

INFLUÊNCIA DO TEOR DE RESÍDUO DE BAUXITA NO ESTADO FRESCO DE COMPOSIÇÕES CIMENTÍCIAS

INFLUENCE OF BAUXITE RESIDUE CONTENT IN FRESH STATE OF CEMENT COMPOSITIONS

José Augusto Ferreira Sales de Mesquita*, Marcel Hark Maciel, Danilo Aguiar Niza, Heitor Montefusco Bernardo, Roberto Cesar de Oliveira Romano, Maria Alba Cincotto, Rafael Giuliano Pileggi

Departamento de Engenharia de Construção Civil / Escola Politécnica / Universidade de São Paulo

* joseaugusto_mesquita@hotmail.com

RESUMO

O resíduo de bauxita (RB), gerado na produção do alumínio, por razões econômicas, é descartado em lagos especialmente projetados para esse fim. No entanto, essa forma de descarte apresenta grande impacto ambiental, intrínsecos à sua própria construção. Uma alternativa para seu direcionamento é a associação RB com cimento, estratégia que possibilita também reduzir o impacto ambiental da cadeia do cimento, mitigando as emissões de CO₂. Entretanto, apesar dessa prática ser uma alternativa ecoeficiente, o uso de RB como material cimentício suplementar impacta de forma distinta na consolidação de pastas cimentícias. Neste trabalho foram formuladas pastas com diferentes teores de lama vermelha em substituição ao cimento (5, 10 e 20%) para avaliação da consolidação. Avaliações reológicas e calorimetria isotérmica foram os métodos utilizados para o monitoramento, os resultados indicaram que o material utilizado impactou consideravelmente no ganho de consistência, sendo a formação da microestrutura afetada no processo.

Palavras-chave: *resíduo de bauxita, material cimentício suplementar, pastas cimentícias, reometria, reação química.*

ABSTRACT

The bauxite residue (RB) generated during aluminum production, in function of economic reasons, is discarded in lakes specially developed for that purpose. However, this represents an environmental impact, intrinsic of its own construction. An alternative to finding a large-scale application is the association of RB with Portland cement, which can reduce the environmental impact of the cement chain, mitigating CO₂ emissions. However, even with this ecoefficient alternative, the use of RB as supplementary material can result in changes in the cement consolidation. In this work, cement compositions were formulated using different bauxite residue content (5, 10 and 20%) and the changes on the rheological and chemical properties were monitored. Results indicated considerable changes in the development of hydrated microstructure, impacting on the consistency gain over time.

Keywords: *bauxite residue, supplementary cementitious materials, cement pastes, rheometry, chemical reaction.*

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui o terceiro maior depósito de bauxita no mundo, matéria prima fundamental para produção do alumínio. E adicionalmente, com crescimento desta indústria cresce também a preocupação quanto a geração de resíduos provenientes de sua cadeia de produção. Para cada 1 ton de alumínio são gerados em torno 0,5 ton de alumina e 0,5 ton de resíduo de bauxita (RB), variando de acordo com a pureza do minério e o processo de digestão do mesmo [1], [2].

Nesta conjuntura, crescem os questionamentos para o direcionamento mais adequado do rejeito e, conseqüentemente, gerando então inúmeros estudos e pesquisas visando uma aplicação final.

No entanto, ainda há uma carência quanto a uma aplicação em larga escala do rejeito, o que torna grandes barragens de resíduo de lama cada vez mais comuns [3]. Essa alternativa é amplamente utilizada pois, apesar de não apresentar um viés socio-ambiental, o custo de descarte em grandes barragens é estimado em US \$ 4-12 / ton [4], o que é baixo e resulta em uma solução competitiva economicamente.

Nesta conjuntura, conciliar o desenvolvimento da indústria levando em consideração a proteção e preservação do meio ambiente é de suma importância para o desenvolvimento sustentável global, de modo que alternativas que proporcionem uma aplicação final para o rejeito são amplamente estudadas.

Lima et al [5] apontam que aproximadamente $\frac{1}{3}$ das aplicações do RB são direcionadas para a construção civil, onde há uma perspectiva melhor para o direcionamento final, uma vez que suas vastas formas de aplicações possibilitam um direcionamento em larga escala e de baixo custo.

