

**CAIO CÉSAR LIBERATO**

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DE BAUXITA EM  
MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

**São Paulo  
2013**

CAIO CÉSAR LIBERATO

AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DE BAUXITA EM  
MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Trabalho de formatura apresentado  
à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Engenheiro

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rafael Giuliano  
Pileggi.

São Paulo

2013

**DEDALUS - Acervo - EPMT**



31800008687

TF-2013

L615a

H2013 R

2442343

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Liberato, Caio César**

**Avaliação do uso de resíduo de bauxita em materiais cimentícios / C.C. Liberato. -- São Paulo, 2013.**

**173 p.**

**Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**

**1.Resíduos 2.Bauxita 3.Cimento Portland 4.Reologia 5.Hidratação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

*à família e amigos*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi, que concedeu ao autor a participação em um projeto de pesquisa logo no início da graduação com orientação constante e exigência persistente por qualidade, este exprime gratidão e honra por tal oportunidade.

Ao Dr. Roberto Cesar de Oliveira Romano, o Cesar, que discutiu com o autor as etapas e resultados do presente trabalho, colaborou com o desenvolvimento prático em laboratório e teórico, e ofereceu sugestões na forma de apresentação do texto, o autor consigna a maior gratidão.

Gratidão é manifestada ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, que ajudou com parte principalmente de caracterização do trabalho e disponibilizou algum tempo livre na orientação do projeto da carreira deste dentro e fora de sala de aula.

Incubiram-se de tarefas técnicas exaustivas Mario S. Takeashi e Carola Loschiavo. Realizaram ensaios e tratamentos utilizados durante o trabalho.

Participou do projeto de pesquisa a Srta. Marta C.S. Garcia. Disponibilizando materiais utilizados no mestrado dela para aplicação neste trabalho.

Pela dedicação com que realizaram respectivas tarefas, o autor registra agradecimento nessas linhas.

À Universidade de São Paulo, à Escola Politécnica, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, e ao Departamento de Engenharia de Construção Civil, os mais sinceros agradecimentos por parte do autor pela possibilidade da graduação e pesquisa com excelência.

À Alcoa América Latina e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte ao trabalho.

Aos meus familiares e mais sinceros amigos, aos quais o presente é dedicado, pelo apoio, incentivo e os mais diversos conselhos, sou sinceramente grato.

## PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DURANTE A GRADUAÇÃO

**LIBERATO, C.C.** *Long-term Stability Assessment of Antibacterial Treatment on Titanium*. Milão: Politecnico di Milano, 2013. 70p. MSc Thesis of double degree program in Materials Engineering and Nanotechnology.

ROMANO, R. C. O, **LIBERATO, C. C.**, MONTINI, M., GALLO, J. B., CINCOTTO, M. A., PILEGGI, R. G. *Evaluation of transition from viscous fluid to elastic solid of cementitious pastes with bauxite residue using oscillatory rheometry and isothermal calorimetry*. Applied Rheology 23. (2013) 23830.

**LIBERATO, C. C.**, ROMANO, R. C. O, MONTINI, M., GALLO, J. B., GOUVEA, D., PILEGGI, R. G. *Efeito da calcinação do resíduo de bauxita nas características reológicas e no estado endurecido de suspensões com cimento Portland*. Ambiente Construído. v. 12, n. 3, p. 7-23. Porto Alegre, jul./set. 2012.

ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., **LIBERATO, C. C.**, PILEGGI, R. G. *Viscosidade cinemática de pastas cimentícias com incorporadores de ar em diferentes temperaturas*. Cerâmica 58 (2012) 58-65.

ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., **LIBERATO, C. C.**, PILEGGI, R. G. *Fresh and hardened characterization of air-entrained cement pastes* In: XIII ICCI International Congress on the Chemistry of Cement, 2011, Madrid – Espanha.

ROMANO, R. C. O., TAKAHASHI, M. M., **LIBERATO, C. C.**, PILEGGI, R. G. *Caracterização reológica de pastas cimentícias com incorporadores de ar em diferentes temperaturas*. In: IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2011. Belo Horizonte – MG.

**LIBERATO, C. C.**, ROMANO, R. C. O., GALLO, J. B., CARVALHO, J. C., GOUVEA, D., PILEGGI, R. G. *Impact of bauxite residue in cement pastes on the hardened state properties*. In: Aresty Undergraduate Research Symposium, 2011, New Jersey – EUA.

**LIBERATO, C. C.**, ROMANO, R. C. O., GALLO, J. B., CARVALHO, J. C., GOUVEA, D., PILEGGI, R. G. *Impacto da adição de resíduo de bauxita no estado endurecido*

*de pastas cimentícias* In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2010, São Paulo. Trabalho que recebeu Menção Honrosa.

**LIBERATO, C. C. ; ROMANO, R. C. O. ; GOUVEA, D. ; JOHN, V. M. ; PILEGGI, R. G. .** *Impacto das características físicas de lama vermelha nas propriedades de pastas cimentícias.* In: 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009, São Carlos. 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009.

## RESUMO

O crescente aumento das emissões de CO<sub>2</sub> pela produção de cimento pressiona o setor construtivo a reduzir o consumo do ligante nas composições de concretos e argamassas. O descarte do *resíduo de bauxita* gerado pelo processo Bayer para obtenção de alumínio, também apresenta riscos ao ambiente, e por isso muitas pesquisas visam o desenvolvimento de uma aplicação viável economicamente e em larga escala. Portanto, como o cimento é o insumo mais utilizado no mundo, o uso do resíduo como um *material cimentício suplementar* (MCS) é uma alternativa promissora de aplicação em larga escala.

Dessa maneira, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o impacto da utilização de resíduo de bauxita em substituição parcial ao *cimento Portland*, analisando-se as propriedades nos estados fresco e endurecido. Os resultados mostraram que a cinética de reação do cimento, as propriedades reológicas e a cinética de consolidação foram afetadas, mas que a porosidade total, a resistência mecânica e o módulo de elasticidade não foram deteriorados. Ademais, constatou-se que o elevado teor de sódio na composição do resíduo pode representar futuros problemas com o desempenho e durabilidade, principalmente devido à liberação dos álcalis solúveis. Por isso, duas alternativas foram avaliadas para tentar reduzir um possível impacto deletério: i. calcinação do resíduo antes da aplicação como MSC; e ii. dispersão das suspensões por meio do uso de aditivos dispersantes. Os resultados foram satisfatórios, pois foi possível diminuir a quantidade de Na<sup>+</sup> na composição do resíduo e a quantidade de água necessária para o amassamento, que contribui para tornar os corpos-de-prova menos permeáveis à ação dos agentes de degradação. Estas duas hipóteses ainda carecem de mais investigações e, apesar de serem apresentados alguns resultados, são propostas como trabalhos futuros.

Palavras-chave: Resíduo de bauxita; Cimento Portland; Calcinação; Reologia; Hidratação.



## ABSTRACT

The increase of the CO<sub>2</sub> emissions by the cement production forces the construction sector to reduce the binding consumptions in concrete and mortars. The disposal of the *bauxite residue* generated by the Bayer process of aluminium production represents environmental risks, and for this reason many researches aim to develop an economically viable application of large scale. Therefore, as the cement is the most used product in the world, the use of the bauxite residue as a *supplementary cementitious material* (SCM) is a promising alternative of large-scale application.

In this manner, the aim of this work was to assess the impact of the use of bauxite residue as partial substitution of the Portland cement by analyzing the properties on fresh and hardened states. The results showed that the cement reaction kinetics, the rheological properties and the consolidation kinetics were affected, but the total porosity, the mechanical resistance and the elasticity modulus were not. In addition, it was noticed that the high sodium content in the residue can represent future problems with the performance and durability of the material, mainly because of the soluble alkalis leaching. For this reason, two alternatives were also evaluated, in order to reduce the possibility of a damaging impact: i. the calcinations of the residue before its use as SCM, and ii. The suspension dispersion by the use of superplasticizers. The results were satisfactory, as it could reduce the sodium content in the bauxite residue and the water required for a good paste workability, which may contribute to a sample less permeable to the degradation agents. These two hypotheses need to be more investigated and, in spite of some results being presented, these investigations are proposed as future works.

Key words: Bauxite residue; Portland cement; Calcination; Rheology; Hydration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Vista aérea do desastre ocasionado por rompimento de barragem de disposição de resíduo de bauxita na Hungria, 2010.(Balazs Mohai/AP). ....	28
Figura 4.1 - Produção de diferentes tipos de cimento no Brasil. www.snic.org.br .....	32
Figura 4.2 - Esquema do processo Bayer de produção de alumina a partir de minério de bauxita (Figura adaptada de Silva,2007).(Filho & Motta 2007) .....	36
Figura 4.3 - Imagens aéreas dos Lagos de lama. Em (a), imagem da região abrangendo vários lagos abertos e fechados. Em (b), lago ainda aberto em maior ampliação (Image 2011 DigitalGlobe, Google Earth). ....	38
Figura 4.4 - Vista aérea de região de Poços de Caldas – MG mostrando a proximidade dos Lagos de lama (direita) a área fluvial (esquerda). ....	39
Figura 4.5 - Diagrama de fases constituintes dos materiais cimentícios utilizados atualmente (adaptado de <i>Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. D.</i> , 2011). ....	40
Figura 4.6 - Ilustração da distribuição de cargas e potencial elétrico no espaço para uma partícula de suspensão estabilizada eletrostaticamente.(Oliveira et al. 2000) .....	44
Figura 4.7 - Ilustração da disposição de polímero adsorvida a partícula e energias potenciais das forças envolvidas na estabilização estérica.(Oliveira et al. 2000) .....	44
Figura 4.8 - Ilustração da disposição de polímero e cargas em partícula, e energias potenciais das forças envolvidas para suspensão estabilizada eletroestericamente.(Oliveira et al. 2000) .....	45
Figura 4.9 – Padrão de fluxo de calor da evolução da hidratação de cimento Portland(Romano et al. n.d.).....	53
Figura 4.10 – Curva típica de tensão-deformação de cimento rompido por tração através de compressão diametral. ....	54

Figura 6.1 - Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra .....	60
Figura 6.2 - Equipamento de FTIR, Nicolet (Thermo Scientific) – modelo Nexus 6700 .....	62
Figura 6.3 - Zeta Meter, Matec - modelo ESA 9800, utilizado no trabalho .....	64
Figura 6.4 - Granulômetro a laser, Malvern – Mastersizer S long bed Ver 2.19, utilizado para caracterização dos diâmetros de partículas.....	65
Figura 6.5 - Equipamento para medida da área superficial específica, Gemini 2375, Micromeritics .....	66
Figura 6.6 - Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC. Em (a) é apresentado o equipamento e em (b) as opções de porta-amstras. ....	67
Figura 6.7 - Reômetro AR550, TA Instruments, utilizado para realização dos ensaios de fluxo e oscilatório das pastas e das espumas aquosas.....	69
Figura 6.8 – Ilustração da programação aplicada no ensaio de fluxo contínuo e varredura de oscilação. ....	69
Figura 6.9 - Ilustração de proveta e volumes de suspensão e total utilizados no ensaio de sedimentação.....	70
Figura 6.10 – Preparação das amostras para realização do ensaio de calorimetria.....	70
Figura 6.11 - Equipamento de ultrassom utilizado para determinação do módulo de elasticidade dinâmico. ....	72
Figura 6.12 – Ilustração do ensaio de compressão diametral para determinação de resistência a tração.....	73
Figura 7.1- Retração linear em função da temperatura para resíduos de ambos os lotes, in natura e calcinados aquecidos a uma taxa de 5°C por minuto. ....	77
Figura 7.2 - Análise termogravimétrica de ambos lotes de resíduo de bauxita. Em (a) são apresentados os resultados da perda de massa e em (b), os valores da derivada da perda de massa (DTG). ....	79
Figura 7.3 - Análise termogravimétrica do policarboxilato éter e melamina. Em (a) tem-se a perda em massa e em (b) aderivada da curva de (a), ambas em função do aquecimento até 1000°C.....	80

Figura 7.4 – Difratoograma dos resíduo de bauxita in natura e após calcinação a 800°C (adaptado de Garcia, 2012).....	82
Figura 7.5 – Difratoograma do resíduo de bauxita do lote II in natura e calcinado a 800°C (adaptado de Garcia, 2012).....	83
Figura 7.6 - Espectro de absorbância de infravermelho com transformada de Fourier para os cimentos CPIIF e CPIII. ....	85
Figura 7.7 - Espectros de absorbância para resíduo de bauxita, lote I, in natura e tratado termicamente de 400°C até a temperatura de calcinação utilizada neste trabalho, de 800°C, em intervalos de 100°C (Adaptado de Garcia,2012). 87	87
Figura 7.8 - Espectros de absorbância para resíduo de bauxita, lote II, in natura e tratado termicamente de 400°C até a temperatura de calcinação utilizada neste trabalho, de 800°C, em intervalos de 100°C (Adaptado de Garcia,2012). 88	88
Figura 7.9 – Espectros de absorbância de infravermelho para os dispersantes a base de melamina e policarboxilato. ....	90
Figura 7.10 - Curvas de potencial zeta (a), obtido a partir da mobilidade eletroforética, e de condutividade da solução (b) para resíduos de ambos os lotes <i>in natura</i> (RBI e RBII) e calcinados (RBIC e RBIIIC) em função do pH da solução.....	91
Figura 7.11 – Distribuição granulométrica discreta dos materiais utilizados (resíduos de ambos os lotes in natura ou calcinados, e cimentos). ....	93
Figura 7.12 – Micrografias obtidas por elétrons secundários para os cimentos CPIIF (a) e CPIII(b). ....	96
Figura 7.13 – Micrografias de partículas de resíduo de bauxita obtidas por elétrons secundários, com 10000x de aumento. Em (a), tem-se as imagens para os resíduos in natura, e em (b), para os calcinados. ....	97
Figura 7.14 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para formulações com teores de 0,5,10 e 20% de substituição de resíduo de bauxita em cimento CPIIF submetidas a ensaio de fluxo. Em (a) são apresentados os resultados para o Lote I e em (b), para o lote II.....	99
Figura 7.15 – Curvas de aceleração e desaceleração do ensaio de fluxo para pastas com teores de 5,10 e 20% de resíduo de bauxita do lote I (a) e lote II(b) em substituição ao cimento CPIIF. Com F como referência de pasta pura. ....	100

Figura 7.16 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para formulações com teores de 0,5,10 e 20% de substituição de resíduo de bauxita em cimento CPIII submetidas a ensaio de fluxo. Em (a) são apresentados os resultados para o Lote I e em (b), para o lote II. ....	102
Figura 7.17 - Curvas de aceleração e desaceleração do ensaio de fluxo para pastas com teores de 5,10 e 20% de resíduo de bauxita do lote I (a) e lote II (b) em substituição ao cimento CPIII. Com F como referência de pasta pura. ....	103
Figura 7.18 - Efeito dos teores de substituição de resíduo de bauxita de cada lote para cada cimento em valores <i>absolutos</i> de tensão de escoamento e viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de $400\text{s}^{-1}$ .....	104
Figura 7.19 - Efeito dos teores de substituição de resíduo de bauxita de cada lote para cada cimento em valores <i>relativos</i> aos da referência (F ou I) de tensão de escoamento e viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de $400\text{s}^{-1}$ .....	105
Figura 7.20 – Consolidação das pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita do lote I (a) e II(b) com cimento CPIIF submetidas a reometria oscilatória. ....	107
Figura 7.21 - Consolidação das pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita do lote I (a) e II(b) com cimento CPIII submetidas a reometria oscilatória. ....	108
Figura 7.22 – Fluxo de calor durante a hidratação do cimento a $23^{\circ}\text{C}$ com diferentes teores de resíduo do lote I (a) e lote II (b) em substituição parcial ao cimento CPIIF. ....	110
Figura 7.23 - Fluxo de calor durante a hidratação do cimento a $23^{\circ}\text{C}$ com diferentes teores de resíduo do lote I (a) e lote II (b) em substituição parcial ao cimento CPIII.....	111
Figura 7.24 – Porosidades abertas (PA) e totais (PT) de amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita, em (a) do lote I, e em (b) do lote II, em substituição ao cimento, tipo CPIIF.....	112
Figura 7.25 - Porosidades abertas (PA) e totais (PT) de amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita, em (a) do lote I, e em (b) do lote II, em substituição ao cimento, tipo CPIII.....	114

Figura 7.26 – Módulos de elasticidade para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIIF, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento. ....	115
Figura 7.27 - Módulos de elasticidade para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIII, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento. ....	115
Figura 7.28 - Correlação entre módulo de elasticidade e porosidade para amostras com CPIIF (a) e CPIII (b) após 7 dias de cura. ....	116
Figura 7.29 – Tensão à fratura para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIIF, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento. ....	117
Figura 7.30 - Tensão à fratura para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIII, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento. ....	118
Figura 7.31 – Correlação entre resistência a tração na compressão diametral e porosidade total para composições com cimento CPIIF (a) e CPIII (b) após 7 dias de cura. ....	119
Figura 7.32 – Efeito do teor de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIIF nas propriedades reológicas de fluxo: em (a), tensão de escoamento obtida na desaceleração; em (b), viscosidade aparente a $400s^{-1}$ . ....	120
Figura 7.33 - Efeito do teor de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIII nas propriedades reológicas de fluxo: em (a), tensão de escoamento obtida na desaceleração; em (b), viscosidade aparente a $400s^{-1}$ . ....	121
Figura 7.34 – Valor de tensão de escoamento obtido na desaceleração para pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita em relação à pasta de referência de cimento CPIIF (a) e CPIII (b) sem resíduo. ....	122
Figura 7.35 - Valor de viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de $400s^{-1}$ para pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita em relação à pasta de referência de cimento CPIIF (a) e CPIII (b) sem resíduo. ....	123
Figura 7.36 – Comparação entre as consolidações de pastas de referência, e com resíduo <i>in natura</i> e <i>calcinado</i> dos lotes I (a) e II (b), para teores de 5, 10 e 50% em substituição ao cimento CPIIF. ....	127

Figura 7.37 - Comparação entre as consolidações de pastas de referência, e com resíduo <i>in natura</i> e <i>calcinado</i> dos lotes I (a) e II (b), para teores de 5, 10 e 50% em substituição ao cimento CPIII. ....	128
Figura 7.38 – Fluxo de calor de hidratação das amostras com cimento tipo CPIIF a 23°C. À esquerda (a), tem-se os resultados para o lote I; à direita (b), lote II.....	131
Figura 7.39 - Fluxo de calor de hidratação das amostras com cimento tipo CPIII a 23°C. À esquerda (a), tem-se os resultados para o lote I; à direita (b), lote II. ....	132
Figura 7.40 – Porosidades abertas (PA) e totais (PT) para amostras com resíduo <i>in natura</i> e <i>calcinado</i> (C) em substituição ao cimento CPIII. Resultados para lote I (a) e II(b). ....	133
Figura 7.41 - Módulo de elasticidade para amostras com 7 dias de cura com diferentes teores de resíduo de bauxita, de ambos os lotes, <i>in natura</i> ou <i>calcinado</i> , em substituição ao cimento, CPIIF.....	134
Figura 7.42 - Módulo de elasticidade para amostras com 7 dias de cura com diferentes teores de resíduo de bauxita, de ambos os lotes, <i>in natura</i> ou <i>calcinado</i> , em substituição ao cimento, CPIII.....	134
Figura 7.43 – Tensão em ruptura por compressão diametral para amostras formuladas com CPIIF após 7 dias de cura. ....	135
Figura 7.44 - Tensão em ruptura por compressão diametral para amostras formuladas com CPIII após 7 dias de cura.....	135
Figura 7.45 - Variação da viscosidade aparente de pastas de CPIII e diferentes teores de água.....	138
Figura 7.46 - Variação da viscosidade aparente de pastas cimentícias com CPIII e relação água/sólidos fixa em 0,36, em função do teor em massa de dispersante melment adicionado.....	139
Figura 7.47 – Tensão de escoamento (a) e viscosidade aparente a $400\text{s}^{-1}$ (b) de pastas de cimento CPIII sem resíduo para diferentes teores de dispersante a base de melamina (MM). ....	140
Figura 7.48 - Tensão de escoamento (a) e viscosidade aparente (b) de pastas de cimento CPIII sem resíduo para diferentes teores de dispersante a base de policarboxilato éter. ....	141

Figura 7.49 - Resultado de reometria de fluxo do segundo ciclo de aceleração/desaceleração de pastas cimentícias com 10% de resíduo de bauxita e variação de MM, melamina. Em (a), tem-se as tensões de escoamento para cada teor, e em (b), as viscosidades aparentes a $400s^{-1}$ .....	142
Figura 7.50 - Resultado de reometria de fluxo do segundo ciclo de aceleração/desaceleração de pastas cimentícias com 10% de resíduo de bauxita e variação de PC. Em (a), tem-se as tensões de escoamento, e em (b), as viscosidade aparentes a $400s^{-1}$ .....	143
Figura 7.51 - Viscosidade medida no reômetro em função da taxa de cisalhamento no 1º ciclo de aceleração/desaceleração de pastas com 10% de resíduo de bauxita. Em (a) com 0,1% de PC, e em (b) com 0,3% do mesmo dispersante .....	144
Figura 7.52. Resultado direto de reometria de fluxo com primeiro ciclo de aceleração/desaceleração de pasta sem dispersante (referência), com teor ótimo de cada dispersante. A tabela mostra os resultados do ciclo segundo, sendo a área de histerese calculada a partir das curvas de tensão por taxa de cisalhamento. ....	145
Figura 7.53 - Imagem do ensaio de sedimentação após 20 minutos do início para formulação sem (esquerda) e com (direita) resíduo de bauxita, ambos sem dispersante. ....	147
Figura 7.54 - Imagem do ensaio de sedimentação após 20 minutos do início para formulação sem (esquerda) e com (direita) resíduo de bauxita, ambos com dispersante. ....	147
Figura 7.55 – Fração volumétrica de material disperso ao longo do tempo. Em (a) resultados para CPIII, em (b), para pasta com CPIII e adição de resíduo de bauxita.....	148
Figura 7.56 - Distribuições granulométricas das amostras após 20 minutos de sedimentação. Em (a) são mostradas as curvas para pastas sem resíduo, já em (b), com resíduo de bauxita.....	149
Figura 7.57 - Calorimetria, no decorrer de 48h, de pastas cimentícias com CPIII e 10% de resíduo de bauxita, tendo relação água/sólidos de 0,34 e variando o teor de MM (a) e PC (b).....	150



<b>Figura 7.58 - da porosidade total(a) e porosidade fechada (b) ao longo do tempo de cura.....</b>	<b>153</b>
<b>Figura 7.59 - Variação do módulo de elasticidade com o tempo de cura.....</b>	<b>154</b>
<b>Figura 7.60 - Variação da resistência mecânica em função da idade de cura.</b>	<b>155</b>
<b>Figura 7.61 - Correlação entre módulo de elasticidade e porosidade. Em vermelho está a linha de tendência. ....</b>	<b>156</b>
<b>Figura 7.62 - Correlação entre resistência mecânica e porosidade total para todas as amostras.....</b>	<b>157</b>
<b>Figura 7.63 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 1000 vezes para pastas formuladas com melamina.....</b>	<b>159</b>
<b>Figura 7.64 - Imagens obtidas por MEV para amostras com policarboxilato. Aumento de 1000 vezes. ....</b>	<b>160</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Tipos de cimento Portland e respectivas composições de moagem. .....	32
Tabela 4.2 - Definições reológicas comuns de alguns termos(Marrion 2004; Oliveira et al. 2000).....	48
Tabela 5.1 – Informações técnicas fornecidas pelo fabricante (BASF) a respeito dos produtos de agentes dispersantes para concreto. ....	57
Tabela 5.2 – Nomenclatura utilizada para as formulações utilizadas.....	58
Tabela 7.1 - Composição química dos materiais utilizados em porcentagem em massa. ....	75
Tabela 7.2 - Composições apresentadas nos resíduos. ....	84
Tabela 7.3 – Distribuição de tamanho de partículas acumulado (d10,d50 e d90). .....	93
Tabela 7.4 – Propriedades físicas dos materiais particulados.....	94
Tabela 7.5 - Tensão de escoamento na desaceleração do ensaio de fluxo relativa à pasta de referência (sem resíduo) das diferentes formulações. ....	124
Tabela 7.6 - Viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de $400\text{s}^{-1}$ relativa à referência (sem resíduo) para as diferentes formulações.....	124
Tabela 7.7 – Tempo de início de rampa de crescimento de $G'$ para as diferentes formulações.....	129
Tabela 7.8 – Valores de calores durante dissolução e reação rápida, e instantes de período de indução para formulações sem e com melamina (MM) ou polícarboxilato (PC) obtidos por calorimetria.....	151

## LISTA DE SIGLAS

ASE	Área Superficial Específica
BET	Brunauer Emmet Teller (, teoria de)
DTG	Differential Thermogravimetry
MCS	Materiais Cimentícios Suplementares
MM	Melamina
PC	Policarboxilato
RB	Resíduo de Bauxita

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	grau Celsius
$\tau_e$	tensão de escoamento
$\eta_a$	viscosidade aparente
$G'$	módulo de armazenamento
min	minuto (tempo)

## SUMÁRIO

<b>PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DURANTE A GRADUAÇÃO .....</b>	<b>IX</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XXI</b>
<b>LISTA DE SIGLAS.....</b>	<b>XXII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>XXII</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>XXIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>29</b>
<b>3 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>30</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Cimento .....</b>	<b>31</b>
4.1.1 Produção .....	31
4.1.2 Aplicação .....	33
4.1.3 Impacto ambiental .....	34
<b>4.2 Resíduo de bauxita.....</b>	<b>35</b>
4.2.1 Processo Bayer .....	35
4.2.2 Impacto ambiental .....	37
<b>4.3 Suspensões de partículas .....</b>	<b>41</b>
4.3.1 Dispersão e empacotamento .....	41
4.3.2 Reologia de suspensões reativas .....	47
4.3.3 Hidratação do cimento .....	52
4.3.4 Estado endurecido .....	53
<b>5 MATERIAIS UTILIZADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>6 MÉTODOS .....</b>	<b>59</b>
<b>6.1 Preparação do resíduo de bauxita .....</b>	<b>59</b>
<b>6.2 Caracterização das matérias primas .....</b>	<b>59</b>
6.2.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX) .....	59
6.2.2 Dilatometria .....	60

6.2.3	Análise termogravimétrica	60
6.2.4	Difração de raios X	61
6.2.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	62
6.2.6	Mobilidade eletroforética (potencial zeta)	63
6.2.7	Distribuição granulométrica a laser	64
6.2.8	Área superficial específica - Método de BET	66
6.2.9	Picnometria de gás He	66
6.2.10	Microscopia eletrônica de varredura	67
<b>6.3</b>	<b>Estado fresco</b>	<b>68</b>
6.3.1	Reometria de fluxo e oscilatória	68
6.3.2	Sedimentação	69
6.3.3	Calorimetria de titulação isotérmica	70
<b>6.4</b>	<b>Estado endurecido</b>	<b>71</b>
6.4.1	Porosidade - Método de Arquimedes	71
6.4.2	Módulo de elasticidade dinâmico – Método de ultrassom	71
6.4.3	Ensaio de compressão diametral	72
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>74</b>
<b>7.1</b>	<b>Características das matérias-primas</b>	<b>74</b>
7.1.1	Análise química por fluorescência de raios X	74
7.1.2	Dilatometria	77
7.1.3	Análise termogravimétrica	78
7.1.4	Difração de raios X	81
7.1.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	84
7.1.6	Potencial zeta e condutividade	91
7.1.7	Distribuição granulométrica	92
7.1.8	Área superficial específica e densidade real	94
7.1.9	Microscopia eletrônica de varredura	95
7.1.10	Considerações	97
<b>7.2</b>	<b>Comparação entre os tipos de cimento</b>	<b>98</b>
7.2.1	Resíduo <i>in natura</i>	98
7.2.2	Resíduo calcinado	119
7.2.3	Considerações	136

<b>7.3</b>	<b>Dispersão .....</b>	<b>137</b>
	7.3.1 Estado fresco .....	137
	7.3.2 Estado endurecido .....	152
	7.3.3 Considerações .....	161
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>163</b>
<b>9</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>165</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>167</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria do cimento é hoje responsável por cerca de 7% da emissão global de CO<sub>2</sub> sendo o concreto o produto cimentício de maior consumo no mundo, seu consumo em massa é menor somente que o da água. Estes são fatos preocupantes, já que se estima que com o crescimento do consumo, o segmento representará mais de 30% das emissões globais de CO<sub>2</sub> (Damineli & John 2012). Tendo em vista, este grave cenário, muitas pressões são feitas ao setor visando a redução do consumo de cimento nas composições de concreto e, assim, o uso de materiais suplementares em substituição ao ligante é tomado como alternativa para atender tais exigências (Papadakis 2000).

Seguindo a mesma linha de raciocínio, o descarte de resíduos industriais é outro agravante que também resulta em impacto ambiental. Uma das indústrias que pode-se citar é a de produção do alumínio. No Brasil o ciclo do alumínio é quase que completo, porém, peca em um ponto que é foco também mundial: a geração de resíduo.

A bauxita, principal minério fornecedor do alumínio, passa pelo processo Bayer, que tem como princípio a dissolução dos óxidos de alumínio para separação dos demais. Obtém-se, assim, a chamada alumina, óxido de alumínio, que poderá ser utilizada para produtos cerâmicos como velas de automóveis, filtros etc. ou então para a produção do alumínio metálico, através do processo Hall-Hérault. O alumínio metálico é utilizado para a produção de perfis utilizados na construção civil, produtos automobilísticos e latinhas para conservação de alimentos. O Brasil, não só apresenta grandes minas de bauxita, como também é o maior reciclador de latinhas de refrigerante do mundo. O ciclo assim parece fechado.

No entanto, há um porém: além do alto consumo energético do processo Hall-Hérault, no processo Bayer é gerado o resíduo da bauxita (ou vulgarmente conhecido mundialmente como *lama vermelha* – “red mud”), que é depositado nos grandes lagos de lama.

Tal fato representa grandes custos às empresas e riscos ambientais, e isso é um problema não somente brasileiro, mas mundial. Em 2010, na Hungria, houve um



desastre com o rompimento de uma contenção (Figura 1.1), contaminação do rio Danúbio e motivo de decreto de estado de emergência em três cidades próximas.(Folha 2010)



Figura 1.1 - Vista aérea do desastre ocasionado por rompimento de barragem de disposição de resíduo de bauxita na Hungria, 2010.(Balazs Mohai/AP).

Então, a busca por uma aplicação em larga escala para o resíduo e a diminuição da quantidade de cimento nas composições cimentícias a partir da substituição por material suplementar são alternativas que podem representar diminuição do impacto ambiental tanto da cadeia de produção do cimento quanto da geração de resíduo de bauxita.

## **2 OBJETIVO**

Avaliação da possibilidade do uso de resíduo de bauxita gerado pelo processo Bayer em associação a cimentos Portland a fim de se obter uma nova classe de material cimentício suplementar.

### 3 JUSTIFICATIVA

O uso do resíduo em materiais cimentícios reduziria o consumo de cimento, e assim, reduziria a emissão de CO<sub>2</sub> por parte desse mercado, sendo assim mais uma alternativa para materiais suplementares cimentícios (MSC), já que ao projetar o futuro do consumo desses materiais, nota-se que não haverá quantidade suficiente para suprir a demanda por materiais cimentícios.

O resíduo de bauxita como MSC, completaria o diagrama de composição dos materiais cimentícios com o aumento do teor de alumínio, além dos tradicionais silício e cálcio e poderia possibilitar a redução do impacto ambiental e dos custos do descarte em lagos de lama.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Cimento

O cimento Portland é composto em sua maior parte em silicatos e aluminatos de cálcio. A produção do material é feita a partir de argila e calcário que dão origem ao clínquer e posteriormente ao cimento.

#### 4.1.1 Produção

O processo de produção do cimento inicia-se com a moagem e homogeneização das matérias-primas gerando um pó que, em seguida é seco para retirada da umidade e início da descarbonatação do calcário. O produto desta etapa é levado aos fornos rotativos.

No forno rotativo, o material é aquecido a 1200°C, finalizando a descarbonatação e promovendo a clínquerização. O clínquer é então resfriado e antes da próxima etapa, é adicionado gesso e possíveis outros materiais na composição.

Finalmente, o clínquer e outros materiais adicionais são moídos produzindo o cimento Portland do tipo desejado. Na Tabela 4.1 são apresentados os tipos de cimento Portland de acordo com o tipo de adição, que pode ser de escória ou material pozolânico adicionados ao clínquer e gesso. Além desses podem haver outros Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) e impurezas. Já na Figura 4.1 são apresentadas as quantidades produzidas de cada tipo no ano de 2011 segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento.

Tabela 4.1 - Tipos de cimento Portland e respectivas composições de moagem.

Tipo	Clinker + gesso (%)	Escória (%)	Material pozzolânico (%)
CP I	100		
CP II-E	56-94	6-34	
CP II-Z	76-94		6-14
CP II-F	90-94		
CP III	25-65	35-70	
CP IV	45-85		15-50
CP V	95-100		

Figura 4.1 - Produção de diferentes tipos de cimento no Brasil. [www.snic.org.br](http://www.snic.org.br)

No Brasil, em 2012 a produção foi de cerca de 69 milhões de toneladas. Neste ano de 2013, foram produzidas cerca de 28 milhões de toneladas até o mês de Maio. ([www.snic.org.br](http://www.snic.org.br)), sendo a região sudeste responsável por cerca de 48% da produção e despacho do material.

#### 4.1.1.1 Cimento com escória

A notação utilizada para representar cimento com escória é CPIIE ou CPIII, e as diferenças entre eles estão no teor de adição utilizada na moagem, conforme já apresentado na Tabela 4.1.

Esse uso se dá como alternativa ao descarte de escória de altos fornos, sendo assim controlada na siderurgia não só para a produção do gusa, mas para o posterior uso em cimento. O principal controle está na basicidade, que é a razão entre teor de óxido de cálcio (básico) e dióxido de silício (ácido). Infelizmente, somente a escória de alto forno pode ser utilizado.

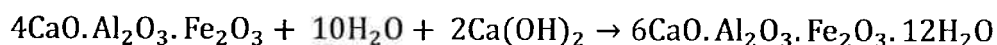
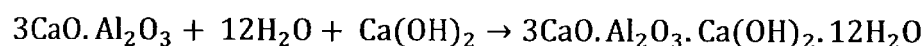
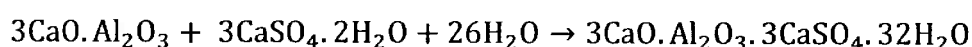
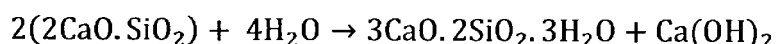
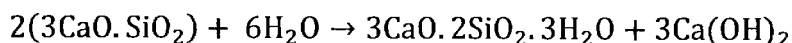
O cimento com escória pode apresentar benefícios em relação a outros tipos de cimento ao se tratar de colocar resíduos na pasta cimentícia (Shi 2005). O uso desse tipo de cimento pode: diminuir o pH da água de poro inicial, aumentando a precipitação de metais pesados; diminuir o potencial red-oxi, diminuindo a solubilidade de radicais e corrosão do aço (usado na construção); precipitar sulfetos de metais, que são mais insolúveis que hidróxidos; reduzir a permeabilidade, reduzindo a lixiviação de íons total do sistema. Entretanto, o uso da escória pode acarretar alta retração durante hidratação, gerando tensões e possíveis trincas.

Os cimentos com escória apresentam maior sensibilidade ao ambiente. Apesar dos compostos hidratados da escória serem os mesmos do cimento, a velocidade de dissolução é diferente dependendo do pH da água em que o material está (John 1995). Assim, o cimento de escória pode ser alcalinamente ativado, processo químico no qual estrutura vítrea podem ser transformadas em material altamente compacto (Palomo et al. 1999). Esse processo é baseado na dissolução das escórias seguido pela precipitação dos produtos hidratados (John 1995). A resistência mecânica de pasta ativada alcalinamente dependerá da relação sílica-óxido de alumínio e teor de cálcio na pasta, e da relação entre óxido de silício e sódio ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) no ativador, que poderia ser o resíduo de bauxita (Yang & Xiao 2008).

#### 4.1.2 Aplicação

Como pôde ser visto, o cimento é composto por clínquer, gesso e possíveis outros materiais adicionados durante a moagem. A composição principal do clínquer é de silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ , alita), silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ , belita), aluminato tricálcico

(C3A) e ferro aluminato tetracálcico(C4AF). Esses componentes quando em água são dissolvidos e em seguida reagem com a água formando novos cristais. A velocidade de dissolução, de nucleação e crescimento de cristais bem como o hábito cristalino formado dependerão do meio e podem ser de grande complexidade para entendimento. Em geral as reações dos componentes do cimento são mostradas nas equações abaixo(Shi 2005).



Além da composição química, outras propriedades são importantes para o cimento, como distribuição granulométrica, área de superfície específica e morfologia dos grãos, pois além de afetar a cinética de dissolução e precipitação de compostos, também afetam a quantidade de água necessária para separar as partículas e garantir uma lubrificação do movimento entre elas, promovendo, em termos práticos, um bom manuseio do material(Oliveira et al. 2000). Além disso, também é afetado o empacotamento das partículas modificando propriedades mecânicas e químicas de quando em uso.

#### 4.1.3 Impacto ambiental

Além dos impactos da mineração de matéria-prima, a produção de cimento tem grande impacto sobre o meio ambiente devido à liberação de gás carbônico na atmosfera, a qual se dá pelo aquecimento da matéria-prima que se apresenta carbonatada, no caso  $\text{CaCO}_3$ . Ao ser atingida determinada temperatura, o  $\text{CO}_2$  se

desprende da molécula e é em seguida expelido pelas chaminés a atmosfera, agravando o efeito estufa(Sene & Moreira 1998).

O cimento tipo CPIII apresenta o menor impacto ambiental por ter um alto teor de mineral adicionado à sua composição(Filho 2008).

## **4.2 Resíduo de bauxita**

O resíduo de bauxita, vulgarmente chamado de *lama vermelha* é gerado a partir do processo Bayer de obtenção de alumina e constituído em sua maior parte de óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro, silício e sódio. Apesar de mais de um século de utilização em escala industrial do processo, nenhuma aplicação economicamente viável foi desenvolvida para o rejeito.

### **4.2.1 Processo Bayer**

O processo Bayer consiste na produção de hidróxidos e óxidos de alumínio a partir do minério de bauxita, gerando um resíduo em grande quantidade (Figura 4.2). Em média, a partir de quatro toneladas de minério, são produzidas duas toneladas de alumina, restando assim duas toneladas de resíduo(Brasil 2011).



