em concentrações inferiores à 30%. Boa resistência à luz, ao envelhecimento e intempéries.

Não possui resistência à: solventes polares, como são os hidrocarbonetos clorados, álcool em concentração superior a 30%, gasolina que contenha benzeno, álcool etílico, lacas de nitrocelulose; ácidos concentrados; certos plastificantes.

Transformação: Estufagem prévia: as massas de moldagem de PMMA devem ser perfeitamente estufadas, o qual se faz necessária a estufagem prévia, sobretudo, para artigos de parede grossa e se o granulado foi muito tempo armazenado. Estufagem: 4 - 6 horas a 100°C.

Extrusão: sem problemas na fabricação de chapas e perfis, sobretudo, com os tipos de peso molecular elevado. Apresenta vantagens ao se trabalhar com desgaseificação no cilindro. Temperatura: 180 – 230°C.

Termoformação: é viável termoformar as chapas extrudadas. Temperatura: 150 - 180°C.

Exemplos de aplicação: réguas graduadas, objetos de escritório, partes de instalações sanitárias, móveis e peças para mobiliar, tubulações transparentes, conjuntos ópticos, *solid surfaces*, etc.

1.6.5 Polimerização em massa via radical livre

A técnica de polimerização em massa, difere-se das demais técnicas (solução, suspensão), necessita apenas do monômero (ou monômeros), sendo que pequenas quantidades de iniciadores e modificadores são usados, sem nenhum tipo de diluente como nas outras técnicas citadas. Sendo assim, é um método simples, que consiste basicamente em aquecer o monômero (ou monômeros) a temperaturas adequadas utilizando aparelhagem customizada (figura 7). Entretanto, a polimerização em massa apresenta alguns inconvenientes, como:

- Difícil controle do calor desenvolvido na reação, onde o meio é impedido de ser removido pela alta viscosidade e pela baixa condutividade térmica;
- Remoção de traços de monômero que não reagiu, no produto final, sendo dificultada pela baixa velocidade de difusão.

Devido a estas razões é um processo onde a conversão de monômero a polímero deve ser controlada. Nesta técnica também usamos um “*Polímero Template*” que é o próprio PMMA servindo para formar o xarope (polímero solubilizado no monômero), “orientando” o crescimento da macromolécula.

Figura 7 - Esquemas para a Polimerização pela Técnica de Massa ⁽⁵⁾
 Legenda: STR = reator com agitação; CPFR = reator de fluxo contínuo; C = reator STR em cascata; CSTR = reator contínuo com agitação.

Quando as moléculas são aquecidas a temperaturas suficientemente altas, as ligações carbono-carbono são quebradas, contudo utiliza-se compostos como peróxidos que decompõem-se, para formar radicais, a temperaturas mais baixas e esses compostos podem ser usados para iniciarem reações de radicais, a temperaturas de 50° a 150°C. Os compostos deste tipo são iniciadores de reação que contém a ligação O – O. ⁽¹³⁾

O catalisador utilizado na polimerização do PMMA neste caso é o peréster, onde pode-se observar abaixo (figura 8) a estrutura básica do mesmo.

Figura 8 - Fórmula estrutural básica de um peréster

A polimerização parcial de monômero (por volta de 20% de conversão) produz um aquecimento de até 90°C em 10 minutos de processo com o uso de peróxido.

1.6.5.1 Mecanismos de polimerização⁽¹⁴⁾

No PMMA utiliza-se a reação de polimerização via radical livre (figura 9), que forma rapidamente o polímero, sendo uma reação muito rápida. A utilização do catalisador peréster evidencia um melhor controle reacional.

Figura 9 - Mecanismo geral da polimerização do Poli (metacrilato de metila)

1.6.5.2 Cinética das polimerizações

O mecanismo para a polimerização de um monômero pode ser resumido pelas equações à seguir (figura 10):

Figura 10 - Mecanismo de polimerização

Onde R é um radical de peso molecular baixo, M_n e M_m são radiais de polímeros contendo n ou m unidades de monômeros e M_n é uma olefina. Deve-se admitir a hipótese de que a reatividade de um radical é independente do número de unidades de monômeros em sua cadeia.

Obviamente, isto é uma simplificação, mas conduz a uma série de úteis equações cinéticas. Uma vez que todos os radicais são equivalentes, eles podem ser abreviadamente representados por M e o número escrito abaixo é omitido.

1.6.5.3 Reticulação do polímero

O efeito da reticulação, gerando radicais livres que se acoplam para obter as ligações cruzadas, é obtido pela utilização de agentes multifuncionais como o TMP- Trimetilol Propano/ TMA – Trimetacrilato (figura 11):

Figura 11 - Fórmula estrutural do reticulante TMP- Trimetil Propano TMA- Trimetil Acrilato

Os agentes reticulantes são incorporados à massa polimérica antes ou durante o processamento e constituem uma fonte de radicais livres devido à decomposição térmica. A temperatura de decomposição do reticulante é compatível com a temperatura de processamento do polímero. Espera-se que o reticulante funcione de tal maneira que a reticulação seja a única modificação no polímero, não sendo afetado na presença de cargas e outros aditivos e também que os produtos de decomposição não devem acelerar o envelhecimento.

Na tabela 3, a exemplo, observam-se algumas modificações que os agentes reticulantes provocam nas propriedades finais do Polietileno de Alta Densidade – PEAD ⁽¹⁵⁾, não tendo comparativos para com o poli (metacrilato de metila).

Tabela 3 - Efeitos de reticulações nas propriedades do Polietileno de alta Densidade - PEAD

Propriedades	T (°C)	Não reticulado	Pouco reticulado	Muito reticulado
Resistência à tração no limite de escoamento (MPa) - ASTM D 638	28	28,3	29,1	31,4
	93	8,9	10,8	11,8
	132	-	1,2	5,3
Dureza Shore escala D - ASTM D 2240	-	64	67	70

O estudo da incorporação de lama vermelha no acrílico partiu do processo derramamento, tendo em vista que a incorporação por extrusora seria um processo mais oneroso em decorrência da grande abrasividade de compostos a base de alumina, como é a lama vermelha, além do que o equipamento deveria ser especial, com proteção extra contra oxidação e desgaste, tornando a incorporação por este método descartada. Outro fator preponderante, é que o processo derramamento permite manufaturar placas com menor tensão que as placas extrudadas, sendo assim, as propriedades mecânicas e térmicas das placas obtidas pelo processo derramamento têm desempenho superior se comparadas o processo de extrusão.

O processo derramamento já é tradicional para a incorporação de cargas em matrizes poliméricas, sendo um processo que utiliza equipamentos relativamente simples, onde a tecnologia está baseada na metodologia e nos componentes que formarão o sistema compósito.

A utilização de poli (metacrilato de metila) está basicamente relacionada com o acabamento superficial que o material confere ao produto (sem porosidade, brilho), sua termoformabilidade, resistência ao ataque dos raios ultra-violeta.⁽¹⁶⁾

O sistema polimerizado vai possuir reticulações parciais, conferindo ao produto maior resistência mecânica, química e térmica, porém não retira a propriedade de termoformabilidade do material, que sem dúvida é um item preponderante na utilização deste material.

Segue as tabelas 4 e 5 algumas características das chapas de acrílico obtidas por derramamento.⁽¹⁷⁾

O processo de derramamento contínuo é também muito utilizado em plantas industriais.

Tabela 4 - Propriedades típicas de uma chapa de PMMA manufaturada pelo processo derramamento

Propriedade	Método ASTM	UNIDADE	VALORES
Densidade	D-792	g/cm ³	1,19
Coefficiente de absorção de água (após 24 h)	D-570	%	0,3
Índice de refração	D-542		1,490
Transmissão de luz (chapa de espessura de 4mm)	D-1003	%	92
Resistência à Tração	D-638	MPa	65
Alongamento	D-638	%	5
Resistência à Fexão	D-790	MPa	110
Resistência ao Impacto IZOD	D-256	J/m	20
Dureza Rockwell	D-785	Escala M	95
Resistividade Volumétrica	D-257	Ohm/cm	10 ¹⁵
Constante Dielétrica	D-150		4
Ponto de Amolecimento VICAT	D-1525	°C	103
HDT	D-648	°C	97
Coefficiente de expansão térmica	D-696	cm/cm°C	7X10 ⁻⁵
Temperatura máxima de trabalho		°C	85
Temperatura de termoformagem		°C	150-175
Razão de Queima	UL-94	pol/min	1,1

Tabela 5 - Resistência química de chapas de PMMA manufaturada pelo processo derramamento

AGENTE	CONCENTRAÇÃO (%)	RESISTÊNCIA
Ácido Acético	5	Satisfatório
Ácido Cítrico	10	Excelente
Ácido Clorídrico	38	Excelente
Ácido Crômico	40	Satisfatório
Ácido Nítrico	70	Satisfatório
Ácido Oléico		Excelente
Ácido Sulfúrico	98	Não recomendado
Ácido Sulfúrico	30	Excelente
Aguarás		Não recomendado
Álcool Etilico	10	Satisfatório
Álcool Isopropílico	10	Satisfatório
Amônia	28	Excelente
Carbonato Sódico	20	Bom
Detergente Neutro	2,5	Bom
Gasolina		Satisfatório
Hidróxido de Sódio	80	Excelente
Peróxido de Hidrogênio	20	Satisfatório
Querosene		Bom
Sabão	10	Bom
Tiner/Éter/Acetona		Não recomendado

* À temperatura de 20°C e umidade relativa de +/- 50%

1.7 Aditivos

Os aditivos têm o “poder” de conferir aos materiais plásticos modificações em suas propriedades finais, sendo que a escolha do tipo de aditivo e a dosagem do mesmo no polímero base, irão determinar as mudanças.

Podendo ser líquidos, sólidos ou borrachosos, orgânicos ou inorgânicos, os aditivos são geralmente adicionados ao polímero com as mais diversas finalidades, atendendo de modo geral aos seguintes requisitos:

- Eficiência em sua função;
- Estáveis em condições de processamento;
- Estáveis em condições de serviço;
- Ausência de migração;
- Ser atóxico e não provocar gosto ou odor;
- Não afetar negativamente as propriedades do polímero;
- Ser de baixo custo.

1.7.1 Consumo de aditivos⁽¹⁸⁾

De forma global os aditivos representam cerca de 20% em peso do plástico colocado no mercado. A Tabela 6 mostra a distribuição de consumo dos vários tipos de aditivos.

Observa-se que as cargas representam a maioria do consumo (em peso) dos aditivos, visto que são utilizados em grandes quantidades e são extensivamente empregados como redutores de custos. Outros aditivos, como lubrificantes e antioxidantes, embora empregados em quase todos os polímeros, contribuem com baixo percentual no consumo geral uma vez que são utilizados em quantidades reduzidas.

Tabela 6 - Distribuição do consumo dos principais aditivos nos E.U.A

Tipo	Consumo Percentual
Antiestáticos	0,1
Lubrificantes	1,0
Agentes de Expansão	1,4
Estabilizantes	1,5
Pigmentos	3,9
Antichama	4,6
Plastificantes	16,6
Cargas	70,6

Entre as Cargas, as mais consumidas estão expostas na tabela 7:

Tabela 7- Principais cargas utilizadas em polímeros

Cargas Inorgânica	Consumo Percentual
Carbonatos	51,3
Fibras de Vidro	13,6
Asbestos	9,0
Argilas	3,2
Talco	2,8
Outros	9,5
Cargas Orgânica	Consumo Percentual
Negro de Fumo	1,2
Fibras orgânicas sintéticas	0,1
Outros	4,2

O crescimento mundial da indústria de aditivos para polímeros é estimado em 10% ao ano.

1.7.2 Cargas⁽¹⁹⁾

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, diferentes na composição química e estrutura do polímero. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga (tabela 8). Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a contração no resfriamento ou na cura. No caso das chamadas cargas ativas tem-se também uma maior resistência à tração. Outros tipos de cargas contribuem para a diminuição de custos, fazendo o efeito de “enchimento” do polímero.

Tabela 8 - Tipos de Cargas aplicadas aos polímeros e propriedades adquiridas

Carga	Aplicação	% em peso	Propriedades modificadas
Talco	TP, TS	< 50	Cor (branco), Resistência ao impacto
Mica	PUR, UP, PP	< 25	Dureza, Rigidez
Caulim	UP, Polímeros vinílicos,	< 60	Desmoldagem

Continuação: Tabela 8 - Tipos de Cargas aplicadas aos polímeros e propriedades adquiridas

Carga	Aplicação	% em peso	Propriedades modificadas
Esferas de vidro	TP, TS	< 40	Módulo e Contração
Fibras de vidro	TP, TS	< 40	Resistência ao impacto
Al, Zn, Cu, Ni	PA, POM, PP	< 100	Condutividade térmica e elétrica

Legenda: TP – polímero termoplástico; TS – elastômero termoplástico; PUR – poliuretano; UP – uréia formaldeído; PP – polipropileno; PA – poliamida; POM – poliacetal

A terminologia utilizada neste assunto é bastante diversificada.

