ÁGUA COMBINADA DE PASTAS CIMENTÍCIAS FEITAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE DIFERENTES RESÍDUOS DE BAUXITA E CINZAS VOLANTES: UMA ABORDAGEM COM O CONCEITO DE CWF

Combined water of cement pastes with partial replacement of different bauxite residues and fly ash: an approach using the cwf concept

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

Roberto Cesar de Oliveira Romano
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | rcorjau@gmail.com

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

Resumo

A indústria cimenteira enfrenta desafios relacionados à redução de emissões de carbono, incentivando o uso SCMs. Este estudo avalia a influência de resíduos de bauxita (RB) e cinzas volantes (CV) em sistemas binários e ternários, utilizando o conceito de fração de água combinada (cwf). Foram investigados materiais provenientes de duas regiões brasileiras produtoras de alumina, analisando sua reatividade e contribuição na hidratação do cimento. Ensaios termogravimétricos aos 28 dias quantificaram a água combinada, enquanto modelos matemáticos estimaram limites máximos de substituição com impacto positivo no desempenho. Os resultados indicam que o uso combinado de RB e CV é viável até determinados teores, com sinergias influenciadas pela composição dos materiais.

Palavras-chave: Resíduo de bauxita; Cinza volante; SCM; Fração de água combinada; Cimento.

Abstract

The cement industry faces challenges related to reducing carbon emissions, encouraging the use of supplementary cementitious materials (SCMs). This study evaluates the influence of bauxite residue (BR) and fly ash (FA) in binary and ternary systems, using the concept of combined water fraction (cwf). Materials from two Brazilian alumina-producing regions were investigated, analyzing their reactivity and contribution to cement hydration. Thermogravimetric tests at 28 days quantified the combined water, while mathematical models estimated the maximum substitution limits with a positive impact on performance. The results indicate that the combined use of BR and FA is feasible up to certain levels, with synergies influenced by the composition of the materials.
Keywords: *Bauxite residue; Fly ash; SCM; Combined water fraction; Cement.*

1. INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira busca soluções de descarbonização há décadas, sendo uma das abordagens o uso de materiais cimentícios suplementares (SCMs)[1]. A utilização de resíduos de processos industriais como SCMs tornou-se uma prática comum e bem estabelecida, oferecendo alternativas promissoras para enfrentar os desafios ambientais associados à produção de materiais de construção [2,3]. Este trabalho avalia resíduos de bauxita do processo Bayer, gerado durante o processo de refino da alumina, e cinzas volantes (CV), um resíduo industrial amplamente utilizado como SCM.

Para que o impacto da combinação desses materiais nas mudanças climáticas seja considerável, é importante implementar estratégias que visem a otimização da produção de composições cimentícias, e o uso de indicadores pode amparar no projeto de misturas de cimentos com novos SCMs. A fração de água combinada (abreviada como cwf, do inglês *combined water fraction*), proposta por John et al. [4], relaciona a água quimicamente combinada com a água total de mistura, permitindo avaliar a contribuição química de SCMs para a hidratação do cimento. Este trabalho investiga a influência de RB e CV, em sistemas binários e ternários, sobre a água combinada em pastas cimentícias com relação água/sólidos constante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisados dois grupos de materiais, de regiões produtoras de alumina no Pará (PA) e Maranhão (MA). Cada grupo incluiu cimento Portland mais utilizado na região, resíduo de bauxita e cinza volante da planta produtora de alumina. As amostras foram moldadas com substituições parciais de cimento (10, 20 e 30%) por cada SCM, além de sistemas ternários com proporções equivalentes de RB e CV, todas com relação a/c de 0,5 em peso.

As pastas foram misturadas manualmente e, após 28 dias de cura, as amostras foram secas a 40 °C, moídas e submetidas a análise termogravimétrica (TGA). A água combinada (cw) foi calculada conforme a equação abaixo, descontando-se a água combinada proporcional de RB anidro presente em cada formulação, pois é um material com baixa reatividade:

$$cw_{28} = \left(\frac{w_{40} - w_{550}}{w_{550}}\right)_{hidratada} - \%vol\ RB \left(\frac{w_{40} - w_{550}}{w_{550}}\right)_{RB\ anidro}$$

onde o primeiro membro da equação é referente à TGA da pasta hidratada aos 28 dias e o segundo membro é referente à TGA do RB anidro, w_x representa a perda de massa a x °C, e %vol RB representa a porcentagem em volume de RB presente na formulação (0, 10, 20 ou 30%).