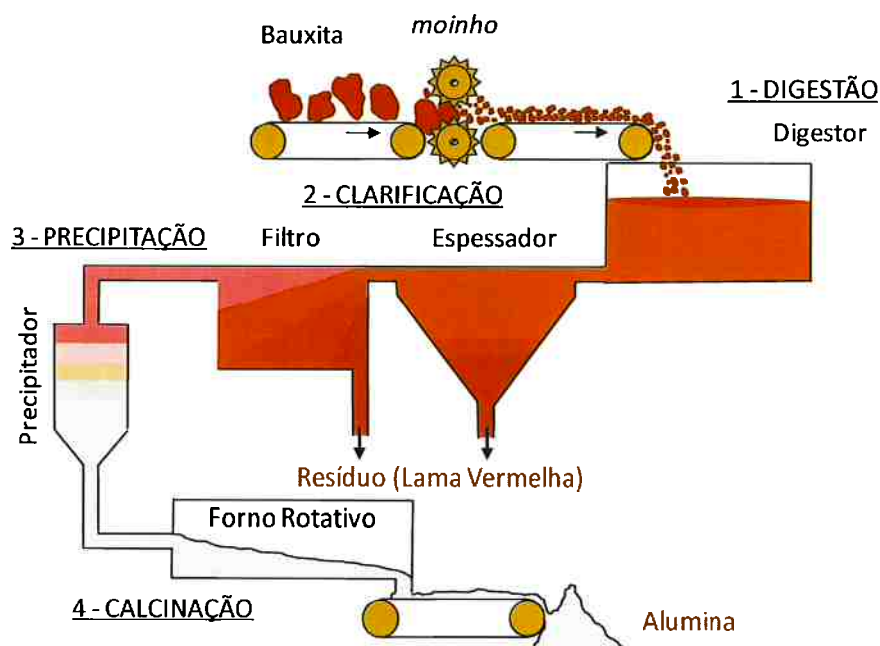


Figura 4.2 - Esquema do processo Bayer de produção de alumina a partir de minério de bauxita (Figura adaptada de Silva,2007).(Filho & Motta 2007)

Primeiramente o minério de bauxita, contendo gibbsita, boehmita e diáspora como principais minerais de hidróxido de alumínio(Liu et al. 2009), é beneficiado por moagem, e depois a digerido. Nesta etapa, soda cáustica é adicionada ao material, sendo elevado a altas temperaturas e pressões formando assim uma pasta(Brasil 2011). Em seguida é adicionada mais soda caustica, pois, como o hidróxido de alumínio é anfótero, se solubilizará diferentemente dos outros óxidos que permanecerão sólidos formando um licor que será separado da solução durante a clarificação. A clarificação é subdividida em duas etapas: a do espessador, e a do filtro, sendo em ambas separados tal licor, que é o resíduo de bauxita.

Em seguida, a solução segue para o precipitador, em que são precipitados hidróxidos e óxidos de alumínio, podendo ser usadas gemas de alumina desejada, não havendo necessidade de nucleação, apenas crescimento dos cristais. Já o resíduo segue para ter o pH reduzido para transporte até os lagos de lama onde serão depositados.

#### 4.2.2 Impacto ambiental

O resíduo de bauxita não é simplesmente descartado no ambiente. O material deve ser acondicionado em lagos de lama, devidamente desenvolvidos sob aspectos como: energia para transporte, lenta taxa de sedimentação e reabilitação e lixiviação de álcalis para o solo (Liu et al. 2009).

A construção de lagos de lama exige o desmatamento de grandes áreas, possivelmente de matas virgens, que são hábitat de diferentes seres vivos. Em Poços de Caldas – MG, já está sendo produzido o oitavo lago de lama. Em via de situar o leitor, considera-se um lago com uma extensão média de cerca de 400m, assim como se pode visualizar os lagos em vista aérea na Figura 4.3a., e em b. um lago aberto com maior ampliação de imagem.

(a)



(b)



Figura 4.3 - Imagens aéreas dos Lagos de lama. Em (a), imagem da região abrangendo vários lagos abertos e fechados. Em (b), lago ainda aberto em maior ampliação (Image 2011 DigitalGlobe, Google Earth).

Além do desmatamento, os lagos de lama representam riscos ao ambiente uma vez que demoram para serem recobertos e, apesar de todos esforços para conter a contaminação do solo pelo resíduo, vazamentos e outros desastres podem ocorrer. Em Poços de Caldas, a disposição do material é feita com muita proximidade a áreas fluviais, conforme ilustra a Figura 4.4.



Figura 4.4 - Vista aérea de região de Poços de Caldas – MG mostrando a proximidade dos Lagos de lama (direita) a área fluvial (esquerda).

Ao invés de serem descartados é de interesse ambiental e econômico a utilização do material. Entretanto entrave no desenvolvimento de uma aplicação existem como decorrência de três pontos principais, característicos dos resíduos de bauxita no mundo:

- elevada alcalinidade;
- presença de metais pesados e alcalinos;
- dificuldade para utilização em escala compatível com a de geração.

Diferentes possíveis aplicações têm sido desenvolvidas (Yadav et al. 2010; Koumanova et al. 1997; Collazo et al. 2005; Karimi et al. 2012; Liu & Zhang 2011; Wang et al. 2008; Sglavo, Campostrini, et al. 2000; Sglavo, Maurina, et al. 2000).

- tratamento d'água;
- remediação de solos e minas;
- produção de materiais estruturais com cimento;
- produção de cerâmica vermelha;
- recobrimento de metais;
- produção de pigmentos pozolânicos;
- filtros seletivos;
- suporte para catálise;

Uma promissora solução seria o uso em materiais cimentícios, como acaba por ser o fim de muitos dejetos (Spence & Shi 2000). Se bem sucedida, a associação do resíduo de bauxita com cimento Portland pode reduzir o impacto ambiental da cadeia de produção do cimento e da cadeia de geração do dejetos do processo Bayer. O uso do cimento seria reduzido nas formulações de argamassas e concretos, e o resíduo não seria descartado em represas e barragens que exigem grande área submetida ao desmatamento, riscos de contaminação do solo pelo transporte e pelo risco do rompimento da barreira física de armazenamento. Ademais, o custo por material obtido envolveria menor gasto pela produção do próprio cimento e economia no armazenamento do resíduo, que passaria a ser um produto.

O sucesso da aplicação depende da caracterização dos materiais e possíveis interações, que levam a propriedades reológicas e mecânicas que devem ser compreendidas e, portanto, controladas. Por consequência seria assim possível o projeto de um novo produto, que ainda complementaria o conteúdo do cimento e materiais cimentícios suplementares (MCS) atualmente utilizados (Figura 4.5).

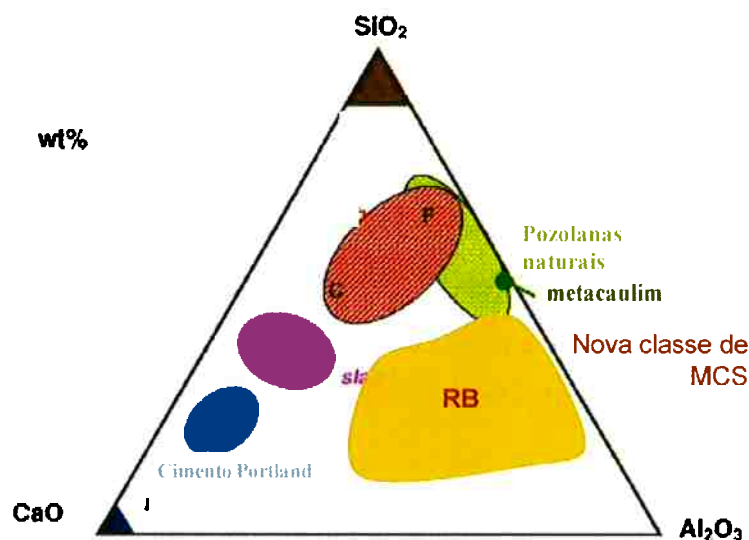


Figura 4.5 - Diagrama de fases constituintes dos materiais cimentícios utilizados atualmente (adaptado de Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. D., 2011).



### 4.3 Suspensões de partículas

A mistura heterogênea de materiais particulados não solúveis em um meio líquido leva a uma suspensão, que tende a se sedimentar. O estudo de como uma simples suspensão de partículas funciona fornece as bases para o entendimento de sistemas muito mais complexos(Oliveira et al. 2000; Marrion 2004).

#### 4.3.1 Dispersão e empacotamento

As partículas presentes na suspensão podem se aproximar uma das outras e aglomerar, o que muda as propriedades reológicas do sistema, interferindo assim no produto ou no processo. As partículas podem até mesmo precipitar no recipiente, sofrem também efeitos da parede e de possíveis influências externas como o transferência de calor, deformação e agitação mecânica(Rosato et al. 1987). Os principais fatores que influenciam a obtenção da dispersão são as forças superficiais e a distribuição granulométrica, definindo assim o comportamento reológico e o empacotamento do sistema (Oliveira et al. 2000).

As forças de van der Waals são presentes entre as partículas e atuam atraindo umas às outras, o que pode provocar a aglomeração das mesmas. Ademais, as partículas podem apresentar cargas superficiais, e assim, cargas iguais são repelidas, ou seja são geradas forças que vão contra as de van der Waals, promovendo a dispersão das partículas. Esses dois tipos de forças são apresentadas na superfície das partículas, o que faz com que sejam mais importantes quanto menor for o tamanho de grão, já que, para uma mesma massa de material, existe maior área superficial (Oliveira et al. 2000; Piazza 2011). Ou seja, a área superficial é de grande importância. Por importância, pode-se entender como a força apresentada por massa do material.

Dessa maneira, a distribuição granulométrica se mostra relacionada a dispersão de partículas de maneira íntima. Partículas mais finas apresentam maior área superficial específica (A.S.E.), e podem se posicionar entre mais grossas,

alterando o empacotamento. Fica claro, portanto, que a fração de sólidos também influencia a dispersão, e a reologia, do sistema. Para suspensões muito diluídas, as partículas se comportam de modo independente e para muito concentradas, podem se arranjar em estruturas cristalinas em que a entropia individual é maior do que se estivessem dispostas aleatoriamente, estrutura amorfa (Oliveira et al. 2000; Piazza 2011). Pode-se calcular, através da área superficial volumétrica (ASV), da fração volumétrica de sólidos na mistura ( $V_s$ ) e da fração máxima de poros para o sistema em que as partículas estejam em contato ( $P_{of}$ ) na condição de máximo empacotamento, a distância de separação das partículas do sistema (*Interparticle Separation Distance* - IPS), conforme a equação 1 (Banfill n.d.).

$$IPS = \frac{2}{ASV} \times \left[ \frac{1}{V_s} - \left( \frac{1}{1 - P_{of}} \right) \right] \quad (1)$$

Apesar de fatos verdadeiros para maioria dos casos, na realidade não só o tamanho, e por consequência distribuição granulométrica, afetam a importância das forças, e nem sempre pode-se raciocinar que partículas com carga de mesmo sinal acabam por se repelirem (Piazza 2011). O cimento hidráulico é um caso complexo de um material que, apesar de ser utilizado desde os romanos (para a construção do Panteão e dos aquedutos) e retomado com uma nova concepção pelos ingleses já no século XIX (cimento Portland), ainda após um século não se tinha nenhum entendimento real do porquê do material funcionar tão bem (Piazza 2011).

Esses fatores influenciam a dispersão, e esta é importante para o processamento e propriedades finais de produtos de recobrimentos estéticos à blocos de concreto refratário (Marrion 2004; Oliveira et al. 2000). A aglomeração de partículas faz com que o líquido (do meio, água usualmente) seja aprisionado, reduzindo o volume de líquido entre partículas finas (Funk & Dinger 1994) e aumentando a distribuição granulométrica observada no sistema. Assim, a viscosidade do sistema é aumentada, tanto pela maior interação das partículas, quanto pela maior perturbação das linhas de fluxo pelas maiores unidades formadas (aglomerados). O aumento da viscosidade tem como consequência um maior consumo de energia para o transporte e conformação adequada do material (Oliveira et al. 2000).

A dispersão também é de interesse para aplicações em que a água deve ser eliminada, ou consumida em reações químicas, possibilitando um aumento do teor de sólidos para fins práticos, muitas vezes econômicos. Em adição, o resultado de um produto feito a partir de suspensões, como é o caso de cerâmicas sinterizadas, apresenta uma microestrutura, em geral, mais compacta o que permite um fácil controle dimensional e o atendimento a exigências de aplicação, como resistência mecânica e permeabilidade (Oliveira et al. 2000).

#### **4.3.1.1 Mecanismos de estabilização**

A dispersão de partículas deve ser mantida para uma desejada performance da suspensão. A obtenção de uma suspensão, consiste na adição de água às partículas e posterior agitação. Inicialmente, as partículas, na forma de pó, apresentam-se em contato uma às outras, com ar preenchendo os vazios entre elas. Ao ser adicionada água, inicialmente, essa molha e substitui o ar entre as partículas, penetrando entre os aglomerados. Um baixo ângulo de contato facilita essa etapa. Em seguida, com a agitação mecânica os aglomerados se rompem liberando as partículas individuais o que revela uma maior A.S.E. Entretanto, com a continuação de uma agitação fraca, a probabilidade das partículas se encontrarem aumenta e, se as tensões de cisalhamento não forem fortes suficientes, podem indesejavelmente flocular. Muitas vezes não se pode ter uma agitação, ou cisalhamento do sistema de suspensão, forte suficiente para manter a estabilidade. Portanto a estabilização é obtida através de alguns outros mecanismos (Marrion 2004; Oliveira et al. 2000; Moss & Dymond 1978).

Para que haja essa estabilização, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem ser provenientes de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da superfície desta com o líquido (estabilização eletrostática, Figura 4.6), da adsorção de polímeros de longas cadeias que dificultam fisicamente a aproximação das partículas (estabilização estérica, Figura 4.7), ou ainda da adsorção de moléculas com grupos ionizáveis,



somando os efeitos anteriores (estabilização eletroestérica, Figura 4.8) (Oliveira et al. 2000; Marrion 2004).

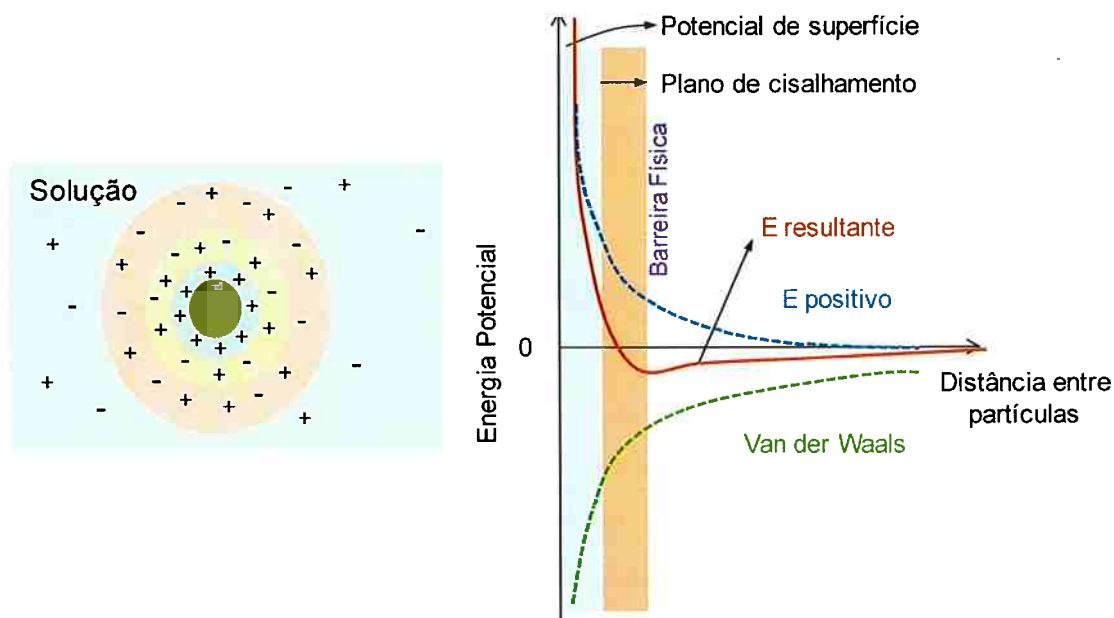


Figura 4.6 - Ilustração da distribuição de cargas e potencial elétrico no espaço para uma partícula de suspensão estabilizada eletrostaticamente. (Oliveira et al. 2000)

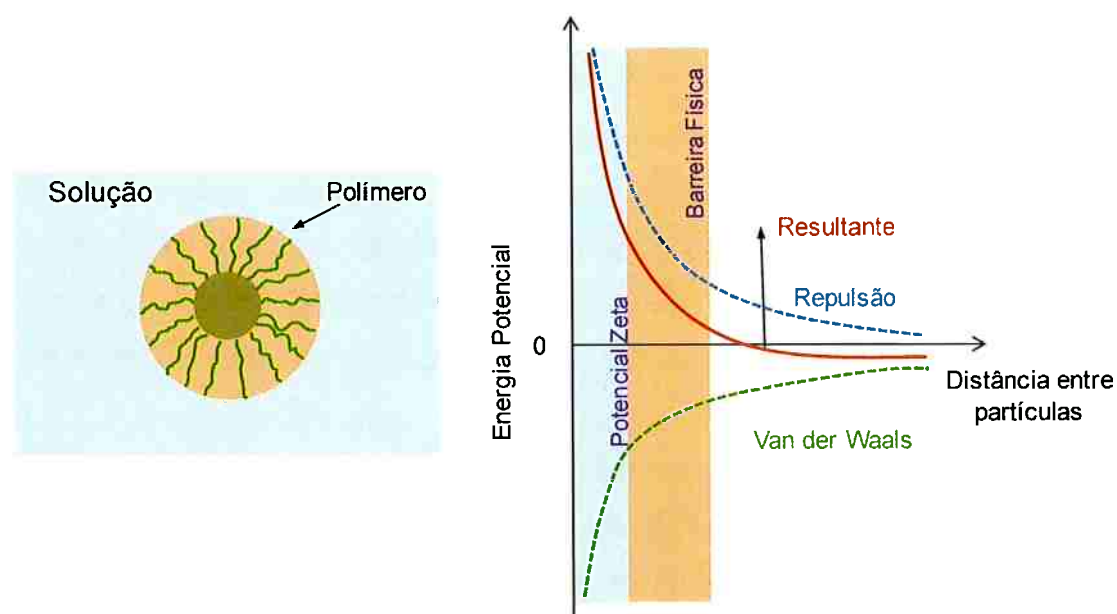


Figura 4.7 - Ilustração da disposição de polímero adsorvida a partícula e energias potenciais das forças envolvidas na estabilização estérica. (Oliveira et al. 2000)

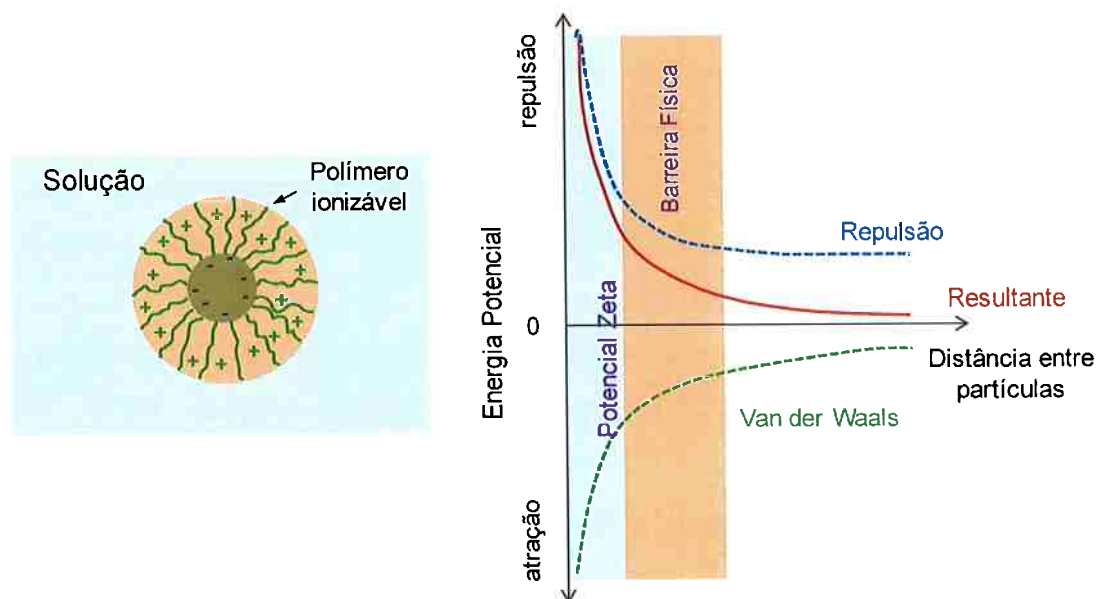


Figura 4.8 - Ilustração da disposição de polímero e cargas em partícula, e energias potenciais das forças envolvidas para suspensão estabilizada eletroestericamente. (Oliveira et al. 2000)

No mecanismo de estabilização eletroestérica é promovida a adsorção de polieletrólitos, como poliacrilatos e polimetacrilatos, ou grupos ionizáveis como citratos, fosfatos e sulfatos. Os polieletrólitos apresentam efeito estérico pelo longo tamanho de cadeia das moléculas. Ademais, os grupos ionizáveis se dissociam formando cargas que apresentam efeito eletrostático. Assim, tem-se a soma da distância física com a repulsão de cargas. (Oliveira et al. 2000)

Com a presença de cargas superficiais somadas às cargas das moléculas adsorvidas há uma carga resultante que interage com o meio, sendo influenciada pelo pH do meio, assim como ocorre com partículas sem moléculas superficiais adicionadas, já que os íons hidróxidos ou hidrônios podem reagir com a superfície. A componente estérica é mais influenciada pela molécula quanto maior for seu tamanho de cadeia (Oliveira et al. 2000).

#### 4.3.1.2 Aditivos dispersantes

Para se manter as partículas de um sistema dispersas, podem ser utilizados aditivos dispersantes. Um possível uso desses é a redução do consumo de água utilizada na suspensão, mantendo propriedades gerais de facilidade de manuseio e conformação (como perfil de valores de viscosidade e tensão de escoamento, consolidação). Em um raciocínio inverso: para determinada quantidade de água, aumenta-se a fluidez do sistema. No caso de materiais cimentícios, o uso pode aumentar a resistência e durabilidade, e ainda reduzir o próprio uso do cimento, levando a menores taxas de retração e tensões térmicas.(Taylor 1990; Rixom & Mailvaganam 1999)

A melamina pode servir de base para um produto de policondensação sulfonado.(BASF n.d.) Em aplicações cimentícias, como o concreto, o uso desse dispersante, possibilita uma redução no uso de água para obtenção de uma mesma fluidez do sistema, e como consequência o concreto apresenta uma maior resistência mecânica após 28 de cura. Uma proposta explicação é que a adsorção do agente dispersante na superfície das partículas leva a um potencial de zeta extremamente negativo, por causa das cargas negativa geradas durante a sulfonação, que se repelem. Desta maneira o sistema se homogeneiza e melhores propriedades mecânicas em curto e longo prazo são obtidas.(Lahaiih et al. 1988) Além de estabilizar a suspensão, ao se posicionar na interface das partículas do cimento com a água, a melamina retarda a hidratação principalmente por dificultar o transporte de cátions de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e afeta principalmente a formação da etringita.(Singh & Singh 1989; Singh et al. 1992; Grabiec 1999)

O policarboxilato além de promover efeito eletrostático, também conta com o efeito estérico das presentes cadeias laterais. São também chamados de aditivos de terceira geração. A eficiência desse aditivo depende da estrutura molecular, que é complexa e de difícil caracterização, sendo o comprimento das cadeias laterais um fator importante para o desempenho.Tratando-se de materiais cimentícios, o policarboxilato pode além de afetar a reologia do sistema, alterar ainda a cinética de consolidação e reações químicas do sistema. Isso ocorre devido à alteração do potencial zeta resultante das partículas com a adsorção do aditivos, ao efeito eletroestérico dos grupos funcionais do mesmo e ao impacto no transporte de íons, o que altera a dissociação e precipitação de hidratos.(Rixom & Mailvaganam 1999; Lyra 2010)

#### 4.3.2 Reologia de suspensões reativas

Ao fazer-se uso de uma suspensão, pode-se desejar que esta esteja na forma líquida em certas etapas do processo, como transporte, conformação, e aplicação. Já em outras etapas, pode-se desejar que não se mova, esteja sólida, como é o caso de tintas, argamassas e concreto quando em uso. Algumas vezes é necessário que ao se manusear, o material seja fluido, porém ao parar de deformá-lo, o sistema não deve se mover por efeito de gravidade ou capilaridade, por exemplo. Esse é o caso do pintor, que deseja-se um material que possa retocar facilmente, pincelar em diferentes direções, mas que a tinta não escorra do substrato (tela, parede, etc.) e apresente uma superfície desejada (uniforme e brilhante muitas vezes).

As suspensões podem ser inertes ou podem ocorrer reações químicas, que podem ocorrer entre as partículas e o meio da suspensão, dentro o próprio fluido ou entre este e o exterior. Exemplos são facilmente encontrados no dia-a-dia, como o sangue de um machucado que se coagula, a tinta do móvel que se polimeriza, e o cimento da construção do edifício ao lado que endurece, ou assim espera-se.

A ciência que estuda o modo com que um material flui e deforma chama-se *reologia*. Muitas palavras se relacionam a esse estudo, que tem por base a viscosidade de um sistema, é o caso de se dizer que um material que resiste a uma deformação é mais “consistente”, “grosso”, ou “menos fluido”. A viscosidade, na verdade, depende rigidamente de parâmetros mensuráveis e em conjunto com a tensão de escoamento, tensão mínima para promover o escoamento de um material, formam as bases da reologia (Marrion 2004; Oliveira et al. 2000; Lyra 2010; Chiabra & Richardson 2008). Na Tabela 4.2 são apresentados termos usuais na área, que poderão ser utilizados na apresentação deste trabalho.

Tabela 4.2 - Definições reológicas comuns de alguns termos(Marrion 2004; Oliveira et al. 2000).

<b>Termo</b>	<b>Definição</b>
<b>Anti-tixotropia/reopexia</b>	Um queda na consistência de uma amostra com o tempo de cisalhamento
<b>Cisalhamento</b>	Mudança de ângulo da deformação de um corpo
<b>Coeficiente de viscosidade/ Viscosidade aparente</b>	Tensão de cisalhamento dividida pela taxa de cisalhamento. Constante, definindo um fluido Newtoniano
<b>Consistência</b>	Termo geral para a propriedade do material de resistir a uma mudança permanente de forma
<b>Consolidação</b>	Aumento da consistência
<b>Dilatante</b>	Material cuja viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento
<b>Fluido Newtoniano</b>	Fluido para o qual a tensão de cisalhamento é constantemente proporcional à taxa de cisalhamento
<b>Fluido não-Newtoniano</b>	Fluido para o qual a proporção entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento não é constante com a taxa de cisalhamento.
<b>Pseudoplástico</b>	Material para o qual a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa e,ou tensão de cisalhamento.
<b>Taxa de cisalhamento</b>	Mudança de cisalhamento por unidade de tempo
<b>Tensão de cisalhamento</b>	Força por unidade de área paralela à área submetida ao cisalhamento
<b>Tensão de escoamento</b>	Tensão que deve ser excedida para provocar uma deformação não recuperável (viscosa)
<b>Tixotropia</b>	Para uma constante taxa de cisalhamento, há uma redução na viscosidade.
<b>Viscosidade</b>	Resistência de um material à deformação. Tensão de cisalhamento dividida pela taxa de cisalhamento

A viscosidade e a tensão de escoamento formam a relação constitutiva na reologia de fluxo. A tensão de escoamento pode ser representada pela tensão de

cisalhamento no instante em que a taxa de cisalhamento está o mais próximo de zero. Portanto, para o estudo reológico, define-se a viscosidade ( $\eta$ ) como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (2):

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Em que  $\tau$  representa a tensão de cisalhamento, e  $\dot{\gamma}$ , a taxa de cisalhamento.

As relações constitutivas podem ser classificadas como Newtonianas ou não-Newtonianas. As não-newtonianas podem ser ainda divididas entre dependentes, ou não, do tempo, e viscoelásticas. Comportamentos dilatantes ou pseudoplásticos não dependem do tempo, enquanto que tixotrópicos e reopexicos dependem do tempo. Ainda há aqueles que dependem do histórico, cujo modelo implica um funcional no tempo e leva a uma complexa análise do sistema.(Pavan 2011)

Diversos modelos foram criados para descrever as relações constitutivas, sendo alguns deles representados pelas equações de fluxo de 3 a 9:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} \quad \text{Newton (3)}$$

$$\tau = \tau_e + \eta_0 \dot{\gamma} \quad \text{Bingham(4)}$$

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad \text{Maxwell (5)}$$

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \eta_0 (\dot{\gamma} + \Lambda \ddot{\gamma}) \quad \text{Jeffreys(6)}$$

$$\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Lei de potência (Ostwald-DeWaele)} \\ (7)$$

$$\tau = \tau_e + \kappa \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Herschel-Bulkey (8)}$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_e} + \sqrt{\eta_0} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \quad \text{Casson(9)}$$

Em suspensões o comportamento pseudoplástico é muitas vezes observado, havendo uma destruição de uma estrutura com a aplicação do cisalhamento que pode ser recuperada. Se essa recuperação for parcial o comportamento é tixotrópico e com isso, tem-se a observação de um loop para curvas de viscosidade com aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento, ou seja, há uma área de

perda de energia (histerese) durante o ensaio.(Marrión 2004) O mesmo é verificado para suspensões de cimento, porém por tratar-se de uma *suspensão reativa*, não pode ser comparada igualmente às não-reativas.

Tomando o exemplo do pintor, após um tempo de trabalho ele não consegue mais modificar sua pintura ao tentar fazer a tinta fluir, não porque a tinta simplesmente aglomerou, mas houve uma reação de polimerização que fez formar um filme. Portanto, houve uma reação química, assim como em cimento acrílico utilizado pelo dentista, assim como o próprio cimento Portland, utilizado na construção civil.

Diferentemente de suspensões em geral, em que partículas com cargas superficiais de mesmo sinal se repelem e estabilizam a superfície, o cimento atua de modo diferente. Isso porque o efeito das cargas no sentido de estabilização é válido para cargas monovalentes e no cimento a maior parte de íons presentes são os  $\text{Ca}^{2+}$ . Assim, mais do que forças de van der Waals são necessárias para manter as partículas unidas quando o cimento endurece, e assim mais do que ligações químicas, forças coloidais são utilizadas para explicar o porquê do bom funcionamento do cimento. O fato é que o cimento *reage* com a água, sendo por isso chamado hoje de cimento hidráulico, o que foi uma revolução na construção civil. Para se ter uma ideia da importância, até antes do Império Romano, as construções dependiam do atrito entre blocos, foi com tal percepção que foram desenvolvidas as argamassas de gesso e cal para ajudar na ligação entre os blocos, porém esses materiais dissolvem-se facilmente em água e o que se tem até hoje de obras anteriores aos romanos só existem por causa do atrito entre os blocos. Os romanos inovaram com a utilização da então chamada *puteolana*, proveniente das cinzas de vulcão abundantes na região em torno de Pozzuoli, próxima a Nápoles, Itália. Entretanto, tal material foi esquecido durante a Idade Média, até que um inglês, chamado Joseph Aspidin, inventou o *cimento Portland* usado até hoje.(Piazza 2011)

A imersão desse cimento em água, faz com que, além do ocorrido normalmente com suspensões inertes, ocorram reações químicas em que íons são dissolvidos, ou seja, as cargas superficiais alteram, o tamanho das partículas alteram, e precipitados em diferentes formas, o que altera novamente as cargas superficiais, os íons em solução e a morfologia de superfície. Altera-se assim o sistema, a distância entre partes das partículas, as cargas presentes, e como

consequência a reologia do material obtido. Desta maneira, o cimento se consolida tanto por aspectos físicos como químicos.(Scrivener & Nonat 2011; Taylor 1990; Romano et al. 2013; Singh & Singh 1989; Lyra 2010)

O cimento é diferente em que cargas opostas se atraem, e há reação. O estudo da consolidação deve ser feito no regime de viscosidade linear, em que pode-se aplicar o princípio da sobreposição de Boltzmann. A linearidade existe quando(Pavan 2011; Barnes 2000):

- efeitos, de diferentes causas, são independentes uns dos outros;
- efeitos de causas separadas agindo em um mesmo tempo são sobrepostas;
- efeitos são proporcionais às respectivas causas.

Para uma descrição e análise reológica da consolidação do cimento, pode-se definir uma componente de armazenamento elástico,  $G'$ , e uma outra de perda viscosa,  $G''$ , ambas como medidas de tensão (Pa). A escolha dessas duas se dá pois quanto "mais sólido" um material, mais este pode sofrer deformações reversíveis, ou seja, elásticas, e quanto mais líquido, mais perdas há com deformações, sendo essas irreversíveis, viscosas. Desses dois parâmetros, podem ser gerados outros termos (equações 10 a 12), que apesar de diferentes não apresentam informações adicionais aos valores de  $G'$  e  $G''$ .

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Viscosidade dinâmica} \quad (10)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Tangente de delta} \quad (11)$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{Módulo complexo} \quad (12)$$

Ou seja,  $G''=G^*.\sin\delta$  e  $G'=G^*.\cos\delta$ , o que é facilmente aplicado a análise de ondas, considerando componentes fora de fase (viscosas) e em fase (elásticas) do material. Para a análise e projeto reológicos são usados assim modelos aplicados a testes oscilatórios, em que uma determinada frequência de deformação, ou tensão é aplicada e a resposta (tensão ou deformação, respectivamente) é analisada. Os modelos podem ser os mais simples de mola (componente elástica) e amortecedor (componente viscosa) como é o caso dos de Maxwell e Kelvin-Voigt, até o



generalizado de Alfrey, com número de sistemas de Alfrey tendendo ao infinito.(Barnes 2000; Pavan 2011)

Tendo em vista a presença de reações químicas, essas devem ser ainda consideradas como fatores influentes nas propriedades reológicas do cimento, além de fatores físicos. A presença de dispersantes, também afetará as interações entre partículas e as possíveis reações químicas.

Com a consolidação das pastas de cimento, o material passa de um líquido viscoso a um sólido elástico. Consequentemente, pode-se fazer um tratamento mecânico de análise de propriedades do material, que se apresentará rígido com forma definida e aspectos importantes com porosidade e continuidade de matéria. Portanto, pode-se alterar as propriedades mecânicas de um futuro sólido, modificando suas propriedades quando ainda líquido. Um material bem fluido, em que as partículas podem obter uma alta compactação, poderá gerar um sólido compacto com baixa porosidade, por exemplo (Lyra 2010; Singh & Singh 1989; Grabiec 1999).

#### 4.3.3 Hidratação do cimento

As reações envolvidas na evolução do cimento após o contato com água são diretamente afetadas pela composição do material, adições de MSC, adições químicas, teor de água, temperatura, etc(Romano et al. n.d.; Romano et al. 2012). Essas reações são responsáveis pela consolidação e endurecimento do material através do tempo e podem ser analisadas através do calor liberado pelo material em função do tempo, como mostra a Figura 4.9.

Inicialmente (de  $t_0$  a  $t_1$ ), com o contato com água, há a dissolução até saturação de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  e outros possíveis íons provenientes das fases anidras do cimento(Betioli et al. 2009). Uma camada de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é formada, liberando  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  para a solução. Os íons lixiviados dos aluminatos iniciais reagem com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , formando um gel rico em aluminatos e pequenas e grossas agulhas de etringita.

De  $t_2$  a  $t_3$ , tem-se o período de indução, no qual a formação dos géis aparentemente retarda as reações de hidratação ao criar uma barreira entre as fases anidras (partículas do cimento) e aquosas. Há um aumento da concentração de íons na solução e a pasta apresenta-se fácil de ser manuseada. Esse período pode durar de 30 minutos até 3 horas de acordo com a composição do sistema, e acaba quando o gel é destruído ou de alguma maneira torna-se mais permeável à difusão iônica.

Após  $t_3$ , há uma veloz formação de C-S-H's e hidratos de cálcio (C-H) devido à saturação iônica, e por isso há uma gradual redução da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução. Adicionalmente há o crescimento de etringitas aciculiformes. As reações passam a ser mais lentas e controladas pela difusão iônica (Romano et al. n.d.; Romano et al. 2013).

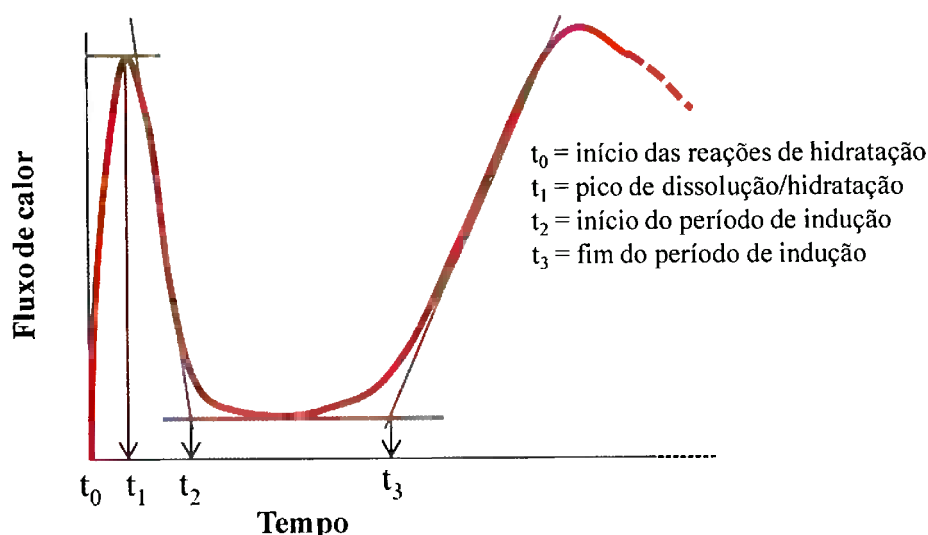


Figura 4.9 – Padrão de fluxo de calor da evolução da hidratação de cimento Portland (Romano et al. n.d.).

#### 4.3.4 Estado endurecido

As reações podem continuar por horas, dias e até meses para diferentes tipos de suspensões, um limite prático existe para cada aplicação. O cimento é considerado endurecido, ou seja, sólido e assim sem possível alteração de forma

sem comprometer a estrutura formada, ao atingir o ponto de pega. Entretanto os testes mecânicos são feitos após 7 ou até 28 dias de cura, após longo avanço das reações químicas.

Esses ensaios são feitos para garantir que o material cumpra exigências quando em uso. As principais exigências estão relacionadas com a densidade do material, resistência mecânica, rigidez, dureza e resistência química. A porosidade tem papel fundamental no atendimento dessas exigências por parte do material.