Tradicionalmente costumava-se fazer uma diferenciação entre:

- a) Carga, mineral utilizado para enchimento sem funções técnicas mais precisas;
- b) Reforço, um material em forma de fibra que melhora as propriedades mecânicas do polímero.

Um aspecto de fundamental importância é a concepção de carga como um componente de um material conjugado e não um simples aditivo de polímero.

Neste caso refere-se a compósito polimérico, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas, reforçantes ou não.

A matriz de um compósito representa a superfície final, determinando importantes propriedades como resistência à agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e, muito importante, a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. As funções da fase dispersa recaem no aspecto rigidez / estabilidade dimensional, podendo também melhorar as resistências à tração e ao impacto do material.

1.7.3 Propriedades dos compósitos poliméricos

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem basicamente dos seguintes fatores que serão discutidos a seguir:

- Propriedades dos componentes individuais e composição;
- Grau de interação entre as fases;
- Aspectos toxicológicos.

1.7.3.1 Propriedade dos componentes e composição

Ao se adicionar uma carga a um polímero, para formar um material conjugado bifásico, a primeira idéia é a de que as propriedades do material final sejam intermediárias entre as propriedades dos dois componentes.

A utilização de materiais tixotrópicos funciona para manter em suspensão os materiais inorgânicos em uma emulsão orgânica, neste sentido podem ser usados numa composição polimérica para melhorar a dispersão cargas evitando a decantação durante o processo. Um exemplo é o dióxido de silício.

1.7.3.2 Grau de interação entre as fases

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um compósito moldado pela resistência à tração do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que este seja mais resistente do que o polímero). Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada *interface*, e é resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes.

A ocorrência ou não de adesão entre os componentes de um compósito polimérico pode ser facilmente observada pela superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura.

1.7.4 Aspectos toxicológicos

Como existem aditivos de baixo peso molecular e, em alguns casos, de baixa miscibilidade com os polímeros, ocorrem diversos problemas de migração durante o uso dos produtos. A migração de aditivos da massa polimérica para o ambiente torna-se perigosa no caso de substâncias com elevada toxicidade,

podendo haver riscos à saúde humana. Existem três áreas de aplicação onde as exigências de não toxicidade são críticas: indústrias de brinquedos, aplicações médicas (como embalagens de medicamentos) e indústria alimentícia (incluindo tanto embalagens dos alimentos quanto utensílios de cozinha).

Além do contato entre o consumidor e o produto polimérico aditivado, deve-se considerar também o contato entre o operador e o aditivo, que ocorre durante a fabricação do aditivo e na indústria de transformação de plásticos. A forma de pó oferece um risco maior de inalação uma vez que permanecem em suspensão.

Além das formas de contato mencionadas acima, existe também o impacto ambiental quando o produto plástico é descartado, após a sua vida útil. A deposição destes produtos em aterros sanitários pode provocar contaminação do solo e/ou lençóis freáticos.

O risco toxicológico de um aditivo depende da toxicidade intrínseca desta substância e da dose exposta. Existem testes específicos para avaliar estes efeitos a curto e a longos prazos, considerando-se as várias formas de contato.

2 OBJETIVOS

Demonstrar o uso da lama de bauxita em formulações de Poli (metacrilato de metila) na elaboração de um composto para superfícies sólidas, caracterizando suas propriedades mecânicas, térmicas, químicas e toxicológicas, evidenciando as questões da sustentabilidade ambiental, geração de novos produtos e aplicabilidade industrial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Extração do alumínio e a geração de resíduos

O alumínio é relativamente abundante na crosta terrestre (de fato o alumínio está atrás somente do oxigênio e silício) ocorrendo na forma de bauxita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Um dos problemas ambientais da produção do alumínio é a geração da lama de bauxita "*red mud*". Esta lama tem uma composição típica de 20% Al_2O_3 e 49% de Fe_2O_3 , com pequenas quantidades de silício, cálcio, sódio, titânio, fósforo, e enxofre. Estudos estão sendo realizados para a possibilidade de torná-la um co-produto para uso como matéria-prima para produção de blocos estruturais porosos. ⁽²⁰⁾

No processo Bayer[®] de fabricação da alumina (figura 12), o principal rejeito é a lama de bauxita, sendo o mesmo formado por resíduos insolúveis de bauxita, sodalita Bayer[®], CaCO_3 e alumina precipitada antecipadamente. Considerando-se uma bauxita com 50% de alumina aproveitável, 4% de sílica reativa e umidade de 3%, ter-se-ia 0,66 toneladas de lama de bauxita, para cada tonelada de alumina produzida. A indústria utiliza lagoas artificiais junto à refinarias para acumulação de rejeitos, sendo tomadas precauções para evitar a contaminação do lençol freático. ⁽²¹⁾

Figura 12 - Diagrama de fluxo da material para o Processo Bayer®

Do ponto de vista econômico e ambiental a geração de resíduos no processo Bayer® de extração da alumina, é um grande problema. Observando-se o que é gerado anualmente, somando-se as grandes quantidades estocadas nas plantas fabris, concluímos que a sua utilização como matéria-prima para novos produtos, é uma saída econômica e ecologia.

3.2 Materiais compostos utilizados na construção civil

Define-se concreto polimérico como compostos de moldagem, sendo mistura de agregados minerais ou termoplásticos, resinas aglomerantes, aditivos diversos, agentes de cura, pigmentos, etc. O termo polimérico origina-se justamente das resinas aglomerantes, que são produtos sintéticos como epóxi, poliéster insaturado e acrílico, cujo objetivo é o de aglutinar os produtos de enchimento (agregados minerais ou partículas termoplásticas), além de garantir estabilidade térmica e resistência ao ataque químico dos produtos moldados. ⁽²²⁾

Mármore sintético ou mármore cultivado e materiais denominados superfícies sólidas pertencem à família do concreto polimérico e, dependendo de sua composição, têm diferentes características, tais como:

Mármore sintético ou cultivado é uma mistura precisa dos componentes resina poliéster insaturado ortoftálico ou mais comumente resina tereftálica obtida a partir de PET – Polietileno Tereftalato de média reatividade, cargas minerais em diversas granulometrias (calcáreo dolomítico “carbonato duplo de magnésio e cálcio”, calcita “carbonato de cálcio natural”), agentes de cura (promotores e iniciadores de reação). Normalmente, são formulados e misturados em betoneiras e vertidos em moldes previamente aplicados com filme de resina denominado “*clear coat*” com o objetivo de impermeabilização da superfície e brilho. Outra forma de mistura e enchimento são as denominadas estações mecanizadas para concreto polimérico, onde as dosagens dos componentes são automatizadas. A imitação dos veios das pedras naturais é feita por meio de contraste de cores oriundos das massas de enchimento pigmentadas e levemente misturadas. Após o enchimento dos moldes, estes são vibrados para compactação do composto e desmoldados após cura do mesmo. (OBS: 85% cargas x 15% resina)

Superfície sólida são placas ou cubas produzidas por fundição de forma contínua de composto de moldagem à base de resinas termofixas (poliéster isoftálico ou ortoftálico ou ainda resinas acrílicas denominadas Corian® e Zodiac®) e agregados minerais ou termoplásticos. São normalmente usinados ou termoformados (versão resinas acrílicas) de acordo com a necessidade de projeto arquitetônico (elevado percentual de massa). [Corian® e Zodiac® são marcas registradas da Dupont; não há produção no Brasil]

O compósito polímero-cerâmico também chamado de granito sintético ou mármore sintético já é comercializado no Brasil, mas a origem deste material remonta desde a década de 70 sendo originário dos Estados Unidos e desenvolvido pela empresa Du Pont®.⁽²³⁾

O interesse em “sintetizar” um material natural (granito) decorrem de uma série de vantagens comparativas com o material natural, que são enumeradas a seguir:

- Menor densidade;

- Maiores propriedades mecânicas (principalmente a resistência ao impacto e resistência à tração);
- Termoformabilidade;
- Facilidade de corte;
- Menor perda;
- Sem tensões residuais;
- Reprodutibilidade das características;
- Variedade de padrões e cores.

Basicamente o material é formado de uma matriz polimérica de poli (metacrilato de metila) e a carga de material cerâmico (alumina). A adição da alumina confere ao material aumento da densidade, dureza, módulo de elasticidade e resistência térmica, sendo uma carga funcional, além do que mantém a característica de translucidez na placa formada.⁽²⁴⁾

O padrão internacional escolhido basicamente é um material formado de uma matriz polimérica de poli (metacrilato de metila) e a carga de material cerâmico (alumina). A adição da alumina confere ao material aumento da densidade, dureza, módulo de elasticidade e resistência térmica, sendo uma carga funcional, são estes resultados esperados com a adição da lama de bauxita no poli (metacrilato de metila).⁽²⁵⁾

O uso de alumina Trihidratada (ATH) misturada a uma matriz polimérica, formando um composto de propriedades similares a do granito natural, foi primeiramente proposto por Stevens e colaboradores na US Pat. 3,827,933, *Fille Polymethyl Methacrylate Article And A Process For Its Manufacture* em agosto de 1974.⁽²⁶⁾ A razão de uso era sua propriedade antichama. O uso de agentes de reticulação foi mencionado pela primeira vez por Duggins e col. na US Pat. 3,847,865, *Use of alumina trihydrate in a polymethyl methacrylate article*, em novembro de 1974.⁽²⁷⁾ O uso de lubrificantes para facilitar a desmoldagem, redutores de viscosidade e outros ingredientes foram então mencionados.

O uso de PMMA para ajustar a viscosidade da mistura de maneira a mantê-la homogênea foi abordado por Buser e col. na patente US Pat. 4,085,246: *Simulated granite and its preparation*, Du pont em 1978.⁽²⁸⁾

O processo de termoformagem obtendo-se ângulos menores de deformação foi descrito por Aristech Chemical Corporation que inovou tendo em 1998 o deferimento da patente US PAT: 5,447,154 - *Acrylic sheet having uniform distribution of coloring and mineral filler before and after thermoforming*.⁽²⁹⁾

3.3 Trabalhos anteriores sobre a utilização de lama de bauxita como carga para polímeros

Inúmeras tecnologias são utilizadas para o aproveitamento da lama de bauxita, como seu uso na produção de clinker de cimento portland, demonstrado no artigo de Tsakiridis, P.E. et al⁽³⁰⁾, como componente de recifes artificiais, exposto na patente de Ho Sung Kim⁽³¹⁾ ou como material refratário. Na esfera dos materiais poliméricos destacamos a aplicação de lama de bauxita em resina poliéster (termofixa), onde se necessitou de um tratamento prévio da lama de bauxita para a sua melhor adesão na resina, conforme revela o autor Park, S.J. et al.⁽³²⁾

O caráter abrasivo da lama de bauxita já foi estudado com sua incorporação em material termoplástico, como no Polietileno de Baixa Densidade Linear (PBDL)⁽³³⁾, e também a sua influência nas propriedades reológicas (viscosidade dinâmica) avaliadas em blendas de Polipropileno/Polietileno de Baixa Densidade Linear (PP/PEBDL)⁽³⁴⁾. Neste último caso houve adição de 30% de lama de bauxita na matriz termoplástica. Similar a estes estudos vemos a utilização de Policarbonato (PC) com Polipropileno isotático (PP) carregado com lama de bauxita.⁽³⁵⁾

Também com poliolefinas, Keun Young Lee e Jeong Ho Kim⁽³⁶⁾, ambos na universidade de Suwon – Coréia, estudaram a adição de lama de bauxita como carga em polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD) e a blenda de ambos os materiais citados (PP/PEBD), sendo testados diversas concentrações mássicas de lama de bauxita e variação da quantidade de vezes que o material foi extrudado. Salienta-se que a pesquisa foi realizada com a fabricação de um *master* de lama de bauxita, que era adicionado no polímero base, processo este evidenciado com extremamente favorável para os resultados finais dos ensaios realizados. Foram realizados ensaios físicos no produto final, sendo que o aumento da resistência à tração foi observado com adições de 5 a 10% em peso,

já na fração de 20% em peso os valores decresceram, resultados que suscitaram a utilização de frações de 5% em peso de etileno acetato de vinila (EVA) e 5% em peso da blenda elastomérica de etileno-propileno (EPR), revertendo assim o decréscimo das propriedades de alongamento e resistência ao impacto. No mesmo objetivo, Young Soo Soh e Joon-Hyung Kim⁽³⁷⁾, da mesma universidade dos autores citados neste parágrafo, estudaram ainda a adição de lama de bauxita a uma mistura de plásticos reciclados contendo polipropileno (PP), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), obtendo-se uma acentuada perda das propriedades física (escopo do estudo), tentou-se ainda realizar a adição de lama de bauxita no terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), onde os resultados das propriedades foram insatisfatórios. Somente a adição de lama vermelha com polipropileno (PP) modificado com anidrido maleico foi efetivo contra as perdas de resistência ao impacto.