Tal estratégia pode possibilitar a diminuição do consumo de ligante nas composições sem que haja perdas no desempenho do estado endurecido [2]. Segundo *Lothenbach, Scrivener e Hooton* [6], essa estratégia objetiva reduzir significativamente as emissões de CO₂ por tonelada de material cimentício produzido.

Adicionalmente, a utilização de materiais considerados subprodutos oriundos de outras indústrias também reduz o respectivo impacto ambiental, além de acrescer um viés econômico para aplicação do rejeito.

Apesar disso, por se tratarem de produtos com diferentes características físico-químicas e mineralógicas [6]–[8], é necessário que haja um estudo aprofundado antes da etapa de aplicação de qualquer tipo de MCS, uma vez que características como tamanho de partículas, forma, densidade, distribuição granulométrica e área superficial específica

influenciam nas propriedades reológicas e no desenvolvimento da microestrutura durante a consolidação.

No caso do RB, o material insolúvel proveniente do processo Bayer¹, há considerável variabilidade de local para local, uma vez que a variabilidade do minério resulta em diferentes exigências do processo e, conseqüentemente, em considerável variabilidade na composição química e das características físicas e mineralógicas do resíduo.

Deste modo, são necessários estudos mais aprofundados sobre a relação causa-efeito das interações com o cimento Portland, e a correta compreensão dos possíveis impactos gerados da associação do cimento-resíduo de bauxita no processo inicial de consolidação, pois nesta etapa que se forma a matriz sobre a qual se dá o desenvolvimento da microestrutura.

2. MATERIAIS E METÓDOS

Para realização deste trabalho foram utilizados cimento Portland do tipo CPV (Holcim), de acordo com a NBR – 16697 [9] e RB coletado da região sudeste do Brasil. O RB foi recebido com cerca de 30% de umidade em torrões, de forma que foi necessária uma preparação para a aplicação como MCS. O material foi seco em estufa à 105°C durante um período de 24 horas, e na sequência foi realizada a moagem em moinho de facas e o peneiramento em malha de abertura 106 µm.

2.1. Caracterização físico-química das matérias primas

Distribuição granulométrica: determinada em um Granulômetro a Laser Helos (Sympatec) com faixa de detecção de 0,1 a 350 µm.

Área de superfície específica: determinada por adsorção de N₂ a 77K em um equipamento Belsorp Max, da BEL Japan, com os dados de isoterma de adsorção sendo tratados de acordo com o método BET. Os pós foram pré-tratados sob vácuo a uma pressão de 10⁻² kPa a 40°C durante 16h em um equipamento BELPREP-vac II, da BEL Japan.

Densidade real: determinada por picnometria do gás He em um equipamento MVP 5DC Quantachrome.

Composição química: determinada por fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento PANalytical, modelo Minipal Cement, de acordo com as diretrizes gerais

¹ Processo Bayer – É o processo de digestão do minério utilizando-se soda cáustica durante o processo de produção da alumina.

da ISO / FDIS 29581-2: 2009 (E) "Cimento - Métodos de Teste - Parte 2: Análise química por fluorescência de raios X".

Índice de atividade pozolânica: determinado de acordo com a NBR 15895/10 - Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método de Chapelle modificado. O padrão brasileiro indica que, para ser considerado como uma pozolana, o consumo de Ca(OH)_2 precisa ser superior a 415mg por grama de material avaliado.

2.2.Preparação das pastas

As pastas foram preparadas com uma relação água/sólidos de 0,50, utilizando composições com cimento puro, como referência, e com substituição parcial de 5, 10 e 20% de cimento pelo resíduo de bauxita. Inicialmente, foi adicionado água ao pó e aguardou-se 30 segundos para o molhamento das partículas. A mistura foi realizada em um equipamento de elevada energia de cisalhamento, com helice do tipo cowles, e velocidade de 10.000 rpm durante 90 segundos.

2.3.Calorimetria de condução isotérmica

A liberação de calor durante a reação de hidratação do cimento foi monitorada por 48 horas em um calorímetro isotérmico mantido sob temperatura constante de 23°C, modelo TAM Air, TA Instruments, com precisão de $\pm 20\mu\text{W}$.