A aplicação de tensões em materiais cimentícios leva a uma resposta em forma de deformação elástica até a ruptura do material, sem se deformar plasticamente. Isso porque o cimento é um material que se rompe fragilmente, já que é constituído de partículas ligadas que são constituídas de ligações iônicas, que são rígidas e um possível cisalhamento entre os planos cristalinos dessas partículas leva à uma ruptura frágil. Um modo de ensaiar materiais é através da aplicação de forças de tração no corpo diretamente ou pela compressão que pode resultar em tração em um plano perpendicular ao da aplicação da compressão. Durante o ensaio pode haver a inicial acomodação do material com uma destruição local da estrutura e posterior resposta em deformação elástica, caracterizada por uma curva de tensão versus deformação de estritamente crescente e íngreme (Figura 4.10).

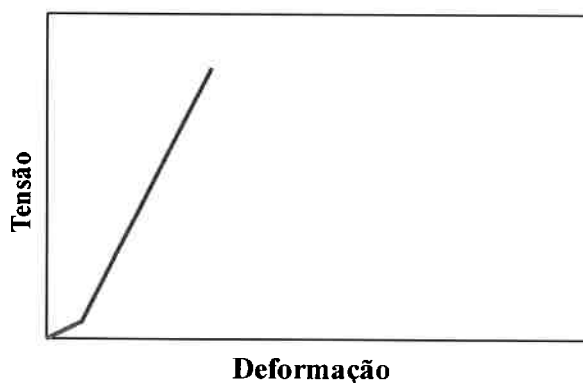


Figura 4.10 – Curva típica de tensão-deformação de cimento rompido por tração através de compressão diametral.

Da inclinação pode-se obter o módulo de Young do material. Quanto mais rígido for o material maior é a inclinação. A curva então cresce até a falha, caracterizada por uma deformação e tensão de ruptura. Para materiais cimentícios, essa deformação é pequena, já que é fruto das pequenas deformações elásticas das

ligações químicas, não havendo reestruturação dos átomos, como ocorre para metais, ou de cadeias de moléculas.

Justamente por ser formado de partículas o cimento apresenta uma porosidade intrínseca ao empacotamento das mesmas. Além desses espaços entre partículas, a formação de bolhas durante a fase pastosa pode formar poros maiores, esféricos, isso pode ser algo controlado através de incorporadores de ar para manter desejadas propriedades reológicas e mecânicas do sistema e reduzir a densidade do material (Romano et al. 2012; Romano et al. n.d.). A porosidade afeta a densidade aparente da peça do material, assim uma peça, de determinado volume, feita de material muito denso porém poroso, pode ser mais leve que outra de mesmo volume de material menos denso porém compacto.

O módulo de elasticidade e a resistência mecânica também são alterados variando apenas a porosidade. Quanto maior a porosidade, menor a seção em que uma força aplicada é distribuída o que aumenta a tensão no material. Ademais, há o fator geométrico de concentração de tensões, podendo facilitar a nucleação de trincas. O módulo elástico é muito afetado em cerâmicas e a variação foi empiricamente expressada por Watchmen e MacKenzie, conforme segue:

$$E = E_0(1 - f_1p + f_2p^2) \quad (13)$$

Em que  $E_0$  é o módulo de Young nominal (sem poros) do material,  $p$  é a porosidade e  $f_1$  e  $f_2$  são fatores de forma. A Lei das misturas (14), utilizada para compósitos também é usada para definir essa variação. Tratar-se-ia, assim, de um compósito de cerâmica(A) e ar(B), sendo  $f$  as frações volumétricas.

$$E = E_A(1-f_B) + E_Bf_B \quad \text{Lei das misturas (14)}$$

Assim substituindo-se  $f_B$  pela porosidade obter-se-ia:

$$E = E_0(1-p) \quad (15)$$

Além de reduzir densidade aparente, resistência mecânica e módulo de Young, a porosidade afeta também a permeabilidade do material, no sentido de aumentá-la. Para materiais cimentícios, muitas vezes isso não é desejável pois pode dar consequência a maior carbonatação do cimento, agilizando o processo de oxidação de metálicos presentes (como é o caso do concreto armado) além de ser um grande problema para locais onde possa ocorrer o chamado *efeito "freeze-thaw"* em que água penetra nos poros, e, ao expandir-se com o congelamento, promove tensões e possíveis trincas locais, degradando o material.

## 5 MATERIAIS UTILIZADOS

Para isso, atenta-se primeiramente caracterizar as matérias primas para entender o sistema e avaliar possíveis interações. Em seguida, uma caracterização reológica é feita porque é de grande importância à aplicação do material que ainda é processado nas mãos do consumidor. Finalmente, uma avaliação das propriedades mecânicas é de importância para verificar se o material atende as exigências de solicitações mecânicas quando em uso, já que esses materiais tem funções essencialmente estruturais.

A calcinação é uma ideia, que está de pé não só por não ter assento, nem acento, mas porque possivelmente aprisiona os íons que possam vir a ser lixiviados, como o sódio (Garcia 2012), e uniformiza as propriedades do material.

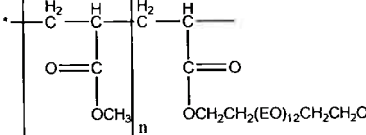
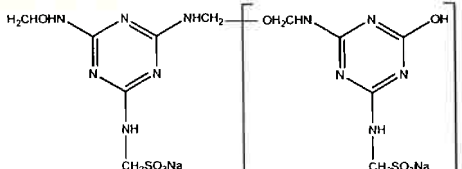
O uso de aditivos dispersantes por melhorar as propriedades reológicas, pode levar a um menor uso de água e melhor empacotamento das partículas. A redução do teor de água, com o limite estequiométrico, e o maior empacotamento podem levar a uma menor quantidade de poros, e logo, aumentar o módulo de Young e resistência mecânica do material. (Oliveira et al. 2000; Meyers & Chawla 2009; Nagrockiene et al. 2013; Singh & Singh 1989)

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de cimento Portland, havendo um cerca de 20% de filler calcário, chamado CPIIF (Cimpor), e outro contendo cerca de 70% de escória de alto forno, chamado CPIII (Tupi).

Dois lotes de Resíduo de bauxita foram coletados do espessador da planta de produção de alumina da Alcoa América Latina de Poços de Caldas, em Minas Gerais, Brasil. Para a realização do trabalho parte do material foi utilizado na forma seca – *in natura* (RBI, RBII, para lote 1 e 2 respectivamente) e parte na forma *calcinação* a 800°C (RBIC, RBIIC).

Aditivos dispersantes utilizado em pó de produto de policondensação sulfonado obtido a partir de melamina (Melment<sup>®</sup> F10, BASF), aqui este será tratado pela sigla MM. Além deste, outro agente de uso comum utilizado na construção civil aqui também utilizado foi policarboxilato modificado (Melflux<sup>®</sup> 2651 F, BASF), PC. As informações fornecidas pelo fabricante são expostas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Informações técnicas fornecidas pelo fabricante (BASF) a respeito dos produtos de agentes dispersantes para concreto.

Característica	Melflux 2651 F	Melment F10
<b>Nome químico</b>	Policarboxilato de sódio	Melamina polimerizada sulfonada
<b>pH em solução 20%</b>	6,5 – 8,5	9 – 11,4
<b>Temperatura de auto-ignição</b>	410°C	> 850°C
<b>Densidade seco</b>	1,0 – 1,2 g/cm <sup>3</sup>	0,5 – 0,8 g/cm <sup>3</sup>
<b>Mecanismo de estabilização</b>	eletroestérico	estérico
<b>Base molecular</b>	 $\left[ \text{CH}_2 - \text{CH} \left( \text{COOCH}_3 \right) - \text{CH}_2 - \text{CH} \left( \text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{EO})_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right) \right]_n$	 $\left[ \text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{N}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{NHCH}_2 - \text{CH}_2\text{N}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_2 \right]_n$

As pastas foram formuladas com relação água/sólidos de 0,36, e substituição de 20%, 10% e 5% de cimento por resíduo, além de uma referência para cada tipo de cimento, sendo sólidos 100% cimento.

A Tabela 5.2 apresenta uma relação geral da nomenclatura utilizada para os sistemas obtidos. A nomenclatura segue o padrão:

a – RBbc.d

Para o estudo da dispersão, foram utilizadas formulações com cimento CPIII e substituição de 10% por resíduo de bauxita do lote II. Os valores do teor de água-sólidos e dispersantes utilizados durante o estudo serão explicitados ao decorrer do texto de apresentação da respectiva etapa.

Tabela 5.2 – Nomenclatura utilizada para as formulações utilizadas.

<b>Letra</b>	<b>Significado</b>
a	Tipo do cimento: <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>F</b>: cimento do tipo CPIIF, com filler cálcario;</li><li>• <b>I</b>: cimento do tipo CPIII, co escória dealto forno;</li></ul>
<b>RB</b>	Resíduo de bauxita. Na ausência de resíduo (amostra de referência) não é apresentado, assim como todos os seguintes.
b	Lote do resíduo de bauxita, sendo usado números romanos: <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>I</b>: resíduo proveniente do lote um;</li><li>• <b>II</b>: resíduo proveniente do lote dois.</li></ul>
c	Tratamento térmico utilizado: <ul style="list-style-type: none"><li>• a ausência deste refere-se a um resíduo somente seco;</li><li>• a letra "<b>C</b>" refere-se ao resíduo calcinado a 800°C.</li></ul>
d	Substituído pelo numero referente a porcentagem em substituição ao cimento nas pastas ( <b>5,10,20</b> ).

## **6 MÉTODOS**

### **6.1 Preparação do resíduo de bauxita**

Como o resíduo foi recebido com 50% de umidade, conforme coletado do espessador, inicialmente foi seco em estufa por 7 dias à 105°C. Após a eliminação de toda a água, realizou-se a desaglomeração em um moinho de bolas de alumina por cerca de 3 horas.

O pó resultante foi peneirado em malha 106µm. Uma parte foi reservada para as caracterizações do resíduo in natura e outra foi calcinada em forno Lindberg 1300 à taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera oxidante até 800°C, permanecendo a esta temperatura por 4 horas, e foram posteriormente mantidas em estufa a 110°C.

### **6.2 Caracterização das matérias primas**

#### **6.2.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)**

A análise da composição química por fluorescência de raios X é uma técnica semi-quantitativa que pode identificar elementos de número químico maior que 5. Consiste na excitação do material até a emissão de raios X, esses raios são difratados por um cristal, separando-se assim os diferentes comprimentos de onda emitidos, típicos de cada átomo.



### 6.2.2 Dilatometria

Pastilhas de 12,71mm de diâmetro e 0,36mm de espessura foram preparadas por prensagem uniaxial ( $3\text{ton.cm}^{-2}$ ). Em seguida, foram submetidas ao ensaio da temperatura ambiente até  $1200^{\circ}\text{C}$ , em uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em um dilatômetro modelo RB-3000-20 BP (Garcia 2012).

### 6.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos cimentos e aditivos foi realizada em um equipamento Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP. Os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto até a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

O equipamento utilizado no trabalho é ilustrado na Figura 6.1 - Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra.

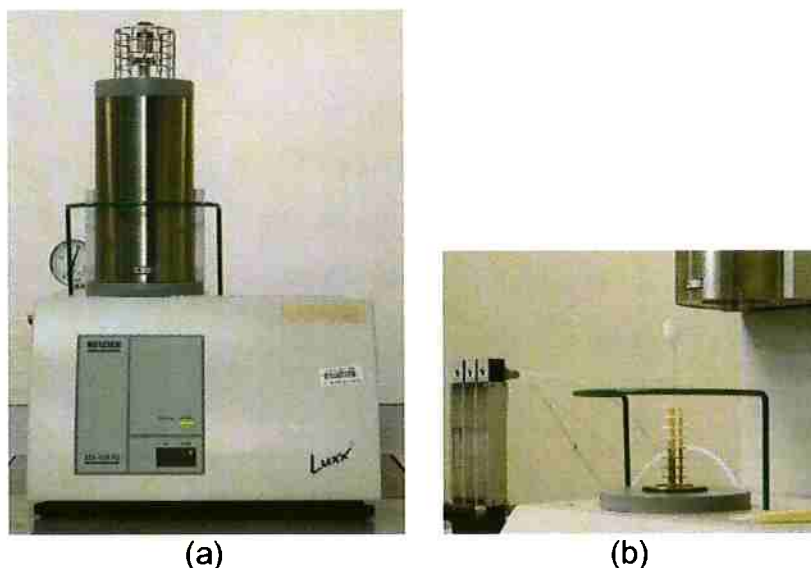


Figura 6.1 - Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra

#### 6.2.4 Difração de raios X

A análise do ensaio revela as estruturas cristalinas presentes no material, ou em termos industriais, a composição mineralógica do material. Esta técnica se baseia no fato de haver interferência construtiva entre átomos regularmente espaçados em um reticulado cristalino, ou seja, há uma reflexão em determinadas direções do raios X quando incidem materiais cristalinos. (Padilha 2010)

Os raios X foram descobertos por Wilhem Conrad Roentgen no ano de 1895 na Alemanha, e é exatamente por este fato que nesse país, os raios são chamados de raios Roentgen em homenagem ao descobridor. De início, após polêmica social da descoberta, os raios X foram, e ainda são, utilizados na medicina, revelando imagens de ossos. Já em 1912, Max Von Laue mostrou que os raios X podiam ser difratados por cristais, precedendo assim a determinação de reticulados cristalinos pelos Bragg.

A determinação do reticulado é feita pela identificação de picos de intensidade de raios refletidos em diversas direções, típicas de cada cristal. Esse comportamento existe devido à interferência construtiva dos raios após incidência em átomos arranjados cristalinamente. As direções são previstas pela Lei de Bragg (equação 23), sendo o ângulo de incidência, logo reflexão, aquele formado entre os raios incidentes e o plano cristalográfico a ser analisado,  $d$  é a distância entre os planos,  $n$  inteiro positivo, e  $\lambda$  o comprimento de onda do raio X utilizado (Cullity & Stock 2001).

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Lei de Bragg (16)

O equipamento utilizado para esta análise foi um difratômetro X Brucker AXS Modelo D8 Advance, com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5404\text{\AA}$ ), com um passo de  $0,02^\circ$  por segundo.

### 6.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A superfície dos materiais cristalinos apresenta características peculiares devido à ausência de ligações. A falta de ligações faz com que a superfície apresente grande energia livre comparado ao interior da partícula. Assim, pode haver modificação das fases ali presentes e adsorção de diversas substâncias criando ligações, que podem interagir com ondas eletromagnéticas de diferentes frequências, em particular, com o infravermelho. Sendo possível uma identificação dessas ligações superficiais pela espectroscopia de infravermelho.

Tendo em vista que quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área superficial específica do material, esta passa a ser de grande importância para controle de muitas propriedades dos materiais como cor, comportamento reológico e reatividade.

Análises para determinação da composição superficial foram realizadas pela absorção da radiação de infravermelho pelas moléculas da amostra em um equipamento Nicolet (Thermo Scientific) – modelo Nexus 6700. O equipamento utilizado no trabalho é ilustrado na Figura 6.2



Figura 6.2 - Equipamento de FTIR, Nicolet (Thermo Scientific) – modelo Nexus 6700

A técnica de infravermelho por transformada de Fourier é mais simples que a técnica convencional, já que não necessita da variação da frequência de luz infravermelha monocromática. Em vez disso a luz IV, com todos os comprimentos de onda da faixa, é guiada através de um interferômetro e, após passar pela amostra, o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de *Fourier* no sinal, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IV dispersiva.

Independente do tipo de técnica, a espectroscopia de IV se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas (níveis vibracionais da molécula). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial, da geometria molecular e das massas dos átomos. Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações a luz será absorvida e, para ser detectada no espectro de infravermelho a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração.

Esta técnica trabalha quase que exclusivamente em ligações covalentes, por isso foi utilizada para caracterização dos aditivos orgânicos. Porém, pode ser utilizada também para a identificação de misturas mais complexas.

#### **6.2.6 Mobilidade eletroforética (potencial zeta)**

A mobilidade eletroforética em função do pH ou concentração do aditivo, foi obtida em um equipamento Matec - modelo ESA 9800 – Zeta Potential Analyser, ilustrado na Figura 6.3.

Para avaliação do efeito do pH foi utilizado  $\text{HNO}_3$  (1 mol/L) e o acompanhamento foi realizado até pH = 2. Já para a titulação potenciométrica foi feita uma solução de incorporador de ar (3,0 g/L) a qual foi adicionada na suspensão de cimento (2% em massa).



Figura 6.3 - Zeta Meter, Matec - modelo ESA 9800, utilizado no trabalho

#### 6.2.7 Distribuição granulométrica a laser

Pós cerâmicos apresentam uma distribuição de tamanho dos grãos. Esta característica afeta propriedades do material cerâmico em aplicação por gerar diferentes interações interparticulares, sejam estas física modificando comportamento reológico, química, modificando a reatividade

do material, e de empacotamento dos grãos. Há diferentes métodos para obtenção da curva de distribuição granulométrica, conforme a faixa de tamanhos a ser analisada.

O peneiramento é comumente utilizado para grãos de 1 a 1000 $\mu\text{m}$ , consistindo em obter faixas de tamanhos barrados em peneiras de diferentes tamanhos de malha. Essas malhas são numeradas em Mesh, sendo o número de aberturas em uma polegada linear.

A microscopia pode ser uma alternativa em que se mede através da sobreposição de linha graduada sobre imagens de amostras representativas do material. Mede-se a distancia entre as linhas de superfície dos grãos que interceptam a reta graduada. Um problema comum é a obtenção de imagens em que poucos grãos apareçam, o que pode não ser representativo. Apesar disso, a técnica permite a visualização de aglomerados e agregados. Microscopias óticas medem

grãos de 1 a 1000 $\mu$ m, já microscopia eletrônica de varredura, de 0,01 a 100microns e microscopia eletrônica de transmissão podem medir de 0,001 a 5microns.

A técnica da sedimentação pode ser realizada por ação gravitacional ou centrífuga. Aquela técnica mede de 5 a 150 microns, essa mede de 0,01 a 100microns.

A distribuição por espalhamento de laser é a técnica que foi neste projeto aplicada. O método identifica tamanhos de 0,05 a 555 microns com alta precisão . Trata-se da incidência de um feixe de laser sobre a partículas em solução passando por um lente de quartzo. A luz emitida atinge os grãos e o contorno da sombra obtida é desviado na lente receptora e incide em um detetor. A curva obtida pode não fornecer tamanho das partículas, mas de aglomerados e agregados. O aparelho utilizado para a caracterização dos cimentos e do resíduo de bauxita, estando ambos em água, foi um Malvern, modelo Mastersizer S long bed Ver 2.19, com leitura na faixa de 0,05 a 555  $\mu$ m. O equipamento utilizado no trabalho é ilustrado na Figura 6.4.



Figura 6.4 - Granulômetro a laser, Malvern – Mastersizer S long bed Ver 2.19, utilizado para caracterização dos diâmetros de partículas.

O pó foi desaglomerado com o auxílio de ultrassom por dois minutos e somente após esse tratamento é que foi realizado o ensaio. A curva granulométrica gerada é uma média de no mínimo 40 avaliações. A distribuição granulométrica final dos materiais particulados foi a média ponderada entre os resultados obtidos por peneiramento e os resultados obtidos por granulometria a laser.

### 6.2.8 Área superficial específica - Método de BET

A medida de área superficial específica é baseada na adsorção física e dessorção de gás na superfície da amostra sólida (fisissorção). Por isso, neste trabalho foi utilizado o método conhecido como BET (*Brunauer, Emmet e Teller*), em um equipamento Gemini 2375, Micromeritics (Figura 6.5), com pré-tratamento das amostras em temperatura de 200°C e pressão de 100  $\mu\text{mHg}$ .

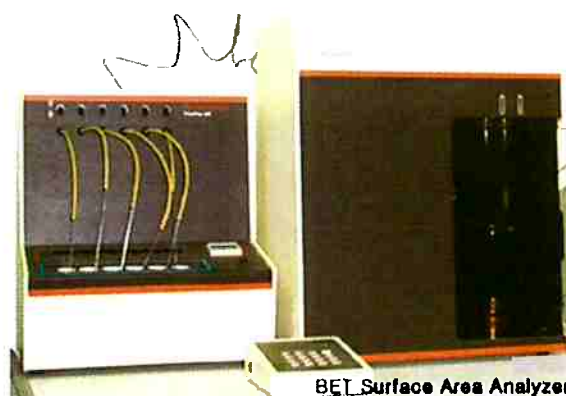


Figura 6.5 - Equipamento para medida da área superficial específica, Gemini 2375, Micromeritics

O equipamento permite a determinação da área superficial de pós secos, da distribuição, do tamanho e do volume de microporos e a obtenção das isotermas de adsorção. Permite, também, a análise de adsorção de vários gases como hélio, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, além de misturas metano/nitrogênio. Para as caracterizações realizadas neste trabalho, foi utilizado gás nitrogênio.

### 6.2.9 Picnometria de gás He

A densidade real dos pós foi determinada por picnometria adsorção de gás He em um equipamento Multipicnometer, da marca Quantachrome MVP 5DC, a partir de uma média de 5 determinações de cada matéria-prima. A técnica permite a determinação do volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação



da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Na Figura 6.6 (a), é apresentado o equipamento utilizado no trabalho, e em (b) são ilustrados os portas-amostra utilizados. Quanto maior o tamanho das partículas, maior é o porta-amostra empregado na caracterização da densidade do sólido.



Figura 6.6 - Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC. Em (a) é apresentado o equipamento e em (b) as opções de porta-amostras.

O equipamento apresenta duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão (referência), ligadas por uma válvula (válvula de expansão).

Uma amostra com massa conhecida é colocada na câmara, inicialmente, sem comunicação com a de referência. O gás He é injetado na câmara de referência, é anotado o valor de pressão atingido ( $p_1$ ) e, em seguida, o gás é transferido para a câmara onde se encontra a amostra, e a nova pressão ( $p_2$ ) é anotada.

Admitindo comportamento ideal do gás He, o volume do sólido pode ser calculado a partir da equação 17:

$$p_1(V_a - V_s) = p_2(V_a - V_s + V_e) \quad (17)$$

onde,  $V_a$  = volume da câmara da amostra,  $V_e$  = volume da câmara de expansão e,  $V_s$  = volume do sólido.

#### 6.2.10 Microscopia eletrônica de varredura

As análises micrográficas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 KeV equipado com o microanalisador EDAX modelo DX-4.



## 6.3 Estado fresco

### 6.3.1 Reometria de fluxo e oscilatória

As pastas utilizadas no ensaio de reometria foram processadas em um misturador de bancada, IKA Labortechnik RW20. Inicialmente, toda água utilizada a composição foi colocada em um copo de Becker e, em seguida, todo o pó foi adicionado em um intervalo de 1 minuto, sob agitação constante de 500rpm. Após 2 minutos do início da adição do pó na água, a velocidade de rotação do misturador foi aumentada para 1000 rpm, permanecendo até 4 minutos e para 1500 rpm por mais 1 minuto, finalizando o processo de mistura. Cerca de 2ml de pasta foram colocados no reômetro (AR550, TA Instruments) e sofreram esmagamento entre placas paralelas até alcançarem espaçamento de 1 mm (gap) (Figura 6.7).

Para a avaliação do efeito de aditivos dispersantes o procedimento de mistura foi diferente. As pastas foram processadas em um mesmo misturador de bancada, IKA Labortechnik RW20. Inicialmente, toda água foi colocada em um copo de Becker e, em seguida, todo o pó foi adicionado em um intervalo de 1 minuto, sob agitação constante de 600 rpm. Após 2 minutos do início da adição do pó na água, a velocidade de rotação do misturador foi aumentada para 2100 rpm, permanecendo até 4 minutos.

O ensaio de fluxo consiste na aplicação de uma taxa de cisalhamento e obtenção da resposta do material em termos de tensão. A taxa é acelerada até  $400\text{s}^{-1}$  em 1 minuto e em seguida desacelerada até parar durante mais 1 minuto. Com este ensaio são obtidas as curvas de fluxo e viscosidades.

Já durante o oscilatório é aplicada uma deformação de cisalhamento de  $10^{-4}$  a uma frequência de 1Hz. Deste modo é obtida a resposta do material em tensões no regime de viscosidade linear. A análise das ondas de aplicação e resposta são feitas, obtendo-se valores de  $G'$  e  $G''$ , relacionados a consolidação do material (Figura 6.8).



Figura 6.7 - Reômetro AR550, TA Instruments, utilizado para realização dos ensaios de fluxo e oscilatório das pastas e das espumas aquosas.

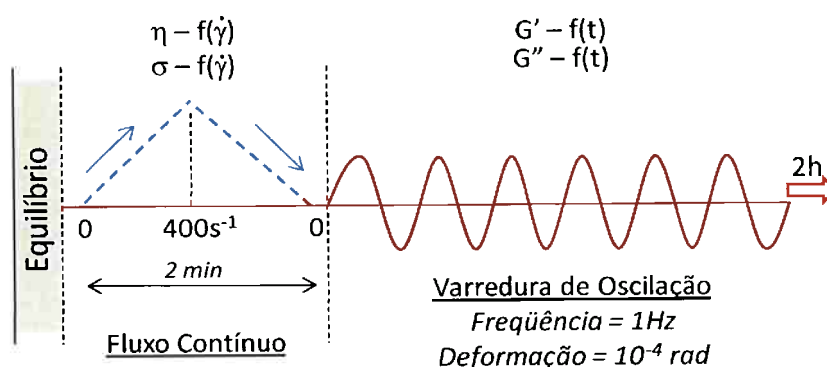


Figura 6.8 – Ilustração da programação aplicada no ensaio de fluxo contínuo e varredura de oscilação.

### 6.3.2 Sedimentação

O ensaio de sedimentação mede o volume de material suspenso ao decorrer do tempo após mistura. Neste trabalho, a estabilidade das suspensões foi avaliada por fotografias em 0, 5, 10, 15 e 20 minutos após a mistura. Para acelerar o tempo de sedimentação uma maior relação água/sólidos foi utilizada em comparação aos outros ensaios, fixando essa razão em 1,5. A medida foi feita calculando a fração entre o volume da suspensão pelo volume total (Figura 6.9).

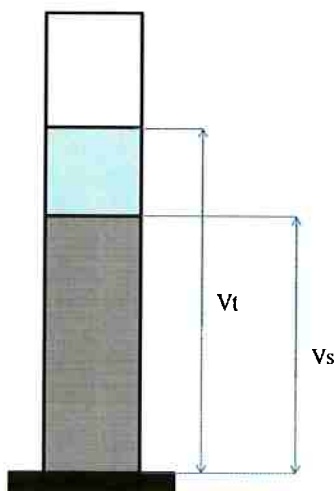


Figura 6.9 - Ilustração de proveta e volumes de suspensão e total utilizados no ensaio de sedimentação.

### 6.3.3 Calorimetria de titulação isotérmica

A determinação do fluxo de calor resultante da hidratação do cimento foi realizada em calorímetro de condução isotérmica TAMAir, com a temperatura fixada em 23°C. As amostras foram processadas misturando-se o pó com a água em um cadinho de porcelana, com o auxílio de uma espátula tipo

pão duro de silicone durante 1 minuto, e o início do ensaio se deu 3 minutos após o início da mistura. O equipamento utilizado e o procedimento para realização do ensaio é ilustrado na Figura 6.10.



Figura 6.10 – Preparação das amostras para realização do ensaio de calorimetria.

## 6.4 Estado endurecido

### 6.4.1 Porosidade - Método de Arquimedes

A porosidade dos materiais cimentícios curados por 7 dias foi avaliada a partir da imersão da amostra em água (ensaio de Arquimedes). Inicialmente, os pesos das amostras secas ( $p_s$ ) são anotadas e estas são submergidas em água em um recipiente fechado que é submetido a vácuo por cerca de 1 hora para forçar a saída de ar e consequente intrusão do solvente nos poros. Em seguida, as amostras são pesadas imersas ( $p_i$ ) e úmidas ( $p_u$ ) e as porosidades são calculadas a partir das equações 18 e 19:

$$PA (\%) = \frac{p_u - p_i}{p_u - p_s} \times 100\% \quad (18)$$

$$PT (\%) = (1 - \rho_{REL}) \times 100\% \quad (19)$$

onde PA é a porosidade aparente, PT é a porosidade total e  $\rho_{REL}$  é a densidade relativa do cimento.

### 6.4.2 Módulo de elasticidade dinâmico – Método de ultrassom

A medida foi realizada de acordo com a norma técnica britânica BS 1881 – part 203, com um equipamento denominado ‘pulso-eco’ (*Pundit*), com transdutores de frequência 200 kHz e secção transversal circular com diâmetro de 20 mm (acoplados com gel na superfície dos corpos-de-prova), conforme ilustrado na Figura 6.11.

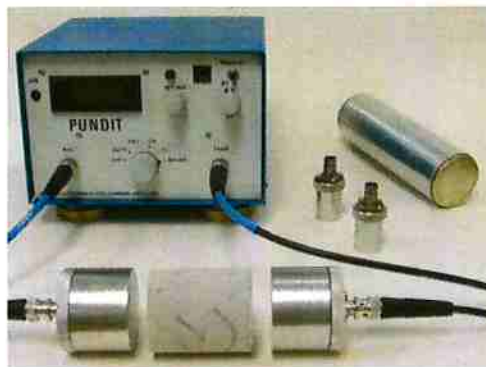


Figura 6.11 - Equipamento de ultrassom utilizado para determinação do módulo de elasticidade dinâmico.

### 6.4.3 Ensaio de compressão diametral

A resistência à tração na compressão diametral de pastas foi determinada em uma máquina de ensaio universal, Instron, modelo 5569. O ensaio foi realizado seguindo a norma técnica NBR 7222/94.

Os corpos de prova apresentaram uma relação diâmetro/altura de 5:1. Foi colocada uma folha de papel entre o corpo-de-prova e o prato metálico para evitar o contato direto. A presença do papel é irrelevante para o resultado de resistência mecânica do material, já o módulo de elasticidade calculado a partir da inclinação da curva de tensão *versus* deformação, que poderia ser afetado, não é avaliado por meio deste teste.

Uma carga constante de  $0,05 \pm 0,02$  MPa/s foi aplicada no corpo de prova continuamente, evitando que houvesse impacto sobre o material avaliado.

Um esquema ilustrativo do ensaio é apresentado na Figura 6.12 e na equação 20 é apresentado o cálculo realizado para a determinação da resistência mecânica  $\sigma_{CD}$ .

$$\sigma_{CD} = \frac{2.P}{\pi.d.h} \quad (20)$$

onde P é a carga na ruptura (N), d é o diâmetro da amostra (m) e h é a altura (m).

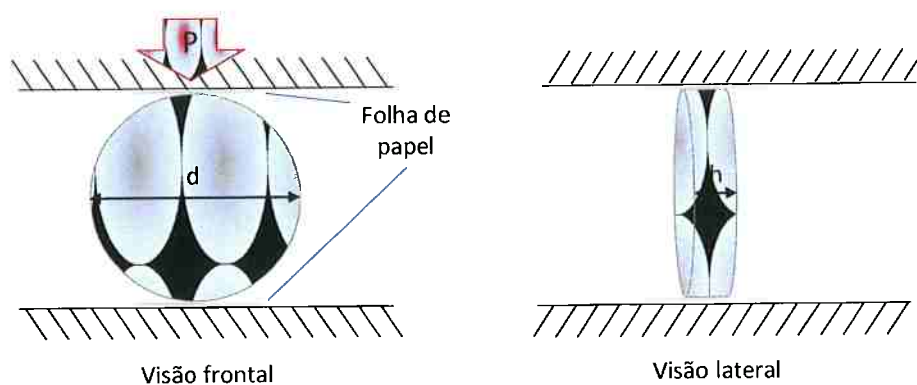


Figura 6.12 – Ilustração do ensaio de compressão diametral para determinação de resistência a tração.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho de formatura engloba cerca de dois anos e meio de pesquisa em iniciação científica realizada no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a apresentação dos resultados foi dividida em três partes principais:

- Caracterização das matérias primas;
- Avaliação da aplicação, seja do resíduo somente seco como também calcinado;
- Avaliação do efeito do uso de aditivos dispersantes.

O primeiro ano de iniciação científica contemplou as duas primeiras partes. Já o segundo ano, teve foco na terceira parte, com ainda uma caracterização dos aditivos dispersantes em pó. Esta caracterização foi alocada junto às outras para melhor organização da apresentação dos resultados.

### 7.1 Características das matérias-primas

#### 7.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

A análise química do cimento por FRX, considerada semi-quantitativa, é mostrada na Tabela 7.1. Os componentes que se apresentam em maior teor em ambos os casos são CaO e SiO<sub>2</sub>, sendo também encontrados em grandes teores os óxidos de alumínio, ferro, enxofre e magnésio.

Apesar de ambos os cimentos apresentarem teores maiores de SiO<sub>2</sub> e CaO do que de outros componentes, há uma diferença na proporção desses dois óxidos. Assim, a dita relação de basicidade CaO/SiO<sub>2</sub> dos cimentos é afetada. Para CPIIF, o valor é de 3,5, já para o CPIII o teor de sílica é maior, oferecendo um valor de 1,5 de relação de basicidade.

Tabela 7.1 - Composição química dos materiais utilizados em porcentagem em massa.

<b>Amostra</b>	<b>RBI</b>	<b>RBIC</b>	<b>RBII</b>	<b>RBIIIC</b>	<b>CPIIF</b>	<b>CPIII</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22.6	21.2	22.5	24.6	18.4	31.2
<b>CaO</b>	1.83	1.85	2.21	2.5	64.6	47.6
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28.6	31.4	29.1	29.2	3.1	1.6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25.4	23.6	23.86	23.0	3.3	8.0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	12.5	12.2	12.8	10.1	0.12	0.27
<b>TiO<sub>2</sub></b>	4.32	4.93	5.08	5.34	0.21	0.46
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.18	0.18	0.22	0.29	6.92	5.66
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.89	1.86	1.83	1.97	0.93	0.73
<b>MgO</b>	0.06	0.04	0.03	0.12	1.93	3.75
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.52	0.49	0.66	0.78	0.11	0.08
<b>MnO</b>	0.46	0.54	0.43	0.58	0.04	0.34
<b>SrO</b>	0.06	0.06	0.06	0.06	0.30	0.18
<b>Cl</b>	0.25	0.22	0.10	0.13	0.01	0.01
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0.56	0.75	0.37	0.53	0.00	0.02
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0.28	0.16	0.32	0.35	0.00	0.00
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.17	0.22	0.07	0.16	0.00	0.00
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.07	0.04	0.06	0.10	0.00	0.00
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.04	0.05	0.05	0.07	0.00	0.00
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	
<b>PbO</b>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00
<b>ThO<sub>2</sub></b>	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
<b>NiO</b>	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
<b>ZnO</b>	0.02	0.02	0.03	0.05	0.00	0.01
<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.01	0.03	0.17	0.03	0.00	0.00
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	
<b>Perda ao fogo a 1050°C</b>	10.3	4.7	13.6	5.9	5.1	-
<b>Equivalente Alcalino</b>	13.7	13.4	14.1	11.4	0.73	0.75



---

Os Equivalentes Alcalinos dos resíduos são muito superiores aos do cimento, cerca de 17 vezes, e isso dificulta a aplicação do resíduo, já que a alcalinidade relaciona-se com a possibilidade de reações álcali-agregados e ainda pode ocorrer a lixiviação dos álcalis e por conseguinte, contaminação do ambiente.

Os óxidos de Fe e Mg proporcionam ao cimento coloração acinzentada. Também, Al e Mg estão presentes em ambos os cimentos, em maiores concentrações no CPIII. Para ambos teores similares de enxofre (S) são encontrados.

Comparando os lotes I e II do resíduo de bauxita, verifica-se pouca variabilidade de composição química. O mesmo é verificado ao comparar os teores dos resíduos calcinados a 800°C (RBIC e RBIIIC) e não-calcinados (RBI e RBII), já que o erro do método é de até 10% do valor obtido.

A calcinação dos resíduos teve grande impacto no que diz respeito a água e hidroxilas superficiais. A perda ao fogo, que está relacionada a isto, mas não somente a isto, foi 54% menor para o lote I calcinado, em comparação com o somente seco. Para o lote II a perda ao fogo do calcinado foi 57% menor que o seco.

Os resíduos apresentam teores similares de  $\text{SiO}_2$  ao do CPIIF, sendo esses valores menores que o do CPIII. Daqueles óxidos com teores diferentes entre os cimentos e resíduos, tem-se de um lado, o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) com teores de 20 a 37 vezes maiores nos cimentos que nos resíduos. Assim, uma combinação de resíduos com cimento afetaria a relação de basicidade ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) do material a ser utilizado.

Por outro lado, os resíduos apresentam maiores quantidades de óxidos de ferro, alumínio e sódio. Assim, o uso do resíduo pode aumentar a formação de aluminatos provenientes dos óxidos de alumínio.

Ademais, o sódio torna a ser o grande limitante da aplicação do resíduo, ao ser possivelmente lixiviado e contaminar o solo. Mesmo assim, o sódio e o potássio presentes nos resíduos pode manter alcalina a água de poro, e ajudar a proteger a armadura em concretos já que poderia manter a camada passivante formada na superfície do metal (Papadakis 2000). Além disso, o sódio poderia ativar a escória,

tornando interessante o uso do resíduo, seja este calcinado ou não, com o cimento do tipo CP III (John 1995).

Os resíduos de bauxita também apresentaram óxidos de titânio, potássio e gálio. É válido lembrar que o resíduo de bauxita pode ser uma importante fonte de gálio, que é amplamente usado na indústria eletrônica e apresenta propriedades antibacterianas. (Liberato 2013)

### 7.1.2 Dilatometria

As dilatações com o aumento da temperatura das amostras de resíduo de ambos os lotes, calcinado ou não, são apresentadas na Figura 7.1.

Pode-se verificar uma contração de todas as amostras a 800°C. Novamente a cerca de 1100°C há uma nova contração em todas as amostras, o que poderia ser o início de uma sinterização. A variação dos resultados para amostras não calcinadas (RBI e RBII, em azul) é menor que das amostras calcinadas (RBIC e RBIIC, em vermelho).