Uma utilização da lama de bauxita com termoplástico, não como carga, mas sim com um auxiliar na incineração de misturas poliméricas com o Poli Cloreto de Vinila (PVC), tais como: PE/PVC, PP/PVC e PS/PVC, onde a lama de bauxita atua cataliticamente na absorção de HCl que é liberado na degradação dos polímeros citados.⁽³⁸⁾ A lama de bauxita mostrou-se fixadora de HCl.

Destaca-se o estudo relativo a incorporação de lama vermelha no termoplástico Polimetil metacrilato, onde o foco na constante dielétrica do polímero, que é uma propriedade elétrica fundamental do polímero, definindo sua propriedade de armazenar energia eletrostática. O mecanismo de armazenamento da carga elétrica torna necessário o alinhamento dos dipolos da estrutura do isolante polimérico, na direção do campo elétrico aplicado. Estes dipolos são provenientes de uma variedade de fontes, incluindo grupos polares na estrutura das cadeias poliméricas, não-homogeneidades devido a cristalinidade e a moléculas assimétricas, e as presenças principalmente de aditivos polares, pigmentos, plastificante, lubrificantes e cargas. A constante dielétrica em termos práticos é a relação medida da taxa de capacitância de um dispositivo de dois eletrodos separados por um plástico isolante e a capacitância quando os eletrodos estão separados pelo ar, é medido pela norma ASTM D 150.⁽³⁹⁾

Em um estudo voltado para a melhor compatibilização entre a lama vermelha de bauxita e os polímeros poli (metacrilato de metila) e PVC, Soo-Jin Park⁽⁴⁰⁾, adicionou a lama vermelha tratada (acidificada e alcalinizada) e não tratada nos polímeros em questão, comparando as propriedades de adsorção , coeficiente térmico de expansão e degradação térmica dos materiais carregados com a lama vermelha modificada. No importante trabalho destaca-se e a lama vermelha tratada, demonstrando melhor desempenho nos testes citados do que a lama vermelha adicionada sem tratamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O metacrilato de metila é um produto líquido, volátil, incolor e inflamável, apresentando moderada toxicidade e odor forte e irritante, contendo hidroquinona (HQ) como inibidor, podendo ser polimerizável à temperatura ambiente, fornecido pela Vlfiber (tabela 9).

Tabela 9 - Propriedades do monômero de metacrilato de metila

Propriedades / compostos	Valores
Metacrilato de metila	99,90%
Água	0,05 %
Acidez	0,0035 % máximo
Massa específica	0,94 +- 0,005 Kg/l @ 20/4 °C
Fórmula	CH ₂ C(CH ₃)COOCH ₃

Poli (metacrilato de metila) - PMMA: Nome comercial: DH-ECL – Acrigel Cristal, é um material sólido, em formato de pérolas (diâmetro de 0,5 mm), é obtido pelo processo de suspensão, apresentando densidade de 1,19 g/cm³ e estrutura predominantemente amorfa, mostrando brilho elevado e transparência, fornecido pela Empresa Resarbras, seguindo as propriedades expostas na tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades típicas do PMMA (em pérolas)

Propriedades do DH-ECL - ACRIGEL CRISTAL	VALORES	
Índice de Fluidez	1,2 a 2,5	g/10 min.
Norma ASTM D-1238 - Condição I (37,28N)		
Vicat	110,0	°C
Norma ASTM D-1525 - 120+-12°C (9,8N)		
HDT	90,0	°C
Norma ASTM D-648 - 120+-12°C (1,8 MPa)		
Flamabilidade	36,0	mm/minuto
Norma ASTM D-635 - Classificação UL 94 HB		
Resistência ao Impacto	15,0	J/m
Norma ASTM D-256 - Izod A (3,2 mm)		
Resistência à Tração	80,0	MPa

Continuação: Tabela 10 - Propriedades típicas do PMMA (em pérolas)

Propriedades do DH-ECL - ACRIGEL CRISTAL	VALORES	
Norma ASTM D-638 – (50 mm/minuto)		
Alongamento	6,0	%
Norma ASTM D-638 - 50 mm/minuto		
Dureza Rockwell	90,0	M
Norma ASTM D-785 - Escala M Tipo A		
Transmitância	90,0	%
Norma ASTM D-881 - 420 nm		

Peróxido de tercbutila pivalato - TBPPI é líquido translúcido utilizado como iniciador/reticulante. Material fornecido pela Empresa VIFiber.

Trimetilol propano / Trimetacrilato - TMP/TMA é um líquido translúcido, utilizado como agente reticulante. Fornecido pela Empresa VIFiber

Lama e bauxita é um sólido, em forma de pó fino, com alta alcalinidade (pH 11) e alto teor de água (40 a 70%), com densidade relativa do grão de 3.0 a 3,7. Fornecido pela Empresa ALCOA Alumínios S/A.

4.2 - Infra-estrutura

Foram utilizadas as instalações industriais e laboratoriais do IPEN (CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente), SENAI Mario Amato (Núcleos do Plástico, Química e Cerâmica) e a Perc Indústria e Comércio (figura 13).

Cabine de preparação

Equipamentos e reagentes

Figura 13 - Infra-estrutura utilizada para elaboração de formulações.

4.3 Métodos

Condicionamento dos corpos de prova

Os corpos de prova ficaram condicionados por 48 horas na temperatura de 23°C e umidade de 50%, sendo retirados nos sentidos transversais e longitudinais das chapas de poli (metacrilato de metila).

4.3.1 Análise termogravimétrica

Curvas termogravimétricas obtidas em um aparelho Mettler-Toleto TGA/SDTA 851 (figura 14) com termobalança programável, com aquecimento de 25°C até 700°C, taxa de aquecimento de 10°C por minuto, usando-se suporte de alumínio de 50 ml/min de N₂.

Figura 14 - Instrumentação de análise de termogravimetria-TGA utilizada

4.3.2 Teste de citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade foi conduzido com uma exposição de células da linhagem NCTC L929 em cultura de 96 wells microplate para extração por imersão de amostras em cultura de células MEM (*Minimum Eagle's Medium*, Sigma Co.) 24 horas @ 37°C. As células foram adquiridas da ATCC – *American Type Culture Collection bank*. O efeito citotóxico foi conduzido pela metodologia NRU – *Neural Red Uptake*, e normas internacionais. Para o padrão negativo de controle foram utilizados grânulos de PVC – poli (cloreto de vinila) e para o padrão positivo de controle, foi utilizada a solução de 0.02% de fenol. Os controles

positivos e negativos são necessários para confirmar o desempenho do material ensaiado.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM T 330A, com 15 Kw, equipado com EDS – Espectroscópio de Energia Dispersiva, com leitura de 100 segundos.

4.3.4 Análise da distribuição granulométrica

O ensaio foi conduzido em um analisador de partículas por difração à laser marca Coulter, modelo LS 100Q – *Small Volume Module Plus*.

4.3.5 Ensaio de Infravermelho

Realizou-se uma extração a quente da amostra com água, a parte solúvel foi submetida a evaporação em banho-maria e o sólido resultante foi seco em estufa a 100°C por 2 horas. Após resfriamento o mesmo foi misturado com KBr seco, prensado e analisado a pastilha resultante. O equipamento utilizado foi o Nicolet Magna IR 550, e a biblioteca utilizada foi a *Aldrich Condensed Phase, Coatings Technology e Georgia State Crime Lab Library*.

4.3.6 Ensaio de resistência à tração

O ensaio foi realizado em um aparelho marca Emic, modelo DL 3000, contendo célula de carga de 3000 Kgf, figura 15. A velocidade aplicada ao ensaio foi de 5 mm/min.

Máquina de ensaios universais

Detalhe do ensaio de tração

Figura 15 - Máquina Universal de ensaios de tração (esquerda) e detalhe da montagem de corpo de prova na máquina (direita).

4.3.7 Ensaio de resistência à flexão

O ensaio foi realizado em um aparelho marca Emic, modelo DL 3000, contendo célula de carga de 3000 Kgf (figura 16). A velocidade aplicada ao ensaio foi de 2,64 mm/min, a deflexão aplicada foi de 13,2 mm e o comprimento da base de 264,1 mm.

Figura 16 - Corpo de prova montado para ensaio de flexão.

4.3.8 Ensaio de ponto de amolecimento Vicat

Ensaio realizado em um aparelho marca Ceast modelo HDT 3 Vicat, com aquecimento de banho de silicone, sendo a taxa de aquecimento e carga conforme a norma ASTM D 1525.

4.3.9 Ensaio de HDT - *Heat Deflection Temperature*

Ensaio realizado em um aparelho marca Ceast modelo HDT 3 Vicat (figura 17), com aquecimento de banho de silicone, sendo a taxa de aquecimento e tensão aplicada conforme a norma ASTM D 648.

Figura 17 - Aparelho de HDT - *Heat Deflection Temperature* com os corpos de prova montados.

4.3.10 Ensaio de Calcinação

O ensaio foi realizado utilizando-se uma mufla marca Micronal, sendo seguindo as condições da norma ASTM D 297.

4.3.11 Ensaio de dureza shore D

O ensaio foi realizado em um durômetro marca Zwick, escala D, contendo carga de 5 Kg. Realizaram-se as leituras no tempo de 10 segundos.

Ensaio de densidade

4.3.12 Ensaio de resistência ao impacto

O ensaio foi realizado com um aparelho marca Zwick (figura 18), seguindo-se o método A da norma ASTM D 256, sendo o pêndulo utilizado de 2,7 J.

Figura 18 - Aparelho de ensaio de impacto

4.3.13 Procedimento de produção e caracterização

Como ponto de partida, elegeu-se um composto, cerâmico-polimérico, comercializado no formato de chapas, no mercado de construção civil como padrão internacional (citado no item 2.2 – Materiais compostos utilizados na construção civil), onde foram realizados ensaios de caracterização de suas propriedades. Posteriormente iniciou-se a fabricação de placas de 50 cm X 30 cm, compostas de poli (metacrilato de metila) carregadas com lama de bauxita, obtidas por reação de polimerização e moldadas por derramamento (*casting*).

Diversas formulações foram experimentadas levando-se em conta:

- Tipos de reagentes,
- Concentração dos reagentes,
- Concentração da carga (lama de bauxita),
- Ordem de adição dos reagentes e carga,
- Tempo, temperatura e intensidade de mistura,
- Viscosidade do sistema,
- Temperatura de cura,
- Formato do molde,
- Espessura do produto obtido,

- Distensionamento e/ou eliminação de monômeros residuais.

Com a possibilidade de adições de reciclado em frações mássicas elevadas, as mesmas terão conseqüências no processamento, haja vista que o mesmo é realizado por derramamento. A viscosidade do sistema aumenta proporcionalmente com o aumento da fração mássica adicionada de lama de bauxita no polímero e influencia no tempo de derramamento no molde. Apesar do processamento e da viscosidade da massa antes da cura do polímero não ter sido objeto deste estudo, convém lembrar que as diferenças na viscosidade poderão acarretar mudanças na qualidade da peça confeccionada, podendo aprisionar bolhas na massa durante a cura, acarretando eventuais dificuldades de fabricação, entretanto o aumento da fração mássica de lama de bauxita adicionada no polímero permite a diminuição da exotermia do sistema, devido a substituição de polímero pelo composto mineral que irá absorver o calor gerado na reação de polimerização.

4.4 Base de formulação

- Xarope: MMA: 60 % em massa; PMMA: 40 % em massa;
- TMP/TMA: 1 % em massa
- Peréster 0.075 % em massa;
- Sílica precipitada: 1 a 1,5 % em massa
- Lama de bauxita: 10 a 70 % em massa

4.4.1 Polimerização em massa, via radical livre do poli (metacrilato de metila)

Para a polimerização das chapas utilizou-se a técnica de polimerização em massa, que é ideal, pois apenas o monômero e pequenas quantidades de catalisador e modificadores são usados, sem nenhum tipo de diluente ou produtos que possam contaminar o polímero, não utilizando equipamentos complexos para realizar a reação química (figura 19).

Este método de polimerização é usado na produção de polímeros de adição (como o poli (metacrilato de metila)), onde as reações são menos exotérmicas e a massa proveniente da polimerização possui baixa viscosidade durante o processo, permitindo assim a mistura, a transferência de calor, bem como facilitando a adição de cargas. Nesta técnica é utilizado um polímero

“*template*”⁽⁴¹⁾ que é o próprio poli (metacrilato de metila) - PMMA dissolvido no seu monômero (metacrilato de metila – MMA) servindo para “orientar” o crescimento da macromolécula.

