IMPACTO DO USO DE RESÍDUO DE BAUXITA E DE CINZA VOLANTE NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Impact of bauxite residue and fly ash on Portland cement hydration

Luana Maria Vilaça da Silveira
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | luana.silveira@lme.pcc.usp.br

Roberto Cesar de Oliveira Romano
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | cesar.romano@lme.pcc.usp.br

Maria Alba Cincotto
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | †

Rafael Giuliano Pileggi
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | rafael.pileggi@lme.pcc.usp.br

RESUMO

A utilização de subprodutos de diferentes processos industriais, como resíduo de bauxita (RB) e cinzas, em associação ao cimento Portland é uma estratégia da indústria que não apenas busca o reaproveitamento de resíduos, mas que também reduz o impacto ambiental da produção de cimento. O estudo das reações químicas da combinação desses materiais é fundamental para a aplicação segura em larga escala na construção civil. Esta pesquisa tem o objetivo de analisar a reação química de pastas cimentícias dosadas com substituição parcial de RB, cinza volante e RB + cinza volante, por meio de calorimetria de condução isotérmica, DRX e TGA. Os resultados mostraram que ambas as adições têm efeito fíler na reação, devido às suas elevadas áreas superficiais, e que o RB tem interação química com o cimento, formando novos produtos de hidratação com a presença de Al e Na.

Palavras-chave: Resíduo de bauxita; Cinza volante; SCM's; Hidratação cimento; Cimento Portland.

ABSTRACT

The use of by-products from different industrial processes, such as BR and fly ash, in association with Portland cement is an industry strategy that not only seeks to reuse waste, but also reduces the environmental impact of cement production. The study of the chemical reactions of the combination of these materials is essential for safe large-scale application in civil construction. This research aims to analyze the chemical reaction of cement pastes dosed with partial replacement of BR, fly ash and BR + fly ash, using isothermal conduction calorimetry, XRD and TGA. The results showed that both additions have a filler effect on the reaction, due to their high surface areas, and that BR has a chemical interaction with the cement, forming new hydration products with the presence of Al and Na.

Keywords: Bauxite residue; Fly ash; SCM's; Cement hydration; Portland cement.

1 INTRODUÇÃO

A indústria do cimento vem implementando estratégias objetivando reduzir seu impacto ambiental decorrente da grande liberação de gases do efeito estufa durante sua produção. Uma delas é a substituição de clínquer por outros materiais que possam promover efeito fíler e/ou reagirem com constituintes do ligante, os chamados materiais cimentícios suplementares (SCMs). Contudo, sua disponibilidade pode ser insuficiente em comparação ao consumo de cimento demandado, tornando-se necessário descobrir novas fontes para aumentar seu potencial estratégico (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Resíduos de diferentes processos industriais se tornam uma alternativa interessante, pois alia-se a estratégia da busca pelo reuso seguro desses subprodutos, encontrando para eles uma aplicação em larga escala.

Alguns subprodutos industriais que já são amplamente utilizados como SCMs são a escória granulada de alto forno, a sílica ativa e a cinza volante. O resíduo de bauxita do processo Bayer (RB) vem sendo estudado como uma nova alternativa de substituição ao cimento em composições cimentícias. Ele é gerado durante o processo de obtenção da alumina, quando uma solução quente de NaOH é misturada ao minério de bauxita para conversão a hidróxido de alumínio , sendo que os outros constituintes que não são capazes de se dissolver são eliminados durante o processo de filtração, ocorrendo sua geração (RUYS, 2019). Sua associação com o cimento Portland não é trivial, e tem o grande desafio da fixação de elementos solúveis e de possíveis lixiviados. Uma das rotas que pode diminuir os efeitos deletérios do RB é a sua combinação com materiais que possam com ele interagir quimicamente, reduzindo a alcalinidade do meio (TAPAS et al., 2021) e encapsulando metais pesados (SAMANTASINGHAR; SINGH, 2023).