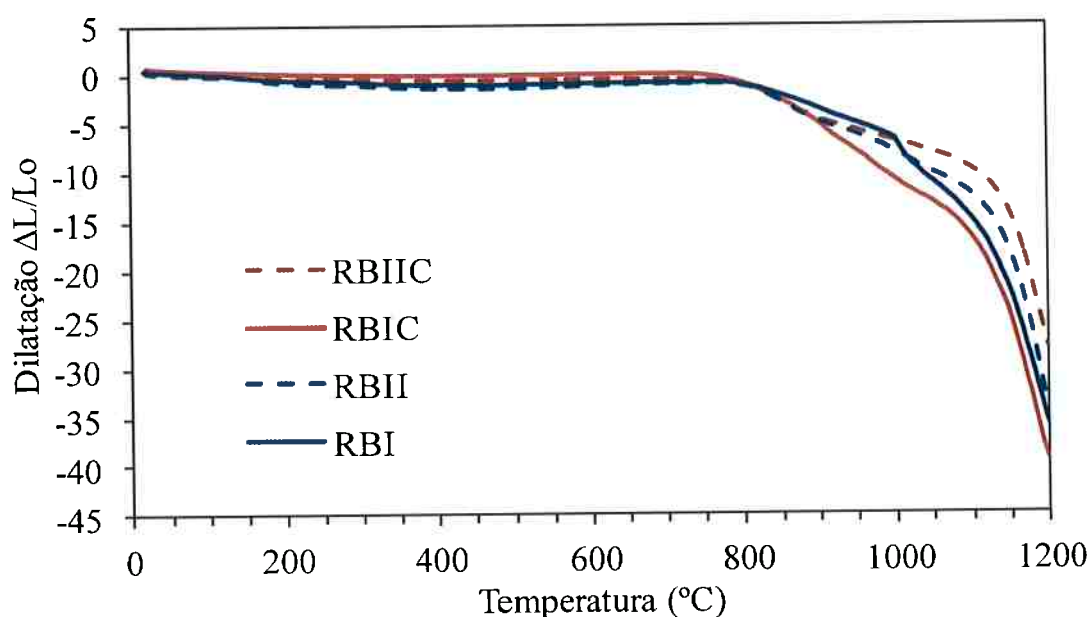


Figura 7.1- Retração linear em função da temperatura para resíduos de ambos os lotes, in natura e calcinados aquecidos a uma taxa de 5°C por minuto.

### 7.1.3 Análise termogravimétrica

Os resultados da termogravimetria dos resíduos de ambos os lotes calcinados ou não são apresentados na Figura 7.2, em (a) têm-se as curvas de perda de massa e em (b) a derivada da análise termogravimétrica para melhor visualização das variações de massa através dos vales apresentados.

As amostras de resíduos não calcinadas apresentaram maiores perdas de massa em todo o ensaio. Isso é verificado nas duas primeiras perdas, de maior valor: a primeira, a cerca de 135°C, referente à água superficial; a segunda, a 300°C, água zeolítica.(Garcia 2012)

A cerca de 500°C e 600°C provavelmente de referem a compostos hidratados presentes em grandes quantidades. A temperatura maiores, a cerca de 950°C, a perde de massa deve se dar pela decomposição de possíveis carbonatos.(Garcia 2012)

. A partir dessa temperatura, há uma variação abrupta de volume, indicando o início da sinterização. Dessa maneira, justifica-se o propósito da calcinação ser feita até 800°C, sendo os efeitos de uma sinterização indesejáveis para obtenção de um pó que possa ser misturado ao cimento para a formulação de pastas.

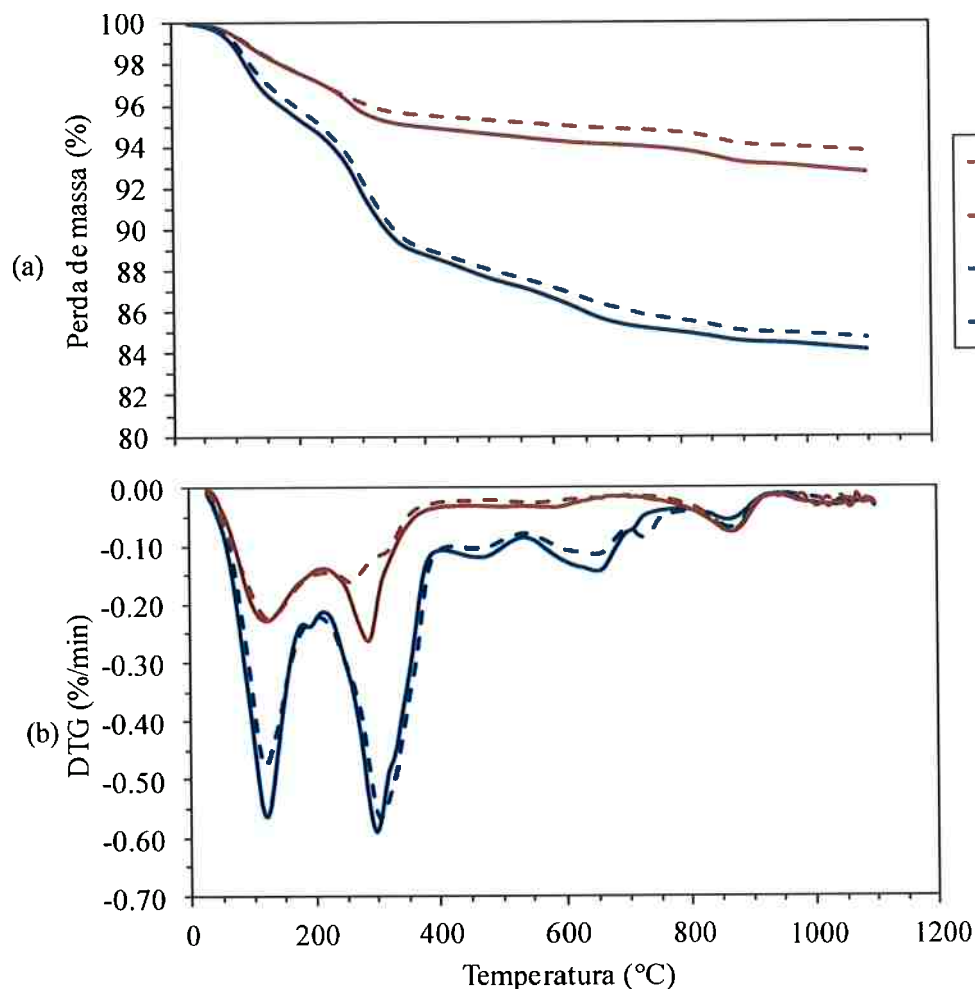


Figura 7.2 - Análise termogravimétrica de ambos lotes de resíduo de bauxita. Em (a) são apresentados os resultados da perda de massa e em (b), os valores da derivada da perda de massa (DTG).

Lembra-se que o resíduo calcinado é como se fosse o material seco sob ensaio termogravimétrico até 800°C, a menos o fator cinético. Pode-se verificar a partir do confronto dos resultados da termogravimetria que, mesmo que haja perda água durante a calcinação, como a calcinada também apresenta perda de água (hipoteticamente pois não foi analisado o eliminado), a água torna a ser reabsorvida. Isso é típico de superfícies, principalmente com alta ASE e composta de géis, o que a tornam mais reativa ao ambiente. Essas interações seriam superficiais visto que a densidade se mantém com a calcinação e a dilatação é quase nula até 800°C.

Nota-se também que as curvas dos resíduos in natura ou calcinados são diferentes até 800°C, exatamente a temperatura em que ocorreu foi feita a

calcinação. Após essa temperatura todas as amostras apresentam um vale na curva DTG a cerca de 850°C e em seguida se mantêm constantes.

Diferente das curvas dos resíduos que apresentam diferentes mudanças de fases, com uma curva termogravimétrica com muitas variações, os aditivos dispersantes apresentam uma curva uma com uma grande queda abrupta (para perda em massa percentual), conforme mostra a Figura 7.3. Outras variações são existentes, mas muito sutis.

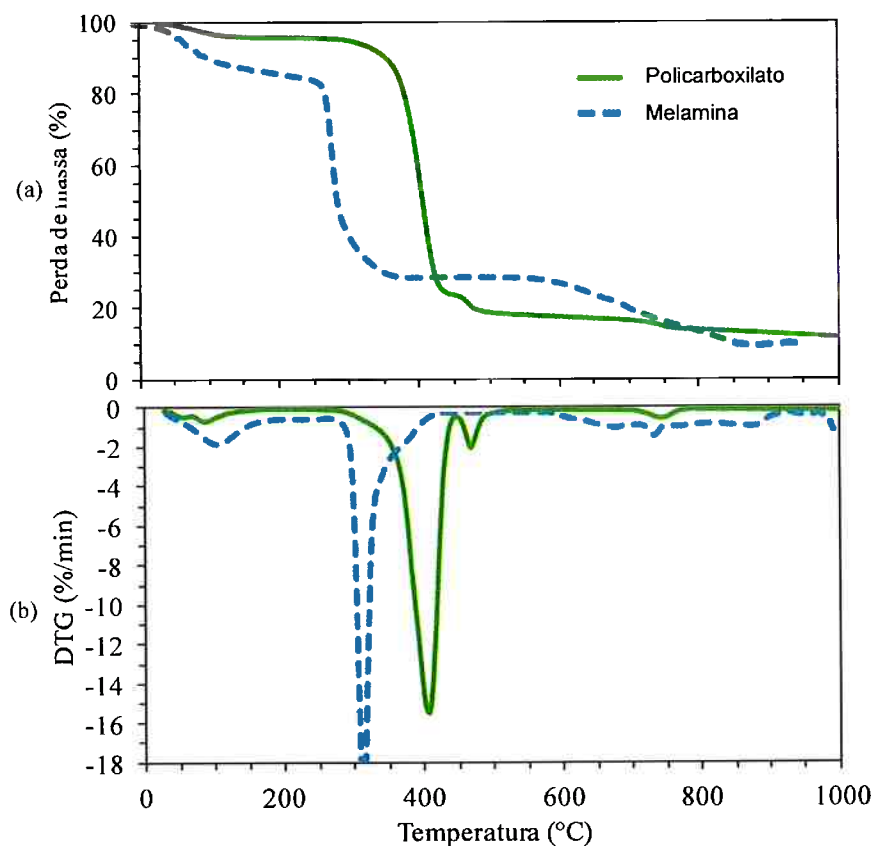


Figura 7.3 - Análise termogravimétrica do policarboxilato éter e melamina. Em (a) tem-se a perda em massa e em (b) a derivada da curva de (a), ambas em função do aquecimento até 1000°C.

O aditivo a base policarboxilato apresenta perdas a cerca de 400 e 450°C, indicando a presença de dois componentes orgânicos, ao invés de um só, como é o caso do dispersante a base de melamina. Não há significantes perdas antes indicando que o pó se encontrava devidamente seco. A esta temperatura há decomposição da matéria orgânica, sendo completa a cerca de 500°C. A pequena perda a cerca de 700°C pode indicar a presença de alguma impureza inorgânica, *cargas*, como carbonatos por exemplo.

#### 7.1.4 Difração de raios X

Os raios-x refletido pelas amostras apresentam intensidade que vão de acordo com as interações construtivas e destrutivas entre os próprios raios, segundo a lei de Bragg, e por fim podem determinar as fases cristalinas presentes no material.

Os difratogramas para os lotes I e II de resíduo de bauxita são apresentados na Figura 7.4 e Figura 7.5, respectivamente. A Tabela 7.2 - Composições apresentadas nos resíduos, mostra as diferentes estruturas que compõem o material. Os picos são os mesmos para ambos os lotes. Com a calcinação, nota-se que alguns picos esmaecem-se, e outros tornam-se mais notáveis. Ou seja, há uma mudança da estrutura cristalina por mudança de fase de materiais presentes ou decompostos com o aquecimento.

Anastásio e hematita (picos 1 e 4) a 800°C (RBI, ou II,C), têm as intensidades consideravelmente reduzidas. O pico 7, referente à sodalita se reduz a 800°C, e assim pode-se ter mais uma ideia do porquê a calcinação reduz a porosidade, visto que a sodalita normalmente é muito porosa, e sua eliminação pode eliminar essa porosidade que é possivelmente lida como área superficial. Com a calcinação há uma redução dos picos referentes à gibsita, já que se trata de um trióxido que deve se decompor com o aquecimento.

Como os ensaios foram realizados com baixa contagem não foi utilizado o refinamento de Rietveld para quantificação das fases do RB e assim deve-se ler o gráfico como presença ou não de determinada fase a partir da presença ou não do pico. Qualquer análise da variação da altura de um pico seria equivocada.

A análise termogravimétrica pode ser também comparada com a difração de raios-x, e verificada se as transformações apresentadas na termogravimetria até 800°C resultam nas diferenças de composição cristalina apresentadas pela difração de raios-x. Uma diferença seria o indicador de que a taxa de aquecimento teria grande papel na variação das fases.

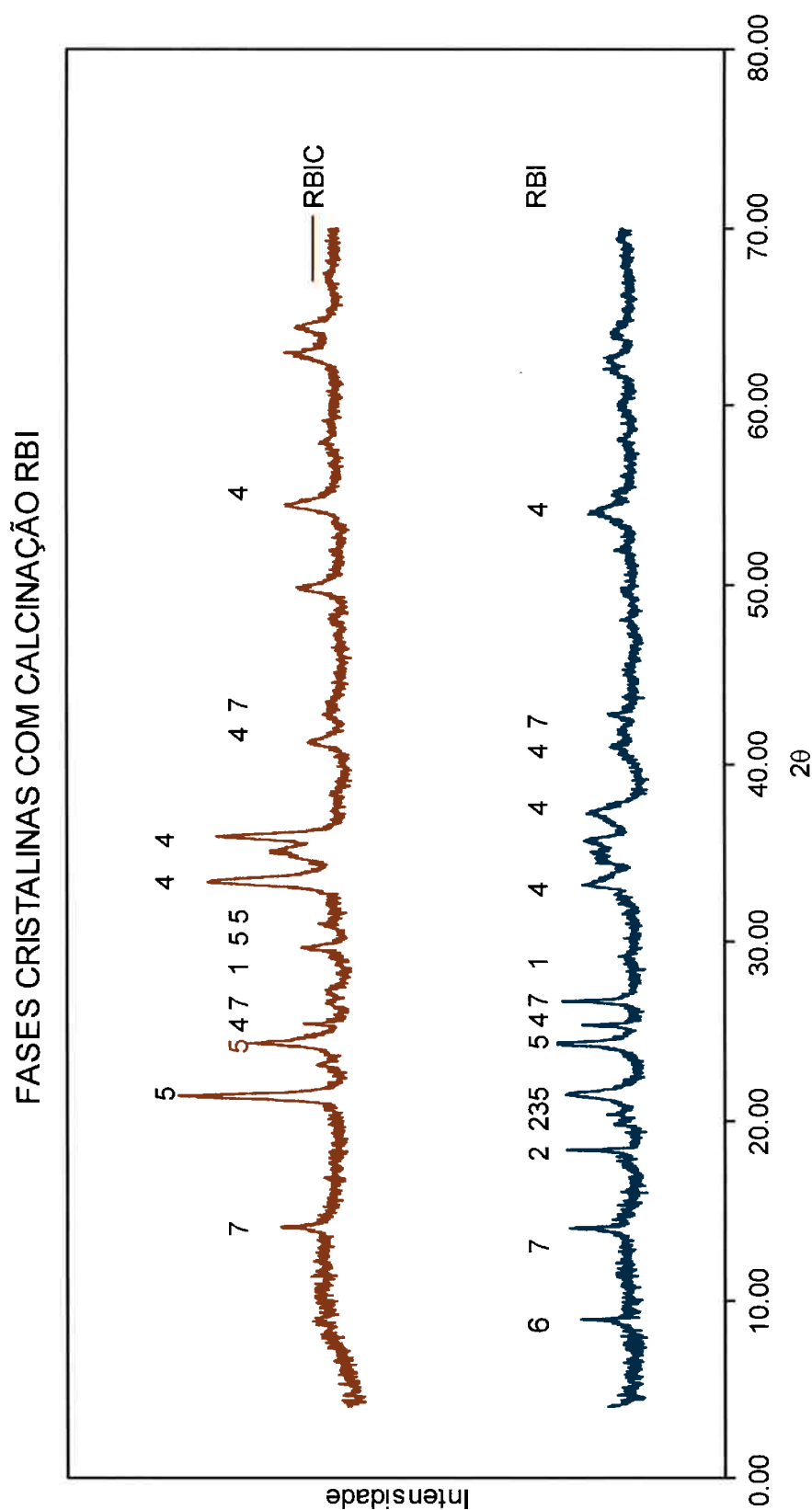


Figura 7.4 – Difratoograma dos resíduo de bauxita in natura e após calcinação a 800°C (adaptado de Garcia, 2012).

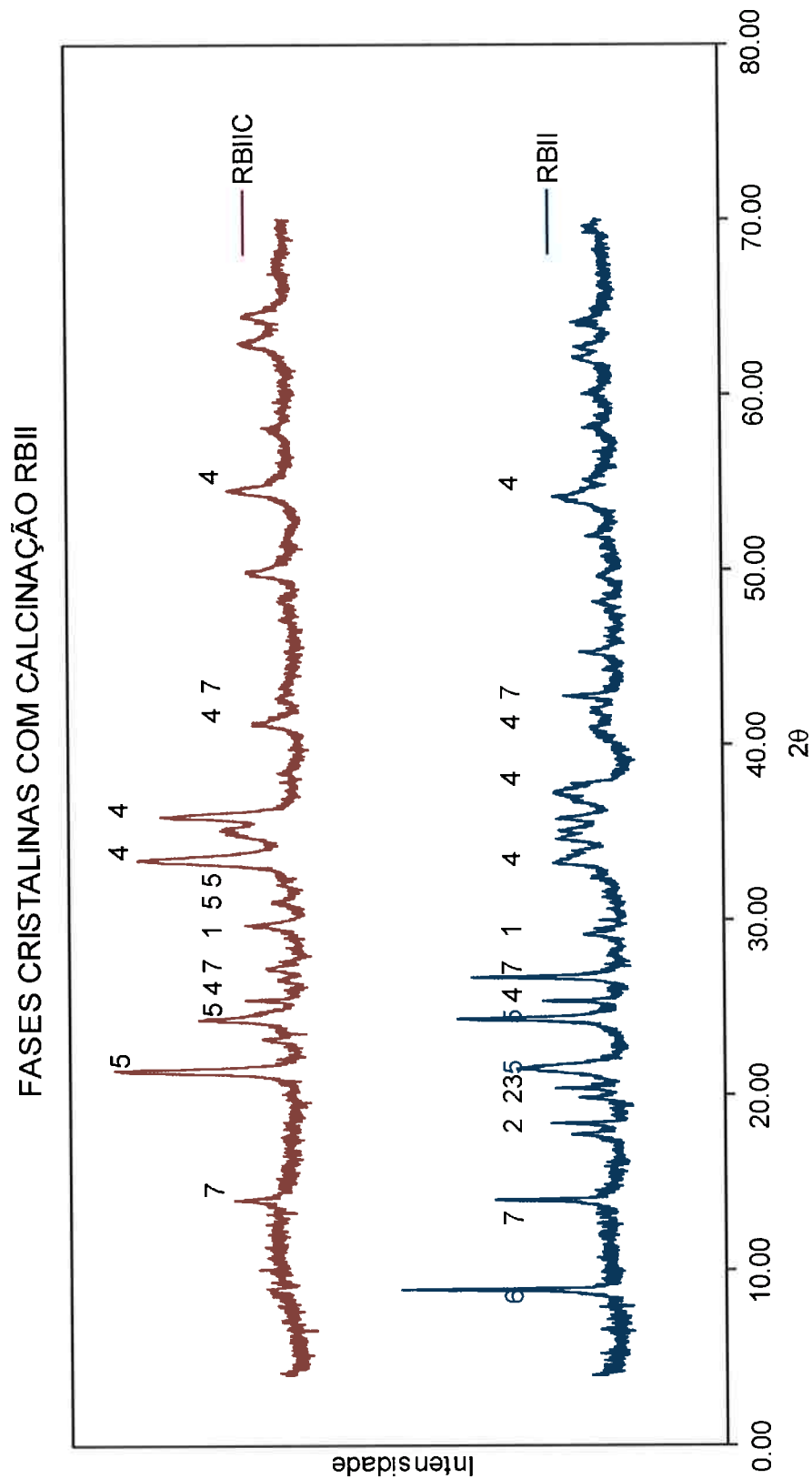


Figura 7.5 – Difratoograma do resíduo de bauxita do lote II in natura e calcinado a 800°C (adaptado de Garcia, 2012).



Tabela 7.2 - Composições apresentadas nos resíduos.

1	Anastásio - $\text{TiO}_2$
2	Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$
3	Goetita - $\text{FeO}(\text{OH})$
4	Hematita - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
5	Nefelina - $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$
6	Quartzo - $\text{SiO}_2$
7	Sodalita $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$

### 7.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Esta análise fornece informações dos componentes superficiais do material. Assim, são presentes, como em grande parte de materiais, as ligações –O-H em ambos os cimentos (Figura 7.6). O oxigênio e água presentes no ar se adsorvem às ligações não completas da superfície dos sólidos. A faixa de cerca de 3200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  representa estes componentes.

Em ambos os cimentos são presentes picos a cerca de 550 $\text{cm}^{-1}$  e 1500 $\text{cm}^{-1}$  que representam SiO, AlO e carbonatos, respectivamente. No caso do CPIIF, um pico a cerca de 900 $\text{cm}^{-1}$  e outro a 1100 $\text{cm}^{-1}$  se apresentam distintamente havendo o de 900 $\text{cm}^{-1}$  um pico secundário e estreito. Já para o CPIII, há um grande pico a 900 $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico Si-O-Al, também pode representar a soma de um a 900 e outro a 1100, ou seja uma outra fase.

Esses picos se sustentam ao coparar com análise química por fluorescência de raio-x que lê além da superfície. Assim o que está em todo material está também na superfície. Em outras palavras, em alguns casos os componentes estão no material porém não na sua superfície.

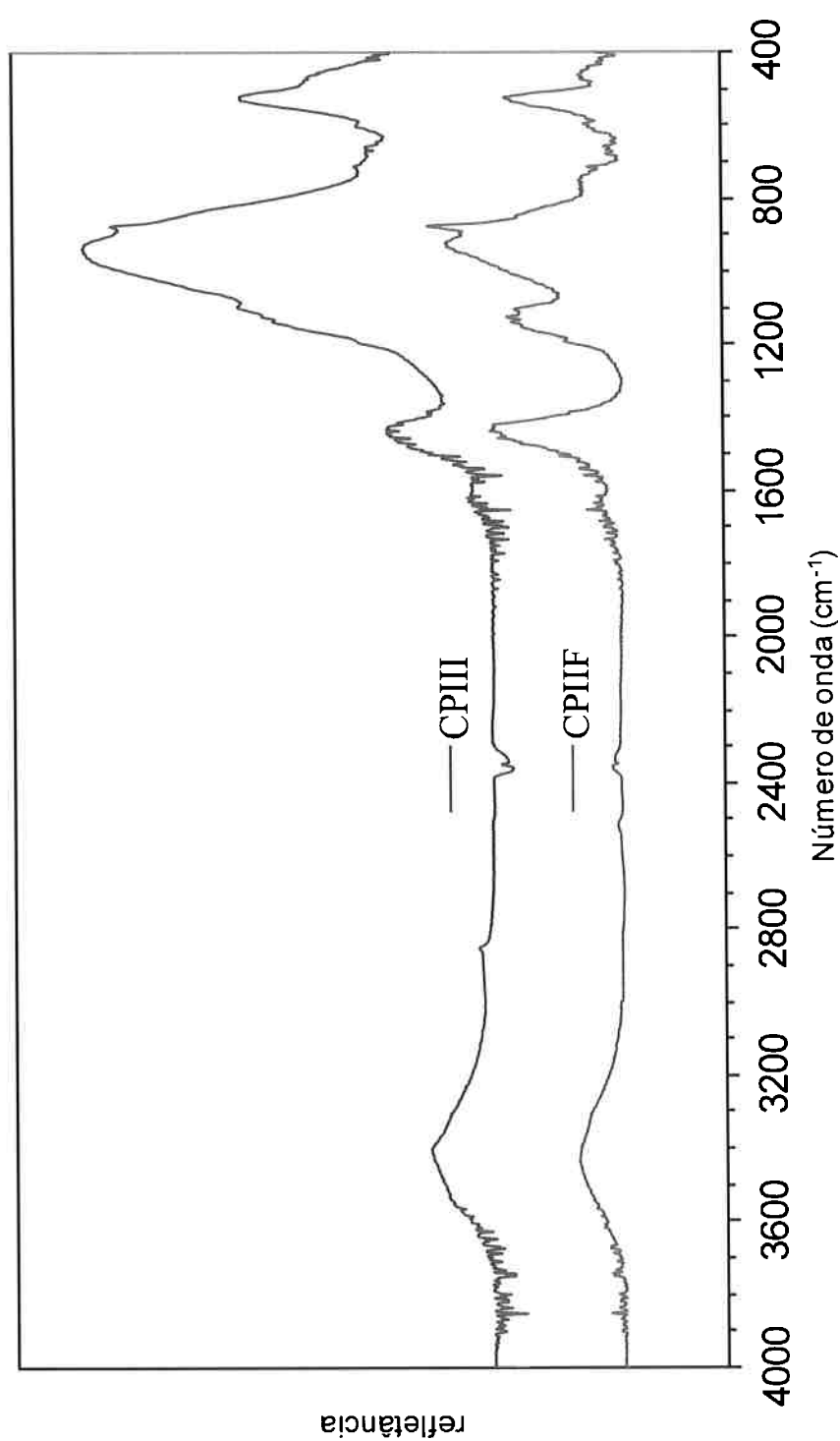


Figura 7.6 - Espectro de absorbância de infravermelho com transformada de Fourier para os cimentos CPM e CPIIF.

Os resultados para as amostras de resíduos de bauxita são mostrados na Figura 7.7 e Figura 7.8, para o lote I e II, respectivamente. Os resultados fazem parte do trabalho de mestrado de Garcia, apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 2012,(Garcia 2012) e assim mostram as curvas de FTIR para amostras de resíduo in natura, seco a 100°C, e calcinados a diferentes temperaturas até 800°C, que é o utilizado como *calcinado* no presente trabalho.

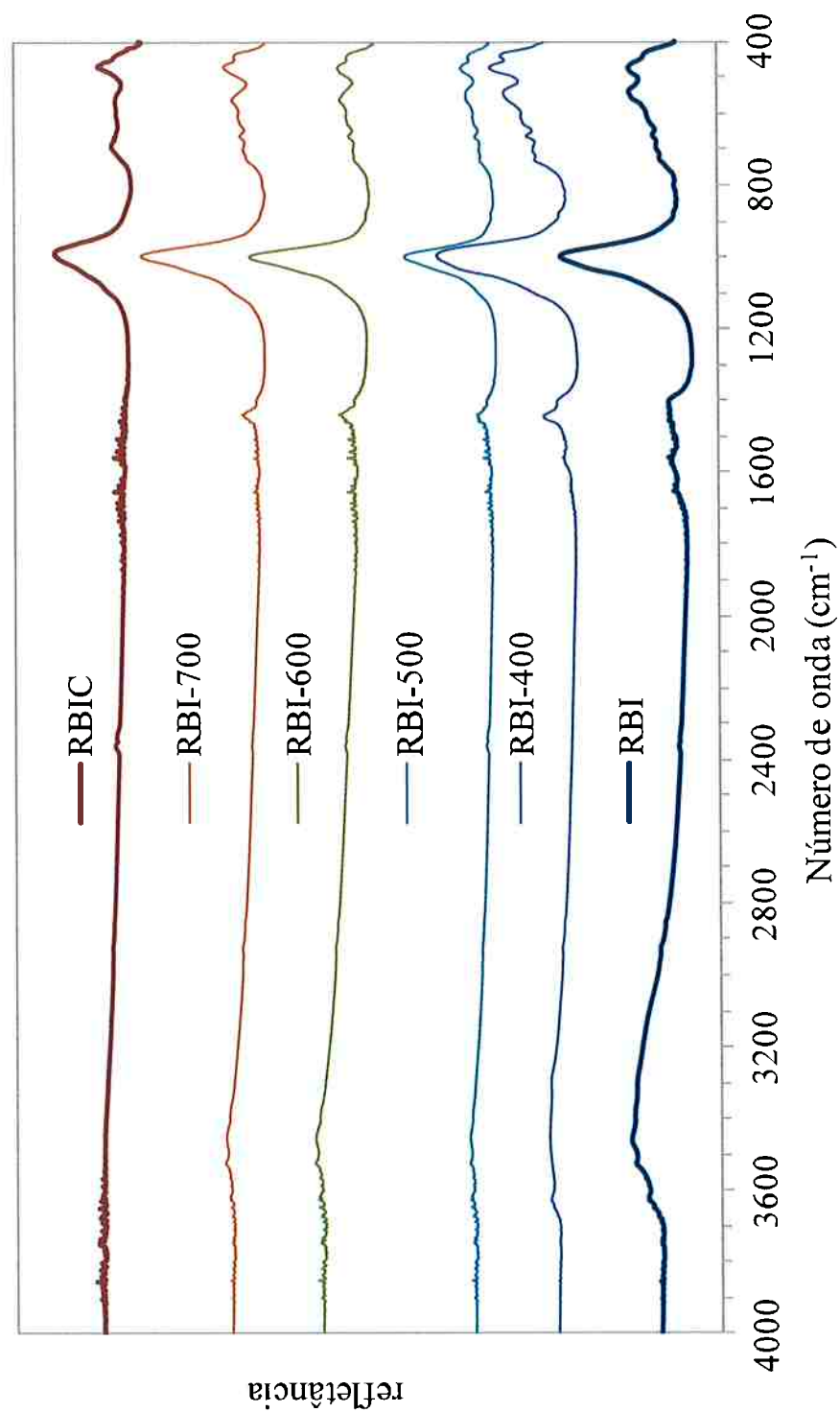


Figura 7.7 - Espectros de absorvância para resíduo de bauxita, lote I, in natura e tratado termicamente de 400°C até a temperatura de calcinação utilizada neste trabalho, de 800°C, em intervalos de 100°C (Adaptado de Garcia,2012).

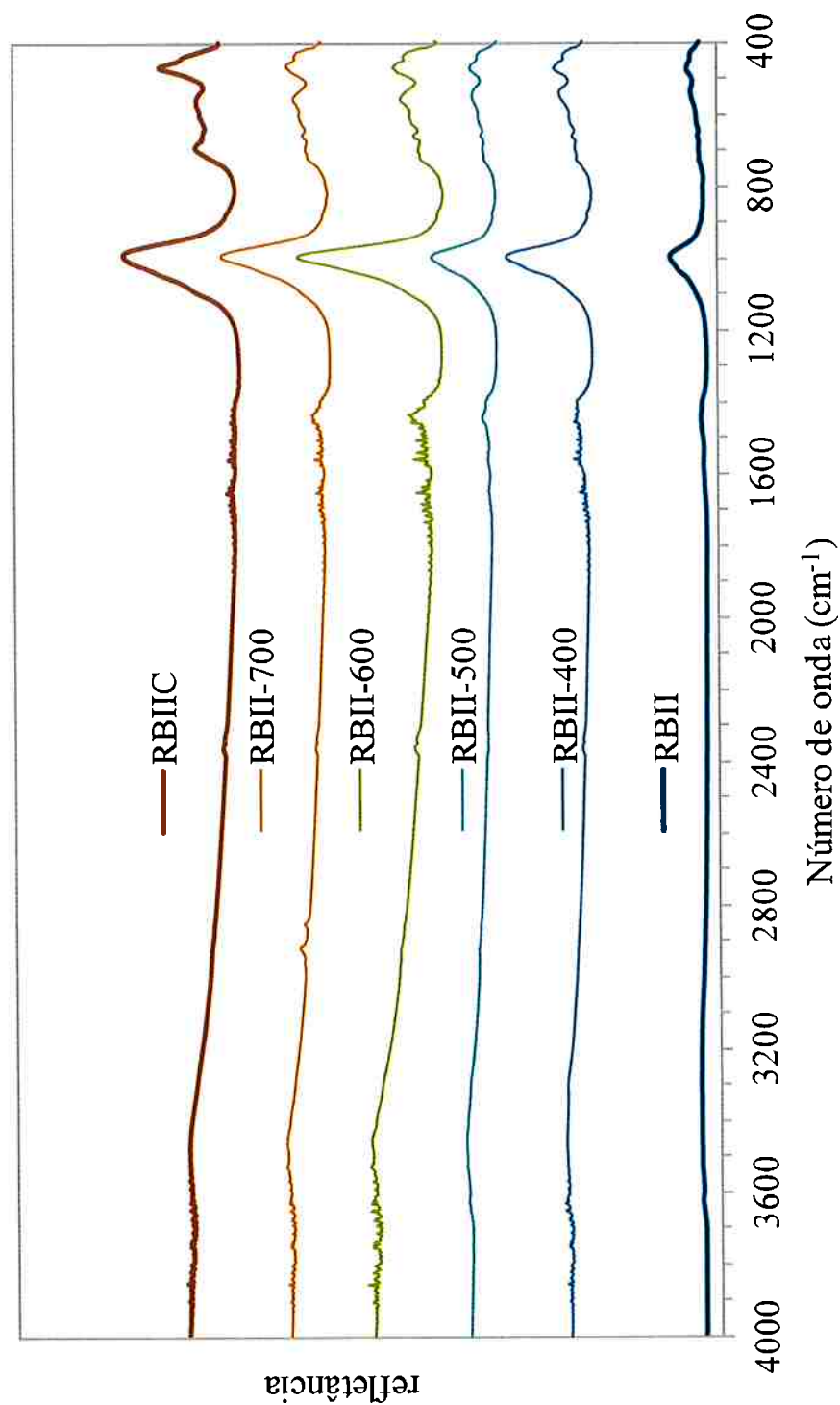


Figura 7.8 - Espectros de absorvância para resíduo de bauxita, lote II, in natura e tratado termicamente de 400°C até a temperatura de calcinação utilizada neste trabalho, de 800°C, em intervalos de 100°C (Adaptado de Garcia,2012).

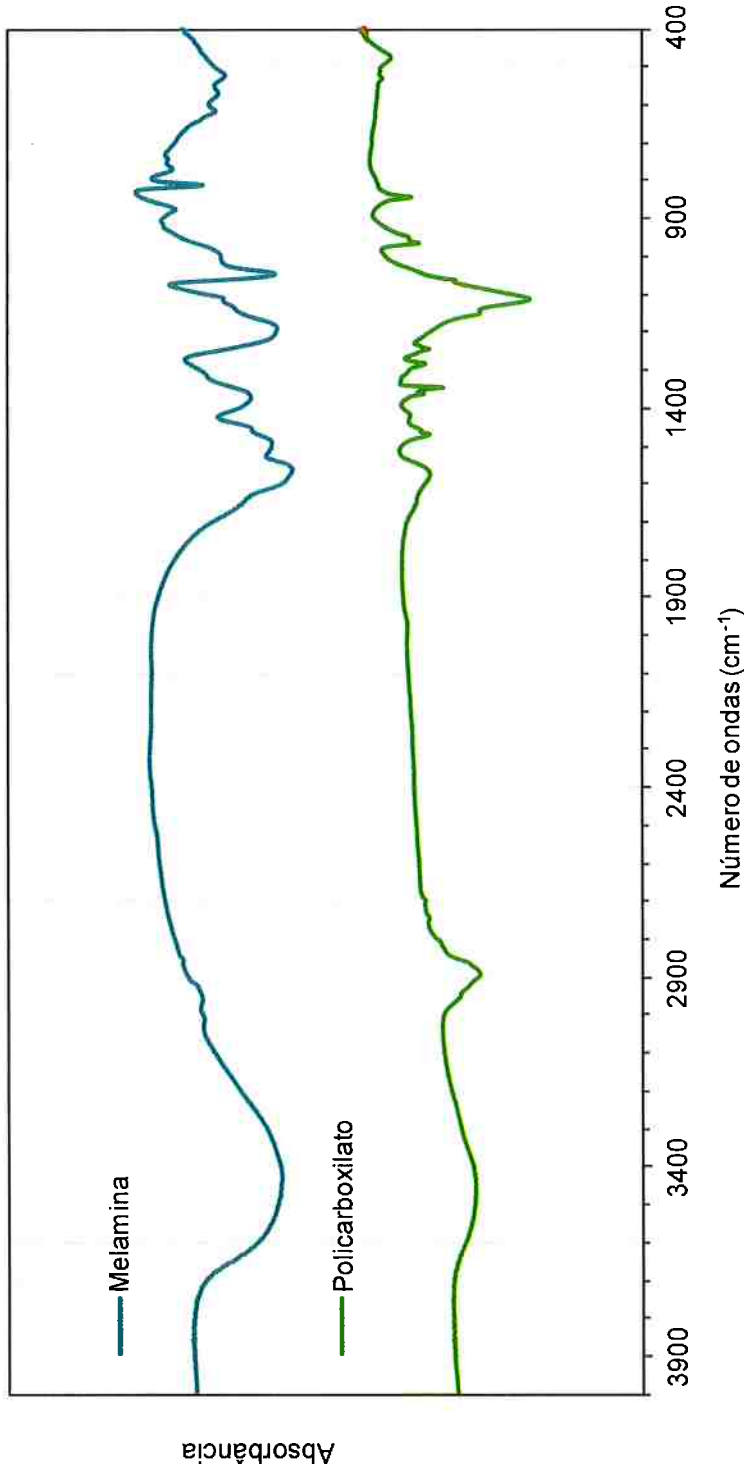
Para todas as amostras é notada a presença dos picos referentes à água na faixa de  $3500\text{cm}^{-1}$ , carbonatos, na região de  $1500\text{cm}^{-1}$ , e diversos picos referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de Si-O-Al (a cerca de  $700$  e  $1000\text{cm}^{-1}$ ) e flexões de óxidos possivelmente de silício, alumínio e ferro de  $420$  a  $460\text{cm}^{-1}$  (Castaldi et al. 2008).

Nota-se que os picos são os mesmos, e a variação de intensidade de alguns pode estar relacionada a variabilidade da composição das amostras de resíduos iniciais (mesmo antes do tratamento) e aos desvios do próprio ensaio.

Os resultados do mesma análise para os dispersantes são apresentados na Figura 7.9.

Ambos apresentam uma extensa região de absorção a cerca dos  $3400$ , região esta relacionada a presença de hidrogênio e hidroxilas. O policarboxilato apresenta um pico intenso a  $2900$  que pode estar relacionado a  $\text{CH}_2$  presente, também apresenta claramente dois picos menores mas bem visíveis entre  $1300$  e  $1400\text{cm}^{-1}$ , e outro entre  $1400$  e  $1500\text{cm}^{-1}$ , possivelmente relacionados a  $\text{COO}^-$ , característico dos ácidos carboxílicos, que deve estar ligado a um sódio (Na) ao verificar-se absorção a cerca de  $450\text{cm}^{-1}$ , relacionada a ligação Na-O.

A melamina apresenta um anel com nitrogênio. Uma possível região de absorção deste anel é acerca de  $1600\text{cm}^{-1}$ . A absorção a  $1300\text{cm}^{-1}$  pode representar o estiramento do semicírculo do anel e a contração da ligação C-N exógena (Marchewka 2002).