Figura 19 - Reator para a polimerização em massa

A reação de Polimerização teve como catalisador o peréster, que mostrou um melhor controle reacional para as altas velocidades de conversão da polimerização em massa do poli (metacrilato de metila), proporcionando um produto homogêneo livre de bolhas e decantação da carga.

Também foi utilizado um reticulante: TMP- Trimetilol Propano e TMA- Trimetilacrilato sendo incorporado à massa polimérica durante o processamento.

O xarope é resfriado em temperatura ambiente e adicionado no molde, e então fechado (se for o caso) e aquecido em água ou ar em progressivo aumento de temperatura (aproximadamente 40 a 45°C). A máxima temperatura usada é de 90 °C, sendo que acima deste limite há formação de bolhas internas na massa polimerizada, aonde o ponto de ebulição do acrílico é de 100,5°C.⁽⁴²⁾ O procedimento básico adotado para a elaboração das placas sólidas:

- 1- Pesagem do monômero;
- 2- Reservar o monômero no reator de vidro (5 litros);
- 3- Pesagem do polímero;
- 4- Reservar o polímero em béquer;

- 5- Acondicionar o reator de vidro em um banho-maria. Ligar o equipamento;
- 6- Acoplar ao reator de vidro um agitador com hélice. Ligar o equipamento;
- 7- Adicionar vagarosamente o polímero no reator com auxílio de um funil;
- 8- Manter a agitação e o aquecimento do banho-maria até que o polímero esteja totalmente dissolvido no monômero;
- 9- Cronometrar a agitação por 10 minutos;
- 10-Cessar a agitação e o aquecimento;
- 11-Obter a viscosidade, pelo "copo ford";
- 12-Pesar a amostra;
- 13-Adicionar o catalisador;
- 14-Adicionar a carga(s);
- 15-Obter a viscosidade, pelo "copo ford";
- 16-Pesar a amostra;
- 17-Adicionar o(s) aditivo(s);
- 18-Obter a viscosidade, pelo "copo ford";
- 19-Pesar a amostra;
- 20-Verter o conteúdo do reator no molde;
- 21-Fechar hermeticamente o molde;
- 22-Acondicionar o molde em banho-maria;
- 23-Cronometrar 4(quatro) horas;
- 24-Retirar o molde do banho-maria;
- 25-Desmoldar a placa formada;
- 26-Secar a placa;
- 27-Acabamento final na placa;
- 28-Placa pronta.

Demais detalhes contidos na descrição da patente PI0701989-0 (anexo1).

4.5 Processo de obtenção da chapas de composto, método de derramamento

Processo na qual um líquido é vertido em um molde, tomando-se o formato do mesmo, sendo naturalmente indicado para confecção de chapas, e também muito usado quando se adicionar cargas em polímeros. No estudo da incorporação de lama de bauxita no acrílico partiu-se do processo de derramamento (*casting*), tendo em vista que a incorporação por extrusão seria

inviável em decorrência da grande abrasividade de compostos a base de alumina, como é a lama de bauxita, além do que o equipamento deveria ser especial, com proteção extra contra oxidação e desgaste, tornando a incorporação por este método descartada.

O molde, composto de placas de vidro (figura 20), vedadas por gaxetas de borracha e fixadas por grampos, possui espaçadores de modo a manter o xarope entre os mesmos.

Figura 20 - Esquema do molde utilizado no processo de derramamento (casting)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Análise na lama de bauxita

5.1.1 - Análise de Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica (figura 21) do material investigado nesse trabalho mostra que 50% das partículas da argila apresentam diâmetro equivalente inferior a cerca de 4,5 μm . O rejeito é constituído por partículas pequenas, porém com uma grande dispersão de tamanhos, variando de 0,783 μm a 100 μm . O diâmetro equivalente médio das partículas é de 9,289 μm , sendo que 71% das partículas apresentam diâmetros inferiores a 10 μm . A curva granulométrica apresentou uma configuração polimodal, tendo o diâmetro de partículas mais freqüente de 0,783 μm ; 4,546 μm ; 25,19 μm respectivamente.

Figura 21 - Distribuição granulométrica da lama de bauxita

Observa-se que o minério de bauxita quando extraído da jazida passa por um processo de beneficiamento, que inclui: britagem, atrição e peneiramento

para remoção da fração argilosa e dos minerais de sílica, onde os resultados mostrados da granulometria da lama de bauxita permitem verificar principalmente a etapa de peneiramento, adequando o minério para melhor desempenho no processo Bayer®, por outro lado o tamanho médio das partículas de lama de bauxita é similar às partículas de cargas utilizadas usualmente em materiais plásticos, não necessitando de operações secundárias de cominuição (moagem pré-classificada) para aplicação industrial.

Supõe-se que a distribuição granulométrica apresentada pela lama de bauxita favoreça o empacotamento da mesma no polímero, permitindo uma adesão mais eficiente entre carga/polímero, influenciando no comportamento mecânico do compósito formado.

A formação de aglomerados ou agregados de lama de bauxita não dispersos na matriz polimérica, que provocaria falha prematura no compósito, não foi observada, chamando atenção para a constituição do sistema, onde os componentes são de natureza diversa, demonstrando a interação física e química ou físico-química auxiliada pela grande área de contato da carga com o polímero, mediante o tamanho médio observado nas partículas, assim mostrado na figura 21, já referenciada anteriormente. Evidencias estas de condições ideais de dispersão, que forma potencializada no processo de preparação do compósito, com uso de misturador com hélice, variando o tempo e velocidade da mistura entre a carga e o polímero.

É interessante ressaltar que na formação de sistemas heterofásicos, muitas vezes utilizam-se agentes compatibilizantes para a melhor assimilação das propriedades das cargas/reforços adicionados na matriz polimérica, permitindo correções muitas vezes provocadas pela morfologia não ideal da carga/reforço utilizado, caso não aplicado no compósito poli (metacrilato de metila)/lama de bauxita, onde a mistura intensiva mostrou-se eficaz, tendo grande papel na dispersão da carga e homogeneidade da coloração das placas.

5.1.2 - Análise Química da lama de bauxita

A análise qualitativa da lama de bauxita, proveniente da Alcoa Alumínio S.A é relatada na tabela 11. Fica evidente a grande quantidade de alumínio e ferro (na forma de óxidos, comumente as hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetita e goetita $\alpha\text{-FeO(OH)}$, entre outros provenientes dos óxidos majoritários deste minério. A presença de sódio é resultante do tratamento no processo Bayer[®], que explora uma importante propriedade química comum à gibbsita, à boehmita e ao diaspório, onde esses compostos se dissolvem em solução de soda cáustica, (NaOH), sob condições moderadas de pressão e temperatura, na qual os óxidos citados acima não o fazem.⁽⁴³⁾

Tabela 11 - Caracterização química da lama de bauxita.

Parâmetro	Resultado (mg L⁻¹)
Alumínio	2000
Arsênio	< 0,05
Bário	0,44
Cádmio	5,98
Cromo	< 0,05
Cobre	1,70
Ferro	152
Chumbo	1,98
Mercúrio	< 0,001
Manganês	19,9
Selênio	< 0,010
Prata	< 0,05
Sódio	5225
Zinco	10,0

Os elementos químicos expostos na tabela 3 estão na forma de óxidos, destacando-se as concentrações de alumínio (2000 mg L^{-1}), ferro (152 mg L^{-1}) e sódio (5225 mg L^{-1}), sendo os dois primeiros constituintes principais da bauxita e o último resultante da lavra do mesmo mineral.

A presença de grande quantidade de óxido de ferro, característica que denota as bauxitas metalúrgicas, tem relação com a cor vermelha da lama de bauxita, onde esta mesma cor é predominante no produto obtido, em razão de grupos cromóforos (figura 22), entretanto devemos considerar a presença de substâncias húmicas (responsáveis pela coloração marrom) no minério retirado do solo, de modo que a matéria orgânica é oxidada a espécies mais simples como carbonato e/ou oxalato, por exemplo. Estas substâncias húmicas são macromoléculas ou polímeros naturais, produzidas a partir da decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente, e que possuem grupos funcionais oxigenados como carboxila, fenol e álcool. As substâncias húmicas podem ser extraídas do solo empregando-se soluções alcalinas que promovem a ionização dos grupos orgânicos ácidos.⁽⁴⁴⁾

O pH básico da lama de bauxita, mostrado pela grande quantidade de sódio (tabela 11), provavelmente auxiliou sua boa dispersão na fase orgânica do composto (figura 22), pois o metacrilato de metila tem o pH ácido, favorecendo a interação química pelo deslocamento do equilíbrio químico para formação de produto, supondo a ocorrência de boa adesão. Por outro lado, a lama vermelha, que é basicamente constituída de compostos que possuem apenas ânions O^{2-} , que a torna oleofílica, isto é, perde o caráter hidrofílico e se tornam mais facilmente dispersáveis em matrizes orgânicas⁽⁴⁵⁾, além da ação esperada das ligações cruzadas poliméricas, provenientes da adição de agente reticulante no sistema, dificultando qualquer migração de compostos do material.

Figura 22 - Foto de uma placa de poli (metacrilato de metila)
com 10% de lama de bauxita

5.1.3 Ensaio de Infravermelho

A exploração da lama de bauxita pelo ensaio de infravermelho foi realizado segundo a norma ASTM E 1252, e sendo que as bandas representam possíveis deformações de NH ou OH (banda 1: 3443 cm^{-1}), e deformação axial de CN em conjunto com uma deformação angular de NH em amidas (banda 3: 1585 cm^{-1}) conforme é mostrado na figura 24 e tabela 12, onde estas frequências são as mais características, pois evidencia a presença de Nitrogênio, elemento químico constituinte da poliacrilonitrila, polímero utilizado no processo Bayer® para aumentar o desempenho na etapa de separação da lama vermelha da alumina⁽⁴⁶⁾, fazendo a função de floculante. A análise das frequências do espectro no infravermelho está apresentada na tabela 12, e esclarece as funções orgânicas encontradas em cada banda.

Todas estas evidências mostradas pelo ensaio de infravermelho, e o processo utilizado no beneficiamento da bauxita (processo Bayer®) indicam que há na lama de bauxita analisada um componente à base nitrogênio, que pode vir a ser a poliacrilamida, componente polimérico que pode permitir um comportamento distinto na adesão polímero de poli (metacrilato de metila) com a lama de bauxita.

Figura 24 - Ensaio de infravermelho da lama de bauxita solúvel em água

Na figura 24 é apresentado o ensaio de espectroscopia por infravermelho somente da lama de bauxita solúvel em água, com indicação das bandas do infravermelho.

Tabela 12 - Identificação das bandas de infravermelho da lama de bauxita

Banda	Nº de onda (cm⁻¹)	Formato da banda	Intensidade	Identificação
1	3443	Arredondado bastante largo	Forte	Essa banda pode vir a caracterizar uma deformação axial de NH e ou OH
2	1644	Agudo alargado	Média	Essa banda pode vir a caracterizar uma deformação axial de C=O em amidas
3	1585	Agudo alargado	Média	Essa banda pode vir a caracterizar uma deformação axial de CN em conjunto com uma deformação angular de NH em amidas, e ou a presença de sais hidróxidos e ou carbonatos
4	1441	Ligeiramente arredondado alargado	Muito forte	Essa banda pode vir a caracterizar uma deformação angular de CH ₂ e ou a presença de sais hidróxidos e ou carbonatos
5	1155	Agudo alargado na base	Fraca	Essa banda pode vir a caracterizar a presença de radical metileno (-CH ₂ -)
6	1018	Agudo alargado	Fraca	Essa banda pode vir a caracterizar uma deformação simétrica de C-H em Al-CH ₃ e ou a presença de sulfonatos
7	880	Muito agudo	Média	Essa banda pode vir a caracterizar a presença de sais hidróxidos e ou carbonatos
8	629	Agudo em sobreposição, alargado disforme	Média	Essa banda pode vir a caracterizar uma deformação de O=C-N e deformação angular tipo sacudida ("wagging") de CH ₂ para amidas simples

5.2 Análise na placa de poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita

Os efeitos da adição de cargas nas propriedades mecânicas dos materiais plásticos tem sido extensivamente discutidos na literatura⁽⁴⁷⁾. Neste trabalho, os principais efeitos observados foram as diferenças do comportamento mecânico, térmico, citotóxicológico e morfológico com a adição de frações mássicas de lama de bauxita no poli (metacrilato de metila), e a comparação com um material padrão internacional. Nos compósitos, os principais ganhos de propriedade estiveram relacionados ao aumento da rigidez, o módulo de elasticidade na flexão teve um aumento de 88,3 %, resistência à tração, que teve um acréscimo de 78%, mas a resistência ao impacto e alongamento apresentaram redução em 56% e 60% respectivamente. Não foram observadas variações dos valores obtidos nos ensaios mecânicos nas amostras retiradas no sentido transversal e longitudinal das placas de poli (metacrilato de metila)/lama vermelha, mostrando a isotropia do composto obtido.