Para tanto, uma alternativa utilizada nessa pesquisa foi a associação com mais um resíduo industrial, na tentativa de ocorrer a fixação de íons. O estudo das reações químicas entre todos os materiais empregados é crucial para o entendimento dessas combinações e, consequentemente, para a aplicação segura de todos esses materiais em larga escala na construção civil. Ademais, quando diferentes materiais são combinados, os custos logísticos não devem ser negligenciados, para que a fabricação em larga escala não seja prejudicada ou impossibilitada.

Desta forma, este trabalho escolheu matérias primas que estivessem em uma mesma região, por meio de estudo de possíveis SCMs que estivessem localizados no entorno de plantas de geração de RB. A planta de alumina da Alumar gera também cinza volante, sendo que a combinação desses dois subprodutos, além de ser logisticamente viável, busca destinar de forma adequada dois resíduos gerados por uma empresa em diferentes processos industriais. Sendo assim, este trabalho teve o objetivo de analisar a reação química de pastas cimentícias dosadas com substituição parcial de RB, cinza volante e RB+cinza volante, empregando-se os métodos de calorimetria de condução isotérmica, DRX e análise termogravimétrica (TGA).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados foram um CPIV (adição de cinza volante), comumente utilizado na região de São Luís do Maranhão, e RB e cinza volante (CV) gerados na planta de obtenção de alumina da Alumar, localizada em São Luís/MA. Os resíduos, aqui chamados de adições, foram secos em estufa a 105 ºC, destorroados e peneirados em peneira com abertura de 106 µm. A área superficial específica (ASE), obtida pelo método de BET, do cimento é de 1,97 m/g², do RB 17,8 m/g² e da CV 13,9 m/g².

A composição química dos materiais está apresentada na Tabela 1, sendo obtida por FRX, em espectrômetro PANalytical, modelo Zetium, com preparo de amostra utilizando pastilha prensada, conforme orientações gerais da ISO 29581-2/10. A perda ao fogo (P.F.) foi determinada a 1020 °C.

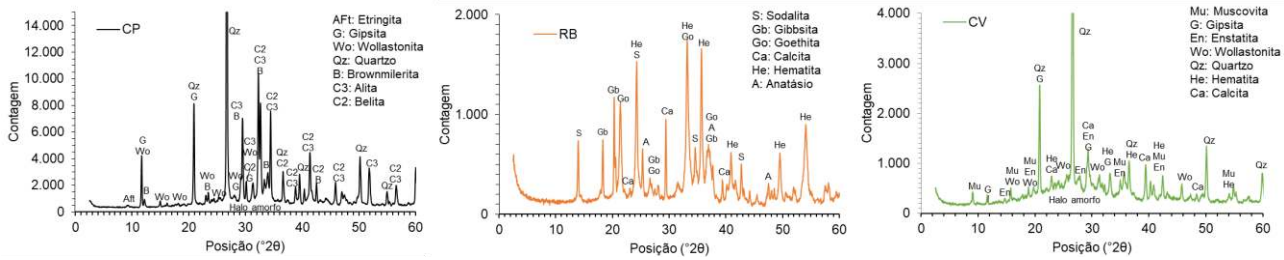
Tabela 1: Composição química das matérias primas (em óxido)

Material	P.F.	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	TiO_2	SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	BaO	SrO	ZrO_2
CPIV	4,42	38,3	40,3	1,09	4,26	6,06	0,51	0,43	3,27	0,28	0,65	0,13	0,05	0,09	0,04
RB	14	12,2	2,55	0,18	38,3	22,1	0,02	3,49	-	**5,82**	0,02	0,06	-	-	0,13
CV	15,9	37,2	12,5	1,00	8,61	16,0	0,04	0,73	5,19	0,89	1,42	0,13	0,16	0,11	0,04

A composição mineralógica está apresentada na Figura 1 e foi determinada por DRX em um difratômetro PANalytical, modelo Empyrean III. Os testes foram realizados com radiação de cobre, gap automático de