2.4.Fluxo livre a partir do mini cone de Kantro

As pastas cimentícias foram inseridas em um cone de acrílico de 6cm de altura, 2cm de diâmetro no topo e 4cm de diâmetro na base do recipiente. Após o adensamento, o molde é levantado com velocidade constante e medida a abertura para avaliação do espalhamento da pasta.

2.5.Reometria Rotacional e Oscilatória

Os ensaios de reometria rotacional e oscilatória foram realizados em um reômetro Mars 60, Haake, com uma geometria de placas paralelas. Cerca de 1,8 ml da suspensão foi colocada no equipamento e comprimida entre as placas, mantendo um espaço de 1mm entre elas. Todos os testes foram realizados a uma temperatura de 23°C controlada por uma placa Peltier. No ensaio rotacional a taxa de cisalhamento foi alterada de $0,01 \text{ s}^{-1}$ até 50 s^{-1} e, em seguida, retornou para $0,01 \text{ s}^{-1}$, com controle logarítmico. Na sequência foi iniciado o ensaio oscilatório de varredura de tempo, mantendo constante a deformação (10^{-4}), abaixo da deformação crítica², e a frequência a 1Hz, por 5 horas.

² Deformação crítica – deformação mínima necessária para o material entre em fluxo contínuo.

3. Resultados

A Figura 1 mostra a distribuição granulométrica das matérias-primas utilizadas nas formulações das pastas e a Tabela 1 apresenta os diâmetros característicos (D_{10} , D_{50} e D_{90}), área superficial específica (ASE) e densidade real tanto para o cimento Portland quanto para o resíduo de bauxita.

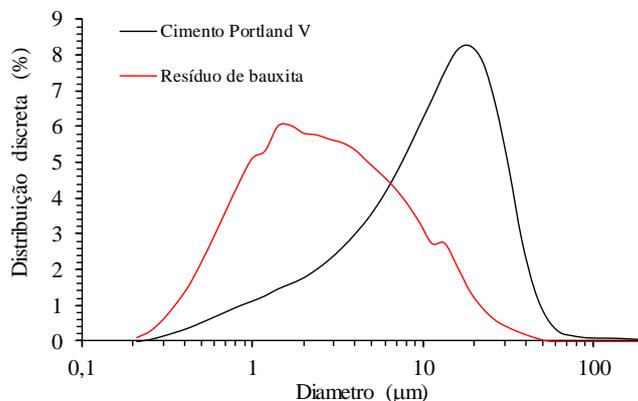


Figura 1. Distribuição granulométricas das materiais primas utilizadas.

Tabela 1. Área superficial específica (SSA), densidade real, D_{10} , D_{50} e D_{90} das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

	Cimento Portland	Resíduo de bauxita
D_{10} (μm)	5,90	0,60
D_{50} (μm)	21,8	2,35
D_{90} (μm)	58,3	11,0
ASE (m^2/g), BET	1,29	16,6
Densidade real (g/cm^3)	3,10	2,96

A amostra do resíduo de bauxita (RB) apresenta grãos mais finos e de maior densidade em relação ao cimento Portland utilizado, principalmente devido à grande quantidade de ferro na composição, e sua área superficial específica (ASE) é cerca de 12 vezes maior do que o cimento Portland em função da grande heterogeneidade mineralógica do resíduo. A Tabela 2 apresenta os resultados da análise química do resíduo de bauxita e do cimento Portland.

Tabela 2. Composição química dos materiais utilizados.

Amostra	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Eq. Alc. ³	Outros óxidos	PF
CPV	60,8	19,2	4,94	2,97	4,47	0,67	0,15	0,70	0,61	1,70	3,87
RB	2,76	16,6	18,7	29,5	0,31	0,07	8,41	2,21	9,86	1,29	13,7

³ %K₂O x 0.658 + %Na₂O

Chama a atenção a elevada alcalinidade do RB, principalmente devido ao elevado teor de Na_2O , proveniente do processo de digestão da bauxita com a soda cáustica. Desta forma, o teor de resíduo para associação com cimento Portland pode ser limitado a partir de uma componente intrínseca no processo de fabricação, uma vez quanto maior a quantidade de íons solúveis, maior o potencial de lixiviação deste componente.