5.2.1 Ensaios físicos

Os ensaios físicos foram conduzidos em 7 amostras diferentes, onde as amostras de 1 a 6 são variantes de concentração mássica de lama de bauxita e aditivos inseridos na matriz polimérica de poli (metacrilato de metila), e a amostra 7 eleito um material padrão (SSP – *Solid Surface of Polymer*) utilizado para comparações entre os resultados obtidos, conforme tabela 13.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios físicos realizados no composto de poli(metacrilato de metila)/lama de bauxita

Ensaios / Amostras	1	2	3	4	5	6	7
Dureza Shore escala D ASTM D 2240	83	85	85	87	85	85	90
Densidade (g/cm ³) ASTM D 0792	1,24	1,25	1,27	1,32	1,46	1,62	1,75
Resistência ao Impacto (J/m ²) Izod A (6,0 mm @ 23°C) ASTM D-256	14,3	11,3	9,8	9,8	8,5	8,0	23,5

Continuação: Tabela 13 - Resultados dos ensaios físicos realizados no composto de poli(metacrilato de metila)/ lama de bauxita

Ensaio / Amostras	1	2	3	4	5	6	7
Resistência à tração no limite de escoamento (MPa)	14,2	15,6	15,6	17,1	18,9	25,3	33,1
ASTM D 638							
Resistência à tração (ruptura) (MPa)	15,6	15,6	15,6	17,9	18,9	26,0	32,9
ASTM D 638							
Alongamento (escoamento) (%)	2,0	1,8	1,8	1,6	1,5	1,2	1,9
ASTM D 638							
Alongamento (ruptura) (%)	2,0	1,8	1,8	1,6	1,5	1,2	1,9
ASTM D 638							
Módulo de elasticidade (tração) (MPa)	1.668,0	1.763,0	1.750,0	1.915,0	2.291,0	2.513,0	1.908,0
ASTM D 638							
Resistência à flexão (MPa)	26,1	28,8	27,8	32,7	38,2	46,3	69,0
ASTM D 648							
Deformação na flexão (%)	1,49	1,42	1,42	1,38	1,32	1,18	1,07
ASTM D 648							
Módulo de elasticidade (flexão) (MPa)	2.582,0	2.880,6	2.872,7	3.151,0	3.990,0	4.863,0	7.915,1
ASTM D 648							
Absorção de umidade (%)	0,14	0,12	0,12	0,12	0,10	0,10	0,10
ASTM D-792							

Legenda da tabela 13:

1 - placa de poli (metacrilato de metila) com 10% de lama de bauxita;

2 - placa de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita;

3 - placa de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita + 1 % de agente tixotrópico;

- 4 - placa de poli (metacrilato de metila) com 20% de lama de bauxita;
- 5 - placa de poli (metacrilato de metila) com 50% de lama de bauxita;
- 6 - placa de poli (metacrilato de metila) com 70% de lama de bauxita;
- 7 - padrão internacional poli (metacrilato de metila) com 70% alumina.

Para o poli (metacrilato de metila) comumente, encontram-se aplicações industriais quando carregado e/ou reforçado com produtos inorgânicos, na maioria das vezes encontram-se os reforços à base de fibras de vidro e cargas como carbonato de cálcio ou caulim, que conferem um aumento de dureza, densidade e módulo de elasticidade, não alterando significativamente outras propriedades mecânicas⁽⁴⁸⁾.

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um composto moldado pela resistência à tração do composto. Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada interface. No composto poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita esta interação foi comprovada pelos resultados dos ensaios mecânicos (tabela 13). Com exceção do ensaio de módulo de elasticidade (tração), a amostra 7 tem todos os outros valores dos ensaios mecânicos com resultados superiores às formulações testadas com lama de bauxita

Abaixo estão expostas as discussões sobre a incorporação de lama de bauxita no poli (metacrilato de metila), onde observaremos além das mudanças citadas, outros efeitos causados pela variação da incorporação de diversas frações mássicas no polímero.

5.2.1.1 Resistência ao impacto

Figura 25 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na resistência ao impacto do poli (metacrilato de metila)

Pode-se notar na figura 25 o declínio da resistência ao impacto do poli (metacrilato de metila) conforme são adicionados valores maiores de lama de bauxita, consequência da provável imobilização das cadeias moleculares do poli (metacrilato de metila), tal fenômeno não é observado na amostra 7, que apresentou uma resistência ao impacto da ordem de 23 J/m, que está carregada com alumina. Hipóteses deste desempenho (amostra 7) seria a geometria da alumina ou também a compatibilização da carga por meio de adição de agentes de agregação carga-polímero, mas neste trabalho não foram realizados estudos do uso deste aditivo.

5.2.1.2 Resistência à Tração no limite de escoamento

Figura 26 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na resistência à tração (limite de escoamento) do poli (metacrilato de metila)

Observa-se na figura 26 o aumento da resistência à tração no limite de escoamento conforme são adicionados maiores quantidades de frações mássicas de lama de bauxita, sendo resultados inversos aos conseguidos no ensaio de resistência ao impacto. Os resultados expostos na figura 25 evidenciam que com a adição de maiores frações mássicas de lama de bauxita provoca-se diminuição da deformação elástica do polímero, que no caso do poli (metacrilato de metila) já é baixo, se comparado com outros polímeros⁽⁴⁹⁾. Para a amostra padrão o valor médio encontrado foi de 33,1 MPa, sendo superior aos resultados alcançados nas diversas formulações do composto de poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita.

5.2.1.3 Alongamento no limite de escoamento

Figura 27 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no alongamento (limite de escoamento) do poli (metacrilato de metila)

Os valores obtidos de alongamento e resistência à tração (limites de escoamento e ruptura respectivamente) apontam para um material rígido, como é o poli (metacrilato de metila). Ocorre a fratura do material com pequena porcentagem de alongamento, praticamente não sofrendo deformação plástica. A incorporação de frações mássicas de lama de bauxita no poli (metacrilato de metila) corroborou para o aumento da rigidez do material limitando ainda mais o alongamento (figura 27), quando submetido ao esforço de tração. Cabe ressaltar que o poli (metacrilato de metila) apresenta comportamentos distintos quando comparado às adições mássicas de alumina e lama de bauxita. Observa-se que a amostra 7 apresenta alongamento e tração, ambos no limite de escoamento, superior às demais amostras, valor médio da ordem de 1,9 %, comportamento que se repete, com maior destaque, no ensaio de resistência ao impacto evidenciando a conservação, em relação à adição de lama de bauxita, das propriedades de deformação elástica do polímero.

5.2.1.4 Resistência à tração na ruptura

Figura 28 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na resistência à tração (ruptura) do poli (metacrilato de metila)

Continuando a análise, os resultados de resistência à tração, no limite da ruptura (figura 28), observamos o mesmo comportamento do poli (metacrilato de metila) em relação à adição de maiores quantidades de carga, onde quanto maiores as frações mássicas da lama de bauxita incorporadas no poli (metacrilato de metila), maiores os valores de resistência à tração na ruptura. Salienta-se que a amostra padrão apresentou 32,9 MPa, valor de resistência à tração na ruptura.

5.2.1.5 Alongamento na ruptura

Figura 29 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no alongamento (ruptura) do poli (metacrilato de metila)

No ensaio de alongamento no limite de ruptura, figura 29, são verificados resultados idênticos ao ensaio de alongamento no limite de escoamento, evidenciando a falta de deformação elástica do polímero, característica típica do poli (metacrilato de metila) mesmo não estando na forma de composto com a lama de bauxita. Para a amostra referência, o alongamento na ruptura foi de 1,9 %, sendo superior aos valores encontrados no composto de poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita, mas mostrando que as cargas estudadas não proporcionaram deformações superiores a 5%, que seria um valor considerado como deformação plástica do polímero. ⁽⁵⁰⁾

5.2.1.6 Módulo de elasticidade na tração

Figura 30 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no módulo de elasticidade (tração) do poli (metacrilato de metila)

Os resultados do ensaio de módulo de elasticidade na tração (figura 30) demonstraram que além do aumento desta propriedade causada pelo incremento de frações mássicas da lama de bauxita, a comparação com a amostra 7 evidencia que os compostos de poli (metacrilato de metila)/lama de bauxita são mais rígidos se comparados com os compostos de poli (metacrilato de metila)/alumina, apresentando 1.908 MPa de módulo de elasticidade na tração, respectivamente. Pode-se observar que o alongamento na ruptura e escoamento

apresentam diminuição nos seus valores com a adição de maiores frações mássicas de lama de bauxita no polímero, mostrando a coerência dos valores encontrados nos ensaios realizados, observando-se o gradativo aumento da rigidez do polímero com o aumento de frações mássicas de carga.

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um composto moldado pela resistência à tração do composto. Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de *interface*, no composto poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita, sendo esta interação comprovada pelos resultados dos ensaios mecânicos (tabela 13). Com exceção do ensaio de módulo de elasticidade (tração), a amostra 7 (padrão) tem todos os outros ensaios mecânicos com resultados superiores às formulações com lama de bauxita.

5.2.1.7 Resistência à Flexão

Figura 31 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na resistência à flexão do poli (metacrilato de metila)

Pode-se observar que a resistência à flexão do poli (metacrilato de metila), figura 31, aumenta progressivamente com a incorporação de maiores valores mássicos de lama de bauxita. Os dados são coerentes com a literatura, mostrando que lama vermelha atua até como reforço para o polímero. Apesar da

inferioridade dos valores, se comparado com o padrão internacional, que é de 69,0 MPa de resistência à flexão, reforça-se a suspeita de interferência da grande variedade de elementos constituintes da lama de bauxita, pode-se verificar que a amostra 6 ficou com resistência à flexão 32% inferior ao padrão internacional. Maior deformação na flexão pode ser um ponto favorável em aplicações industriais onde seja requerido o encaixe de peças por deformação, utilizando-se esforços de flexão para acomodação em aplicações específicas.

5.2.1.8 Deformação na flexão

Figura 32 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na porcentagem de deformação (flexão) do poli (metacrilato de metila)

Os resultados do ensaio de deformação na flexão são compatíveis com a resistência à flexão, conforme literatura existente, pois são inversos em relação aos valores apresentados, conforme são adicionados maiores valores de massa de lama de bauxita no polímero (figura 32). A amostra padrão apresenta 1,07 % de deformação na flexão, provando ser mais rígido quando submetido a esforços desta natureza (flexão).

5.2.1.9 Módulo de Elasticidade (flexão)

Figura 33 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no módulo de elasticidade (flexão) do poli (metacrilato de metila)

Os resultados do ensaio de módulo de elasticidade na flexão (figura 33), seguindo o comportamento do polímero nos ensaios de módulo de elasticidade na tração, como já exposto, demonstraram que além do aumento desta propriedade causado pelo incremento de frações mássicas da lama de bauxita. A comparação com a amostra 7, que apresentou um módulo de elasticidade na flexão de 7.915 MPa, evidencia que os compostos de poli (metacrilato de metila)/ lama de bauxita são mais rígidos se comparados com os compostos padrão internacional, sob ensaios de flexão. Estes resultados são confirmados com os valores exposto no ensaio de resistência ao impacto, que diminui com a adição de massa de lama de bauxita.

5.2.1.10 Dureza

Figura 34 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na dureza do poli (metacrilato de metila)

Sendo a dureza uma medida da deformação plástica localizada de um material ⁽⁵¹⁾, nota-se (figura 34) restrição desta deformação (amostra 1) quando adicionamos lama de bauxita. Em contrapartida, mesmo com o aumento gradativo da adição da carga, não se observa a proporcionalidade no aumento da dureza, este comportamento do composto formado mostra o limite de influência da adição da lama vermelha na deformação plástica nas superfícies, que é registrado pelo ensaio de dureza Shore D. Já o ensaio de alongamento ou deformação na flexão analisa a deformação em toda a espessura do corpo de prova ensaiado.