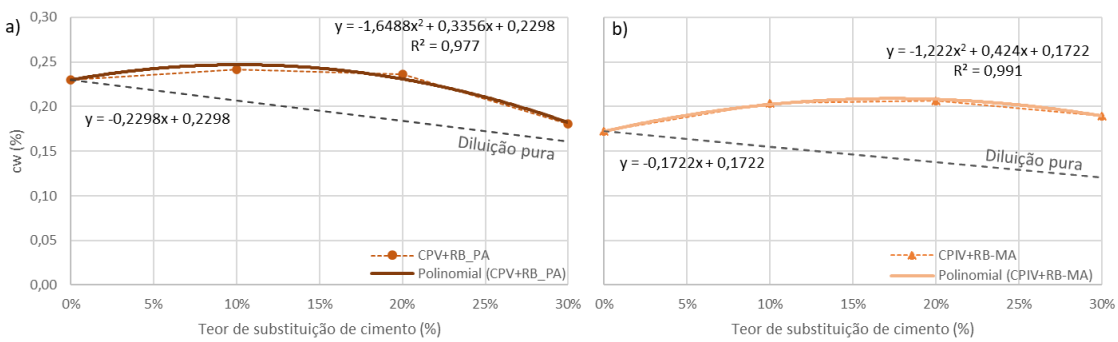
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os resultados da água combinada das composições binárias dosadas com RB em função do teor de cimento que foi substituído, sendo a Figura 1a as composições do grupo do PA e a Figura 1b as composições do grupo do MA. Foram traçadas linhas de tendências nos resultados obtidos experimentalmente, para obtenção de uma equação quadrática que fornece o valor de cw para qualquer valor de substituição de cimento desejado e um teor máximo em que a substituição por RB provoca um efeito crescente na água combinada. As linhas de diluição desenhadas são correspondentes aos valores proporcionais de cw do valor obtido para a composição de referência, equivalente a 100% de cimento.

Os resultados de cw das composições do grupo do PA (Figura 1a) indicam que apenas a formulação com 30% de RB-PA apresentou um valor inferior ao da composição de referência (21% menor), havendo aumento de 5 e 3 pontos percentuais, respectivamente, para substituições de 10 e 20% deste resíduo. Já para o grupo do MA (Figura 1b) todos os valores de cw encontrados ficaram acima da referência, com aumentos de 19, 20 e 10 pontos percentuais para cada teor respectivo de substituição. O ponto máximo de RB-PA que provocou aumento crescente na cw é em 10% de substituição e o de RB-MA corresponde a 17%. Sendo assim, com o modelo de cwf, é possível inferir que os resíduos de bauxita provocam aumento de resistência mecânica quando substituindo o cimento até estes percentuais.

É possível quantificar a contribuição para a hidratação trazida pelos resíduos como sendo a diferença entre a linha de diluição pura e a curva obtida pelos resultados experimentais. Em todos os casos aqui analisados, os resíduos contribuíram para a reatividade do cimento, com valores acima da sua diluição pura. No caso do grupo do PA, para teores de substituição de RB de 10, 20 e 30%, a contribuição para a hidratação foi maior que a linha de diluição em 17, 28 e 12%, respectivamente, e para o grupo do MA em 32, 50 e 58%.

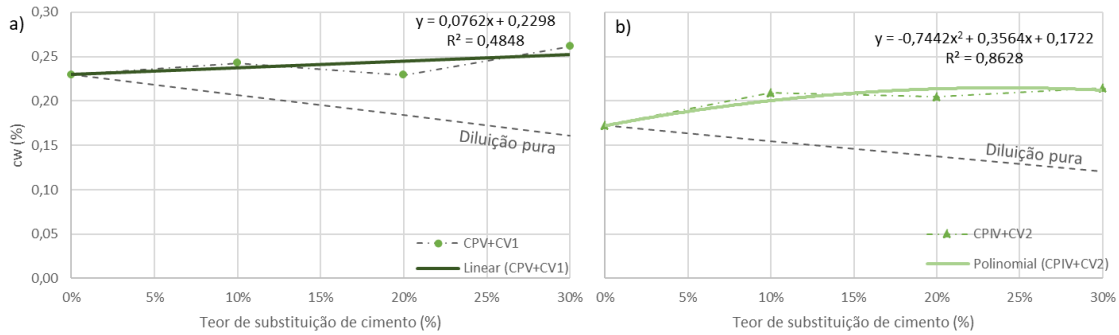
Figura 1. Água combinada das composições binárias com RB em função do teor de substituição de cimento. a) composições grupo PA. b) composições grupo MA.