O cimento foi caracterizado a partir das diretrizes da ABNT NBR 5733 [9], obtendo-se indicativos do teores de óxidos presentes em sua composição. De acordo com a análise química, a quantidade de aluminato tricálcico foi superior a 10% (calculado em relação à quantidade de Al_2O_3), e o SO_3 está dentro da faixa especificada. A porcentagem de MgO tem um limite normativo de 6,5%, estando também dentro da faixa recomendada, bem como para a perda ao fogo.

O resíduo utilizado neste trabalho não atingiu o limite mínimo para ser considerado pozolana, de acordo com as diretrizes da NM 201:99, uma vez que o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi inferior a 436mg por grama de RB utilizado.

3.1. Calor liberado durante a reação química do cimento

No processo de consolidação de produtos cimentícios há a predominância de dois fatores distintos, porém complementares, que são aglomeração e ligações químicas dos produtos hidratados formados. Na Figura 2 é apresentado o fluxo de calor liberado durante o processo de hidratação do cimento Portland.

No período de dissolução não houve diferença para nenhum teor de resíduo, sendo a maior diferença encontrada na duração do período de indução: quanto maior o teor de RB, maior o tempo necessário para o início da aceleração das reações.

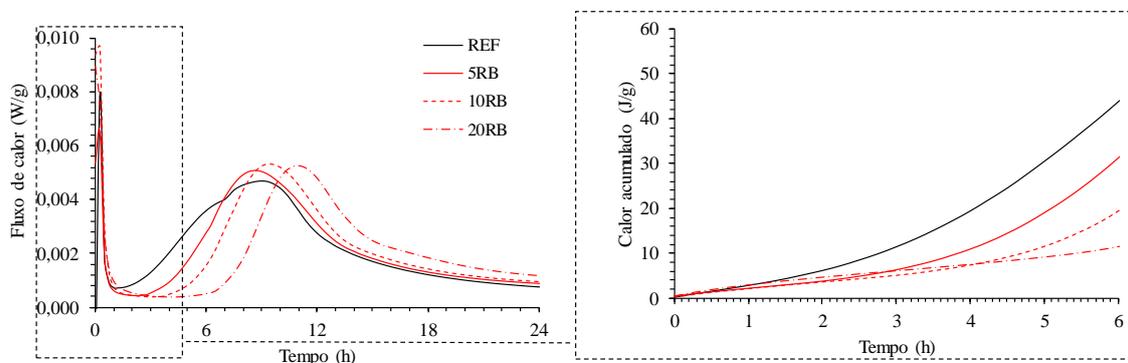


Figura 2. Monitoramento do fluxo de calor durante a reação química do CPV misturado com diferentes teores de BR e conteúdo.

A elevada quantidade de sódio e alumínio do resíduo na forma de aluminato de sódio [$\text{NaAl}(\text{OH})_4$], quando associado com os íons Ca^{2+} do cimento, produz aluminatos de cálcio [13][14]. *Garrault et al* [12] mostraram que a nucleação do C-S-H é atrasada na

presença de aluminatos, devido à precipitação de novos produtos com o Al e em função da alteração da dissolução dos sulfatos alcalinos do cimento e sulfatos de cálcio.

3.2. Parâmetros reológicos iniciais

O monitoramento reológico após a mistura foi realizado por reometria rotacional e como resposta foram obtidos o perfil reológico, a tensão de cisalhamento e viscosidade. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.