Tipo de ligação	$\nu$ H	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>	$\nu_s$ COO <sup>-</sup>	$\delta_{as}$ CH <sub>2</sub>	(COO <sup>-</sup> )	(CC)	(Na-O)
Região de absorção (cm <sup>-1</sup> )	3378, 3247	2916	1602	1502	1417, 1383	826	453

Figura 7.9 – Espectros de absorbância de infravermelho para os dispersantes a base de melamina e policarboxilato.

### 7.1.6 Potencial zeta e condutividade

A partir desse ensaio, é obtida a mobilidade eletroforética das partículas que compõem o material, uma vez que as cargas superficiais respondem ao campo aplicado. Ademais, essas cargas apresentam uma condutividade da solução que pode ser medida. Logo, são obtidos dois gráficos, que são apresentados na Figura 7.10.

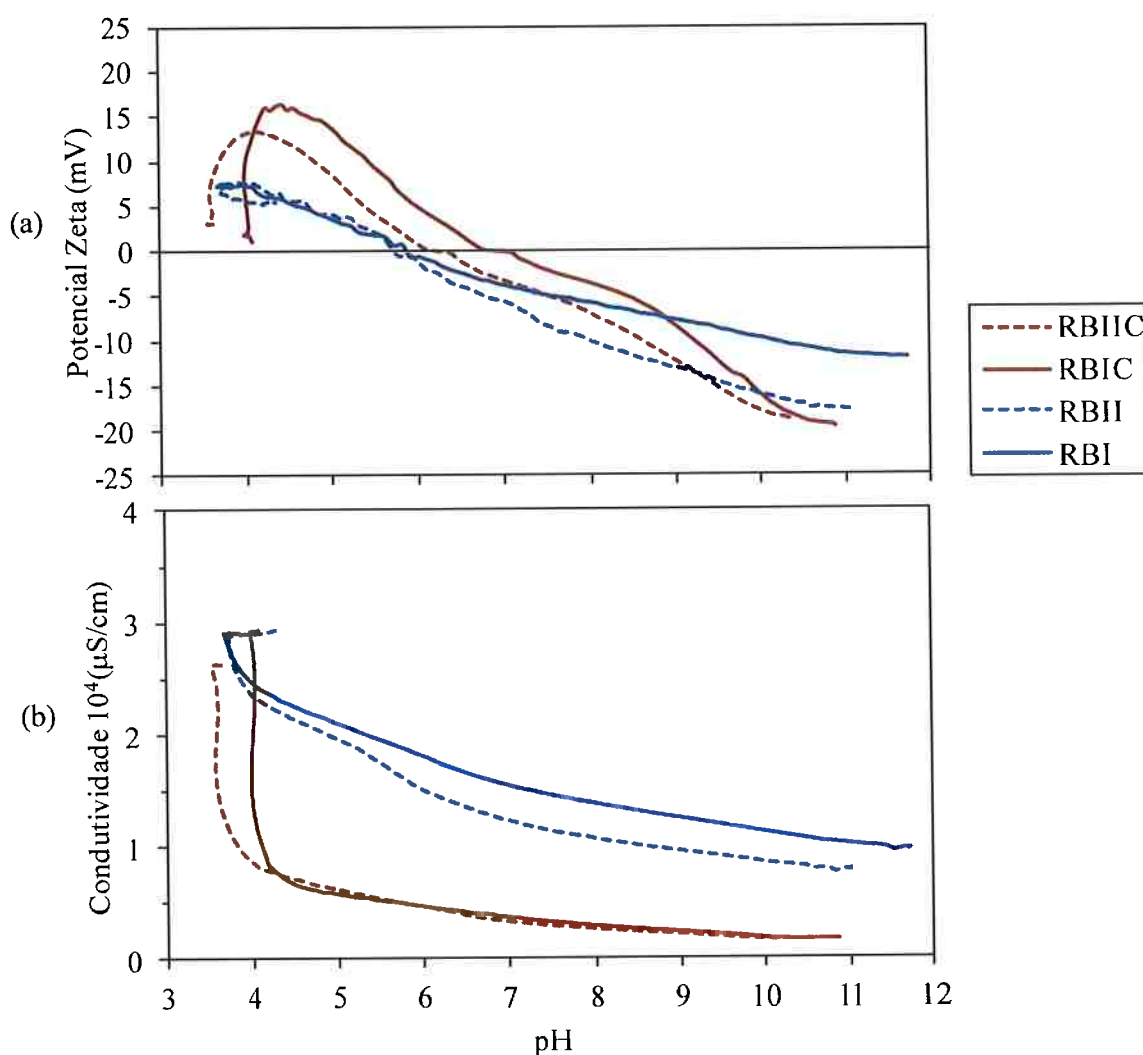


Figura 7.10 - Curvas de potencial zeta (a), obtido a partir da mobilidade eletroforética, e de condutividade da solução (b) para resíduos de ambos os lotes *in natura* (RBI e RBII) e calcinados (RBIC e RBIIC) em função do pH da solução.



Tendo em vista as curvas apresentadas, verifica-se que há uma grande variabilidade da presença de cargas na superfície dos dois lotes e uma modificação dada pela calcinação. Este efeito é o de deslocar as curvas, e consequentemente o ponto isoelétrico (em que as cargas superficiais estão em equilíbrio com a solução em determinado pH), a valores mais altos, ou seja, básicos, de pH. Em adição, a calcinação reduz a condutividade para valores de pH acima de 4.

Para valores abaixo de 4 de pH, há uma redução do potencial zeta e um abrupto aumento da condutividade, o que pode indicar a dissolução de componentes do material, como óxidos de ferro e outros metais presentes. O mesmo não é verificado para valores altos de pH, justamente porque no processo Bayer o material é submetido a pH alcalinos para solubilização dos óxidos de alumínio e não de outros metais.

A calcinação também reduz a condutividade da solução, ou seja, há um aprisionamento dos íons. De qualquer maneira, para ambos os lotes, calcinados ou não, as condutividades atingem os menores valores na faixa de pH típica de cimentos, de 12. Apesar disso, as cargas negativas são presentes e podem combinar-se com as positivas das partículas de cimento (Romano et al. 2013).

### 7.1.7 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica pode ser apresentada de modo discreto ou acumulado, conforme Figura 7.11, os valores acumulados são apresentados na Tabela 7.3 para valores de 10%, 50% e 90% da distribuição ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , respectivamente). As curvas mostram que os cimentos apresentam uma distribuição muito similar, com as mesmas ordens de grandeza, variando de  $0,1\mu\text{m}$  aos menores valores da ordem de  $100\mu\text{m}$ . A média para ambos está em  $20\mu\text{m}$ , e isso pode ser verificado lendo-se o diâmetro referente a 50%, no gráfico de distribuição acumulada. Esta leitura elimina o provável equívoco de um leitor verificar o diâmetro referente ao pico na distribuição direta sem considerar o formato da distribuição, que no caso está em logaritmo no eixo das abscissas e não apresenta distribuição

simétrica em relação ao pico. O que é válido para as curvas dos dois cimentos caracterizados.

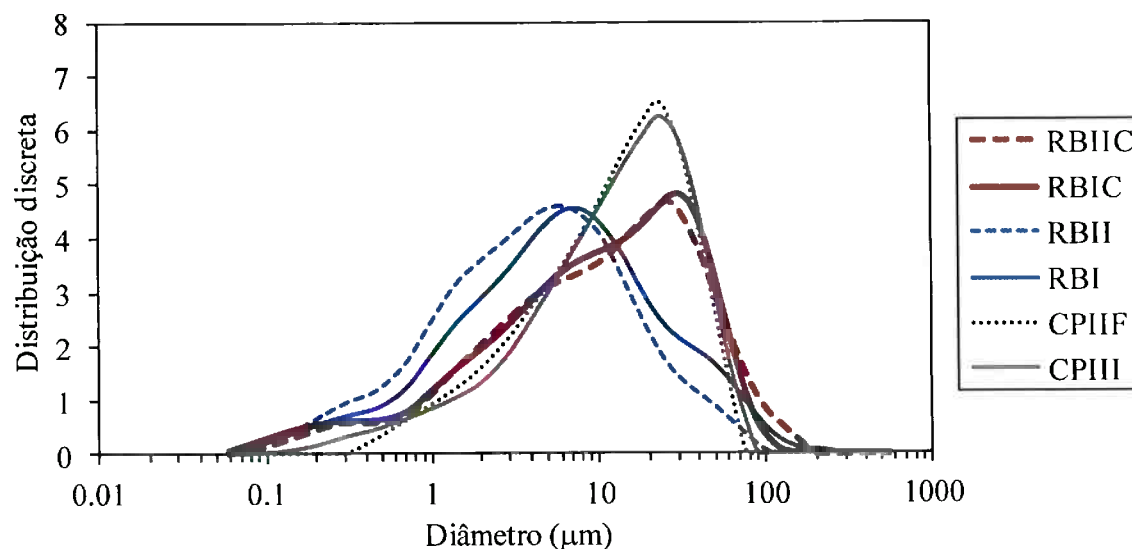


Figura 7.11 – Distribuição granulométrica discreta dos materiais utilizados (resíduos de ambos os lotes in natura ou calcinados, e cimentos).

Tabela 7.3 – Distribuição de tamanho de partículas acumulado (d10,d50 e d90).

Diâmetro das partículas (μm)						
	RBI	RBII	RBIC	RBIIC	CPIIF	CPIII
<b>D10</b>	0,8	0,6	0,9	1,1	2	2
<b>D50</b>	5,7	4,2	10,5	10,5	13	13
<b>D90</b>	35	20	42	48	35	37

As curvas mostram distribuições similares dos ambos os lotes, porém há efeito da calcinação. Esta provoca o deslocamento das curvas de ambos os lotes a maiores valores de diâmetro. A média dos diâmetros passa de cerca de 2μm para os lotes não calcinados, somente secos, a cerca de 10μm após calcinação. Assim, pode-se dizer que partículas finas e medianas passaram a se apresentar em partículas de maior diâmetro, grossas.

Repara-se que RBI apresenta uma distribuição mais fina que o cimento. Por consequência, pode-se pensar no uso do resíduo como filler em composições cimentícias. Com a calcinação do resíduo, a distribuição se aproxima daquela do

cimento, com um aumento do diâmetro das partículas. Tal aumento pode ser resultado de uma aglomeração das partículas e poderá ser visualizado pelas micrografias obtidas por MEV.

### 7.1.8 Área superficial específica e densidade real

Aspectos físicos dos cimentos são mostrados na Tabela 7.4 abaixo, por meio da densidade real (obtida por picnometria a gás hélio) e da área de superfície específica (ASE, obtida, por sua vez, por adsorção multimolecular). Os cimentos apresentam similar densidade real, sendo CPIII pouco menos denso que o CPIIF. Segue também que a ASE do CPIII é menor que a do CPIIF em cerca de 20%.

Tabela 7.4 – Propriedades físicas dos materiais particulados.

Amostra	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
<b>CPIIF</b>	3,00 ± 0,04	1,75
<b>CPIII</b>	2,89 ± 0,05	1,40
<b>RBI</b>	2,99 ± 0,04	29,6
<b>RBII</b>	2,92 ± 0,06	35,6
<b>RBIC</b>	2,97 ± 0,01	13,2
<b>RBIIIC</b>	2,84 ± 0,01	14,7

Verifica-se que os lotes não apresentam grande diferença quanto ao valor de densidade real. Após a calcinação há uma redução na média dos valores de densidade, porém este fato não é considerável, já que os desvios dos valores se sobrepõem. Do contrário, a área superficial apresenta uma maior diferença para os lotes somente secos, e uma significativa redução do valor após o resíduo ser tratado termicamente. Após uma redução de ASE a 44,6% para o lote I e a 41,4% para o lote II, ambos passam a apresentar valores mais similares de ASE.

Apesar das possíveis eliminações de água conforme verificado pela perda ao fogo e análise termogravimétrica, assim como possível decomposição de carbonatos, a densidade real não foi consideravelmente afetada. Essa superfície tem a respectiva área específica reduzida por possível redução de irregularidade

superficial, aglomeração e consequente aumento da massa da partícula resultante (ao comparar com as individuais que a formaram), e possíveis transformações de fase, como é o caso da eliminação da sodalita que pode se apresentar muito porosa.

A área superficial específica dos resíduos varia de cerca de 8 vezes a área do CPIIF, para calcinado, até quase 26 vezes a área do CPIII para o RBII, que apresenta o maior valor de área superficial específica. Consequentemente, a adição de resíduo a uma pasta cimentícia aumentaria a superfície específica do sistema, reduzindo a distância de separação de partículas e aumentando as interações entre as partículas e a tensão necessária para escoá-las (Oliveira et al. 2000). Far-se-ia necessária a utilização de aditivos dispersantes, com grupos funcionais para atuar por estabilização estérica, eletroestática ou eletroestérica. Assim o policarboxilato, poderia atuar como eletrostático, com a verificada presença do grupo COO- que apresenta cargas, e também estericamente pelas cadeias laterais em que estão ligados esses grupos.

A densidade real do policarboxilato em pó, foi medida por picnometria de gás He, contatando-se o valor de  $1,21 \pm 0,36 \text{ g.cm}^{-3}$ .

#### **7.1.9 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a visualização das partículas que compõem os cimentos. Assim, é possível verificar o tamanho, forma, e aspectos da superfície das partículas individuais e como elas estão dispostas e relacionadas entre si.

A Figura 7.12 mostra selecionadas micrografias do cimento CPIIF (em a) e do CPIII (em b). Nota-se que o CPIIF consiste de aglomerados de cerca de  $10\mu\text{m}$ , constituídos de partículas de cerca da metade do tamanho. Já o CPIII apresenta aglomerados de em torno de  $10\mu\text{m}$ , constituído de partículas ainda menores que  $5\mu\text{m}$ . As imagens ratificam os resultados de distribuição granulométrica. A maior irregularidade notada em (a), referente ao CPIIF, vai de acordo com a maior ASE apresentada.

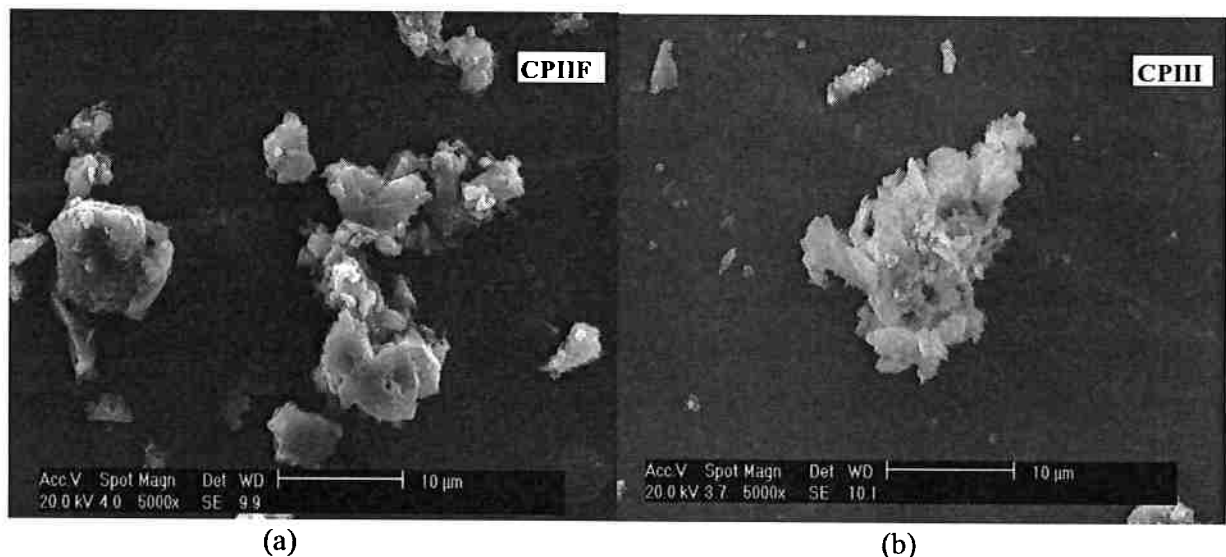


Figura 7.12 – Micrografias obtidas por elétrons secundários para os cimentos CPIIF (a) e CPIII(b).

A Figura 7.13 mostra algumas imagens obtidas para os resíduos de bauxita in natura (RBI e RBII) e calcinados (RBIC e RBIIC). Verifica-se uma grande irregularidade da superfície das partículas, a ponto de inferir-se que essas são aglomerados de indivíduos menores, também visualizadas nas laterais dos campos de imagens. Interessante também que as imagens para calcinadas mostram partículas maiores, o que vai de acordo com os resultados de distribuição granulométrica.

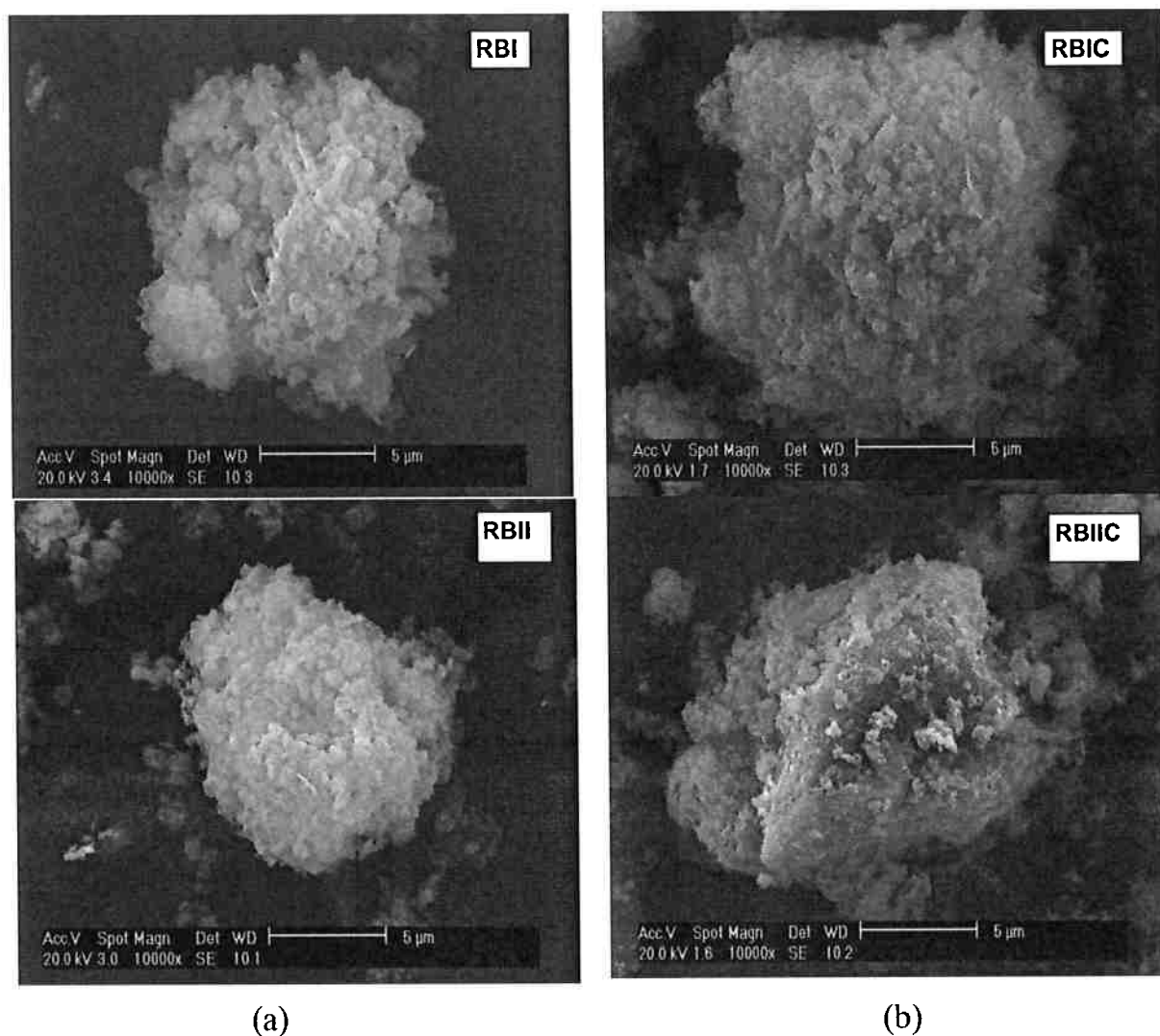


Figura 7.13 – Micrografias de partículas de resíduo de bauxita obtidas por elétrons secundários, com 10000x de aumento. Em (a), tem-se as imagens para os resíduos in natura, e em (b), para os calcinados.

### 7.1.10 Considerações

A caracterização dos resíduos de bauxita mostra que os lotes são muito similares quanto à composição química, cristalina e quanto às propriedades físicas das partículas. Isso pode facilitar o desenvolvimento de uma aplicação para tal material.

A calcinação não altera a composição química quanto ao teor dos metais (sob forma de óxidos), mas reduz o teor de água presente no material, como mostra a menor perda ao fogo e a menor variação de massa por DTG. Adicionalmente, a calcinação promove uma distribuição granulométrica mais grossa, aproximando-se daquelas dos cimentos, e reduz significativamente a área superficial específica do resíduo.

Em geral, os resíduos, *in natura* ou calcinados, apresentam maiores teores de alumínio e sódio que os cimentos. A presença do alumínio completa a composição do cimento, e mostra uma ineficiência do processo Bayer. Já o sódio pode influenciar as reações de hidratação do cimento e representa um risco ao ambiente pelo uso ou descarte do resíduo. A maior ASE do resíduo em comparação ao cimento afeta a ASE global do sistema resíduo-cimento, podendo afetar a consolidação do material. Outro fator que afeta esta consolidação é distribuição granulométrica mais fina por parte do resíduo *in natura*, sendo a calcinação responsável por deslocar a distribuição, porém alterar as cargas superficiais (e logo, potencial zeta) das partículas do resíduo.

## 7.2 Comparação entre os tipos de cimento

Esta parte do trabalho avaliou a variação do teor de substituição de cimento por resíduo para diferentes sistemas em aspectos do estado fresco e endurecido das pastas. Os sistemas variaram em lotes ("I" ou "II") e tratamentos térmicos (somente secos ou ainda calcinados a 800°C, "C"), e possibilitando a comparação desses sistemas para dois tipos de cimento: "F", CPIIF, com filler calcário; e "I", CPIII com escória de alto forno.

### 7.2.1 Resíduo *in natura*

Os estados frescos das pastas foram avaliados por meio de ensaios reológicos de fluxo e oscilação, e calorimetria. Os resultados são apresentados

abaixo nessa ordem, comparando-se os diferentes teores de substituição de resíduo de bauxita de cada lote (I ou II) para cada cimento (CPIIF ou CPIII).

### 7.2.1.1 Reometria de fluxo

Os resultados do ensaio de reometria são apresentados na Figura 7.14, em gráficos da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento. Somente foram considerados os lotes de resíduo secos. Acima estão os resultados para as pastas com o CPIIF e o resíduo do lote I e abaixo, do lote II.

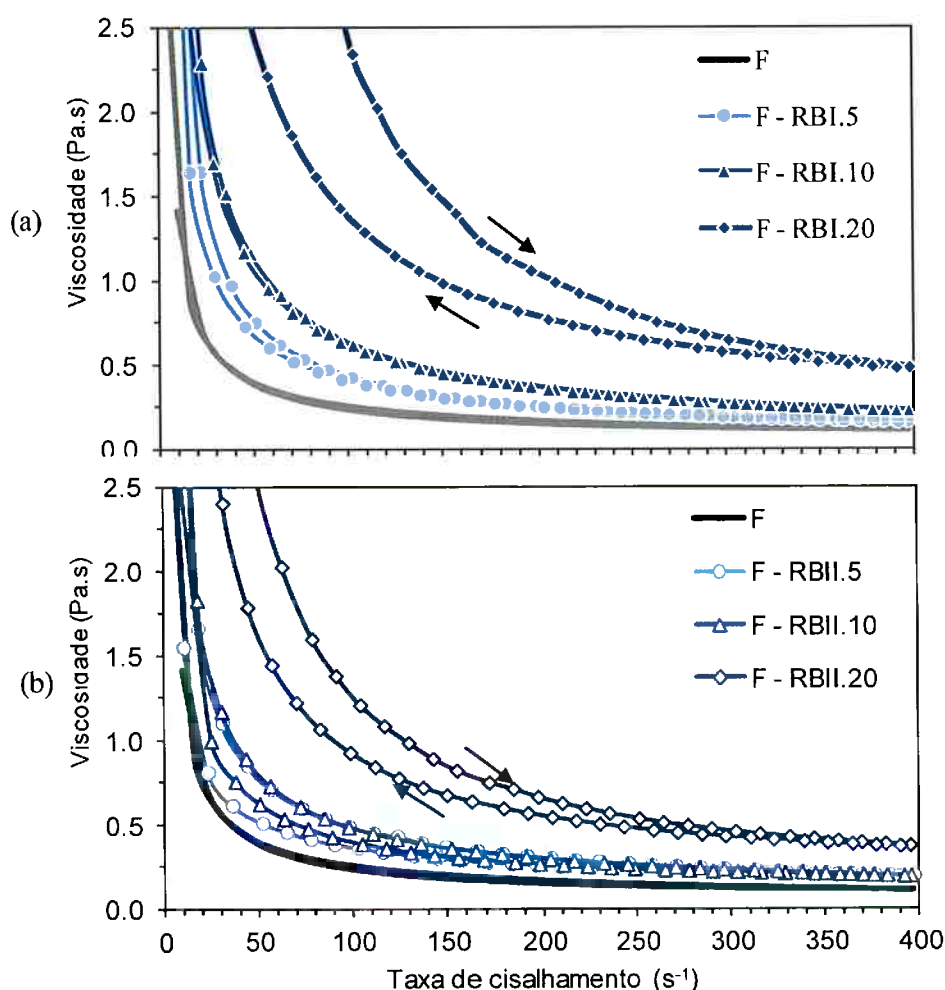


Figura 7.14 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para formulações com teores de 0,5, 10 e 20% de substituição de resíduo de bauxita em cimento CPIIF submetidas a ensaio de fluxo. Em (a) são apresentados os resultados para o Lote I e em (b), para o lote II.



A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa também foi estimada e é apresentada nos gráficos da Figura 7.15, somente como critério ilustrativo, visto que há íntima relação entre a viscosidade e a tensão de cisalhamento, e as tendências seguidas foram as mesmas.

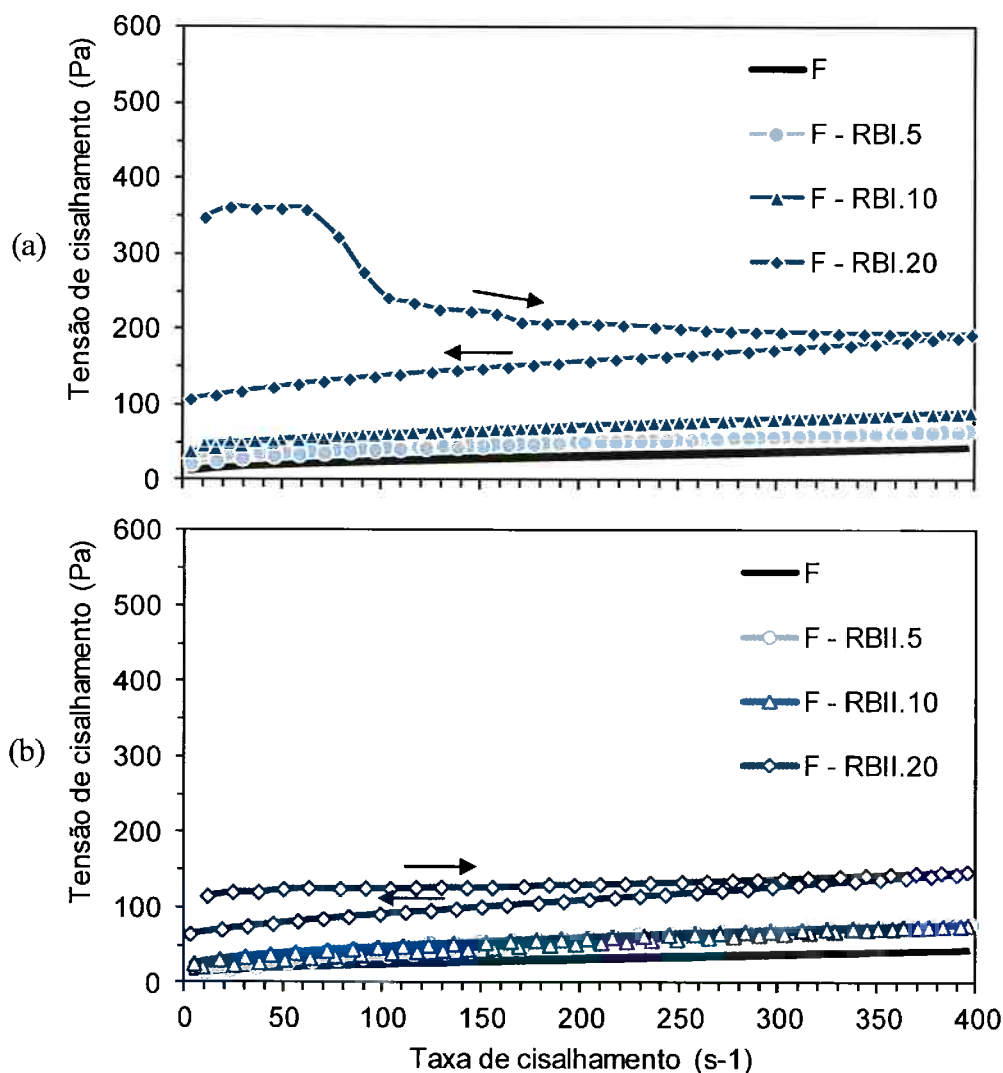


Figura 7.15 – Curvas de aceleração e desaceleração do ensaio de fluxo para pastas com teores de 5,10 e 20% de resíduo de bauxita do lote I (a) e lote II(b) em substituição ao cimento CPIIF. Com F como referência de pasta pura.

Em todos os casos foram observados perfil de tixotropia positiva (área de histerese maior que zero) e comportamento de fluidos pseudoplásticos com tensão de escoamento (ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento).

Apesar de, pela definição, tixotropia positiva corresponder a diminuição da viscosidade em função do tempo, mantendo-se a tensão aplicada constante, aqui o perfil de tixotropia das pastas foi somente quantificada a partir da variação da área de histerese (área inscrita entre as curvas de aceleração e desaceleração), que foi maior quanto maior o teor de resíduo em substituição parcial ao cimento.

Quando se trata de materiais cimentícios, em que há reação de hidratação após o contato com a água, é natural o aumento da viscosidade em função do tempo, não sendo correta a utilização do termo tixotropia conforme a definição.

As mesmas relações são apresentadas para as pastas formulada com cimento do tipo CP III (I). Desta maneira, a Figura 7.16 apresenta os resultados para viscosidade aparente e a Figura 7.17, para a tensão de cisalhamento, ambos em função da taxa de cisalhamento aplicada ao material submetido ao ensaio de fluxo.

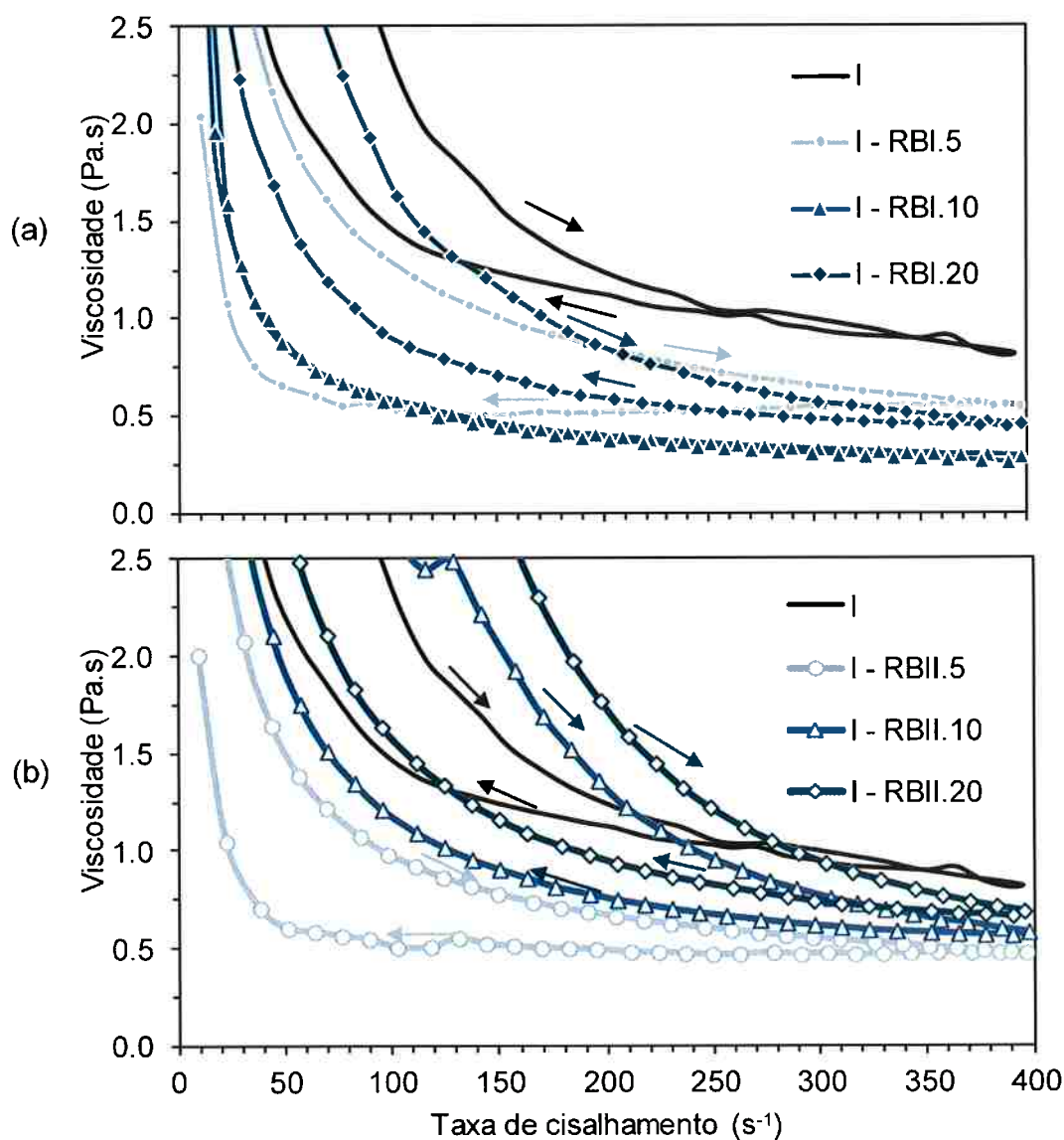


Figura 7.16 - Variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para formulações com teores de 0,5,10 e 20% de substituição de resíduo de bauxita em cimento CPIII submetidas a ensaio de fluxo. Em (a) são apresentados os resultados para o Lote I e em (b), para o lote II.

Ao substituir parte do cimento por resíduo de bauxita, nos teores aqui considerados, as curvas são deslocadas para menores valores de viscosidade. Os menores valores de viscosidade para dada taxa, são obtidos para substituição de 5%. Aumentando-se o teor para 10% e 20% a viscosidade passa a subir cada vez mais.

Verifica-se também uma diferença entre os lotes. Para o lote I os valores de viscosidade correspondentes a aceleração são todos mais baixo que o do cimento

puro. O mesmo não é válido para o lote II, em que as amostras I-RBII.10 e I- RBII.20 apresentam valores de viscosidade maiores que do cimento durante a aceleração, dada a taxa de cisalhamento.

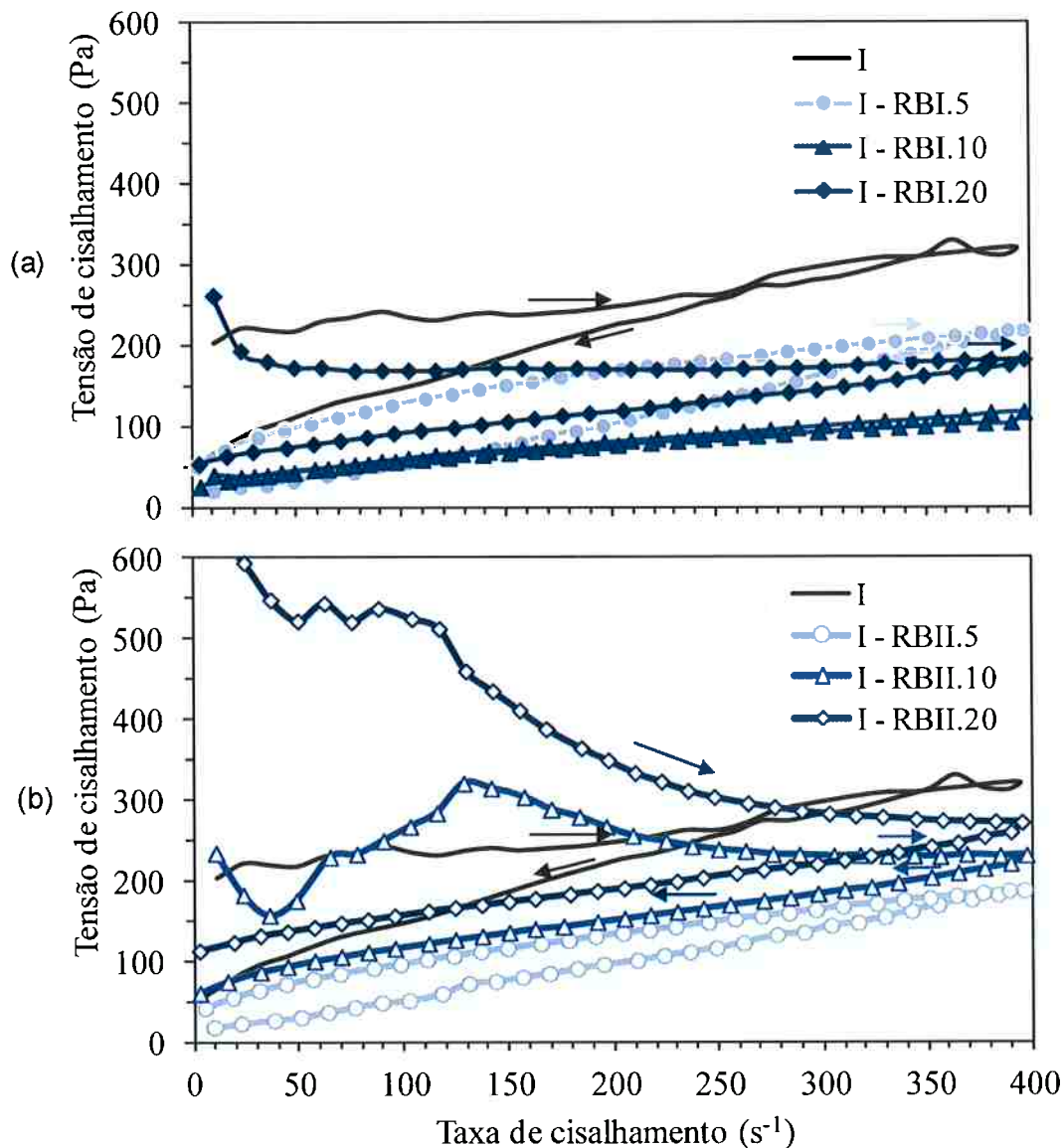


Figura 7.17 - Curvas de aceleração e desaceleração do ensaio de fluxo para pastas com teores de 5,10 e 20% de resíduo de bauxita do lote I (a) e lote II (b) em substituição ao cimento CPIII. Com F como referência de pasta pura.