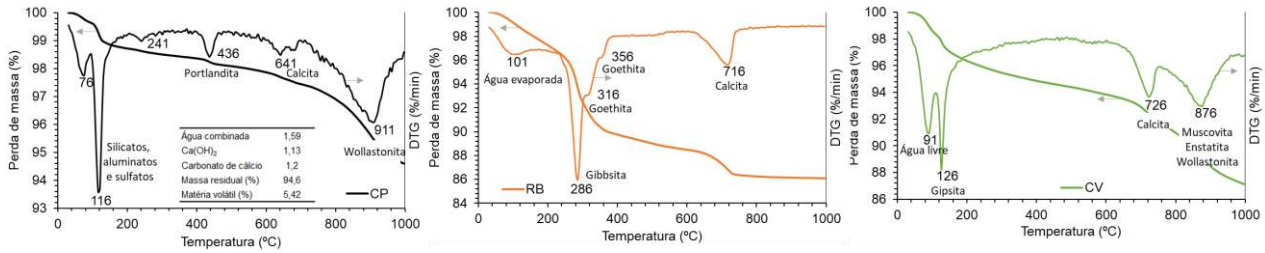
0,5°, filtro de níquel e frequência de rotação de 2 segundos por giro, passo de 0,013°, permanecendo em cada passo por 60 s, na faixa de 5° < 2θ < 70°.

Figura 1: Composição mineralógica das matérias primas



A TGA está apresentada na Figura 2, sendo obtido em um equipamento Netzsch, T209 F1. O cálculo das perdas de massa do cimento na base não volátil, ou seja, excluindo-se a massa do material volátil dos cálculos de perda massa (normalizando pela massa residual), estão apresentados sobre seu gráfico de TGA. A quantidade de portlandita é menor do que 2%, o que é um valor de pré-hidratação aceitável para a utilização do material sem perda na qualidade dos resultados, sendo provavelmente proveniente do próprio processo de produção do cimento, que envolve resfriamento com água, e do seu armazenamento após ensacamento, que acaba absorvendo um pouco da umidade ambiente, mesmo que adequadamente armazenado.