5.2.1.11 Densidade

Figura 35 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na densidade do poli (metacrilato de metila)

Nota-se que a adição de lama de bauxita no poli (metacrilato de metila) aumentou a densidade do polímero (figura 35) que à partir da incorporação de 20% de lama de bauxita houve um ganho em média de $0,14 \text{ g/cm}^3$ para cada amostra analisada. O aumento da densidade pela incorporação de carga e/ou reforço, já foi mostrada na literatura⁽⁵²⁾, sendo uma das inúmeras modificações que estas adições podem trazer. Analisando o poli (metacrilato de metila) composto com lama de bauxita versus padrão internacional, nota-se a menor densidade conferida pela lama de bauxita do que carga presente no padrão referenciado, densidade da amostra 7 é de $1,75 \text{ g/cm}^3$. Esse fato é positivo para o composto de poli (metacrilato de metila) com lama de bauxita, pois analisando-se do ponto de vista industrial (transporte, manuseio, instalações para estoque, etc), torna-se um material de transporte facilitado (movimentação) e econômico (deslocamento por sistemas mono ou multimodais).

5.2.1.12 Absorção de Umidade

Figura 36 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita na absorção de umidade do poli (metacrilato de metila)

A adição de lama de bauxita não afetou de modo relevante a absorção de umidade do poli (metacrilato de metila), como se pode notar na figura 36, sendo que a variação total de absorção de umidade para adição mássica de 10 % até 70% de lama de bauxita não passou de 0,04%. A absorção de umidade teve um decréscimo o que é interessante, tratando-se de materiais poliméricos, evitando-se assim reações indesejadas, como a hidrólise, que podem interferir negativamente na durabilidade e no desempenho do processamento do composto. Para a amostra padrão também houve equivalência no valor de absorção de umidade em relação à amostra 6 (0.1% de umidade absorvida) denotando semelhança hidrofílica entre as cargas das duas amostras.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As microscopias eletrônicas de varredura apresentaram detalhes da morfologia do produto PMMA/lama de bauxita. Evidenciaram em todos os pontos analisados a forte adesão polímero/carga, onde não foram identificados elementos isolados do PMMA ou da carga, mas de ambos os materiais.

É sabido que quanto menor o tamanho de partícula de uma carga maior sua capacidade de reforço de uma matriz polimérica⁽⁵³⁾. Esta situação não se limitaria a cargas inorgânicas como carbonato de cálcio ou talco, não sendo diferente no caso de lama de bauxita. Além do mais, sabe-se que a tenacidade de um sistema polímero/carga é extremamente sensível à presença de partículas. Somente como exemplo, o carbonato de cálcio, carga mineral amplamente utilizada na indústria do PVC, é fornecido sempre em diâmetros de partículas inferiores a 325 mesh (44 μm)⁽⁵⁴⁾, porém para aplicações nas quais a resistência é relevante, tais como em tubos e conexões, selecionam-se tipos com valores inferiores a 20 μm .

Na concepção de uma carga, deve-se considerá-la como um componente de um material conjugado e não um simples aditivo de polímero. Neste caso refere-se a compósito polimérico, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas ou reforços.

A matriz de um compósito representa a superfície final, determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e, muito importante, a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. As funções da fase dispersa recaem no aspecto rigidez / estabilidade dimensional, podendo também melhorar as resistência à tração e ao impacto do material.

A seguir são expostas as micrografias realizadas com microscopia eletrônica de varredura - MEV

A amostra 1 é composta de poli (metacrilato de metila) com 10% de lama de bauxita. Na micrografia abaixo (figura 37) foi utilizado uma ampliação de 1000 vezes ao tamanho original do produto, salientando-se a estrutura lamelar apresentada pelo composto.

Figura 37: Amostra 1 – 10% de lama de bauxita

Foram realizados também ensaios de densidade de energia dispersiva – EDS para a caracterização química de algumas regiões do composto poli (metacrilato de metila)/lama de bauxita. Na figura 37 pode verificar dois pontos demarcados para a análise química, onde na região 1 (figura 38) observa-se a grande concentração de alumínio (Al) e ferro (Fe), denotando ser uma área de concentração da lama de bauxita e na região 2 (figura 39) evidencia-se uma maciça quantidade de carbono (C), que é fato de uma região de predominância do polímero de poli (metracrilato de metila).

Figura 38 – EDS da Amostra 1- 10% de lama de bauxita

Figura 39 - EDS da Amostra 1- detalhe 2 - 10% de lama de bauxita

A amostra 2 é composta de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita. Na micrografia da figura 40 foi utilizada uma ampliação de 1000 vezes ao tamanho original do produto. Observa-se nesta micrografia na região indicada 1 uma estrutura no formato granular, que após ensaio de caracterização química apresentou a concentrações predominantes de alumínio (Al) e silício (Si) e oxigênio (O), demonstrando ser lama de bauxita.

Figura 40: Amostra 2 – 15% de lama de bauxita

Verifica-se o formato de grão apresentado pela região 1 da amostra figura 40, com ampliação de 1000 vezes, indicando que esta região do composto poli (metacrilato de metila)/lama de bauxita não ocorreu uma dispersão efetiva, que pode evidenciar a hipótese de um concentrador de tensões, causando a propagação da ruptura do composto analisado.

Na figura também notou-se áreas escuras, que se tratam de regiões onde o polímero acrílico está aglutinado, não ocorrendo a dispersão da carga nesta região (Figura 41 refere-se à análise da região 1). A confirmação da composição da região 2 mostrado na figura 40 pode ser verificada no resultado da análise química (figuras 41 e 42).

Figura 41 - EDS da Amostra 2- detalhe 1 - 15% de lama de bauxita

Figura 42 - EDS da Amostra 2- detalhe 2 - 15% de lama de bauxita

Nesta amostra o composto está carregado além de 15 % em massa de lama de bauxita, mais 1% de agente tixotrópico (“fumo de sílica”), composição esta que aumentou a dispersão da carga de lama de bauxita no polímero.

Figura 43 - Amostra 3 – 15% de lama de bauxita com 1% de agente tixotrópico

Observa-se na figura 43, ampliada 1000 vezes, menor formação de rugosidade na região analisada, provavelmente pela ação do agente tixotrópico adicionado. A figura também apresenta uma estrutura lamelar mais definida, se comparado com as micrografias anteriores. No detalhe 1, figura 44 a análise química evidenciou a predominância de alumínio (Al) e oxigênio (O), e no detalhe

2, figura 45, da mesma figura a composição predominante é carbono (C). Observa-se que as regiões selecionadas (detalhe 1 e 2) apresentam uma superfície homogênea e polida, indicando que mesmo com composições diferentes a dispersão foi efetiva, sendo ainda, no ensaio de calorimetria (item 5.4.5), mostrado a formação e uma única transição vítrea, denotando a grande interação dos componentes do sistema formado.

Figura 44 - EDS da Amostra 3 - detalhe 1 - 15% de lama de bauxita com 1% de agente tixotrópico

Figura 45 - EDS da Amostra 3 - detalhe 2 - 15% de lama de bauxita com 1% de agente tixotrópico

Na amostra 4, que é a composição de 20 % em massa de lama de bauxita adicionada ao poli (metacrilato de metila) observa-se a rugosidade da superfície do composto fraturado, figura 46, ampliada 1000 vezes, onde os detalhes 1 e 2 indicados na microscopia (figuras 47 e 48) revelam a composição química, que

neste caso já apresenta maior concentração de carbono (C) e (Fe) que pode ser verificado na micrografia como uma superfície lisa, parecendo ser um grão de minério do elemento em questão, perfeitamente possível de estar na amostra, dado a grande quantidade de elemento e diferentes granulometrias dos mesmos, como observado no itens anteriores.

Figura 46 - Amostra 4 – 20% de lama de bauxita

Figura 47 - EDS da Amostra 4 - detalhe 1 - 20% de lama de bauxita - 1000 X

Figura 48 - EDS da Amostra 4 - detalhe 2 - 20% de lama de bauxita - 1000 X

Na amostra 5, que é a composição de 50 % em massa de lama de bauxita adicionada ao poli (metacrilato de metila) observa-se a uma superfície rugosa (figura 49), ampliada 1000 vezes, caracterizada por áreas mais uniformes, na figura 50 (detalhe 1) e áreas de mais cisalhadas (detalhes 2 e 3). Nas análises de EDS nota-se a grande concentração de carbono (C), mostrado na figura 51 (detalhe 2) pela área escura e lisa, e de alumínio (Al), mostrado na figura (detalhes 2 e 3) na área menos uniforme.

Figura 49 - Amostra 5 - 50% de lama de bauxita

Figura 50 - EDS da Amostra 5 - detalhe 1 - 50% de lama de bauxita

Figura 51 - EDS da Amostra 5 - detalhe 2 - 50% de lama de bauxita

Na amostra 6, que é a composição de 70 % em massa de lama de bauxita adicionada ao poli (metacrilato de metila) observa-se a rugosidade da superfície do composto fraturado (figura 52), ampliada 1000 vezes, mostrando o mesmo padrão de rugosidade das amostras com 20 % e 50% de fração mássica respectivamente (figuras 45 e 48), onde os detalhes 1 e 2 indicados na análise de EDS (figuras 53 e 54) revelam a composição química predominante de carbono (C) e alumínio (Al) indicando os elementos majoritários deste composto.

Figura 52 - Amostra 6 - 70% de lama de bauxita

Figura 53 - EDS da Amostra 6 - detalhe 1 - 70% de lama de bauxita

Figura 54 - EDS da Amostra 6- detalhe 2 - 70% de lama de bauxita

Na amostra 7, que é a composição padrão deste trabalho onde observa-se a rugosidade da superfície do composto fraturado (figura 55), ampliada 1000 vezes, nota-se uma característica lamelar, mas com um padrão geométrico regular, que pode ser observado com maior clareza no detalhe 1 (figura 56), onde existe uma superfície lisa e plana, lembrando um hexágono, em comparação com a totalidade da microscopia, e no detalhe 2 (figura 57), encontra-se também elementos regulares de superfície, de aspecto triangular .

Figura 55 - Amostra 7 - 70% de lama de bauxita

Figura 56 - EDS da Amostra 7- detalhe 1 – padrão internacional - 1000 X

Figura 57 - EDS da Amostra 7- detalhe 2 – padrão internacional - 1000 X

Os mecanismos de adesão que provavelmente regem a compatibilização da lama de bauxita com o poli (metacrilato de metila) são: Interdifusão, ligação química e adesão mecânica.⁽⁵⁵⁾

- a) Interdifusão. É possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para a outra.
- b) Ligação química. É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que servem de ponto entre o polímero e o reforço, como resultado de sua dupla funcionalidade. A resistência da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.

- c) Adesão mecânica. É o resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

Nas microscopias, junto com a análise de EDS podemos verificar a adesão mecânica, que mesmo na concentração de 70% de lama de bauxita é fortemente evidenciada. É importante observar que as microscopias foram realizadas no ponto de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência à tração e em todos os pontos analisados não foram identificados elementos isolados do PMMA ou da carga, mas de ambos os materiais indicando forte adesão polímero/carga.

Levando-se em conta a razão de aspecto e a porosidade da carga a distribuição de transferência de tensões é mais eficiente quando a razão de aspecto é alta. Sendo assim, o reforço mais eficiente seria obtido, a princípio, com o uso de cargas fibrosas, seguido por escamas ou flocos e finalmente por partículas esféricas.

O tamanho das partículas também é importante pois define a área de contato com a matriz. Em geral a resistência aumenta com a diminuição do tamanho da partícula anisométrica. Quando se usam cargas porosas como a exemplo do negro de fumo ou diatomito, consegue-se bons níveis de resistência devido à uma adesão mecânica mais eficiente e até difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o "agarramento" mecânico. ⁽⁵⁶⁾

A lama de bauxita demonstrou uma grande interação com o PMMA, provavelmente devido a composição orgânica de poliacrilamidas existente no processo da bauxita, perfazendo uma interface entre o polímero acrílico e a composição inorgânica da lama de bauxita.

5.4 Ensaio Térmicos

Os ensaios de resistência térmica e comportamento térmico estão elencados na tabela 14 e referem-se às amostras formuladas.

Tabela 14 - Ensaio térmicos realizados na placa de PMMA carregada com lama de bauxita

Ensaio	Amostras						
	1	2	3	4	5	6	7
Ponto de amolecimento							
Vicat (°C) - ASTM							
D-1525 – 120+-12°C (9,8N)	90	108	108	118	121	125	147
HDT ASTM D-648							
120 +-12°C (1,8 MPa)	84	87	89	89	90	92	95
% de Cinzas (g) à 560°C							
ASTM D 0297	8,58	9,98	10,1	15,27	43,8	63,4	73,0

O Ponto de Amolecimento Vicat (figura 58), e a Temperatura de Deflexão Térmica – HDT (figura 59) aumentam em virtude da adição de maiores concentrações da lama de bauxita, indicando que a lama de bauxita atua na estabilidade térmica do composto, modificando a estrutura morfológica do material. Em todos os casos observa-se nos resultados de ponto de amolecimento que estes compostos são termoformáveis.