As curvas de tensão de cisalhamento mostram também irregularidade e diferença entre os lotes. Sendo as menores tensões exercidas para substituição em 10% para o lote I, e 5% para o lote II.

Para comparar mais facilmente o efeito dos teores de cada lote nos cimentos foram criados os gráficos da Figura 7.18 a partir dos valores de tensão de

escoamento (a) e viscosidade aparente (b) em função do teor de resíduo de bauxita em substituição ao cimento. A tensão de escoamento é o valor da tensão de cisalhamento quando a taxa de cisalhamento é mais próxima a zero após desaceleração e relacionada ao esforço inicial para que haja escoamento. A viscosidade aparente foi tomada a taxa de  $400\text{s}^{-1}$ .

O efeito dos lotes é mais diverso entre si para o cimento CPIII (I –RBI, I –RBII) em comparação com o cimento CPIIF (F – RBI, F - RBII). Para o cimento CPIII há uma redução dos valores, tanto de tensão de escoamento como viscosidade, e posterior aumento. Isso difere dos resultados para o cimento CPIIF, em que a adição de resíduo e o aumento de seu teor, aumentam a tensão de escoamento e viscosidade.

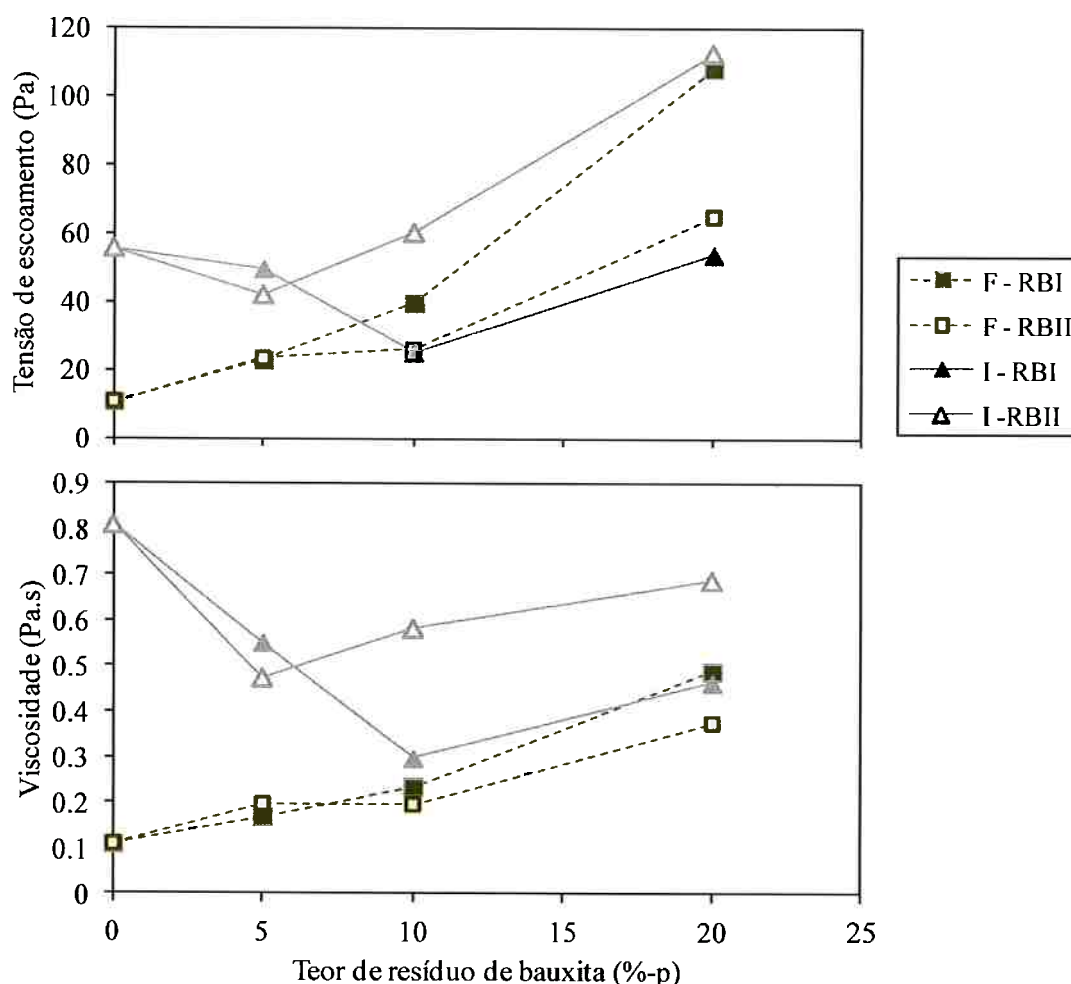


Figura 7.18 - Efeito dos teores de substituição de resíduo de bauxita de cada lote para cada cimento em valores *absolutos* de tensão de escoamento e viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de  $400\text{s}^{-1}$ .

De maneira geral, os efeitos do resíduo no cimento CPIIF parecem menores ao avaliar os resultados em valores absolutos. Entretanto, uma análise do impacto em relação aos valores de cimento puro fará melhor essa comparação. Afinal, os valores da tensão de escoamento e viscosidade aparente são diferentes para pastas puras de diferentes cimentos. Essa análise pode ser feita a partir da Figura 7.19, em que são apresentados os valores de tensão de escoamento para cada pasta com diferentes teores de resíduo ( $\tau_e$ ) normalizados pelo valor referente a pasta pura ( $\tau_e^0$ ) em (a), e a mesma relação quanto a viscosidade aparente a taxa de  $400\text{s}^{-1}$  em (b).

Observando os gráficos, verifica-se que, diferentemente dos valores absolutos, os valores relativos de tensão e viscosidade para cimento CPIII apresentam menor variação. Ou seja, o impacto do aumento do teor de resíduo em pastas formuladas com cimento CPIII é menor do que para CPIIF.

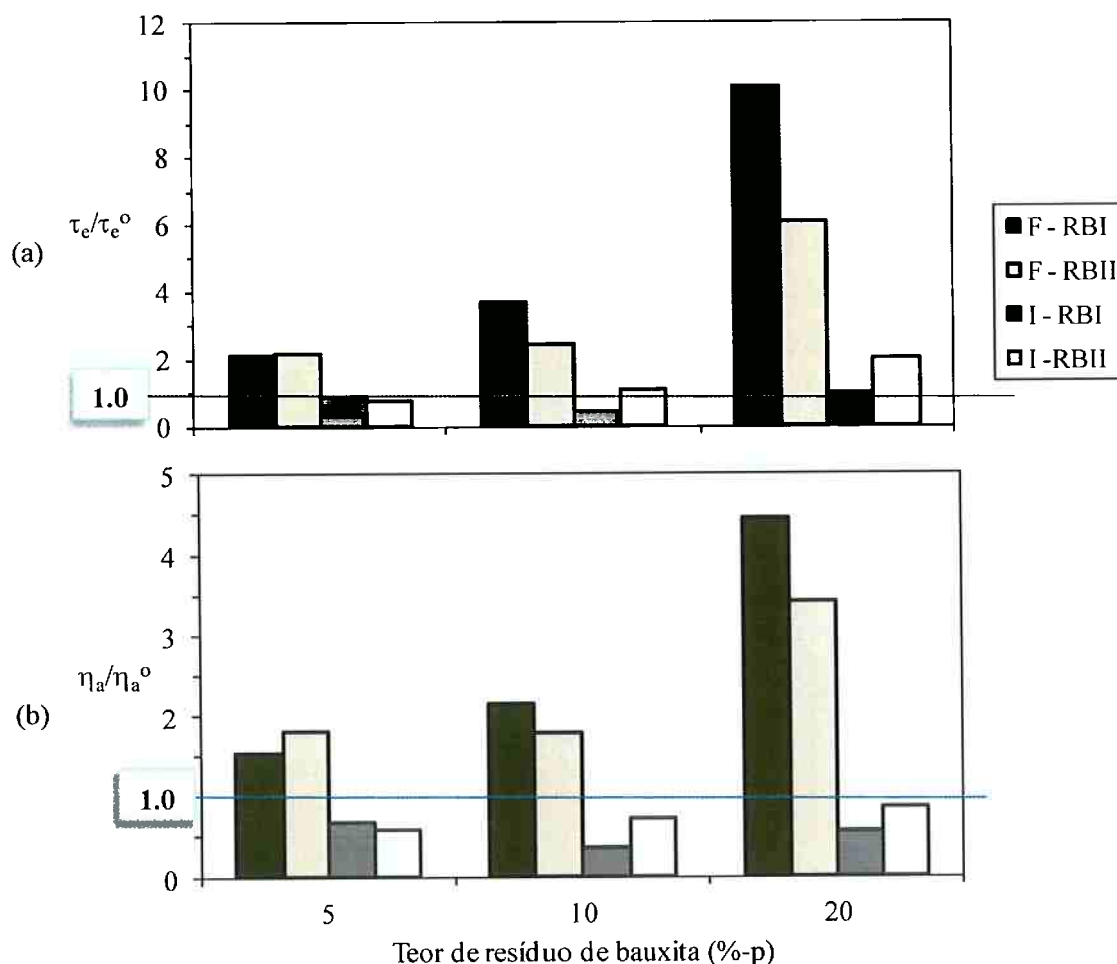


Figura 7.19 - Efeito dos teores de substituição de resíduo de bauxita de cada lote para cada cimento em valores *relativos* aos da referência (F ou I) de tensão de escoamento e viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de  $400\text{s}^{-1}$ .

### 7.2.1.2 Reometria oscilatória

Os resultados do ensaio de reometria oscilatória são apresentados em curvas do módulo de armazenamento elástico ( $G'$ ) em função do tempo de ensaio. A apresentação é feita da mesma maneira que para o ensaio de fluxo: efeitos dos diferentes teores de ambos os lotes de resíduo de bauxita para os dois cimentos utilizados.

Na Figura 7.20, observa-se a curva de  $G'$  em função do tempo para formulações com cimento CPIIF. A escala logarítmica é utilizada para melhor visualizar possíveis inflexões presentes em tempos iniciais.

Diferente do que foi observado para os ensaios de fluxo contínuo, durante a consolidação os lotes de resíduo tiveram influência.

Com o lote II houve um aumento gradual na taxa de consolidação enquanto que para o lote I a aglomeração e, conseqüentemente, o aumento no valor de  $G'$  foi instantâneo.

Independente disso, os valores de  $G'$  atingiram a ordem de grandeza de  $10^6$  Pa rapidamente com o uso de resíduo de bauxita ilustrando o impacto das variações tanto na área superficial específica quanto na composição química dos sistemas.

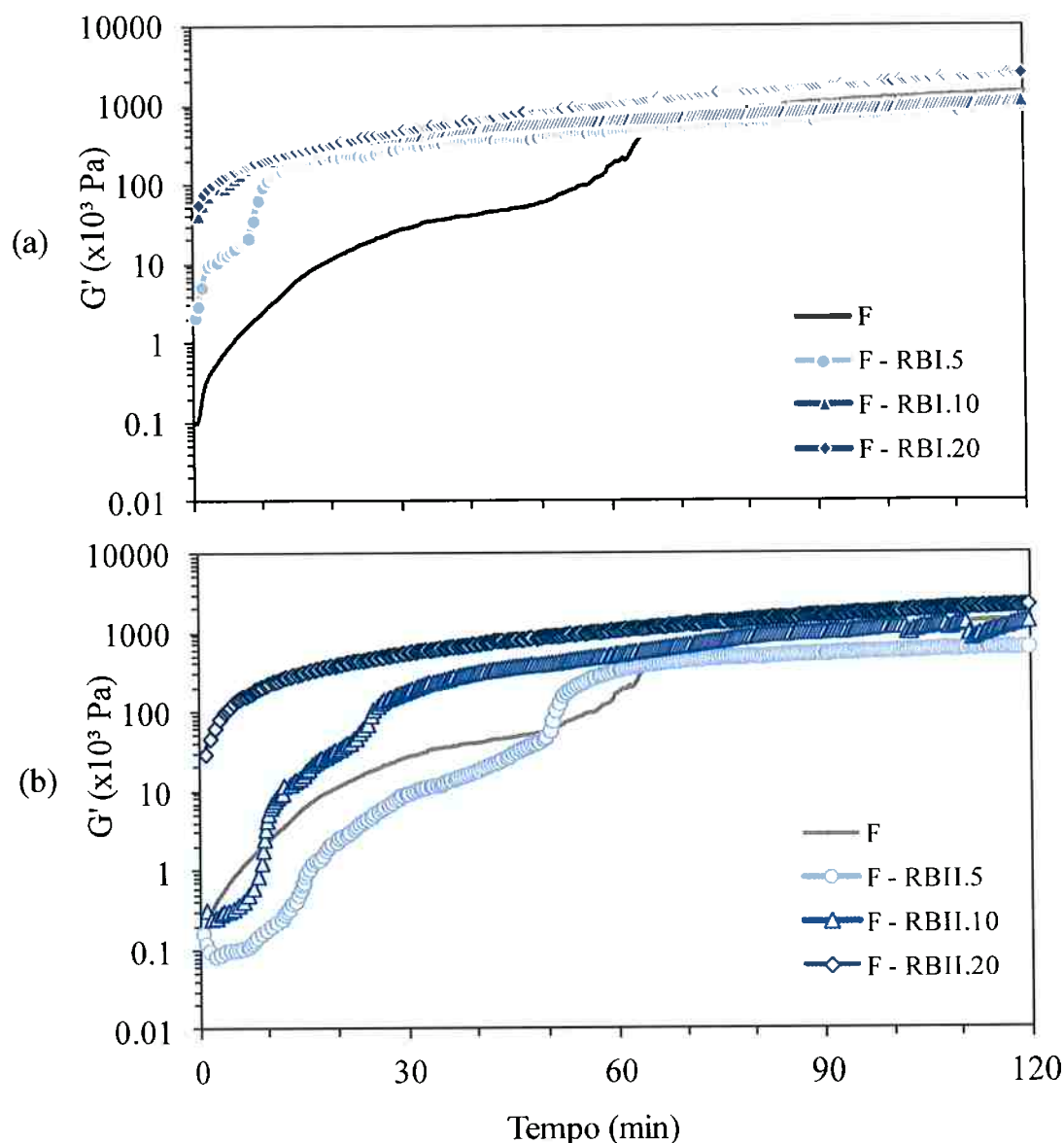


Figura 7.20 – Consolidação das pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita do lote I (a) e II(b) com cimento CPIIF submetidas a reometria oscilatória.

As curvas apresentam um formato típico de consolidação. Ou seja, por mais que  $G''$  aumente, o valor de  $G'$  cresce mais rapidamente, e assim o valor da relação  $G''/G'$  diminui. Isso significa que o material armazena mais energia elástica do que perde por deformação irreversível, plástica.

Ao adicionar-se resíduo nas formulações, as curvas apresentaram-se mais regulares. O teor de 5% tem o maior atraso na redução do valor de tangente de delta a um valor constante para ambos os lotes. O lote II apresenta maiores diferenças entre as curvas do que o lote I.



As pastas formuladas com cimento tipo CPIII apresentaram resultados diferentes daquelas com CPIIF, conforme apresentado na Figura 7.21.

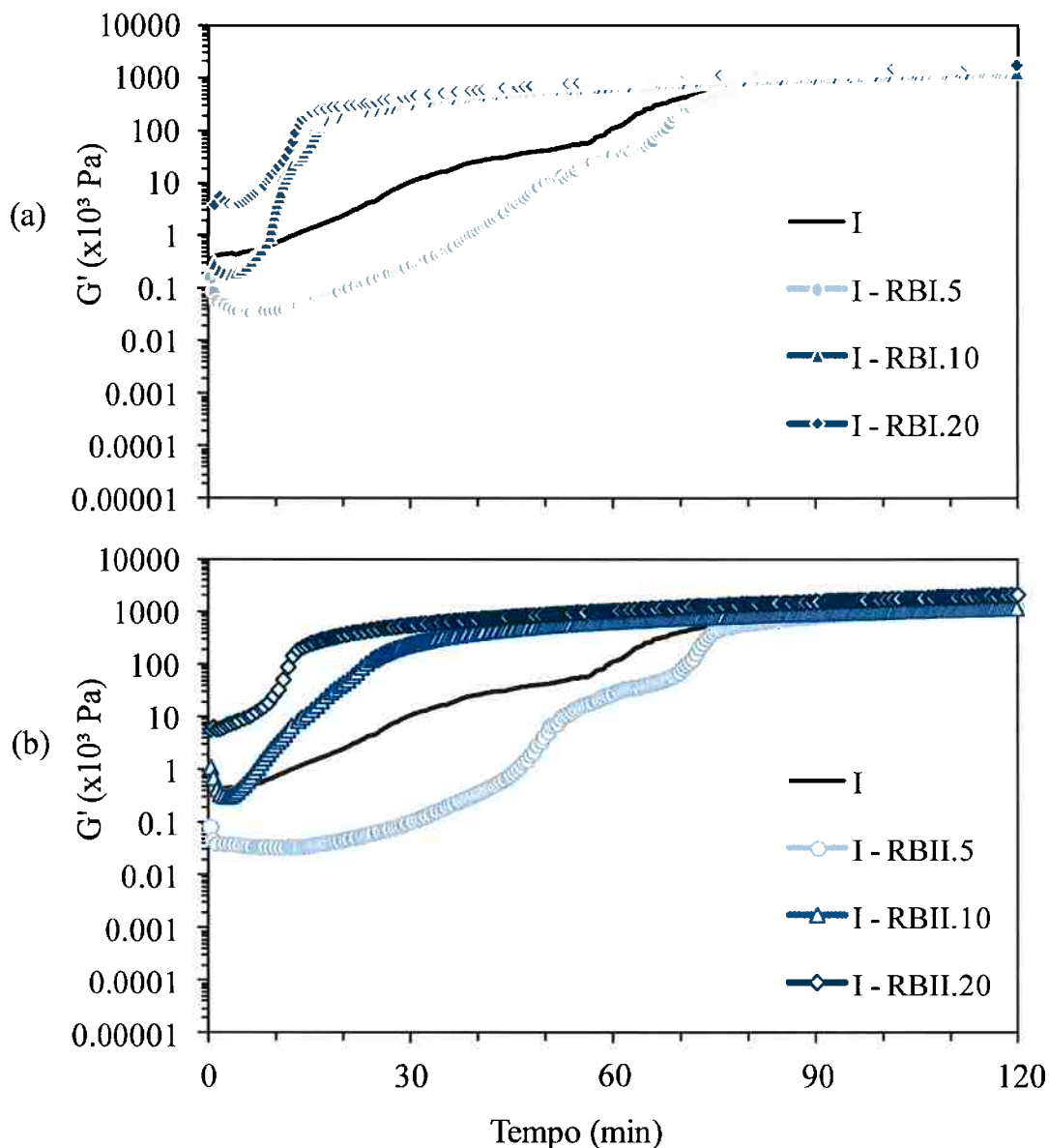


Figura 7.21 - Consolidação das pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita do lote I (a) e II(b) com cimento CPIII submetidas a reometria oscilatória.

Os resultados mostram que a adição de 5% (I – RBI ou II.5) levou a um deslocamento da curva a menores valores de  $G'$  em comparação com a pasta de referência sem adição de resíduo (I). Isso ocorreu para ambos os lotes até cerca de 75 minutos, quando as curvas passam a se encontrar em valores de ordem de grandeza de  $10^6$  Pa. Ao incrementar-se o teor de resíduo, as pastas passam a ter

uma aceleração do crescimento de  $G'$ , sendo este aumento para pastas com 10% e 20% de resíduo mais velozes que a referência.

É interessante salientar que, independentemente do tipo de cimento, a consolidação das pastas com resíduo do lote II foi sempre mais lenta que para as pastas com o lote I. Isso pode ser justificado por uma maior contribuição do potencial zeta, que é mais negativo para o lote II em pH alcalino, do que da ASE que é maior para o lote II e afetaria de modo a aglomerar mais facilmente as partículas.

### **7.2.1.3 Calor liberado durante hidratação**

O calor liberado durante a hidratação do cimento dependerá da composição química do material e a adição do resíduo de bauxita torna o sistema complexo devido aos diferentes componentes presentes nele. A visualização de curvas de fluxo de calor facilitam a divisão da atividade química das pastas em estágios (Romano et al. 2013; Romano et al. n.d.).

Assim, a Figura 7.22 mostra as curvas de fluxo de calor em função do tempo para formulações com cimento CPIIF. Os valores foram normalizados pela massa de cimento utilizado. Deve-se constatar que durante o período inicial de dissolução e precipitação de compostos hidratados, o aumento do teor de resíduo de bauxita levou a um aumento do calor liberado inicialmente.

Com o aumento do teor de resíduo, houve uma extensão do tempo de indução, mais nítido para o lote I. O pico de hidratação foi maior para maiores teores de resíduo nas formulações. No final de 48h de ensaio, constatou-se um aumento no calor total liberado pelas pastas.

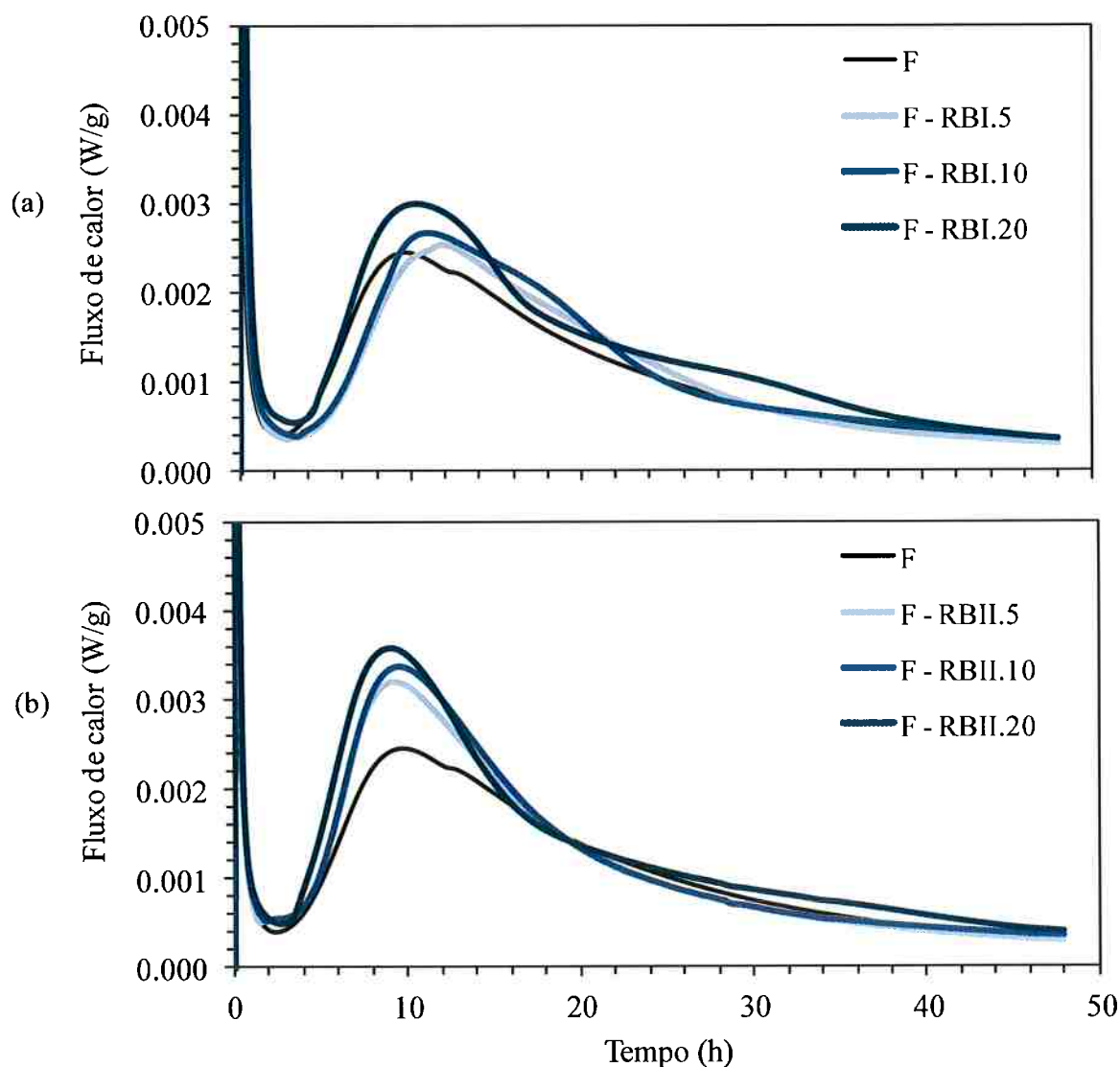


Figura 7.22 – Fluxo de calor durante a hidratação do cimento a 23°C com diferentes teores de resíduo do lote I (a) e lote II (b) em substituição parcial ao cimento CPIIF.

A Figura 7.23 mostra as curvas resultantes da calorimetria isotérmica para pastas formuladas com cimento com escória, CPIII. Neste caso o efeito da adição de resíduo de bauxita foi muito mais complexo.

Com o aumento do teor de resíduo, houve uma maior liberação de calor durante o pico inicial de dissolução e precipitação. Já o período de indução foi deslocado a tempos maiores, e até 10% houve uma antecipação do pico de hidratação.

Para pastas com substituição de 20%, há um pico muito próximo àquele de dissolução/precipitação, possivelmente de aluminato tricálcico. (Oliveira et al. 2007)

Após o tempo de indução há um pico que deve corresponder aos maiores picos de hidratação de pastas com menores teores de resíduo (formação de *silicato de cálcio hidratado* - CSH) (Banfill n.d.), seguido de um pico maior provavelmente relacionado aos picos suaves formados com 5% e 10% após os picos de formação de CSH (formação de diferentes aluminatos), sendo relacionados à formação de monosulfoaluminatos (Filho 2008; Banfill n.d.)

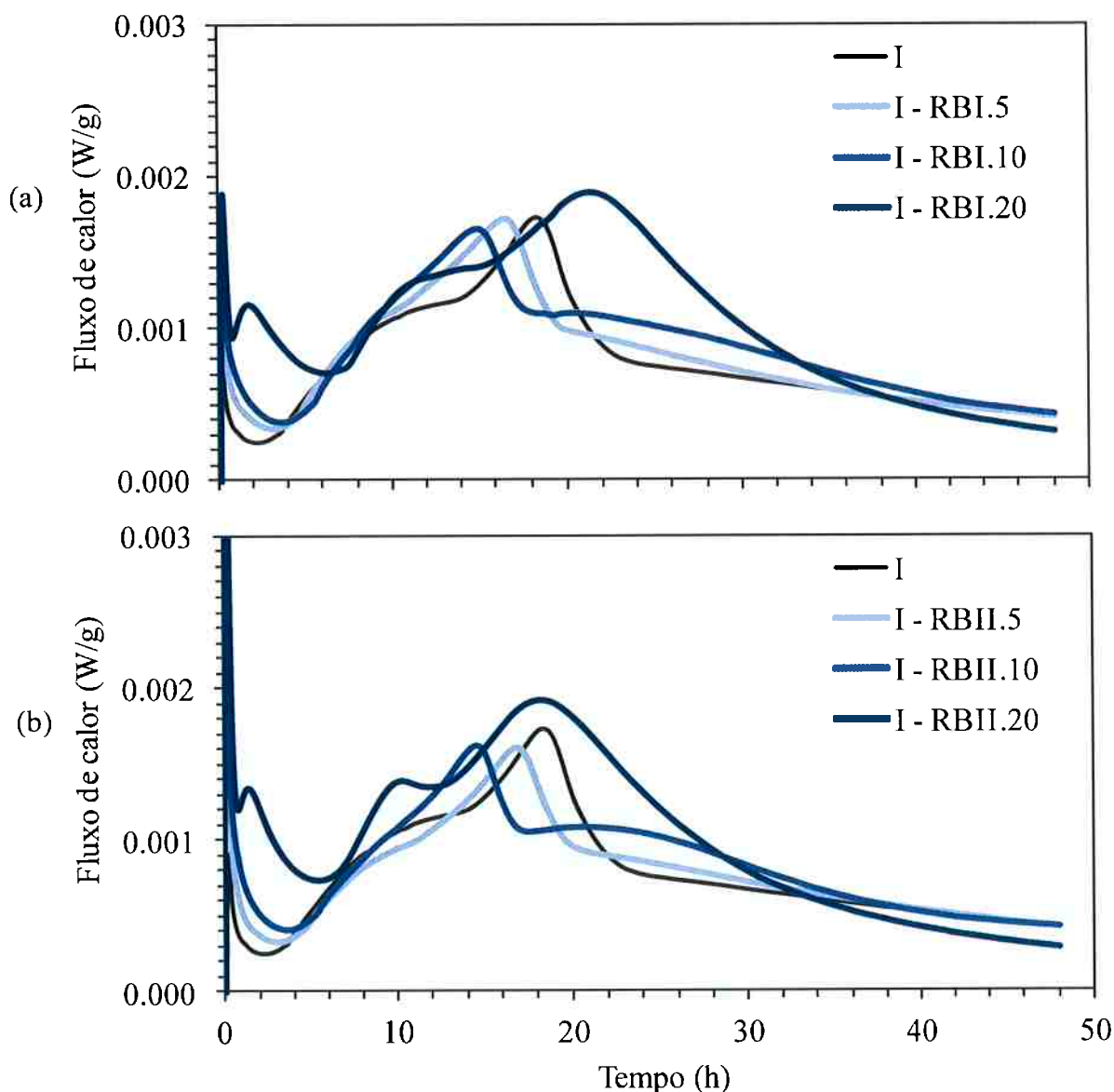


Figura 7.23 - Fluxo de calor durante a hidratação do cimento a 23°C com diferentes teores de resíduo do lote I (a) e lote II (b) em substituição parcial ao cimento CP III.

Após consolidação e reações químicas as pastas encontram-se no estado endurecido. Assim, adicionais avaliações foram feitas, como porosidade, módulo de

elasticidade e resistência mecânica de amostras em discos produzidos com as pastas até então avaliadas.

#### 7.2.1.4 Porosidade

As porosidades abertas, obtidas pelo método de Arquimedes, puderam ser também utilizadas para calcular a porosidade total a partir da densidade do material. Os resultados para amostras com cimento CPIIF são mostrados na Figura 7.24 a seguir.

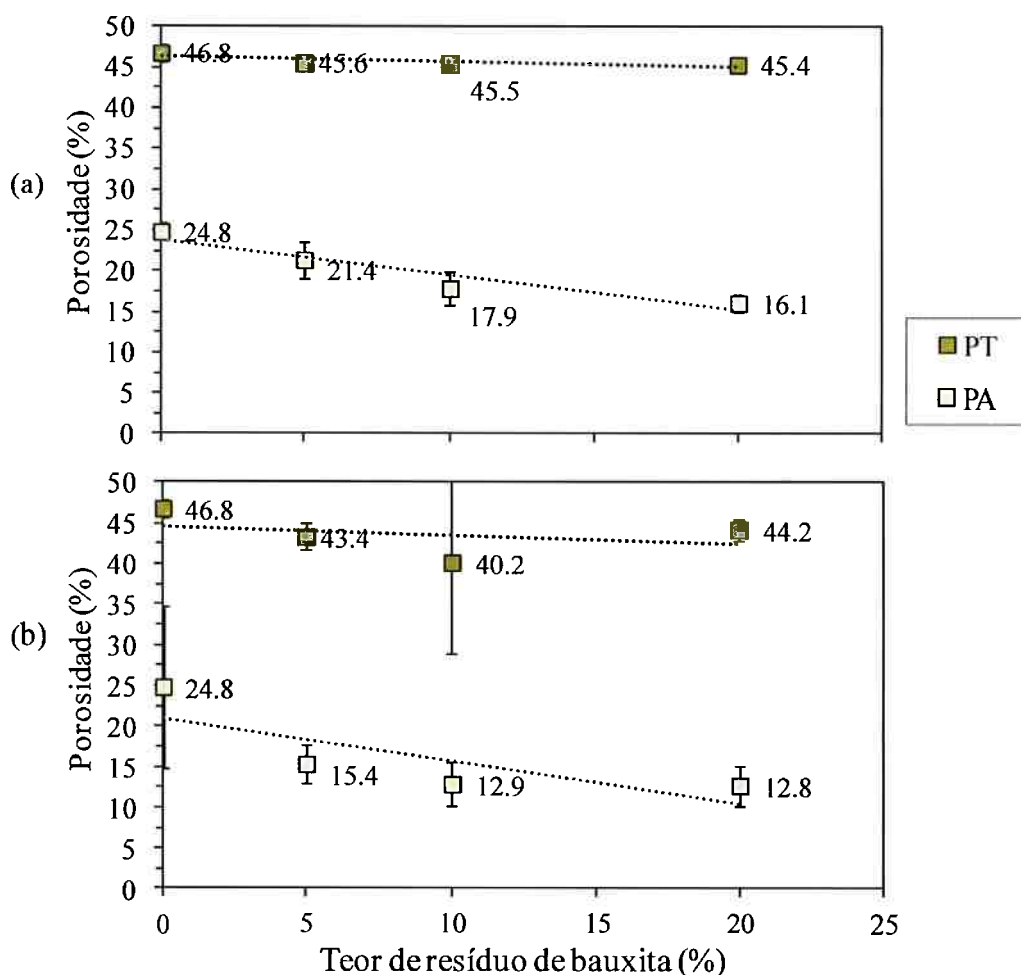


Figura 7.24 – Porosidades abertas (PA) e totais (PT) de amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita, em (a) do lote I, e em (b) do lote II, em substituição ao cimento, tipo CPIIF.

Verifica-se que com a presença do resíduo, os desvios diminuíram e há uma redução da porosidade aberta. Entretanto, não se pode afirmar que essas porosidades abertas variam em função do teor. As porosidades totais se mantêm dentro dos desvios.

Já a Figura 7.25 apresenta os resultados para amostras com cimento com escória, tipo CPIII. O efeito do resíduo nas porosidades se apresenta de modo muito similar ao àquele para CPIIF.

Há uma leve redução das médias das porosidades abertas pela adição do resíduo, porém esse efeito é estatisticamente insignificante, estando os valores dentro dos desvios-padrão das amostragens. As porosidades totais se mantêm em valores constantes dentro do desvio padrão das amostragens.

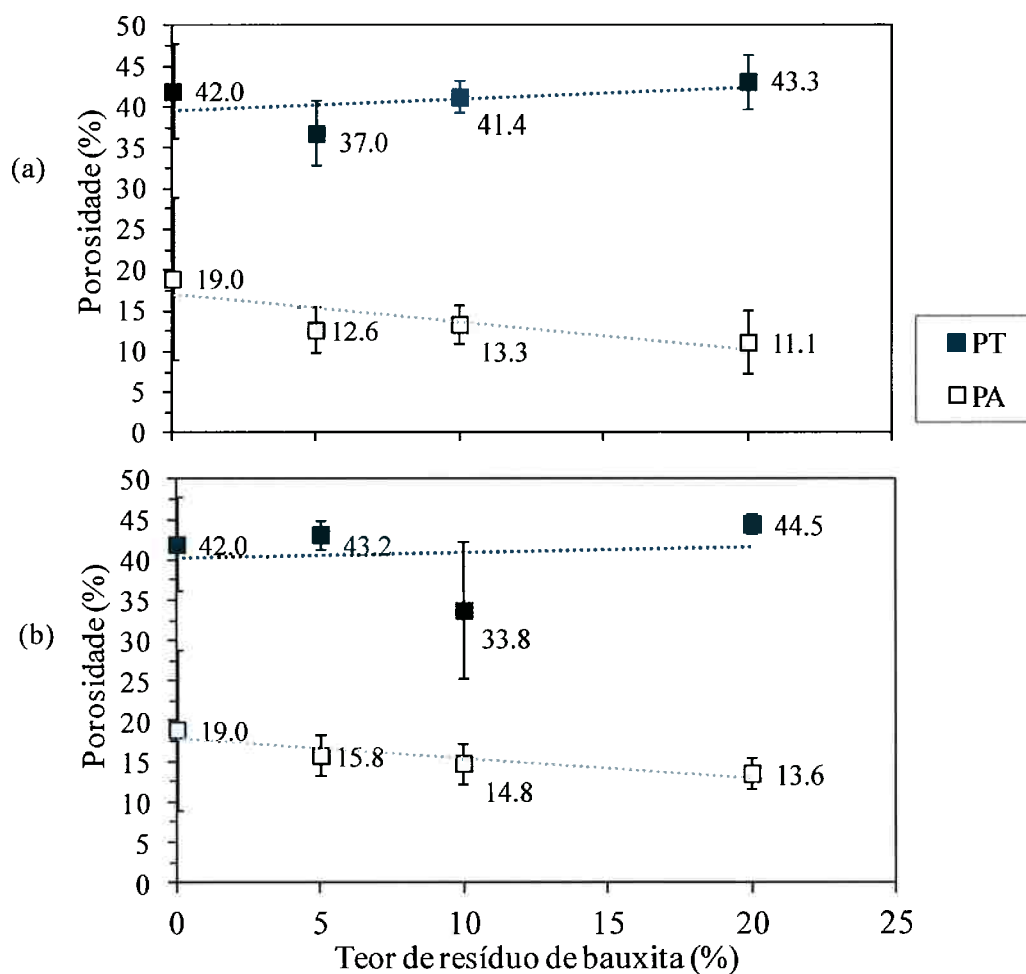


Figura 7.25 - Porosidades abertas (PA) e totais (PT) de amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita, em (a) do lote I, e em (b) do lote II, em substituição ao cimento, tipo CPIII.

#### 7.2.1.5 Módulo de elasticidade

Os resultados do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico por ultrassom são exibidos na Figura 7.26 para formulações com CPIIF, e na Figura 7.27 para CPIII. Os valores das médias dos módulos normalizados pelo teor de cimento são também exibidos. Em termos de aplicação, relaciona-se a propriedade do material resultante com a quantidade de cimento que será usado na obra.