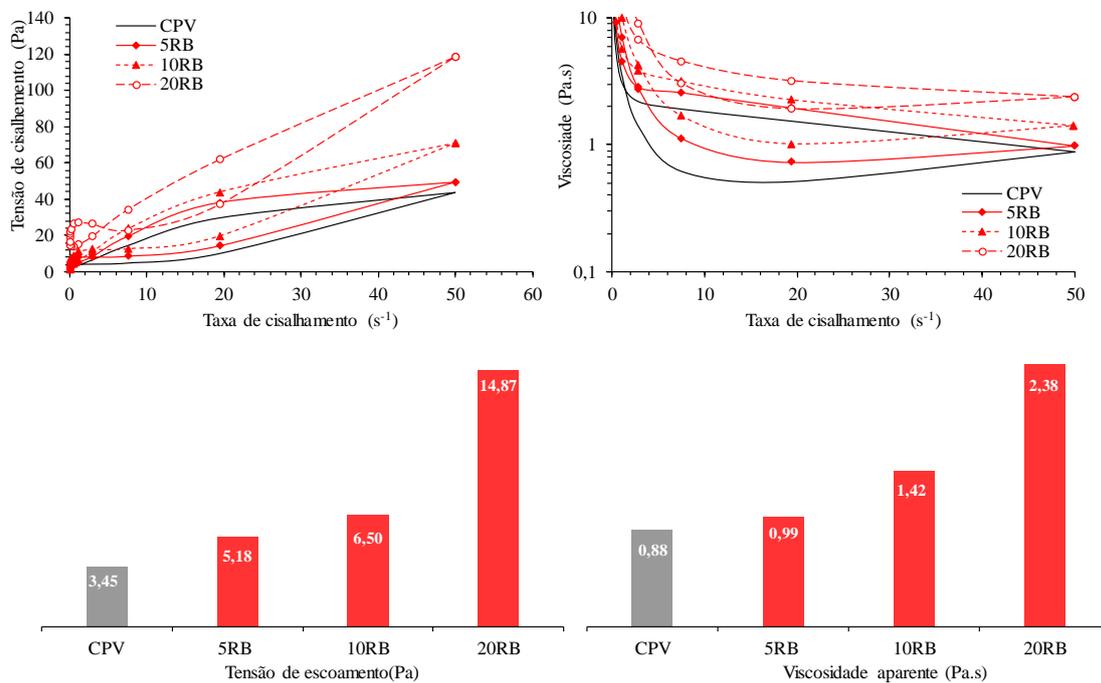


Figura 3. Perfil de cisalhamento das pastas em função da variação da taxa (acima) e parâmetros reológicos – tensão de escoamento e viscosidade (abaixo).

Todas as composições apresentaram perfil de comportamento de fluidos pseudoplásticos e quanto maior o teor de resíduo, maior a tensão de escoamento e a viscosidade aparente. Esse comportamento está associado com a maior área superficial específica dos grãos de RB que resulta em considerável aproximação entre as partículas e dificulta o fluxo das pastas.

Um ensaio usualmente aplicado na indústria cimentícia para determinação da consistência da pasta é o mini cone de Kantro [13]. Nesta técnica, a trabalhabilidade é estimada a partir da remoção de um semi cone de acrílico previamente preenchido de pasta de cimento, sendo que o espalhamento da pasta ocorre unicamente pela força peso do material confinado. Na Figura 4 é apresentada a abertura média da pasta em função do teor de resíduo incorporado (esquerda) e à direita é ilustrada a relação com a tensão de escoamento (direita).

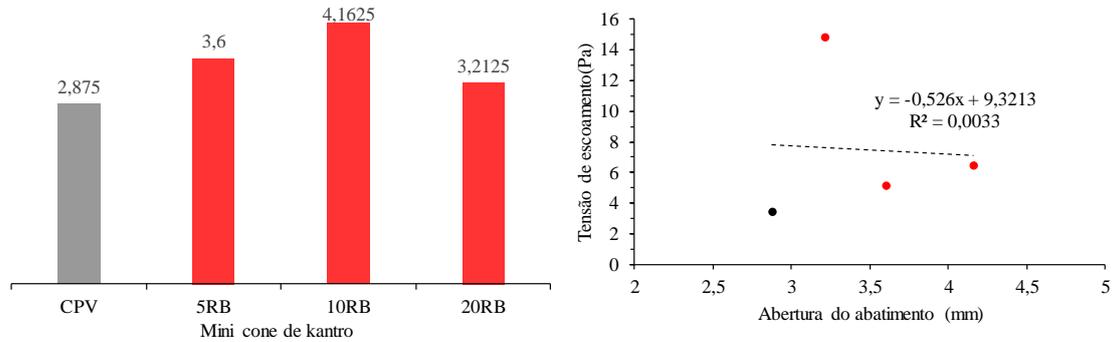


Figura 4. Correlação entre abatimento e teor de resíduo (esquerda) e com a tensão de escoamento (direita).