As porcentagens de cinzas (figura 60), observadas nas amostras de 1 a 6 indicam perda de fração orgânica contida na lama.

5.4.1 Ponto de Amolecimento Vicat

Figura 58 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no ponto de amolecimento Vicat do poli (metacrilato de metila)

A resistência térmica do composto é afetada de maneira positiva pela incorporação de frações mássicas crescentes de lama vermelha. Entretanto, o aumento observado tanto na Temperatura de Deflexão Térmica sob carga (HDT) quanto no Ponto de Amolecimento Vicat (figura 58) é pequeno se comparado à perda de tenacidade do composto. Nos casos de resistência ao impacto Charpy, a incorporação de somente 10% em massa de fibra provoca uma redução entre 64 e 77% nesta propriedade, podendo chegar a 87%. Já a energia absorvida na flexão sofre redução de até 94% para esta mesma fração mássica. Na absorção de umidade, mesmo maiores frações mássicas não deixam o composto mais susceptível a hidrófila.

5.4.2 Temperatura de Deflexão Térmica – HDT

Nos resultados apresentados pelas amostras no ensaio de HDT (figura 59), verifica-se que a adição de maiores frações mássicas de lama de bauxita provoca o aumento da temperatura de deflexão térmica, evidenciando a influência desta carga na temperatura de transição vítrea do polímero, onde os valores desta mudança de estado do polímero estão próximos os valores obtidos neste ensaio de HDT.

Figura 59 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no ensaio de HDT do compostos de poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita

5.4.3 Teor de cinzas

Todos resultados obtidos pelo ensaio de calcinação (figura 60) apresentaram porcentagens de teor de cinzas inferiores às porcentagens das frações mássicas de lama de bauxita adicionadas no poli (metacrilato de metila). Os valores mostram que existe grande variação de quantidade de fração orgânica na lama de bauxita, até 33,47 %, que é o caso da amostra 2, onde se adicionou 15 % em massa de lama de bauxita no poli (metacrilato de metila) e somente restaram 9,98% após o ensaio de calcinação.

Figura 60 - Efeito da fração mássica de lama de bauxita no ensaio de teor de cinzas no composto de do poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita

5.4.4 Ensaio de termogravimetria

Os resultados de TGA expostos na tabela 15 mostram em seu primeiro evento a perda de massa da parte orgânica da lama de bauxita, conforme se pode comparar com a decomposição da lama de bauxita.

O segundo evento refere-se a perda de massa principalmente de poli (metacrilato de metila).

O resíduo das amostras refere-se a composição inorgânica das amostras derivadas da lama de bauxita.

Atribui-se na amostra 1 uma diferença de resíduos não condizente com a quantidade teórica adicionada, supostamente pela não dispersão, corroborando com os valores de teor de cinzas, que indicam variações. Essa variação atribui-se a dispersão que ainda não é homogênea.

Tabela 15 - Ensaios térmicos realizados na placa de PMMA carregada com lama de bauxita

AMOSTRAS	1º evento			2º evento			RESIDUO
	%	Onset °C	Endset °C	%	Onset °C	Endset °C	%
1 - placa de poli (metacrilato de metila) com 10% de lama de bauxita;	6,8	301,2	323,6	68,9	365,3	407,5	24,2
2 - placa de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita;	6,3	297,5	324,2	82,7	365,4	412,0	11,0
3 - placa de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita + 1 % de agente tixotrópico;	8,2	277,4	304,9	84,6	359,3	406,3	7,3
4 - placa de poli (metacrilato de metila) com 20% de lama de bauxita;	7,9	262,5	308,6	80,0	354,4	412,9	12,1
5 - placa de poli (metacrilato de metila) com 50% de lama de bauxita;	16,3	252,7	284,8	56,5	367,4	416,7	27,2
6 - placa de poli (metacrilato de metila) com 70% de lama de bauxita;	11,3	261,0	286,9	59,0	364,5	409,5	30,03
7 – Padrão Internacional (70 % de carga)	2,0 14,2 15,2	272,6	297,8	25,5	344,4	406,16	43,21
Lama de bauxita pura	14	244	300	6,3	544	800,0	64

Figura 61 - Análise de TGA a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ 10 % de bauxita

Figura 62 - Análise de TGA a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ 15 % de bauxita

Figura 63 - Análise de TGA a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ 15 % de bauxita e adição de sílica.

Figura 64 - Análise de TGA a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 20 % de bauxita e adição de sílica.

Figura 65 - Análise de TGA a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 50 % de bauxita

Figura 66 - Análise de TGA à velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ 70 % de bauxita

Figura 67 - Análise de TGA a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, amostra padrão.

A comparação dos termogramas de TGA indicados nas figuras 61 a 67 mostra que a estabilidade térmica dos compostos de PMMA/lama de bauxita está semelhante à estabilidade térmica do controle padrão, sendo este adicionado de alumina como retardante de chama.

5.4.5 Ensaio de Calorimetria

Os resultados de DSC referem-se à temperatura de transição vítrea das amostras e estão elencadas na tabela 16 e demonstradas nas figuras 68 e 69.

Foram verificadas transições vítreas condizentes com o poli (metacrilato de metila), nas amostras 1,2, 4, 5 e 6, onde sabe-se que a amostra 7 é o padrão internacional, constituído de uma matriz de resina de poli (metacrilato de metila).

Observa-se também os valores de poli (metacrilato de metila) sem adição de carga (lama de bauxita), com valor de 98, que está dentro da variação admissível para T_g da matriz polimérica em questão.

O primeiro evento exotérmico é um evento de pós-cura dos monômeros residuais. O teste com reaquecimento resultou no desaparecimento da exoterma, permanecendo apenas o evento de T_g .

Tabela 16 - Resultados da T_g e da temperatura de início de decomposição (Tonset) TGA das amostras.

AMOSTRAS	Evento 1	T_g
1 - placa de poli (metacrilato de metila) com 10% de lama de bauxita;	71,9	111,8
2 - placa de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita;	73,4	114,8
3 - placa de poli (metacrilato de metila) com 15% de lama de bauxita + 1 % de agente tixotrópico;	71,0	95
4 - placa de poli (metacrilato de metila) com 20% de lama de bauxita;	72,1	88,8
5 - placa de poli (metacrilato de metila) com 50% de lama de bauxita;	69,1	89,0
6 - placa de poli (metacrilato de metila) com 70% de lama de bauxita;	76,7	103,3
7 – Padrão Internacional (70 % de carga)	104,6	
Poli (metacrilato de metila)	98

Figura 68 – Gráfico das curvas de DSC das Amostras 1 até 6

Figura 69 – Gráfico da curva de DSC do padrão internacional.

5.4.6 Ensaio de Toxicologia

A citotoxicidade é usualmente analisada nos aspectos qualitativo e quantitativo. O método microscópico qualitativo examina as mudanças de morfologia celular, destruição celular ou de membrana celular. O ensaio quantitativo evidencia medidas de morte celular, inibição do crescimento celular, proliferação celular ou formação de colônias bem como o número de células, quantidade de proteínas, enzimas, etc.⁽⁵⁷⁾ Neste trabalho a toxicidade foi avaliada pela liberação de vermelho neutro como tintura vivo, medido por densidade óptica (DO) em Espectrofotômetro ELISA a 540nm. Os resultados de DO foram utilizados para calcular a viabilidade celular (%) em relação ao controle, este considerado 100% de viabilidade. As curvas de viabilidade celular foram obtidas em gráfico traçando-se a concentração de extrato com viabilidade celular. O índice de toxicidade é obtido no gráfico e significa a concentração de extrato que lesa 50% da população celular do ensaio. Amostra com viabilidade acima da linha de IC50% (>100%) é considerada não citotóxica e abaixo da linha de IC50% é considerada extremamente citotóxica.

Na figura 70 observa-se um gráfico apresentando o resultado do ensaio de toxicologia em uma placa de poli (metacrilato de metila) / lama de bauxita, onde não foram observados aspectos toxicológicos na superfície da placa, indicado pelo resultado de viabilidade celular acima do índice IC 50% (índice de viabilidade celular de 50%).

Figura 70 - Resultado de teste de toxicidade de amostras em cultura de célula em vermelho neutro.

5.5 Produto final

No produto obtido (placas) não foi evidenciada uma separação das fases orgânica (polímero) e inorgânica (lama de bauxita), ao contrário observou-se uma homogeneidade na distribuição da lama de bauxita na matriz polimérica. Não ocorreu a sedimentação da lama vermelha, mesmo quando o molde foi disposto em posição horizontal ou vertical, parecendo indicar que esta característica foi proveniente da distribuição granulométrica e do tamanho médio das partículas de lama de bauxita.

Alguns dos materiais ensaiados estão expostos nas fotos da figura 71, para uma análise da coloração e brilho conferido ao poli (metacrilato de metila), onde se podem verificar peças polidas e não polidas, em comparação à placa padrão utilizada.

A utilização de poli (metacrilato de metila) está basicamente relacionada com o acabamento superficial que o material confere ao produto (sem porosidade, brilho) com termoformabilidade.

As placas não apresentaram bolhas internas de ar (produzidas normalmente pela alta viscosidade do xarope), ou pela alta energia da reação como se pode notar na figura 72 do corte transversal das placas. As placas aditivadas com agente tixotrópico demonstraram ter maior dispersão da lama de bauxita sem a observação de precipitados.

Algumas características do processo foram notadas, tais como:

- Odor característico e desagradável de acrilato;
- Perda de matéria-prima no processo. A perda de material é considerável e se deve ao grande volume de metacrilato de metila (monômero) envolvido.

Placa polida com 20% de lama de bauxita

Placa polida com 15% de lama de bauxita

Figura 71 - Fotos de placas dos materiais ensaiados.

A lama de bauxita é uma carga de custo muito reduzido, pois se trata de um sub-produto industrial, perfazendo um aditivo ideal no barateamento de placas ou revestimentos horizontais ou verticais para aplicações industriais, além do que somente foi retirada a umidade da lama, eliminando qualquer outro sub-processo que viesse a onerar o material. A economia também se dá no processo, que não usa altas temperaturas para início da reação, bastando levar o molde para uma estufa à 60°C. Neste produto o PMMA é o componente de maior custo, sendo que altas quantidades de lama de bauxita compensam este gasto.

Figura de placa apresentando bolhas

Figura do corte da amostra 2

Figura do corte da amostra 3

Figura do corte da amostra 4

Figura 72 – Fotos da fratura transversal das placas elaboradas nas formulações de estudo.

A lama de bauxita confere cor característica às placas, sendo que a mudança de cor por incorporação de colorantes pode também ser realizada.

Abre-se a possibilidade de qualquer empresa que trabalhe com a técnica de transformação por derramamento utilize o poli (metacrilato de metila) com lama de bauxita como uma nova classe de material em seu portfólio de produtos.

7 CONCLUSÕES

Conclui-se que é possível a utilização de lama de bauxita em formulações de poli (metacrilato de metila) em composição de superfícies sólidas.

Então o passivo ambiental provocado pelo processo Bayer, de extração da alumina, pode ser diminuído com a aplicação da lama de bauxita como carga em composição polimérica.

A dispensa de processos de compatibilização entre a lama de bauxita e o poli (metacrilato de metila) torna o processo simplificado e econômico deste material.

O método de polimerização em massa do polímero junto com a lama de bauxita foi efetivo, confeccionando-se um compósito formado destes dois materiais.

Os moldes de placa de vidro polido se mostraram adequados, apresentando resistência térmica, devido à elevação da temperatura que ocorre durante a polimerização do composto; resistência mecânica, não sofrendo avarias durante a contração da resina; fácil manuseio, devido à planaridade e polimento superficial; flexibilidade de processo; variação da espessura da peça formada; visualização do processo, permitindo o estudo da eliminação de bolhas e decantação da carga. A utilização de desmoldantes foi descartada, devido a não adesividade ao molde apresentada pelo material curado.

A adesão entre a lama de bauxita e o poli (metacrilato de metila) ocorreu em todas as concentrações testadas, mostrando o aumento progressivo das propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência à flexão e módulo de elasticidade na tração como na flexão.

A poliácridamida presente no material inorgânico pode ter contribuído como agente de ligação (interface) entre o poli (metacrilato de metila) e a lama de bauxita, hipótese baseada na natureza altamente aniônica do composto que tem como matéria-prima básica o ácido acrílico.

Nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura revelaram a boa interação entre as fases orgânica (polímero) e inorgânica (lama de bauxita). O

ensaio de EDS – Energia Dispersiva de Varredura evidenciou a constituição química das áreas selecionadas, sendo observada a presença dos elementos do polímero e da lama de bauxita.

As propriedades mecânicas são compatíveis com as diversas finalidades de emprego de superfícies sólidas.