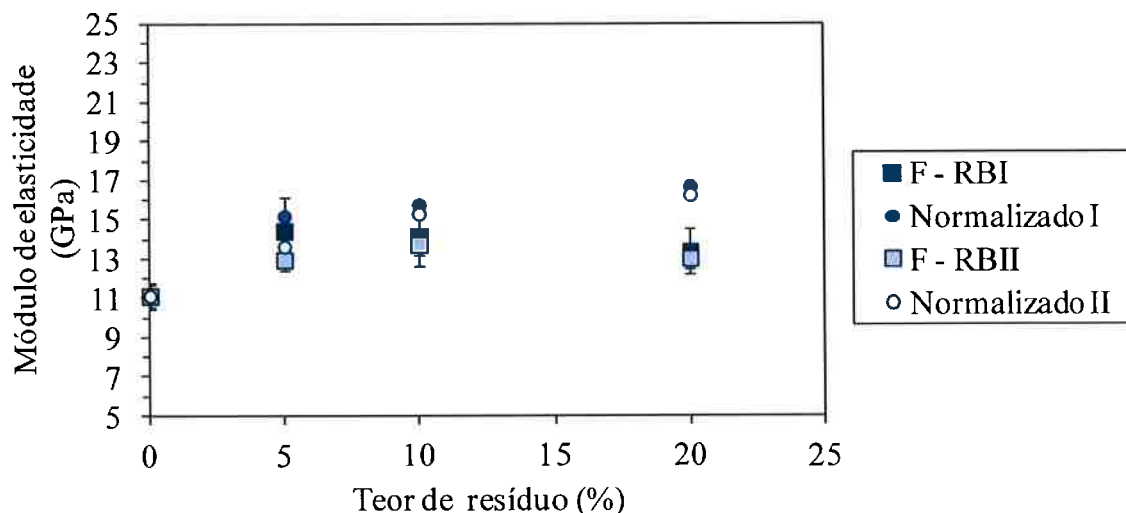


Figura 7.26 – Módulos de elasticidade para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIIF, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento.

Nota-se que a presença do resíduo levou a maiores valores de módulo de elasticidade, porém esses não variaram com cimento. Fato diferente ao analisar-se os valores normalizados, que tendem sempre a crescer com o aumento do teor de resíduo. Os resultados para os diferentes lotes são similares.

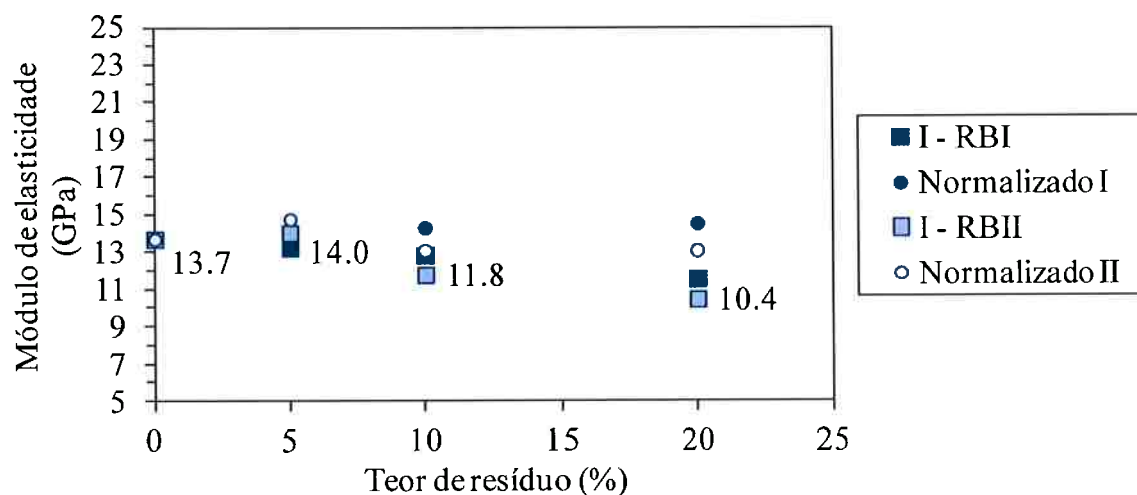


Figura 7.27 - Módulos de elasticidade para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIII, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento.

No caso de amostras com a utilização do cimento CPIII, as médias diminuem com o aumento do teor de resíduo. Já com a normalização, nota-se que o módulo de elasticidade mantém-se constante a cerca de 14GPa.



Com os valores de módulo de elasticidade tentou-se identificar uma correlação deles com a porosidade total das amostras (Figura 7.28), já que a teoria prevê que quanto maior a porosidade, menor o módulo. Entretanto isso não pôde ser afirmado, devido à grande dispersão das medidas, que foi maior para composições com CPIII.

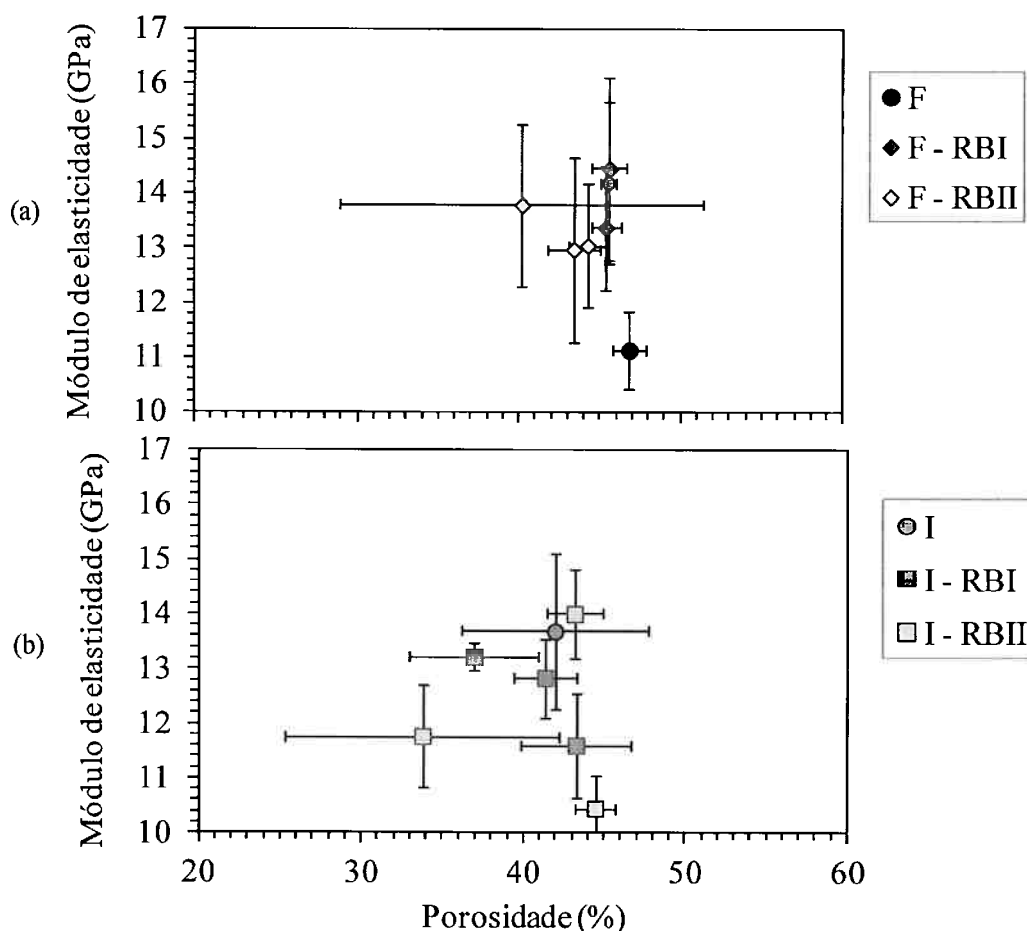


Figura 7.28 - Correlação entre módulo de elasticidade e porosidade para amostras com CPIIF (a) e CPIII (b) após 7 dias de cura.

#### 7.2.1.6 Resistência mecânica

Os valores de tensão na ruptura, frágil, dos discos submetidos a compressão diametral são apresentados na Figura 7.29 para amostras com cimento CPIIF e substituição de resíduo de bauxita de cada lote, e na Figura 7.30 para CPIII.

Novamente, aqui a normalização pelo teor em massa de cimento foi feita tendo em vista a aplicação do material no projeto da obra.

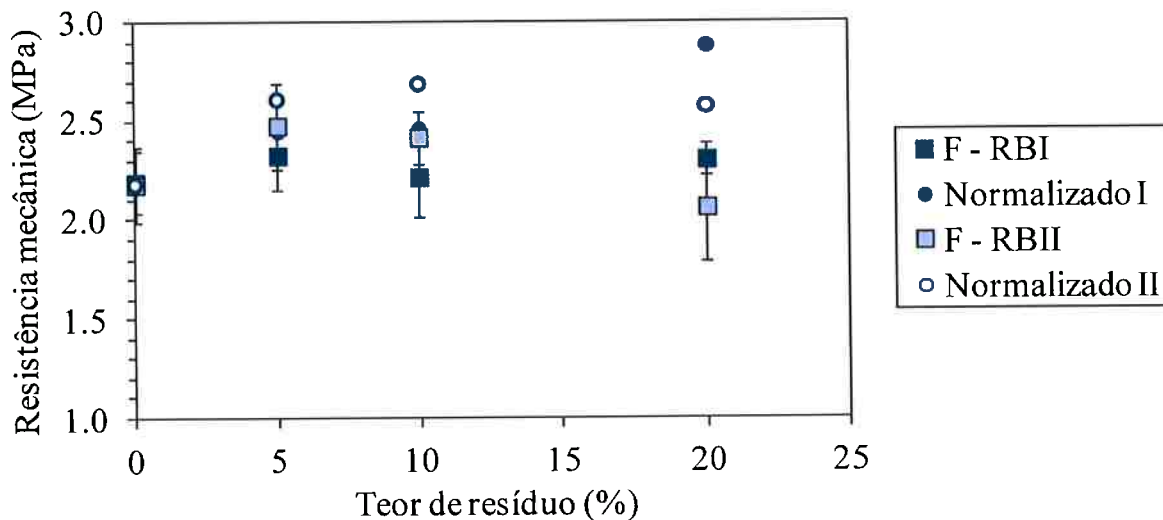


Figura 7.29 – Tensão à fratura para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIIF, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento.

Utilizando CPIIF, os resultados para os diferentes lotes se apresentaram dentro do desvio padrão da amostragem para cada teor. Assim não há grandes diferenças entre os efeitos dos diferentes lotes. Ambos seguem uma tendência comum. A 5% de substituição de cimento por resíduo, há um aumento da média dos valores de tensão, seguido de uma queda a valores similares iniciais com o aumento do resíduo a 20%.

Em contrapartida, os valores das médias normalizadas apresentam um aumento com o maior teor de resíduo substituinte.

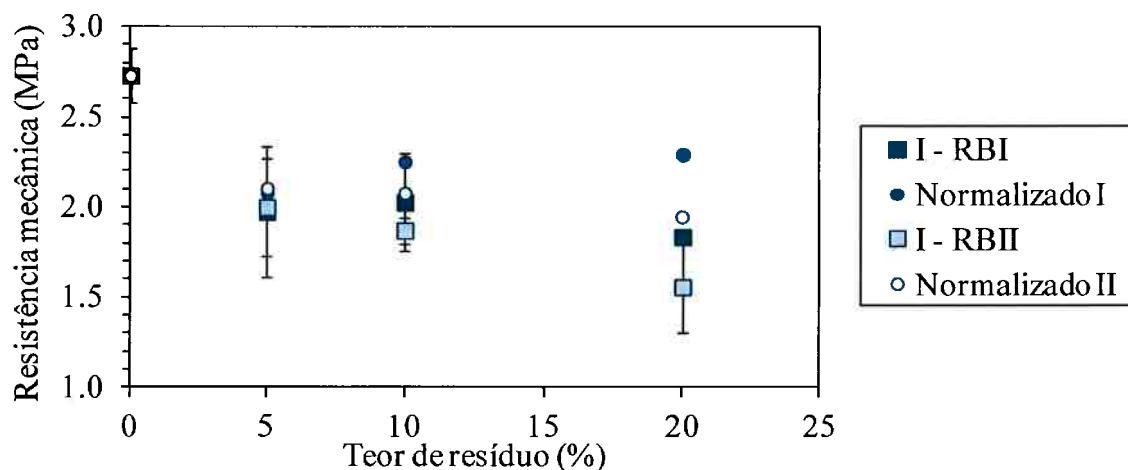


Figura 7.30 - Tensão à fratura para amostras com diferentes teores de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIII, e médias dos módulos normalizadas pelo teor de cimento.

Os efeitos das substituições por resíduo de CPIII foram diferentes daqueles do CPIIF. A presença do resíduo provocou uma notável redução dos valores de tensão obtidos nos ensaios. Com 5% de resíduo, houve uma redução média de 26% da resistência, e já a 20% de resíduo, a redução foi de 41%. Mesmo com a normalização das médias pelo teor de cimento, as reduções são notadas.

Apesar disso, pelo fato de não haver redução para CPIIF, pode-se desmentir o alegado por outros autores de que o uso do resíduo enfraquece o cimento. Isso pode ser equivocadamente verificado ao visar obter uma mesma consistência de pasta com o aumento do teor de água utilizado, e assim o efeito do aumento desse teor ser confundido com o aumento do teor do resíduo.

Novamente, a porosidade tem papel importante na resistência mecânica de um material, e a possível correlação entre ambas as propriedades é mostrada na Figura 7.31. No entanto, a dispersão dos resultados é grande e uma boa correlação não pôde ser estabelecida, e para justificar isso, lembra-se que a forma dos poros não são necessariamente iguais.

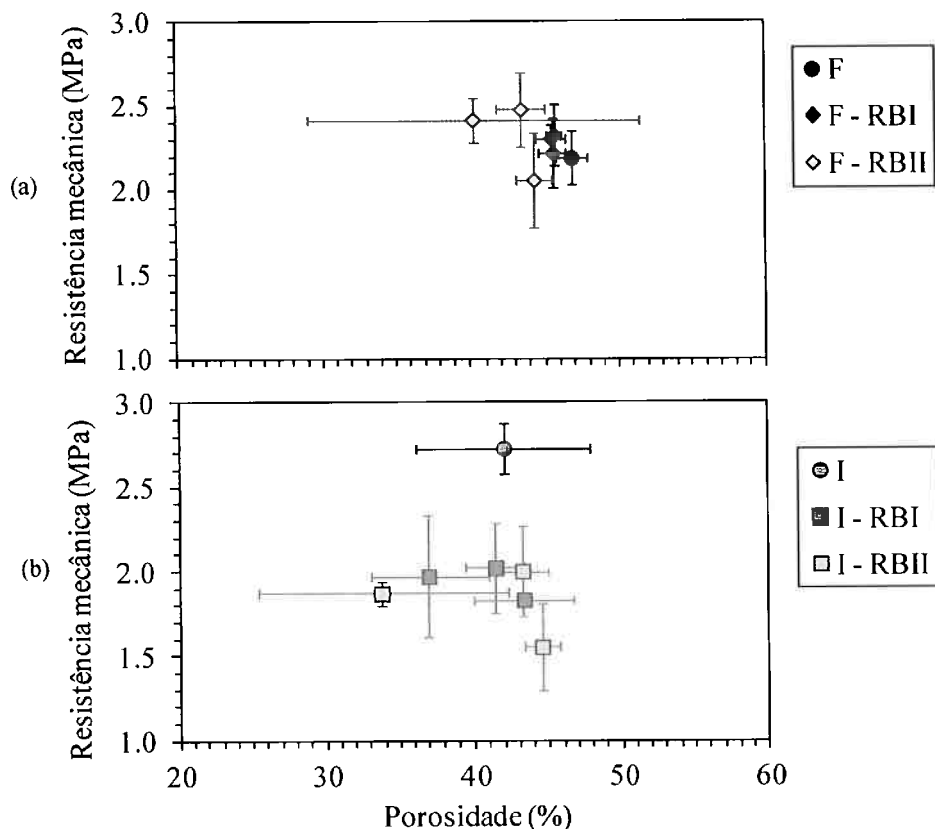


Figura 7.31 – Correlação entre resistência a tração na compressão diametral e porosidade total para composições com cimento CPIIF (a) e CPIII (b) após 7 dias de cura.

## 7.2.2 Resíduo calcinado

A estratégia proposta para viabilização da aplicação do resíduo de bauxita em materiais cimentícios foi calcinar o resíduo, visando, assim, melhorar as propriedades reológicas (diminuir a ASE) e reduzir a quantidade de  $\text{Na}^+$ . Os mesmos ensaios foram realizados e os resultados são apresentados a seguir em conjunto com os resultados já apresentados. Isso é feito para melhor visualização do efeito desse tratamento térmico.

### 7.2.2.1 Reometria de fluxo

Os resultados da reometria de fluxo são sucintamente apresentados através dos valores de tensão de escoamento, e viscosidade aparente a  $400\text{s}^{-1}$ . A Figura 7.32 apresenta os resultados para substituições ao cimento CPIIF em diferentes teores de ambos os lotes, sendo em (a) apresentados os valores das tensões de escoamento e em (b), os das viscosidades aparentes obtidas.

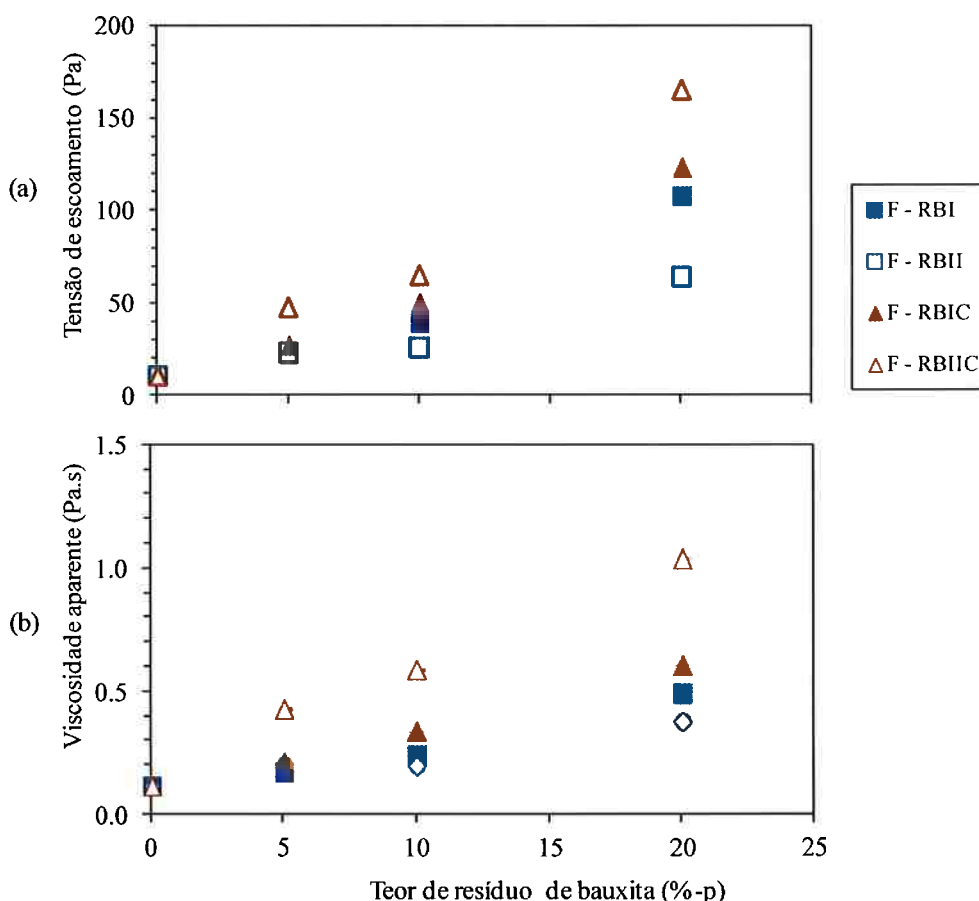


Figura 7.32 – Efeito do teor de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIIF nas propriedades reológicas de fluxo: em (a), tensão de escoamento obtida na desaceleração; em (b), viscosidade aparente a  $400\text{s}^{-1}$ .

Nota-se que a tendência de aumento em função do teor de resíduo de manteve. O efeito da calcinação foi de aumentar ambos os valores de tensão de escoamento, como de viscosidade aparente para todas as amostras. Esse efeito foi maior para o lote II.

Os resultados para formulações com CPIII são apresentados na Figura 7.33. Neste caso, a tendência é diferente da do CPIIF. Tanto para a tensão de

escoamento quanto para a viscosidade aparente, houve uma redução dos valores até 10% do teor, com posterior aumento para 20% de substituição. Para a tensão de escoamento, esse aumento superou o valor obtido pela pasta de referência, já para a viscosidade aparente, se manteve.

A calcinação provocou um leve aumento dos valores de viscosidade aparente em comparação aos das pastas com resíduo somente seco. De qualquer maneira, os valores obtidos foram sempre mais baixos que o da referência.

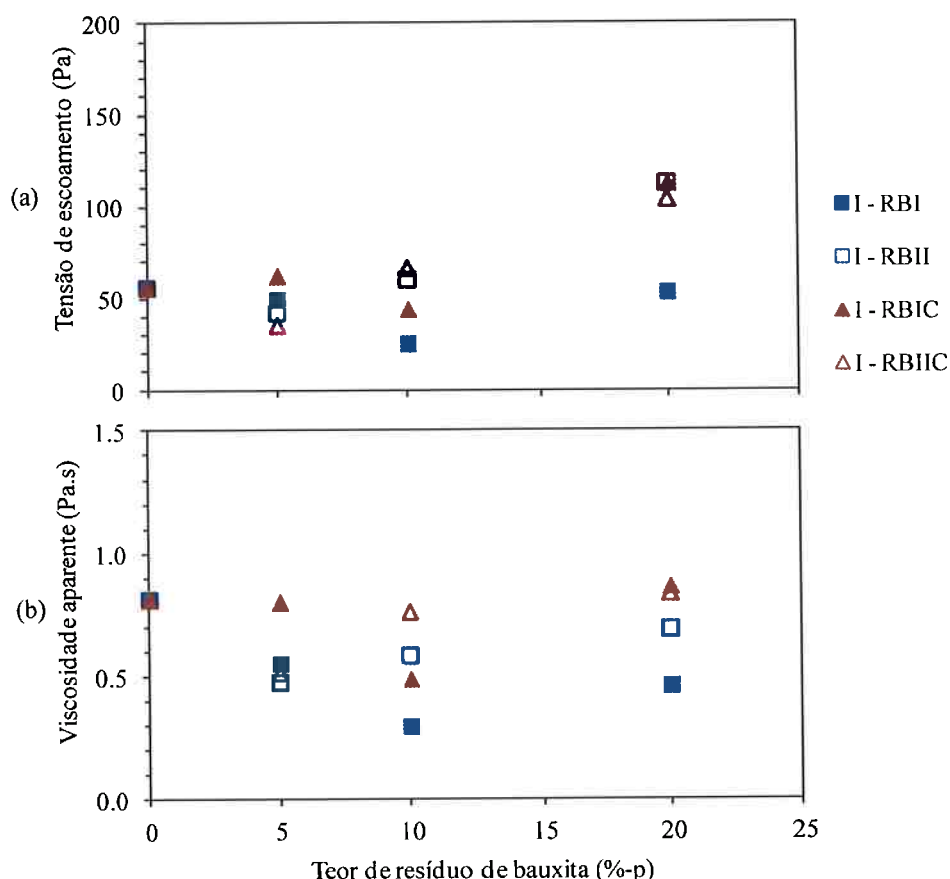


Figura 7.33 - Efeito do teor de resíduo de bauxita em substituição ao cimento CPIII nas propriedades reológicas de fluxo: em (a), tensão de escoamento obtida na desaceleração; em (b), viscosidade aparente a  $400s^{-1}$ .

Para melhor comprar o efeito da calcinação para cada lote cimento, os resultados foram normalizados com o valor de referência das pastas puras,, ou seja, sem adição de resíduo. Obtém-se assim os gráficos mostrados na Figura 7.34 para tensão de escoamento, e na Figura 7.35 para viscosidade aparente sob taxa de cisalhamento de  $400s^{-1}$ .

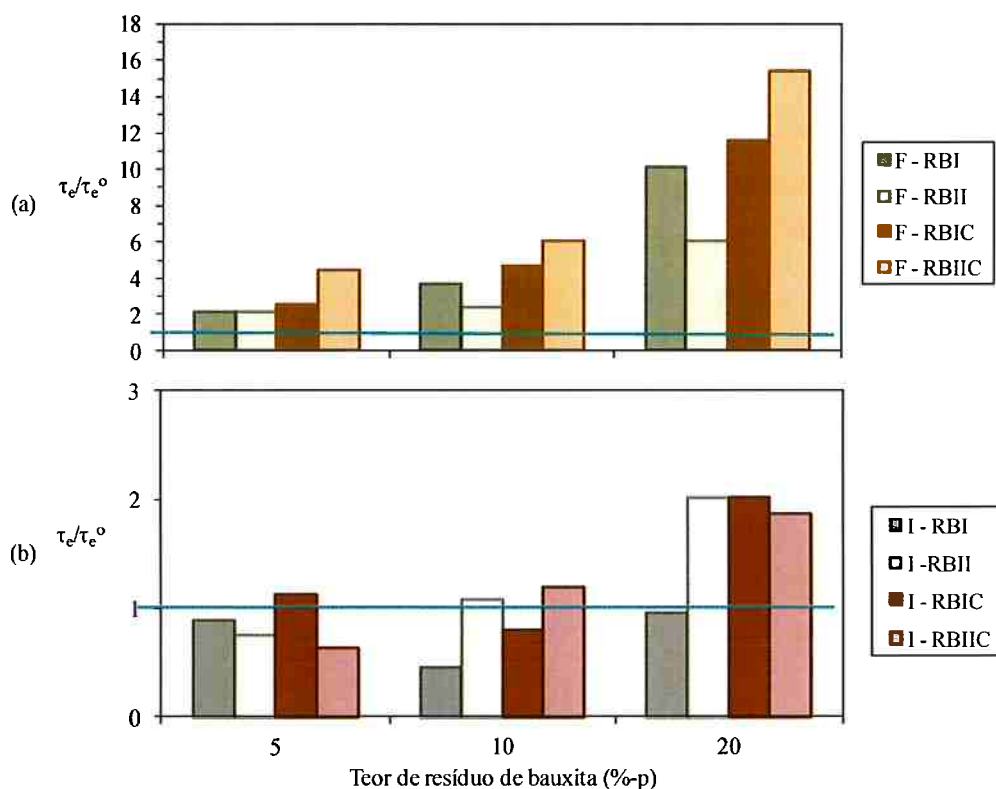


Figura 7.34 – Valor de tensão de escoamento obtido na desaceleração para pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita em relação à pasta de referência de cimento CIIIF (a) e CIII (b) sem resíduo.

Nota-se que para o CIIIF, a utilização de resíduo calcinado aumenta ainda mais tensão de escoamento em comparação à utilização de resíduo somente seco. Para o CIII, o resíduo calcinado promoveu, também, um aumento das tensões em comparação com o uso de somente seco. Entretanto, deve-se atentar à escala das ordenadas e notar que houve uma variação insignificante em comparação com a referência para substituições de 5% e 10%, havendo considerável aumento somente para o uso de resíduo calcinado a 20%. Mesmo assim, esse aumento que quase dobra a tensão, é muito menor que aquele promovido pelo uso do resíduo no cimento CIIIF. Sendo as amostras com 20% de substituição de CIII por resíduo calcinado comparáveis com a substituição de CIIIF por 5% de resíduo calcinado ou não, de ambos os lotes. Em outras palavras a substituição de resíduo em CIIIF apresenta resultados com maior aumento de tensão de escoamento que ao utilizar CIII.

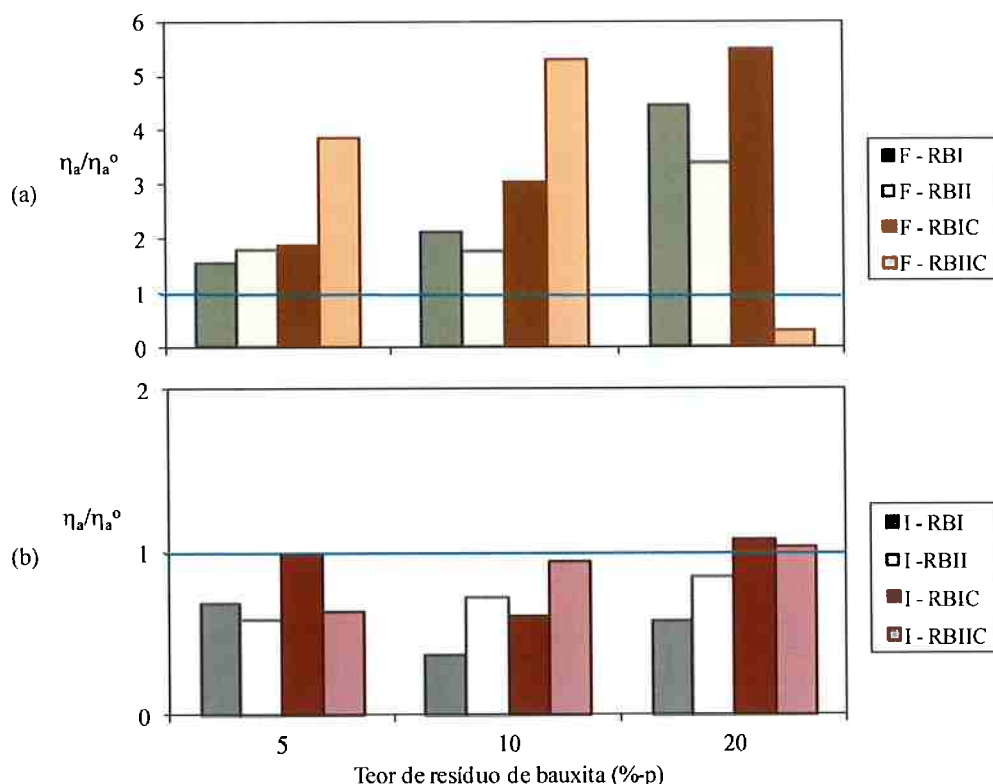


Figura 7.35 - Valor de viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de  $400s^{-1}$  para pastas com diferentes teores de resíduo de bauxita em relação à pasta de referência de cimento CPIIF (a) e CPIII (b) sem resíduo.

O efeito da calcinação no uso do resíduo ao se avaliar a viscosidade aparente foi de aumentar ainda mais, em média, o valor da viscosidade aparente relativa à referência tratando-se de pastas formuladas com CPIIF. A diferença entre os lotes também aumentou.

Para formulações com CPIII, verifica-se que o valor da viscosidade relativa à referência foi menor, raramente perto de 1. Isso mesmo com o efeito de aumento da viscosidade pela calcinação. Repara-se que utilizando 10% de resíduo, seja esse calcinado ou não, e de ambos os lotes, foi promovida uma redução da viscosidade em comparação com a referência de pasta pura. Para 20% essa significativa redução é notada apenas para resíduo não calcinado.

Visando uma melhor visualização numérica geral dos resultados, são apresentadas as tabelas das propriedades relativas às referências para todas as amostras ensaiadas. São consideradas as tensões de escoamento relativas (Tabela 7.5) e as viscosidades aparentes relativas (Tabela 7.6), ambas às referências



constituídas de pasta pura de cimento (CPIIF, ou CPIII) sem o uso de resíduo de bauxita.

Tabela 7.5 - Tensão de escoamento na desaceleração do ensaio de fluxo relativa à pasta de referência (sem resíduo) das diferentes formulações.

Cimento	Tratamento	Lote	$\tau_e/\tau_e^0$		
			Teor de resíduo (%)		
			5	10	20
CPIIF $\tau_e^0=10,7\text{Pa}$	seca	I	2,13	3,70	10,10
		II	2,18	2,44	6,05
	calcinada	I	2,56	4,72	11,60
		II	4,47	6,06	15,43
CPIII $\tau_e^0=55,7\text{Pa}$	seca	I	0,89	0,46	0,97
		II	0,75	1,08	2,02
	calcinada	I	1,12	0,79	2,02
		II	0,63	1,19	1,87

Tabela 7.6 - Viscosidade aparente a taxa de cisalhamento de  $400\text{s}^{-1}$  relativa à referência (sem resíduo) para as diferentes formulações.

Cimento	Tratamento	Lote	$\eta/\eta_0$		
			Teor de resíduo (%)		
			5	10	20
CPIIF $\eta_0=0,11\text{Pa.s}$	seca	I	1,55	2,14	4,45
		II	1,80	1,78	3,41
	calcinada	I	1,89	3,05	5,50
		II	3,86	5,30	0,32
CPIII $\eta_0=0,81\text{Pa.s}$	seca	I	0,68	0,37	0,57
		II	0,58	0,72	0,85
	calcinada	I	0,99	0,61	1,07
		II	0,63	0,94	1,03

A substituição de cimento por resíduo apresentou diferentes resultados para cada tipo de cimento. O aumento do teor de resíduo seco ocasionou um grande aumento relativo da viscosidade aparente das pastas com CPIIF em relação à referência, F. Já esse aumento foi proporcionalmente menor para formulações com CPIII. Entretanto, estas formulações apresentaram maior diferença entre lotes do que para aquelas, F. Essa irregularidade pode ser, assim, proveniente da interação do resíduo com o cimento, ou simplesmente da irregularidade do cimento em si.

É interessante notar que as curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento tiveram um perfil de pseudoplasticidade. Isso é típico de sistemas particulados molhados. As partículas, inicialmente estão imóveis e próximas interagem fortemente entre si, podendo formar aglomerados. Com o aumento da taxa e movimentação das partículas, estas se afastam uma das outras em um perfil de velocidade imposto pelo sistema que contempla as tensões no contorno, aplicada, e as interações entre as partículas que passam a se enfraquecer com o afastamento delas. Desta maneira, obtém-se os perfis de tensão de cisalhamento observados nas figuras de curvas de fluxo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Repara-se que a tensão é uma resposta do sistema à taxa de cisalhamento imposta. Essa em alguns casos inicia a se reduzir com um perfil de curva com concavidade para cima e em seguida para baixo havendo uma tensão que se incrementa levemente, ou mesmo mantém-se, e começa a reduzir-se durante a aceleração. Para alguns casos não há essa mudança de concavidade, mantendo-se para baixo com um aumento da tensão com o aumento da taxa, e redução durante aceleração. Ou seja, mesmo com a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa, há um aumento sim da tensão, mesmo que não linear e cada vez menor, com o aumento da taxa de cisalhamento. Na prática, equivocadamente um poderia supor que quanto mais aumentar a potência de um bombeamento, por exemplo, (aumento da taxa) menos energia usaria porque a viscosidade diminui. Entretanto esta ideia é equivocada pois para aplicação a tensão é considerada e haverá sim um aumento na energia necessária para o transporte, o detalhe seria que o aumento de massa transportada seria maior que o aumento da energia gasta.

### 7.2.2.2 Reometria oscilatória

O módulo de armazenamento (ou componente elástica de  $G^*$ ),  $G'$  pode ser quantificado através de ensaio reometria oscilatória ao longo do tempo de consolidação da pasta. Dessa maneira, pode verificar uma variação da sua evolução em dependência do uso de resíduo somente seco ou ainda calcinado na formulação de pastas cimentícias.

Os resultados para formulações com cimento com filler, CPIIF, são apresentados na Figura 7.36, já aqueles com o uso de CPIII são apresentados na Figura 7.37. O efeito da calcinação a cada teor para os dois lotes utilizados podem ser visualizados.

Em teores de 5% e 10% a diferença entre usar resíduo calcinado ou não é maior que a 20%, porém o efeito é incerto. Tendo em vista os resultados para o lote I, nota-se que após 2 horas, os valores de  $G'$  atingidos foram menores que o da referência, de pasta pura (sem adição de resíduo). Para o lote II, a calcinação mudou o perfil, perdeu-se um ponto de inflexão, o que é facilmente notado a teor de 10% (F- RBII(C).10), e em 20%, aos primeiros 10 minutos, nota-se claramente a diferença de concavidade das curvas, sendo negativa para amostra com resíduo seco, e positiva para amostra com resíduo calcinado. Para todas as substituições o valor de  $G'$  estabilizou-se mais rapidamente que para a referência.

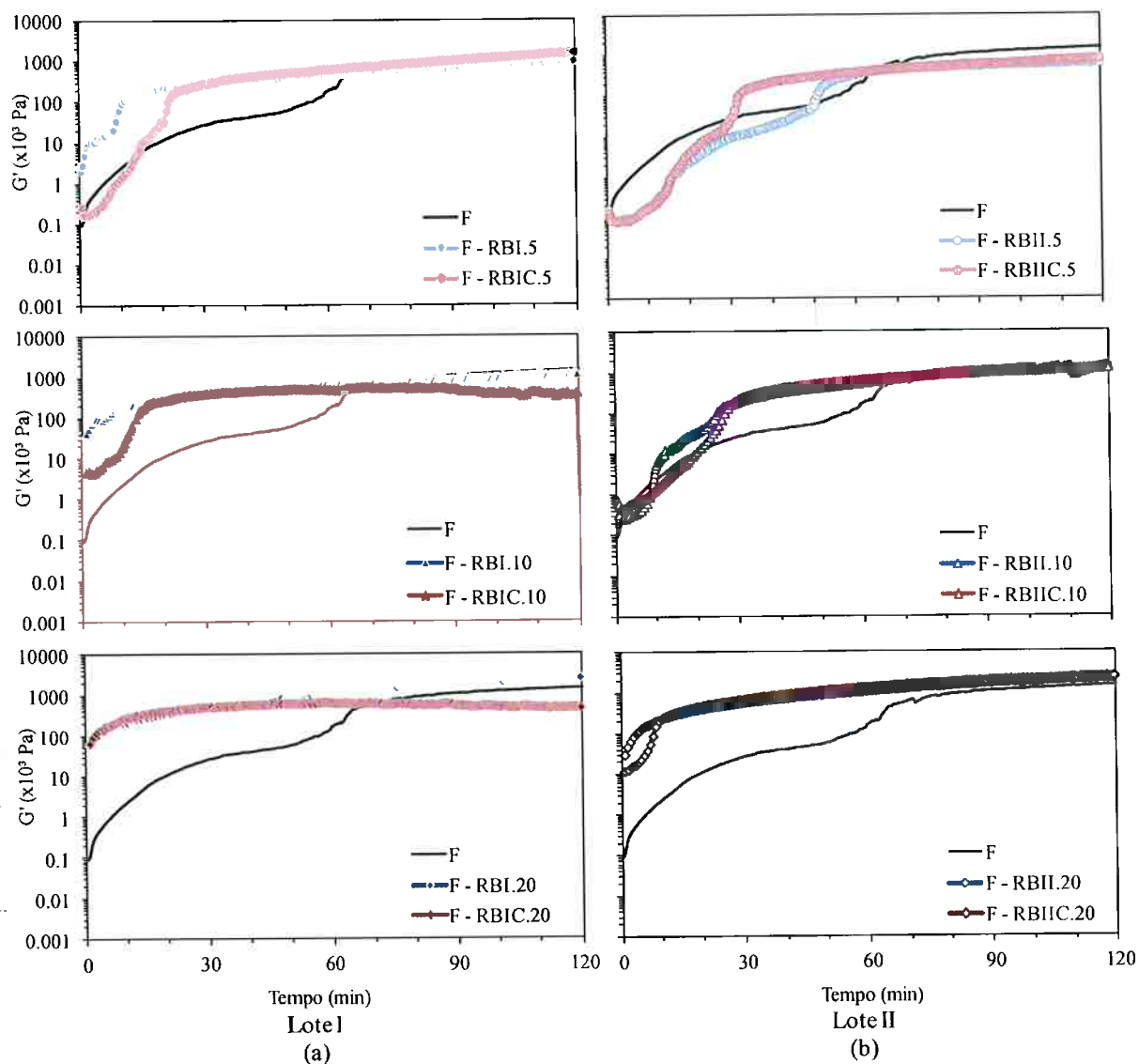


Figura 7.36 – Comparação entre as consolidações de pastas de referência, e com resíduo *in natura* e *calcinado* dos lotes I (a) e II (b), para teores de 5, 10 e 50% em substituição ao cimento CPIIF.