Nota-se que não houve boa correlação com os teores de resíduo adicionado e, conseqüentemente, os parâmetros de reometria rotacional. Esse fato ilustra que de modo isolado o espalhamento das pastas não traduz de maneira precisa as suas características reológicas.

3.3. Reometria oscilatória

O ganho de consistência das pastas ao longo do tempo, representando pelo módulo de armazenamento elástico (G'), foi monitorado a partir do ensaio oscilatório, e os resultados são apresentados na Figura 5. O uso da tensão e da frequência abaixo da região viscoelástica linear (RVL) permite acompanhar o aumento das forças de aglomeração de partículas sem que haja o rompimento da microestrutura em formação.

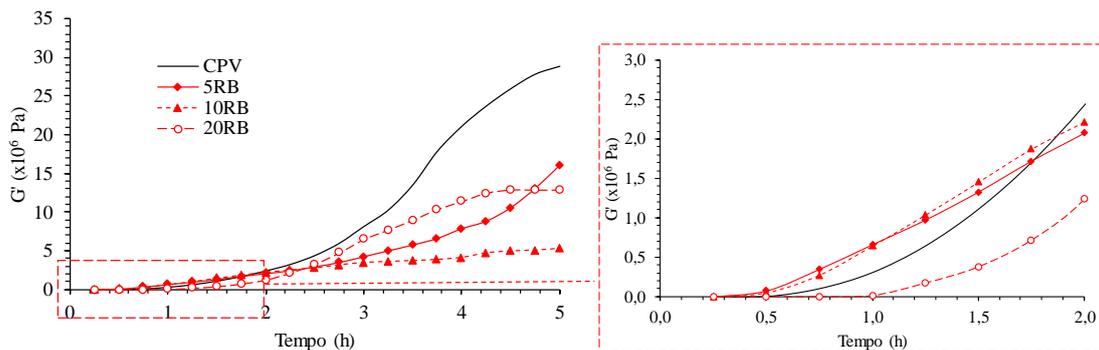


Figura 5. Monitoramento do ganho de consistência através da varredura de tempo.

Apesar de ser observado um valor de G' maior no início da avaliação, quanto maior o teor de resíduo menor a rigidez microestrutural ao longo do tempo. Inicialmente as forças de aglomeração predominaram no sistema, mas com o passar do tempo e desenvolvimento da microestrutura a composição de referência apresentou acentuado ganho de consistência em função da intensificação da força de ligação dos hidratos em formação.

A avaliação combinada dos fenômenos físicos e químicos do processo de consolidação é importante para entender como essas mudanças ocorreram durante o desenvolvimento da microestrutura.

Na Figura 6 é apresentada a relação entre G'/calor e o tempo de consolidação. Essa forma de apresentação dos resultados ilustra qual a componente do processo que está atuando predominantemente na consolidação em cada intervalo de tempo.

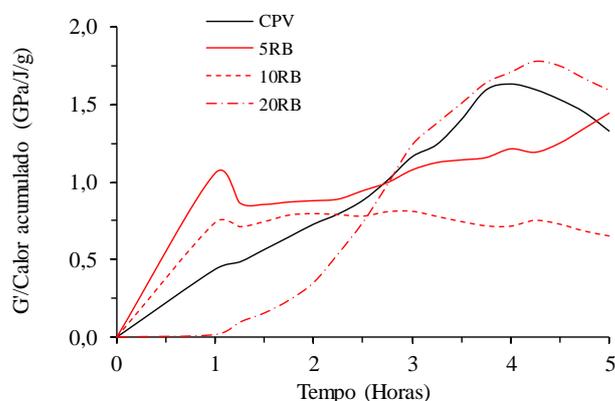


Figura 6. Correlação entre os parâmetros físicos e químicos

No início da consolidação há predominância da componente física do processo e as composições com 5 e 10% de substituição do cimento por RB apresentam considerável aumento na relação G'/calor até uma hora de avaliação quando comparados com a pasta de cimento puro.