Os estudos de decomposição térmica mostram que a estabilidade térmica deste tipo de formulação está ao mesmo nível das superfícies sólidas que utilizam em suas formulações a alumina com características de retardante de chama. A estabilidade térmica do composto de poli (metacrilato de metila) com alto nível de lama de bauxita (70%) é semelhante a do material padrão estudado.

Os estudos de citotoxicidade revelaram que superfícies sólidas obtidas a partir de lama vermelha não possuem toxicidade nas condições testadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – ***Coleta seletiva e reciclagem de excedentes industriais***.
<<http://www.fiesp.com.br/publicacoes/meio-ambiente.aspx>>. 5 out. 2007.
- 2 TENÓRIO, J.A.S – ***Aspectos fundamentais e tecnológicos do processo de reciclagem de lata de alumínio***. São Paulo, 1996. 116p. Tese (Livre docências em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1996.
- 3 SOUZA, Mônica Regina de; SILVA, Rogério José da – ***A geração de resíduos industriais e sua destinação final*** – 2001. Artigo – Universidade Federal de Itajubá – Itajubá – MG.
- 4 MENEZES, Romualdo R.; NEVES, Gelmires de A.; FERREIRA, Heber C. - ***O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas*** – 2001. Artigo - Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande, Paraíba -PA.
- 5 CONSELHO EMPRESARIAL BRASILEIRO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL – ***A produção mais limpa na micro e pequena indústria*** – Porto Alegre – RS, 2004.
- 6 BRESSIANI, José Carlos; BUSTAMANTE, Gladstone Motta – ***A indústria cerâmica brasileira*** – Revista Cerâmica Industrial – maio/junho 2000.
- 7 ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO - ***Balanço 2007 / Previsão 2008*** – <
<http://www.anfacer.org.br/arquivos/2008123473118.pdf>> 3 mar. 2008.
- 8 REVISTA DO PLÁSTICO REFORÇADO – ***Composites para uso em engenharia civil, arquitetura e decoração***. Ano VII, n. 47, p. 50-56 – Ed. Administrador, jan./mar. 2006.
- 9 DANNA, Jame D. – ***Manual de mineralogia*** – Volume 1 – Editora Ao livro técnico S.A e Editora Universidade de São Paulo – 1969.

- 10 CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - **BAUXITA** - Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. P. 279-304. Rio de Janeiro, dez. 2005.
- 11 CHAND N.; HASHMI, S.A.R. - **High stress wear studies on addition of polycarbonate in red mud filled isotactic polypropylene** - Indian Journal Of Engineering And Materials Sciences (5): 324-328 oct. 1998.
- 12 BIKALES, Nobert M. - **Encyclopedia of polymer science and technology** - volume 3 - Interscience Publishers, New York, 1965.
- 13 ELIAS, Hans-Georg – **An Introduction to polymer science** – VCH Publishers – 1st edition 1997.
- 14 ODIAN , George - **Principles of polymerization** — 3ª edition – A wiley – Interscience Publication 1991.
- 15 RABELLO, Marcelo – **Aditivação de polímeros** – Editora Artliber – 2000.
- 16 DOMININGHAUS, Hans - **Plastics for engineers - materials, properties and application** - Hanser Publishers,– 1993.
- 17 RESARBRAS – **Propriedades típicas do acrílico**.
<<http://www.resarbras.com.br/index3.htm>> 3 abr. 2007.
- 18 GACHTER, R. ; Muller, H. – **Plastics additives handbook** – Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics – Hanser Publishers – 4ªEdition – 1993.
- 19 LIPATOV, Y.S. **Polymer reinforcement**. Toronto. Chemtec. 1995.
- 20 MYMRIN V.A.; VAMONDE, A.J. - **Red mud of aluminium production waste as basic component of new construction materials** - Waste Management & Research 19(5): 465-469 oct 2001.
- 21 CONSTANTINO,Vera R. Leopoldo; ARAKI, Koiti; SILVA, Denise de Oliveira; OLIVEIRA, Wanda de - **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático** – 2001. Artigo - Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2001.
- 22 GARLET, Givanildo – **Aproveitamento de resíduos de E.V.A (ethylene vinil acetate) como agregado para concreto leve na construção civil**. Rio Grande do Sul, 1998, 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

- 23 BELLASALMA, Jay G.; LUNDRIGAN, Kenneth W. ***Syntetic rock composition of matter and method of preparation*** – US Pat. 4,959,401 - sep. 25, 1990.
- 24 E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY - BUSER , Kenneth R.; ROEDEL, Milton J.; VASSILIOU, Eustathios – - ***Simulated granite and its preparation*** - US Pat. 4,159,301 jun. 26, 1979.
- 25 ARISTECH ACRYLICS LLC - MINGHETTI, Ettore – ***Acrylic sheet having uniform distribution of coloring and mineral filler before and after thermoforming***. U.S. Pat. 5,985,972 - Nov. 16, 1999.
- 26 E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY - DUGGINS , Ray B., FORD, Chadds; MILLER, Henry C. -***Filled polymethyl methacrylate article and a process for its manufacture***. US Pat. 3,827,933 - aug. 6, 1974.
- 27 E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY - DUGGINS, Ray B.; FORD, Chadds - ***Use of alumina trihydrate in a polymethyl methacrylate article***. US Pat 3,847,865 - nov. 12, 1974.
- 28 E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY – BUSER, Kenneth Rene; ROEDEL, Milton John; VASSILIOU, Eustathios. ***Simulated granite and its preparation*** US Pat. 4,085,246 apr. 18, 1978.
- 29 ARISTECH CHEMICAL CORP. - Minghetti, Ettore; Eite, John E. I; Wetter, Carol A. ***Acrylic sheet having uniform distribution of coloring and mineral filler before and after thermoforming*** - US Pat 5,521.243 - may 28, 1996.
- 30 TSAKIRIDIS P.E.; AGATZINI, Leonardou S.; OUSTADAKIS, P. - ***Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker*** - Journal Of Hazardous Materials 116 (1-2): 103-110 dec 10 2004.
- 31 KIM, Ho Sung - ***Method for manufacturing artificial reef based on industrial waste*** – US Pat 6451722 - sep 17, 2002.
- 32 PARK, S.J.; SEO, D.I.; LEE, J.R.; KIM, D.S. - ***Enhancement of interfacial adhesion of epoxy/red mud nanocomposites produced by acidic surface treatment on red mud*** - POLYMER-KOREA 25 (4): 587-593 jul. 2001.
- 33 .CHAND, N; HASHMI, S.A.R. - ***Analysis of abrasive wear behaviour of RM filled LLDPE*** - Indian Journal of Engineering and Materials Sciences 7(2): 103-105 apr. 2000.

- 34 HASHMI S.A.R.; CHAND, N.; KITANO T. - ***Dynamic viscoelasticity of red mud filled polypropylene low density polyethylene blend*** - Indian Journal of Engineering and Materials Sciences (5): 312-318 oct. 1998.
- 35 BRUNORI, C ; CREMISINI, C ; MASSANISSO, P ; et al. ***Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility***. Journal of Hazardous Materials 117(1). p. 55-63 jan. 14 2005.
- 36 LEE, Keun Young; JEONG Ho Kim - ***Effect of red mud addition to polyolefin*** - Clean Technology. 6(2). p. 93-99. jun 2000.
- 37 JEONG Ho Kim, YOUNG Soo Soh and JOON-Hyung Kim - ***Recycling of red mud as plastic fillers*** - Clean Technology. 5(2). p.45-52. dec 1999.
- 38 JALE Yanik, Md.; AZHAR, Uddin; KAZUO, Ikeuchi; YUSAKU, Sakata – ***The catalytic effect do red mud on the degradation of poly (vynil chloride) containing polymer mixture into fuel oil*** – Polymer Degradation and Stability 73. p.335-346 -2001.
- 39 MITTAL A.; JAIN, V; MITTAL, J -***Effect of filling of red mud on the dielectric constant of polymethyl methacrylate*** - Asian Journal of Chemistry 13(3). p.1252-1254 jul-sep 2001.
- 40 Park , Soo-Jin; JUN, Byung-Ryul – ***Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment*** – Journal of Colloid and Interface Science – Elsevier – 2004.
- 41 PRYOR, William A. – ***Introdução ao estudo dos radicais livres*** – Editora Edgard Blucher Ltda – 1966.
- 42 AGNELLI, José Augusto Marcondes – ***Propriedades térmicas, ópticas, elétricas, degradação, inflamabilidade e outras propriedades gerais dos polímeros***. Apostila – Universitária da Universidade Federal de São Carlos – 1997.
- 43 GOIS, Cristiane Corradi; LIMA, Rosa Malena Fernandes; MELO, Antônio Cardoso. ***Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida***. [acesso em 2007-11-26], disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370>. Rem: Rev. Esc. Minas [online], 56(2) p. 119-122. 2003.
- 44 COELHO , Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pérsio de Souza - ***Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão*** Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.

- 45 ROSATO, Dominick V. – **Rosato's plastics encyclopedia and dictionary** – Hanser Publisher – 1993.
- 46 GUIMARÃES, Sandra – **Fundamentos de mineralogia descritiva**. Apostila - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2005
- 47 BILLMEYER JR., Fred W. - **Textbook of polymer science** - New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 48 E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY - MARKS, Barnard M. – **Cast methyl methacrylate sheets** - US Pat 2,373,488 - apr. 10, 1945.
- 49 OCCHIELLO, Ernesto; MORRA, Marco; GARBASSI, Fábio; **Polymer surfaces: from physics to technology** - New York: John Wiley & Sons, 1998.
- 50 BIKAKES, Norbert M. (Ed.). - **Encyclopedia of polymer science and technology** - New York: John Wiley & Sons, 1972.
- 51 THRONE, JAMES L.; PROGELHOF, RICHARD C.; **Polymer engineering principles** - New York: Hanser, 1993.
- 52 BERLIN, A.A. & VOLFSON, S.A. ET AL ; **Principles of polymer composites** - Berlin: Springer-Verlag, s.d.
- 53 SPERLING, L.H. - **Introduction to physical polymer science** - New York: John Wiley & Sons, 1992.
- 54 ORMANJI, Wagner; NUNES, Luciano R.; RODOLFO JR., Antonio; **Tecnologia do PVC** - São Paulo: Braskem, 2002.
- 55 BIGG, D. M. – **Mechanical properties of particulate filled polymers**. Polymers Composites, Brookfield – v.8, n.2, p. 115-122, 2004.
- 56 XANTHOS, M; **Funcional fillers for plastics**. 2.d [S.l]:WHILEY-VCH Verlag, 2005.
- 57 ROGERO, Sizue O.; MALMONGE, Sônia M.; LUGÃO, Ademar B.; IKEDA, Tamiko I.; MIYAMARU, Lígia; CRUZ, Áurea S. **Biocompatibility Study of Polymeric Biomaterials**, International Society for Artificial Organs - 27(5): p. 424-427. 2003.

58 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - SOUZA, Wander Burielo; GERALDES, Adriana Napoleão; PARA, Duclerc Fernandes; LUGÃO, Ademar Benévolo; CARDOSO, Elisabeth Carvalho Leite. **Composto polímero/lama vermelha de aproveitamento de resíduo de extração do alumínio**.BR PI Pat. 0701989-0, 3 mar. 2007.

ANEXOS

ANEXO 1 – Pedido de patente ⁽⁵⁸⁾

107

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PROTÓTIPO GERAL
14/03/2007 14:55 NPRJ
000020301143492

P 10701989

Número (21)
Via do depositante

DEPÓSITO
Pedido de Patente ou de
Certificado de Adição

depósito / /
data de depósito

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. **Depositante (71):**
1.1 Nome: **COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR**
1.2 Qualificação: **AUTARQUIA FEDERAL** 1.3 CGC/CPF: **00402552000126**
1.4 Endereço completo: **RUA GENERAL SEVERIANO, 90 - BOTAFOGO**
1.5 Telefone: **25462411**
FAX: **25462321** ☐ continua em folha anexa

2. **Natureza:**
☒ 2.1 Invenção ☐ 2.1.1. Certificado de Adição ☐ 2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: **INVENÇÃO**

3. **Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**
"COMPOSTOS POLÍMERO/LAMA VERMELHA DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DO ALUMÍNIO"
continua em folha anexa

4. **Pedido de Divisão** do pedido n.º , de

5. **Prioridade Interna** - O depositante reivindica a seguinte prioridade:
Nº de depósito Data de Depósito (66)

6. **Prioridade** - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

☐ continua em folha anexa

7. **Inventor (72):**
☐ Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: **WANDER BURIELO DE SOUZA**
CPF **149297878-74**
7.2 Qualificação: **QUÍMICO**
7.3 Endereço: **AV. JOSÉ ODORIZZI, 1555 - SÃO BERNARDO DO CAMPO - SÃO PAULO, SP**

Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 1/2)