Figura 2: TGA das matérias primas

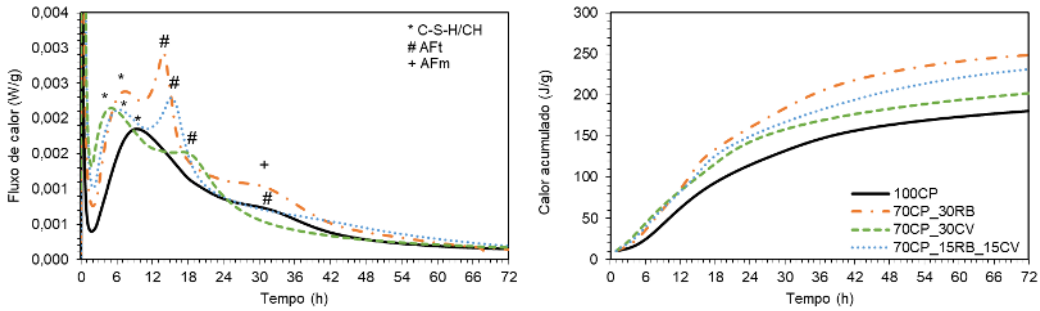


Foram produzidas quatro pastas com relação água/sólido fixa de 0,5 em massa, sendo a pasta referência (somente cimento) e as demais com 70% de cimento e 30% de adições (em volume), nomeadas como 100CP, 70CP_30RB, 70CP_30CV, 70CP_15RB_15CV. A mistura foi feita adicionando-se água em um copo com os pós, pré-misturando manualmente por 1 minuto com uma colher. Em seguida, o recipiente foi colocado em um equipamento *speed mixer*, onde foi misturado por 2 minutos a uma velocidade de rotação de 1500 rpm. A reação química foi monitorada em um calorímetro de condução isotérmica, da Calmetrix I-CAL 8000 HPC, com temperatura controlada em 23 ºC por 72 h. A formação dos produtos hidratados foi acompanhada pelos métodos DRX e TGA, após paralisação da hidratação em tempos definidos conforme resultados da calorimetria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra o acompanhamento do fluxo de calor liberado durante a reação química das quatro composições analisadas, normalizado pela massa de cimento, para avaliar o efeito das adições. No caso do calor acumulado, a primeira hora da hidratação foi desconsiderada na representação gráfica, fazendo-se a normalização das curvas pela quantidade de calor acumulado da composição de referência. Desta forma, todas as curvas estão integradas, sendo representadas com início no mesmo tempo e valor de calor acumulado. Em todos os casos, devido ao aumento do calor liberado nas composições com adições, percebe-se interações físico-química entre elas e o cimento. Os principais eventos relacionados à formação dos produtos de hidratação estão simbolizados na Figura 3.

Figura 3: Calor liberado durante a reação química



Na composição binária com RB, há uma mudança na inclinação da reta na curva de fluxo de calor já durante o período de aceleração das reações, indicando alteração na taxa de reação (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). O aumento da alcalinidade do meio proporcionado pelo uso do RB pode ter acelerado a formação dos hidratos, como mostra a TGA da Figura 4 e o DRX na Figura 5, em que há maior formação de CH nos momentos iniciais da hidratação, podendo ser esta a alteração observada neste período. Além disso, a intensificação dos picos máximos de formação dos hidratos pode estar relacionada ao efeito fíler proporcionado pelo RB (maior ASE), bem como a fatores químicos, como formação de C-A-S-H pela absorção de Al no C-S-H, aumento da quantidade de hidratos contendo Al e outros produtos de hidratação com Na, como N-A-S-H, devido às elevadas quantidades de Al e Na do resíduo (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; ROMANO et al., 2019), sendo tais produtos de hidratação identificados na TGA da Figura 4. Além disso, essa aceleração na formação dos aluminatos culmina na formação de fases monossulfoaluminato (AFm). Em 24 h, já é possível identificar uma fase AFm, o hemicarboaluminato (Hc). A formação de fases AFm é acionada pelo esgotamento de sulfato (ZUNINO; SCRIVENER, 2020), que culmina na reação do C_3A com a AFt, formando esse hidrato (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Em 48 h os difratogramas mostram formação máxima de fases AFm, a partir da identificação de Hc e monocarboaluminato (Mc), momento este após o pico de AFm da calorimetria, em 31 h.