Seguindo a análise da mesma forma, a Figura 2 mostra os resultados da água combinada das composições binárias dosadas com CV em função do teor de cimento que foi substituído. Em todos os casos, a cw das composições com CV foi maior do que a referência. Para o grupo do PA (Figura 2a) os percentuais de aumento em relação ao resultado da referência foram de 6, 0 e 14% para teores de substituição, respectivamente de 10, 20 e 30%, e para o grupo do MA (Figura 2b) os percentuais correspondem a 21, 19 e 25%. O valor encontrado para 20% de CV1 parece não seguir uma tendência, o que é reforçado pela impossibilidade em obter uma função quadrática com concavidade voltada para baixo (o que delimitaria um valor máximo de adição). Devido à indisponibilidade dos materiais de origem, não foi possível repetir os ensaios, então optou-se por seguir as análises com o valor obtido, que acarretou uma linha de tendência linear para o grupo do PA (Figura 2a). Contudo, vale ressaltar que este efeito linear não acontece na realidade, pois não é possível substituir completamente o cimento sem queda no desempenho mecânico e em outras características. Com a linha de tendência obtida para o grupo do MA (Figura 2b), o valor máximo de substituição de cimento por CV2 que implica em cw crescente é de 24%.

Em relação à contribuição para a reatividade trazida pelas cinzas volantes, os valores experimentais obtidos para o grupo do PA são maiores que a diluição do cimento em 17, 25 e 63%, para teores de substituição de 10, 20 e 30%, respectivamente, e para o grupo do MA a contribuição é de 35, 49 e 78%. Quando comparados os percentuais de contribuição para a hidratação entre os sistemas binários de diferentes resíduos de cada grupo (Figura 1 e Figura 2), é possível perceber que possui-se valores similares com 10 e 20% de substituição de cimento, contudo, a contribuição com 30% de CV1 e CV2 é muito maior do que com 30% de RB-PA e RB-MA, respectivamente. As razões para este resultado podem estar relacionadas à capilaridade e porosidade do composto cimentício, mas tal investigação não faz parte do escopo deste trabalho.

Figura 2. Água combinada das composições binárias com CV em função do teor de substituição de cimento. a) composições grupo PA. b) composições grupo MA.

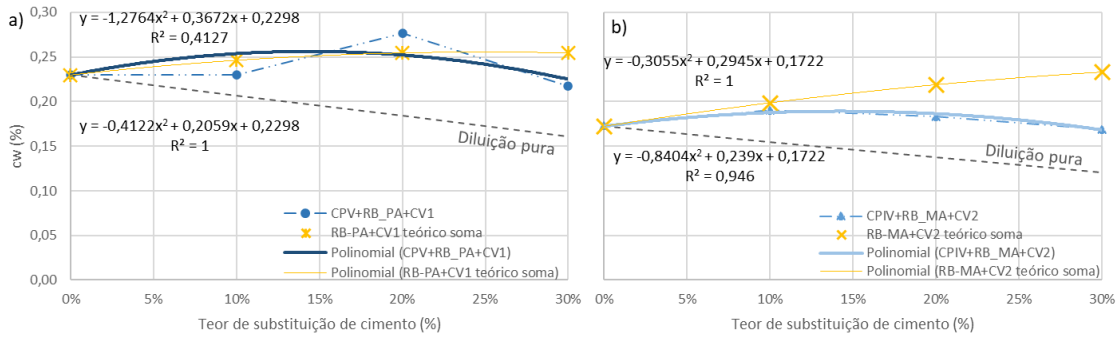


Por fim, a Figura 3 mostra os resultados da água combinada das composições ternárias dosadas com RB e CV em função do teor de cimento que foi substituído. Seguindo a mesma lógica de análise, as composições com 30% de substituição tiveram cw menor do que a referência em 6% para o grupo do PA (Figura 3a) e em 2% para o grupo do MA (Figura 3b). Para substituições de 10 e 20% esses valores foram de 0 e 20% maiores para o grupo do PA e 11 e 7% para o grupo do MA, respectivamente. Os pontos de máxima substituição com cw crescente, para ambos os grupos, é de 24%.