Já a composição com maior quantidade de RB apresentou uma evolução gradual sem predominância de nenhum dos fenômenos até cerca de 1 hora, mas a acentuação do fenômeno físico da consolidação foi intensificado a partir desse tempo. Desta forma, pode-se dizer que a reação química é essencial para o desenvolvimento da microestrutura, porém a consolidação foi intensificada pelas alterações físicas do processo.

CONCLUSÃO

A utilização do resíduo de bauxita em associação com cimento Portland é uma prática que ainda carece de muita investigação científica e tecnológica, pois apesar de ser possível a obtenção de componentes sem perdas no estado endurecido, ainda há necessidade de avaliação dos aspectos relacionados com a durabilidade e lixiviação de íons.

A avaliação da etapa de consolidação é bastante importante, pois o desenvolvimento da microestrutura hidratada do cimento governa as características dos produtos durante os estágios de mistura, transporte, aplicação, endurecimento, desempenho em uso e durabilidade.

Foi constatado que a presença do resíduo de bauxita nas composições afetou os parâmetros reológicos, sendo que quanto maior o teor de resíduo maior a tensão de escoamento, afetando o fluxo.

A reação de hidratação do cimento foi também alterada sendo que a presença do resíduo resultou em considerável retardo no tempo de pega e na duração do período de indução. Desta forma, pode-se observar que a consolidação do produto sofreu maior influência das alterações físicas do processo de endurecimento do que da intensidade de reação.

Por isso, pode-se concluir que a avaliação correta dos fenômenos que ocorrem durante a transição fluido-sólido são de extrema importância para aplicação e o desenvolvimento de produtos cimentícios mais duráveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Projeto 2014/50948-3 – INCT CEMtec – Tecnologias Cimentícias Ecoeficientes Avançadas) e a Alcoa Foundation pelo apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] A. L. Fujii, D. dos Reis Torres, R. C. de Oliveira Romano, M. A. Cincotto, e R. G. Pileggi, “Impact of superplasticizer on the hardening of slag Portland cement blended with red mud”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 101, p. 432–439, dez. 2015.
- [2] R. C. de O. Romano *et al.*, “Impact of Using Bauxite Residue in Microconcrete and Comparison with Other Kind of Supplementary Cementitious Material”, in *35th Conference and Exhibition ICSOBA*, Hamburgo, 2017, p. 505–518.
- [3] B. F. Giannetti, S. H. Bonilla, e C. M. V. B. Almeida, “Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world”, *J. Clean. Prod.*, vol. 22, nº 1, p. I, fev. 2012.
- [4] J. Roth e J. Falter, “Potential Commercial Processes for the Utilization of Bauxite Residues”, in *35th Conference and Exhibition ICSOBA*, Hamburgo, 2017, p. 539–546.
- [5] M. S. S. Lima, L. P. Thives, V. Haritonovs, e K. Bajars, “Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 251, p. 012033, out. 2017.
- [6] B. Lothenbach, K. Scrivener, e R. D. Hooton, “Supplementary cementitious materials”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, nº 12, p. 1244–1256, Dezembro 2011.
- [7] José Augusto Ferreira Sales de Mesquita *et al.*, “Influência do tipo de adição mineral na consolidação de pastas cimentícias”, in *61o Congr. Bras. Cerâmica - 61o CBC*, Rio Grande do Sul, Brasil, 2017.
- [8] Roberto Cesar de Oliveira Romano, Marcel Hark Maciel, Rafael Giuliano Pileggi, e Maria Alba Cincotto, “Monitoring of Hardening of Portland Cement Suspensions by Vicat Test, Oscillatory Rheometry, and Isothermal Calorimetry”, *Applied Rheology*, 11-mar-2017.
- [9] “NBR 16697-2018 - Cimento Portland - Requisitos”. [Online]. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/392361994/NBR-16697-2018-Cimento-Portland-Requisitos>. [Acessado: 16-maio-2019].

- [10] D. P. Bentz, “Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 28, n° 2, p. 124–129, fev. 2006.
- [11] R. P. Khatri, V. Sirivivatnanon, e W. Gross, “Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, n° 1, p. 209–220, jan. 1995.
- [12] S. Garrault, A. Nonat, Y. Sallier, e L. Nicoleau, “On the Origin of the Dormant Period of Cement Hydration”, in *XVIII International Congress on the Chemistry of Cement.*, Madri, 2011.