Figura 4: TGA de diferentes momentos da hidratação das pastas analisadas

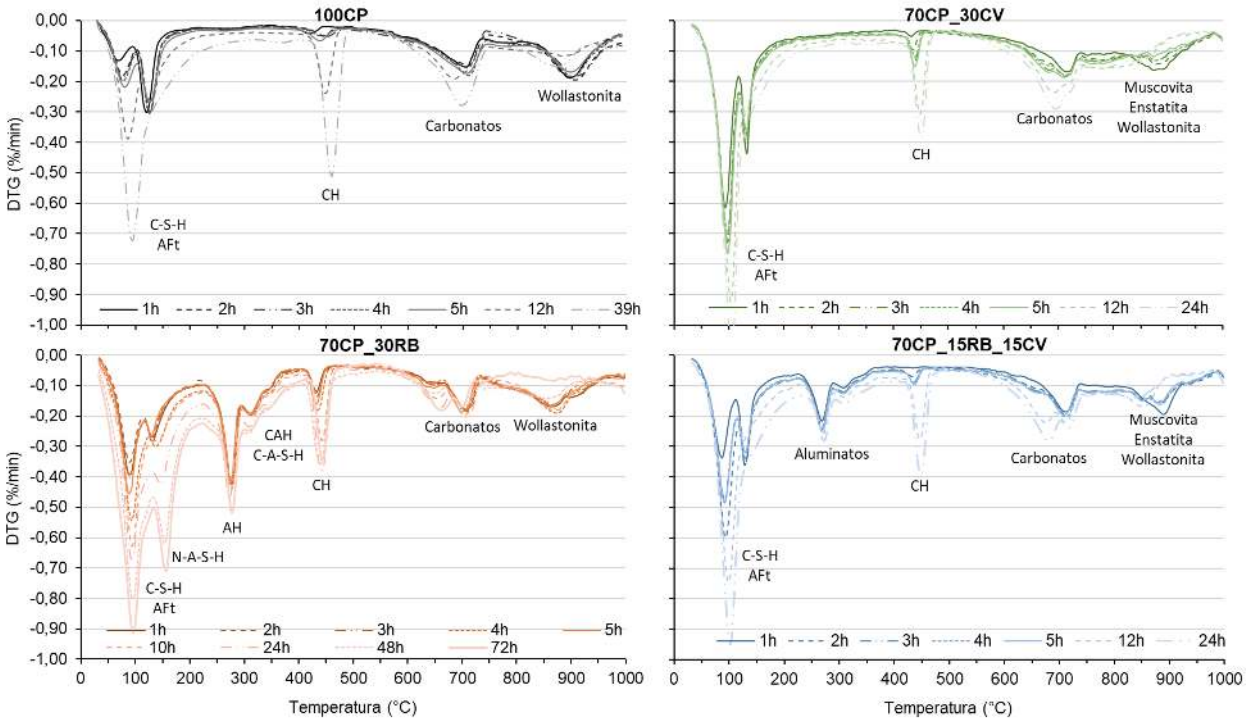
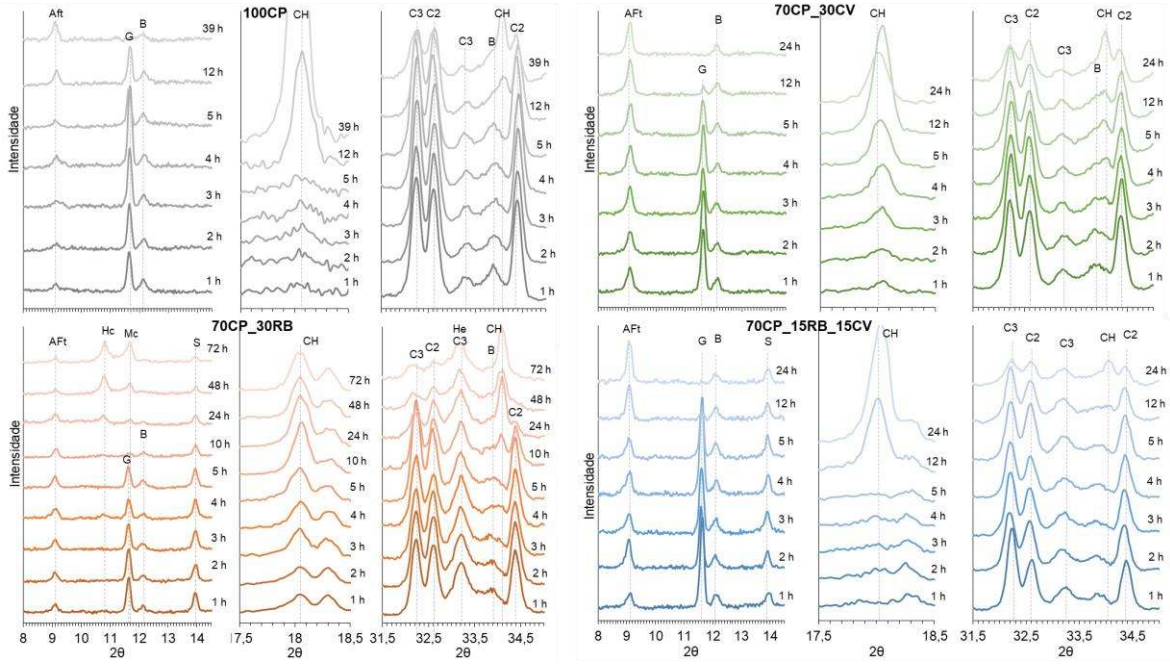