Em relação à contribuição para a reatividade, tem-se para o grupo do PA valores de 11, 50 e 35% maiores do que a linha de diluição, para teores de substituição de 10, 20 e 30%, respectivamente, e para o grupo do MA os acréscimos são de 23, 33 e 40%. Estes valores diferem dos que foram encontrados nos sistemas binários, demonstrando uma sinergia entre os resíduos.

Para avaliar se essa sinergia foi positiva ou negativa, traçou-se uma linha de tendência teórica, representada nos gráficos da Figura 3 de amarelo. Essa linha corresponde à soma dos efeitos dos sistemas binários isolados. Portanto, para, por exemplo, um teor de 10% de substituição de cimento CPV no sistema ternário, somou-se ao valor de referência de 90% de cimento (linha de diluição em 10% de substituição) as contribuições para cw de 5% de RB-PA (obtida pela diferença entre a equação da linha de tendência da Figura 1a e a de diluição pura) e de 5% de CV1 (obtida pela diferença entre a equação da linha de tendência da Figura 2a e a de diluição pura). A partir disso, é possível perceber que para o grupo do PA (Figura 3a) a linha teórica fica acima da linha medida experimentalmente a partir de 20% de substituição de cimento e para o grupo do MA (Figura 3b) isto ocorre praticamente desde o princípio. Este fato caracteriza uma sinergia negativa entre os materiais.

Figura 3. Água combinada das composições ternárias com RB+CV em função do teor de substituição de cimento. a) composições grupo PA. b) composições grupo MA.



4. CONCLUSÃO

O estudo aponta para aumentos relevantes na reatividade química e na água combinada até determinados teores de substituição de composições com RB e com RB e cinza volante, identificando sinergias e/ou limitações entre os materiais avaliados. Nos sistemas binários, os resultados indicaram que a substituição de cimento por RB provoca aumento da água combinada até teores de 10% no grupo PA e 17% no grupo do MA. No entanto, exceto para 30% de RB-PA, todos os valores de cw ainda são maiores do que o da referência. No caso das CVs, o limite de substituição com efeito positivo na água combinada foi de 24% para o grupo MA, enquanto para o grupo PA, os valores experimentais indicaram uma tendência linear sem definir claramente um máximo, sendo que todos os valores das misturas foram maiores do que o da referência. Nos sistemas ternários, verificou-se que a substituição máxima de cimento que mantém a água combinada crescente foi de 24% para ambos os grupos, enquanto substituições superiores resultaram em sinergia negativa entre os resíduos, com valores experimentais abaixo do desempenho esperado pela soma dos efeitos dos sistemas binários.

O conceito de fração de água combinada (cwf) mostrou-se eficaz para caracterizar a reatividade e avaliar os limites de substituição, auxiliando na compreensão dos impactos químicos e físicos dos resíduos na hidratação do cimento. Contudo, para que esses materiais possam ser utilizados em larga escala sem comprometer a durabilidade e o desempenho mecânico das estruturas cimentícias, possuindo competitividade econômica e ambiental, é fundamental que estudos complementares futuros sejam conduzidos, como demanda de água de mistura, interação entre produtos hidratados, ensaios mecânicos etc. A implementação desses materiais requer uma abordagem criteriosa e integrada, assegurando não apenas a sustentabilidade, mas também a segurança e confiabilidade dos sistemas cimentícios.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Bolsa de Pesquisa 88887.704012/2022-00) pelo apoio e ao professor Vanderley John, cuja disciplina ministrada no programa de pós-graduação originou o tema deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. 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* **114**, 2–26 (2018).

2. Lothenbach, B., Scrivener, K. & Hooton, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research* **41**, 1244–1256 (2011).

3. Juenger, M. C. G., Snellings, R. & Bernal, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. *Cement and Concrete Research* **122**, 257–273 (2019).

4. John, V. M., Quattrone, M., Abrão, P. C. R. A. & Cardoso, F. A. Rethinking cement standards: Opportunities for a better future. *Cement and Concrete Research* **124**, 105832 (2019).