Figura 5: Difratogramas de diferentes momentos da hidratação das pastas analisadas. AFt (Etringita), B (Brownmillerita – C4AF), G (Gipsita), CH (Portlandita), C2 (C2S – Belita), C3 (C3S – Alita), Hc (Hemicarboaluminato), Mc (Monocarboaluminato), He (Hematita), S (Sodalita) e Ca (Calcita).



O mesmo não ocorre para o sistema binário com CV, que possui perfil da curva no período de aceleração similar ao da referência, além de não ser observada formação de novos produtos de hidratação na TGA. Neste caso, o período de aceleração é antecipado (menor duração do período de indução), e intensificado pelo efeito fíler da adição da cinza, que também possui maior ASE (BERODIER, 2015). Mesmo com a quantidade adicional de gipsita, que poderia retardar o pico de formação máxima da AFt (ZUNINO; SCRIVENER, 2020), observa-se antecipação de formação deste hidrato, inferindo-se que o efeito fíler sobressaiu à influência química promovida pela fonte extra de sulfato.

Já para a composição ternária, é possível verificar a formação de outros aluminatos, como na composição binária com RB, porém a intensidade do pico da TGA (Figura 4) onde há formação de N-A-S-H não é igualmente intensa. Os resultados de DRX da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** não indicam acentuação da sodalita (2θ de 14º) durante o período analisado, o que pode mostrar a influência da CV na formação de N-A-S-H a partir do RB. Em contraponto, a intensidade do pico da sodalita no difratograma da composição binária com RB começa a diminuir em 10 h, o que indica que ela está reagindo para formar N-A-S-H, cuja intensidade na TGA fica mais evidente a partir das 24 h.

4 CONCLUSÃO

A incorporação de RB e CV em pastas cimentícias tem impactos significativos na reação química e na liberação do calor de hidratação. Por possuírem maior ASE e maior quantidade de partículas mais finas, ambas as adições tiveram efeito fíler na reação. A adição de RB acelerou a formação de produtos de hidratação, além de novos hidratos serem formados, como C-A-S-H e N-A-S-H, devido à sua alcalinidade e alta quantidade de alumínio e sódio. Na composição ternária, a CV impediu a formação de N-A-S-H durante o período analisado, mostrando que a combinação desses materiais acarreta mudanças químicas na reação. Esses resultados destacam a importância da compreensão das interações químicas entre os materiais para a aplicação segura de RB em larga escala na construção civil, visando tanto a sustentabilidade ambiental quanto o desempenho técnico.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico da Engenharia (Projeto 2034) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Bolsa de Pesquisa – 88887.704012/2022-00) pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta pesquisa. Muito obrigado também à falecida Professora Drª. Maria Alba Cincotto, pelas valiosas contribuições com o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

BERODIER, E. M. J. Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration. 2015.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dez. 2011.

ROMANO, R. et al. Using isothermal calorimetry, X-ray diffraction, thermogravimetry and FTIR to monitor the hydration reaction of Portland cements associated with red mud as a supplementary material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2 mar. 2019.

RUYS, A. Refining of alumina: The Bayer process. Em: **Alumina Ceramics**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 49–70.

SAMANTASINGHAR, S.; SINGH, S. P. Red mud-slag blends as a sustainable road construction material. **Construction and Building Materials**, v. 375, p. 130926, abr. 2023.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, dez. 2018.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.

TAPAS, M. J. et al. Efficacy of SCMs to mitigate ASR in systems with higher alkali contents assessed by pore solution method. **Cement and Concrete Research**, v. 142, p. 106353, abr. 2021.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems. **Cement and Concrete Research**, v. 133, p. 106085, jul. 2020.