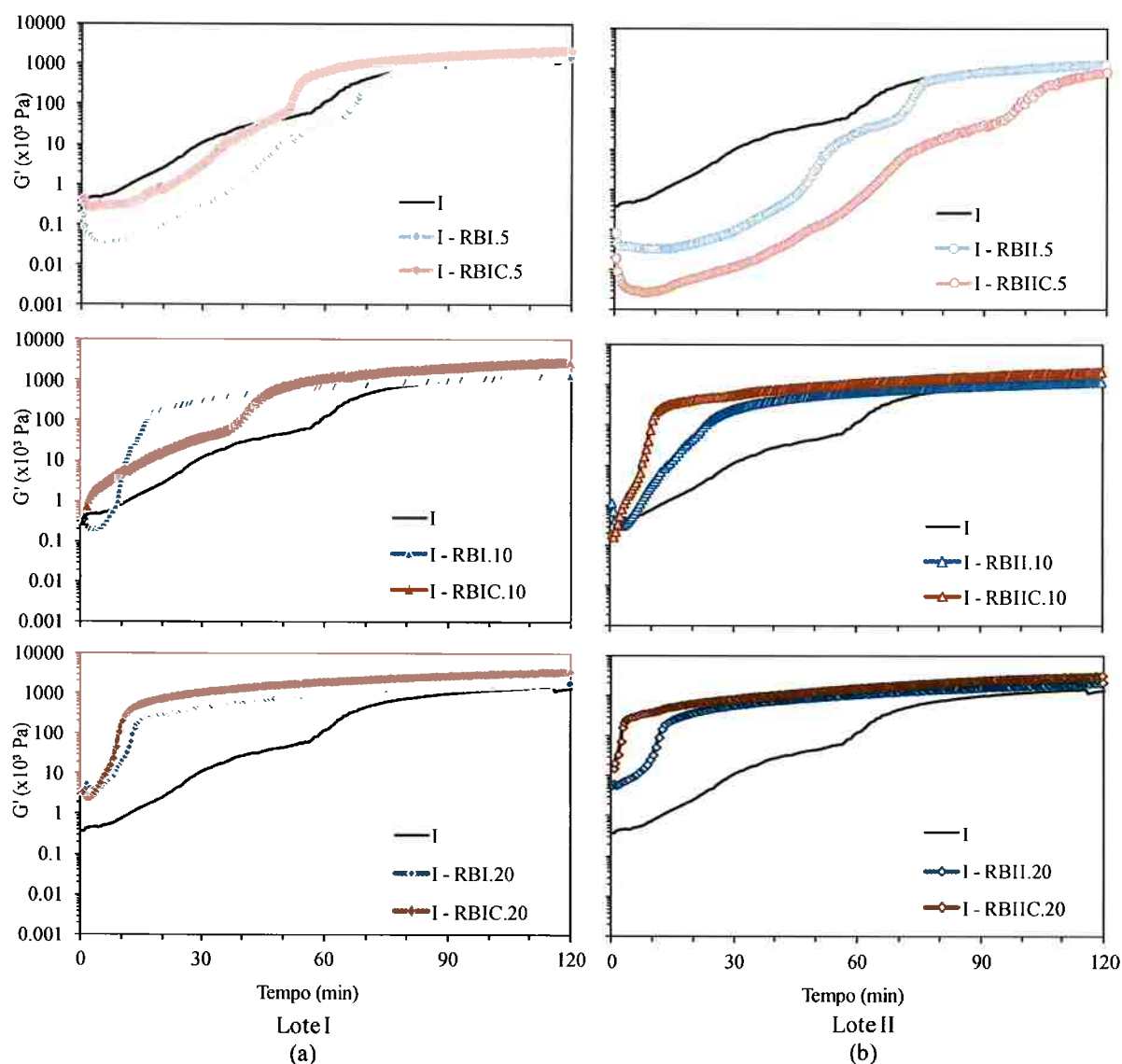


Figura 7.37 - Comparação entre as consolidações de pastas de referência, e com resíduo *in natura* e *calcinado* dos lotes I (a) e II (b), para teores de 5, 10 e 50% em substituição ao cimento CPIII.

A calcinação altera o perfil das curvas, principalmente até 1 hora. Para substituições de 5%, o efeito é grande e incerto, já que para o lote I, acelerou o crescimento de  $G'$ , e para o lote II, retardou. Para composições com 10% de resíduo o efeito foi menor, mas permaneceu incerto. Finalmente para 20% de resíduo, o efeito foi ainda menor mas coerente para ambos os lotes, acelerando o aumento de  $G'$ .

As curvas, tanto para CPIIF quanto para CPIII, apresentam uma redução da inclinação e os valores parecem tender a um valor constante, ressalta-se a escala logarítmica. Na realidade, a apresentação em escala logarítmica nas ordenadas,

apesar de facilitar a visualização de variações da curva para tempos iniciais, dificulta a visualização do perfil da curva. Nos tempos referentes a esses cotovelos, para uma plotagem em escalas lineares, seria visualizado um valor baixo praticamente constante de  $G'$ , anterior ao ponto, seguido do começo de um crescimento de  $G'$ , início de uma rampa, que caracteriza uma mais rápida consolidação do material. Esses valores são apresentados na Tabela 7.7 de maneira que pode-se verificar, através do valor desse tempo de início de rampa, o efeito do teor de resíduo de diferentes lotes, calcinados ou não para ambos os cimentos na consolidação. Esses tempos são de cerca de 1 hora para os cimentos de referência, puros, mas a adição do resíduo o afeta.

Tabela 7.7 – Tempo de início de rampa de crescimento de  $G'$  para as diferentes formulações.

Cimento	Tratamento	Lote	Teor de resíduo (%)		
			5	10	20
CPIIF $t_0=62$	seca	I	9	2	0
		II	50	25	0
	calcinada	I	22	12	0
		II	32	26	7
CPIII $t_0=62$	seca	I	66	14	12
		II	70	22	11
	calcinada	I	52	40	8
		II	97	10	3

De modo inverso aos resultados dos ensaios de fluxo, os oscilatórios verificaram uma maior diferença do efeito de diferentes lotes para formulações com CPIIF. Isto é, não haveria uma diferente interação ao início, porém com o maior tempo e desenvolvimento de reações química o sistema se tornaria irregular. De qualquer maneira, para ambos os cimentos houve uma consolidação antecipada em comparação às referências ao aumentar-se o teor de resíduo substituto.

Essa rápida consolidação verificada pode ser explicada pela caracterização das matérias primas. Uma vez que o resíduo apresenta uma maior ASE, o mesmo volume de água utilizado (igual para todas as amostras) não seria capaz de afastar a uma mesma distancia as partículas. Isso aumentaria as interações das mesmas, levando a uma veloz aglomeração. Exceção para a amostra com CPIII e 5% de

resíduo, que pode ser consequência de um complexo sistema químico apresentado pela mistura dos materiais.

### **7.2.2.3 Calor durante hidratação**

O efeito da calcinação nas possíveis atividades químicas das pastas com cimento com filler, CPIIF, pode ser visualizado na Figura 7.38. Nela são apresentadas as curvas de fluxo de calor em função do tempo após contato com água. O calor foi normalizado pela quantidade de cimento utilizada nas composições.

O efeito da calcinação não foi de grande impacto, seguindo os resultados obtidos para pastas com resíduo somente seco. Em geral, há um maior aumento do pico de hidratação para o lote II, tanto seco como calcinado, sendo o seco ligeiramente maior. A 20% a diferença entre picos de hidratação é facilmente notada, sendo a calcinada a que promove menor fluxo de calor nessa etapa.

Os resultados dos mesmos ensaios para formulações com cimento com escória, CPIII, são apresentados da mesma maneira que para CPIIF, na Figura 7.39.

Em geral, as curvas são deslocadas para menores tempos, até uma notável diferença de forma com a substituição de 20% de cimento por resíduo. A calcinação faz com que as curvas se desloquem ainda mais a tempos mais curtos para 5% e 10% de resíduo. A 20% o efeito é menor para calcinados.

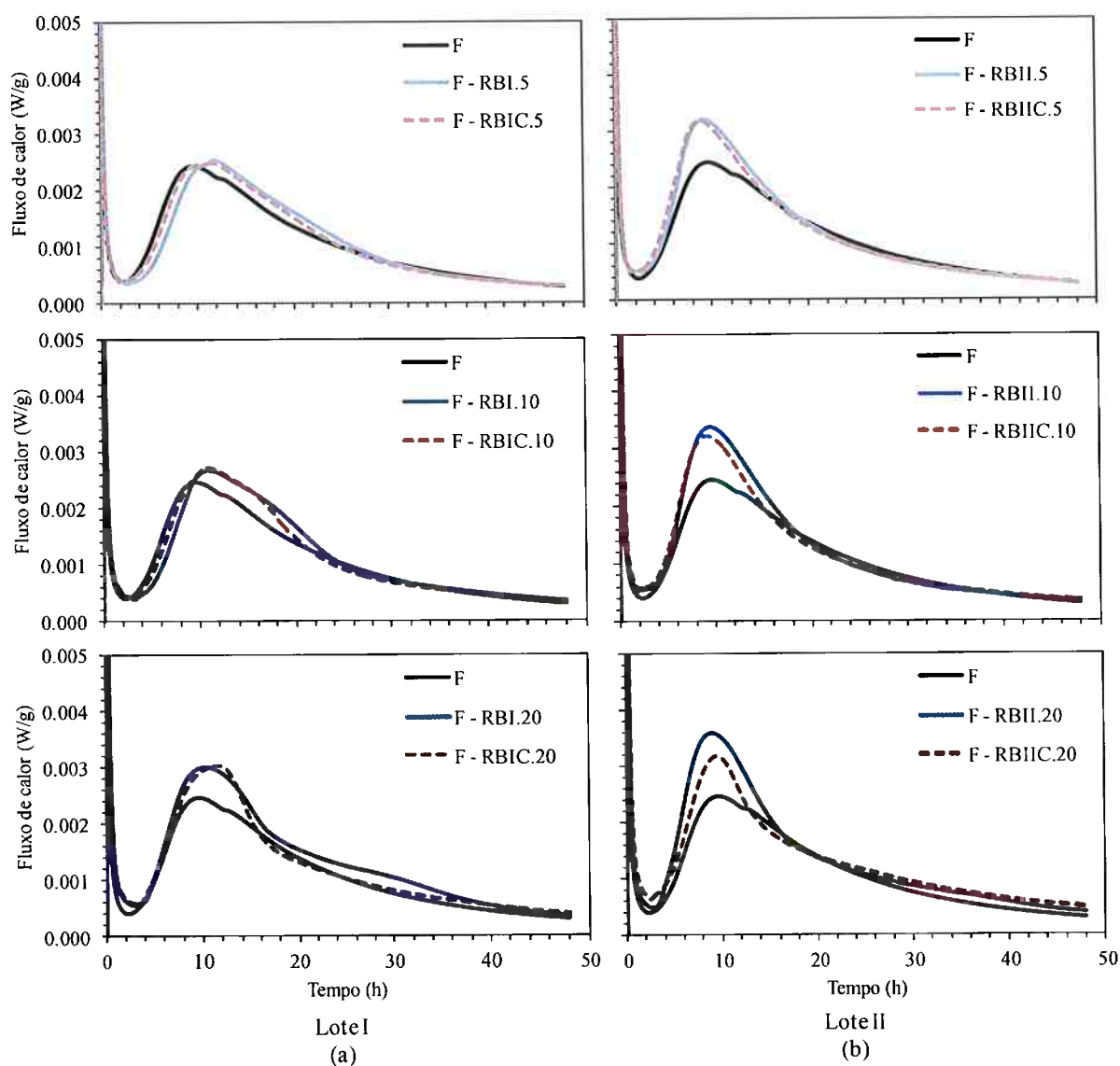


Figura 7.38 – Fluxo de calor de hidratação das amostras com cimento tipo CPIIF a 23°C. À esquerda (a), tem-se os resultados para o lote I; à direita (b), lote II



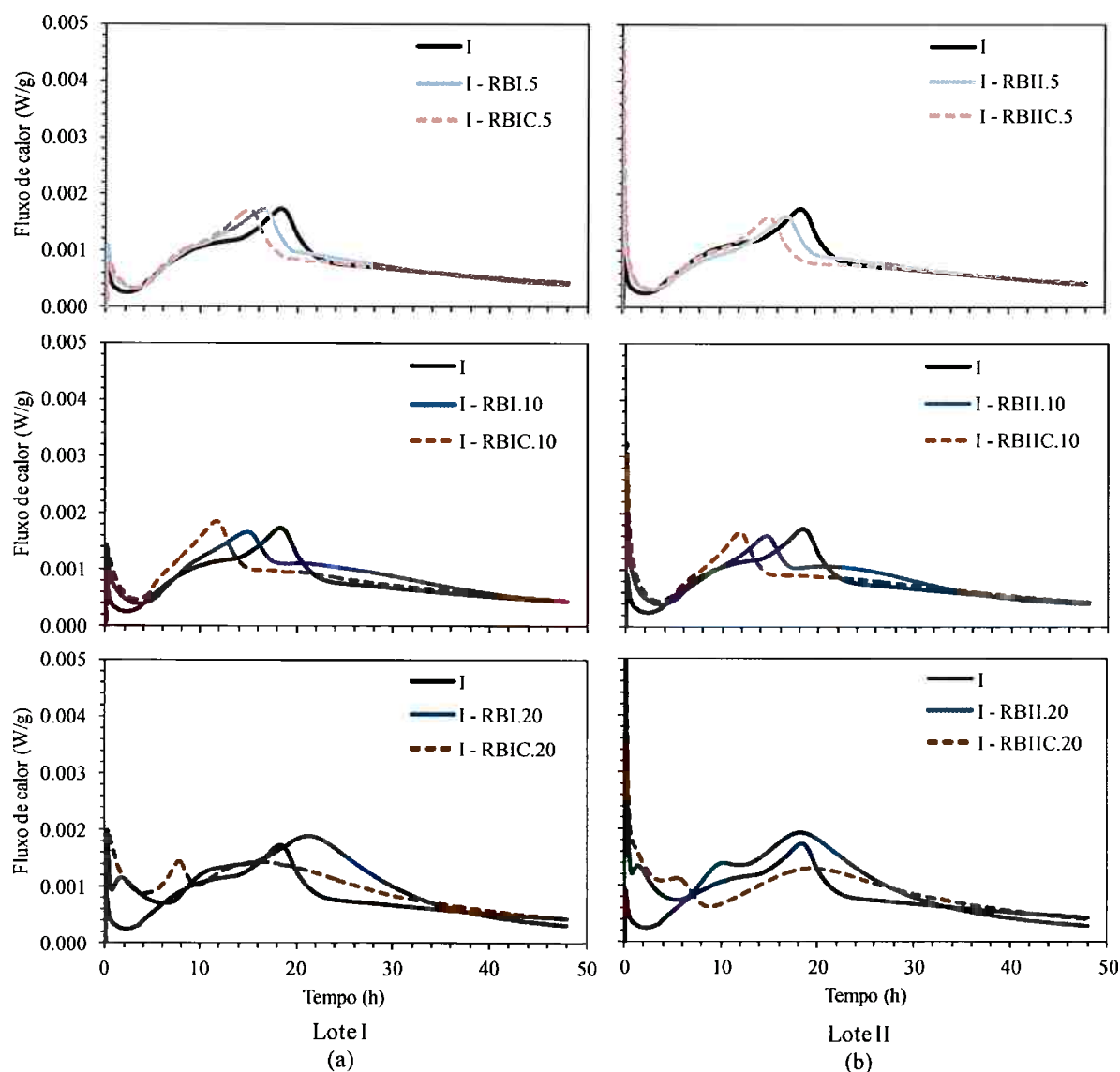


Figura 7.39 - Fluxo de calor de hidratação das amostras com cimento tipo CPIII a 23°C. À esquerda (a), tem-se os resultados para o lote I; à direita (b), lote II.

#### 7.2.2.4 Porosidade

As porosidades abertas e totais para amostras com cimento CPIII são apresentadas na Figura 7.40. Para melhor visualização os resultados para calcinados são apresentados em conjunto com somente secos.

De maneira geral, não há grande variação dos resultados por parte da calcinação. Os calcinados apresentam valores médios superiores de porosidades principalmente abertas, mas as diferenças são estatisticamente insignificantes.

Para o lote I, há diferença a 5% somente. Já para o Lote II, a 10% as porosidades totais são diferentes, com grande variabilidade, e a 20% há um diferença entre as porosidades abertas para amostras com resíduo seco e calcinado.

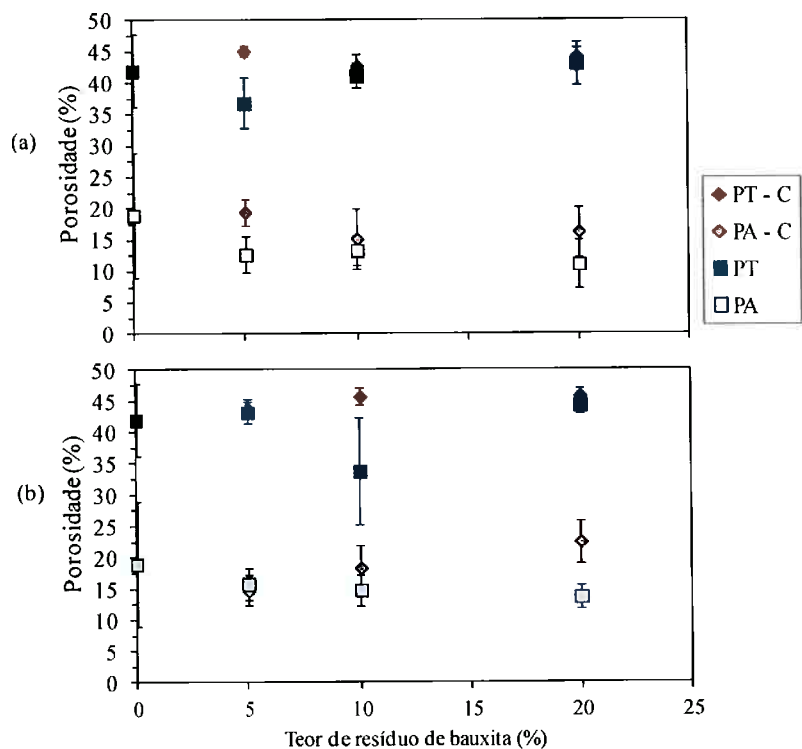


Figura 7.40 – Porosidades abertas (PA) e totais (PT) para amostras com resíduo in natura e calcinado (C) em substituição ao cimento CPIII. Resultados para lote I (a) e II(b).

#### 7.2.2.5 Módulo de elasticidade

Os resultados das medidas de módulo de elasticidade das amostras com resíduo calcinado ou não são mostrados em conjunto. Na Figura 7.41, estão os valores obtidos para discos com CPIIF; e na Figura 7.42, para CPIII.

Para CPIIF, os valores foram maiores com o uso de resíduo calcinado. Mesmo assim, seguem que esse aumento existe com a presença do resíduo mas não é afetado pela variação do teor do mesmo.

Para CPIII, o aumento do teor do resíduo, seja esse calcinado ou não, tendeu a reduzir os valores médios de módulo de elasticidade.

Em ambos os casos o uso de resíduo calcinado a 800°C aumentou a variabilidade dos resultados. O que pode ser visto com as barras de desvio padrão da amostragem.

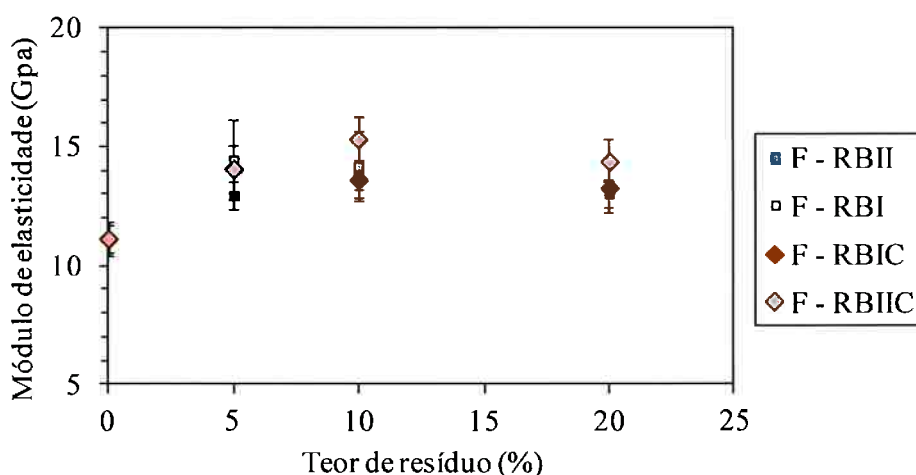


Figura 7.41 - Módulo de elasticidade para amostras com 7 dias de cura com diferentes teores de resíduo de bauxita, de ambos os lotes, *in natura* ou calcinado, em substituição ao cimento, CPIIF.

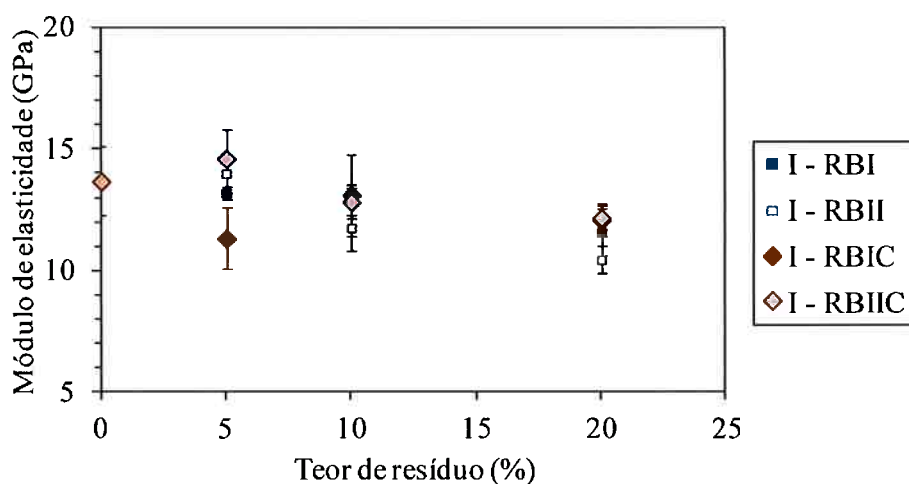


Figura 7.42 - Módulo de elasticidade para amostras com 7 dias de cura com diferentes teores de resíduo de bauxita, de ambos os lotes, *in natura* ou calcinado, em substituição ao cimento, CPIII.

### 7.2.2.6 Resistência mecânica

Os valores da tensão máxima atingida pela ruptura dos corpos de prova são apresentados a seguir na Figura 7.43, para CPIIF e na Figura 7.44 para CPIII.

No caso do CPIIF, a calcinação aumenta a dispersão dos resultados. Até 10% não há diferença entre os valores, e a 20% há redução na média, porém o desvio é grande o que não o faz estatisticamente tão diferente da referência.

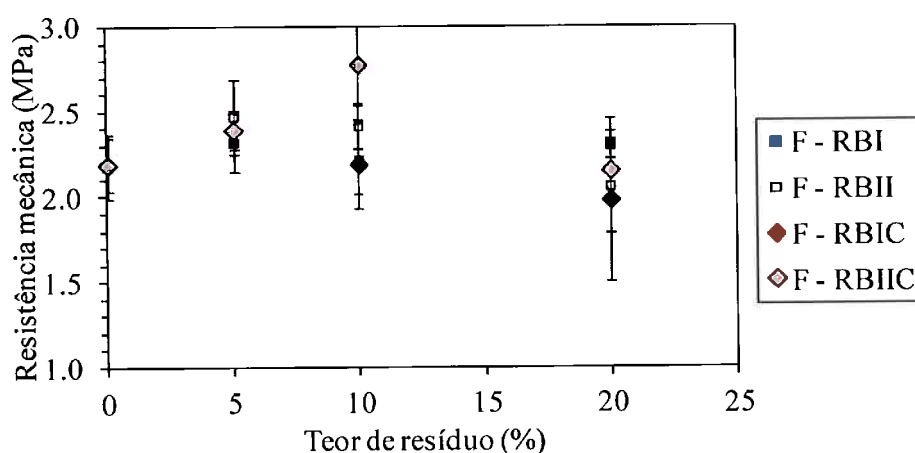


Figura 7.43 – Tensão em ruptura por compressão diametral para amostras formuladas com CPIIF após 7 dias de cura.

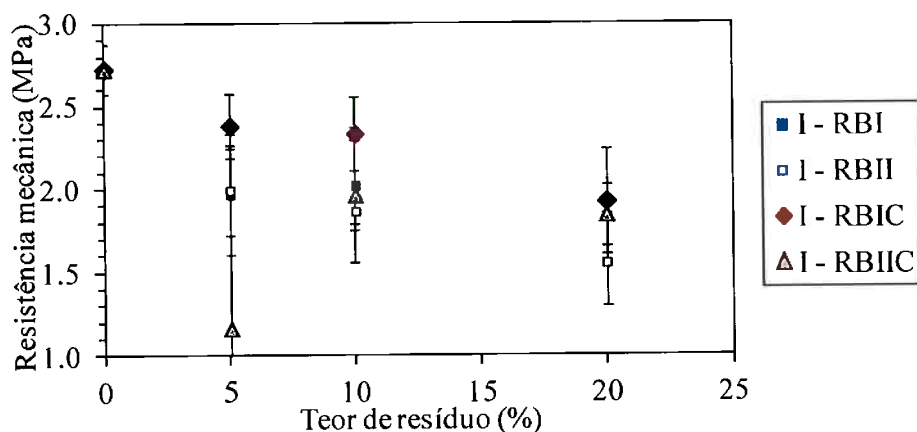


Figura 7.44 - Tensão em ruptura por compressão diametral para amostras formuladas com CPIII após 7 dias de cura.

Para o cimento de escória, CP III, pode-se afirmar que a presença do resíduo de bauxita, de fato, reduziu a resistência mecânica das amostras. O efeito da calcinação é incerto, devido a grande dispersão dos resultados.

Sendo a consolidação e as reações químicas responsáveis pelo endurecimento do cimento, nota-se que mesmo havendo um aumento no segundo pico de hidratação do cimento, o que fica claro para CPIIF, esse aumento não se refletiu em uma maior resistência mecânica. Tal fato é resultado da complexidade da evolução e funcionamento do cimento.

### 7.2.3 Considerações

Todas pastas mostraram comportamento pseudoplástico e tixotrópico no tempo em que foram ensaiadas sob fluxo. Entretanto, o uso do resíduo dificultou mais o fluxo de pastas com CPIIF do que com CP III, e isso pode ser consequência da maior ASE do resíduo que do cimento.

Apesar da variabilidade dos lotes e diferenças entre os efeitos para cada tipo de cimento, o resíduo de bauxita acelera a consolidação das pastas. Isso é observado pelo acelerado crescimento de  $G'$  para amostras com resíduo em comparação com pastas puras. Mesmo assim, os valores finais de  $G'$  obtidos são muito similares, da mesma ordem de grandeza. O calor de reação é maior com a presença de resíduo. Para composições com CP III, há uma modificação do perfil da curva de fluxo, logo, das reações químicas adicionalmente. Essa evolução da consolidação pode ser afetada por características físicas como ASE e potencial zeta, e químicas, como composição dos resíduos em comparação aos cimentos (Romano et al. 2013).

O uso do resíduo de bauxita mantém a porosidade total do sistema endurecido e reduz a porosidade aberta. Mesmo mantendo as porosidades, o módulo de elasticidade e a resistência mecânica normalizados pelo teor de cimento são maiores com o uso do resíduo em composições com CPIIF, porém mantém a rigidez normalizada e até mesmo diminui a resistência mecânica para composições com CP III.

A calcinação não promove efeitos tendenciosos nas propriedades estudadas dos materiais cimentícios. Segue apenas os efeitos comumente provocados pelos resíduos *in natura*. A redução da ASE do resíduo de bauxita não facilitou o fluxo, por haver um deslocamento do potencial zeta, e o uso do resíduo calcinado também não afeta a tensão à ruptura (Liberato et al. 2012).

Como a estratégia de calcinação não resultou em efeitos consideráveis para as propriedades aqui avaliadas, adotou-se uma diferente estratégia: utilização de aditivos dispersantes para sistemas com cimento C-III. Essa escolha foi feita pois a interação do resíduo com o cimento com escória já promove um melhor fluxo da pasta, porosidade, porém reduz as propriedades mecânicas (rigidez e resistência) do material obtido. Dessa maneira, se a dispersão for otimizada, pode-se reduzir o teor de água utilizada, reduzindo os poros, logo melhorando as propriedades mecânicas e reduzindo possíveis lixiviações de álcalis.

## 7.3 Dispersão

### 7.3.1 Estado fresco

Na primeira parte do trabalho, foram avaliados efeitos do resíduo de bauxita em diferentes teores em pastas cimentícias e adotou-se a substituição de 10% do cimento pelo resíduo como inicial para esta segunda parte da iniciação. Adicionalmente, preza-se saber que utilizava-se uma relação água/sólidos de 0,5, porém a interação do resíduo de bauxita com o cimento permitiu a redução da quantidade de água para este trabalho, dando sequência a uma avaliação de pastas neste trabalho com 10% de resíduo e relação água/sólidos de 0,36, 0,38 e 0,40 (Figura 7.45).

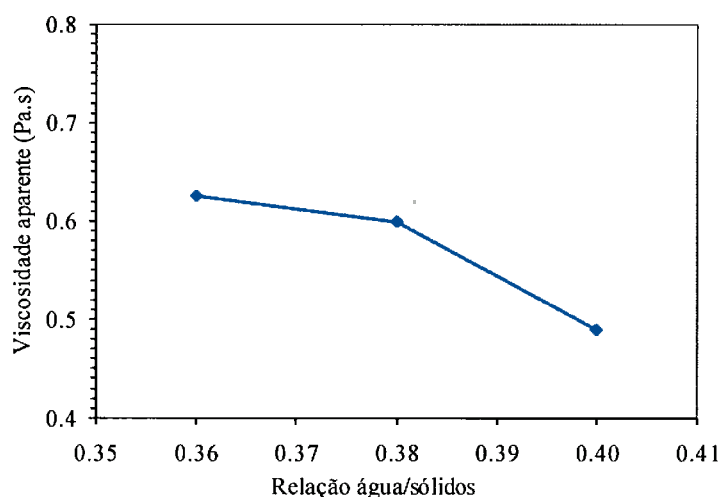


Figura 7.45 - Variação da viscosidade aparente de pastas de CPIII e diferentes teores de água.

Desta avaliação utilizou-se inicialmente o teor de 0,36 para ensaios com pasta pura e MM, porém após a adição do resíduo houve uma maior dispersão do sistema, permitindo a redução da relação água/sólidos para 0,34 nos ensaios seguintes. Com essa redução pretendeu-se maximizar o efeito dos dispersantes durante os ensaios.

Ao longo dos ensaios, observou-se grande variabilidade dos resultados, levando à alteração no procedimento de mistura para ensaios de pastas com resíduo e PC(últimos a serem realizados). Assim, todos os ensaios anteriores de pasta pura com dispersante e pasta com resíduo e MM serão refeitos com o novo procedimento de mistura para melhor comparação, reduzindo uma variável, que seria o processamento das pastas.

#### 7.3.1.1 Pastas de cimento

A curva de defloculação da pasta pura foi realizada somente com o aditivo MM, utilizando-se relação água/cimento = 0,36, e os resultados são apresentados na Figura 7.46. Os ensaios com policarboxilato de sódio (PC) serão apresentados para diferente procedimento de mistura.

O resultado obtido é apresentado na Figura 7.46, a partir da viscosidade aparente (obtida na máxima taxa de cisalhamento imposta no ensaio –  $400\text{s}^{-1}$ ) em função dos teores de dispersante.

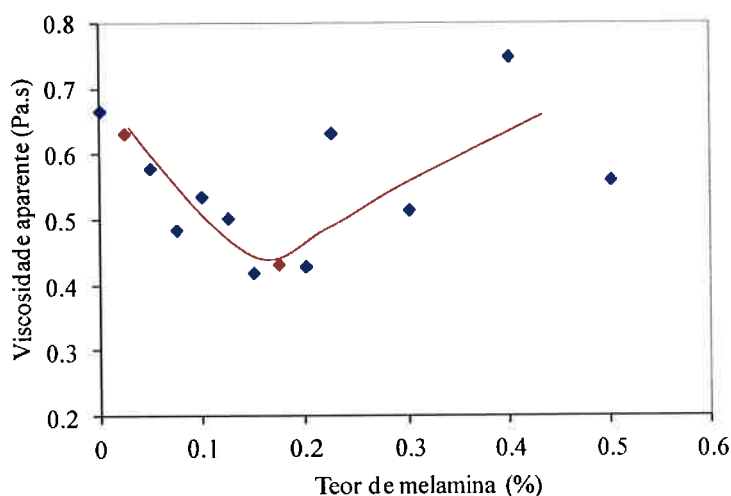


Figura 7.46 - Variação da viscosidade aparente de pastas cimentícias com CPIII e relação água/sólidos fixa em 0,36, em função do teor em massa de dispersante melment adicionado

Apesar da variabilidade gerada devido à ineficiente preparação da pasta, nota-se uma tendência de redução da viscosidade até um teor ótimo de aditivo, e seqüente aumento com o aumento do teor de dispersante, o que era esperado para curva de dispersão com melamina sulfonada.

O teor ideal foi quantificado em torno de 0,15%-p do aditivo. Neste teor, possivelmente toda a superfície das partículas de cimento tenha sido recoberta, gerando uma estabilização estérica. Com teores além do ideal, parte do aditivo pode ficar livre na suspensão e alterar as propriedades viscoelásticas da pasta.

Após a avaliação de pastas com 10% de resíduo de bauxita, notou-se que poderia ser utilizado um menor teor de água, de 0,34. Assim, repetiram-se os ensaios para obter a curva de dispersão para dispersante a base de melamina (MM), apresentada na Figura 7.47, e foi feita também a curva para dispersante a base de policarboxilato (PC), Figura 7.48, ambos para pastas **sem** a adição de resíduo.



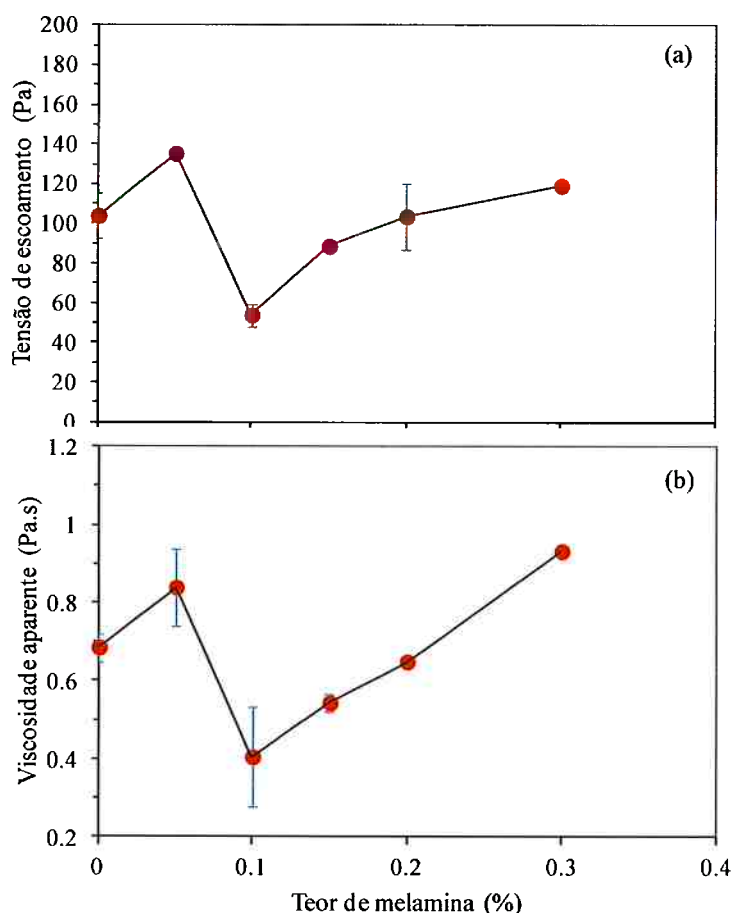


Figura 7.47 – Tensão de escoamento (a) e viscosidade aparente a  $400s^{-1}$  (b) de pastas de cimento CPIII sem resíduo para diferentes teores de dispersante a base de melamina (MM).

Nota-se que, para o teor de 0,1% de MM, há um mínimo de tensão de escoamento e de viscosidade o que indica uma melhor trabalhabilidade do material. Entretanto, ao aumentar-se ainda mais o teor de MM, os valores começam a subir, mostrando a ineficácia de grandes quantidades de dispersante ao tentar se aumentar a fluidez do material.

Para o policarboxilato, PC a curva foi diferente necessitando maior repetição de ensaios e variação de teores. O primeiro mínimo de viscosidade foi atingido a valores mais baixos que para MM, a 0,05% , ao invés de 0,1%. Com o aumento do teor de PC, houve um aumento da viscosidade (0,075%) até que aumentando-se ainda mais o teor, a viscosidade passa a novamente diminuir, atingindo valores muito baixos de viscosidade. A princípio, a baixa viscosidade parece melhor para o manuseio, porém o aspecto obtido era incomum e o comportamento para esses teores deveria ser melhor analisado. Ademais, quanto mais dispersante é

adicionado, maior o custo do material cimentício, já que o preço do dispersante tem grande impacto no preço do material, sendo mais o preço/massa mais caro do aditivo que do cimento.

Portanto, conclui-se que o policarboxilato (PC) apresenta dois teores ótimos para pastas puras de CPIII, um a 0,05% e outro a 0,2%. Maiores teores não foram investigados já que agregariam alto custo ao material, o que limita a aplicação dele.

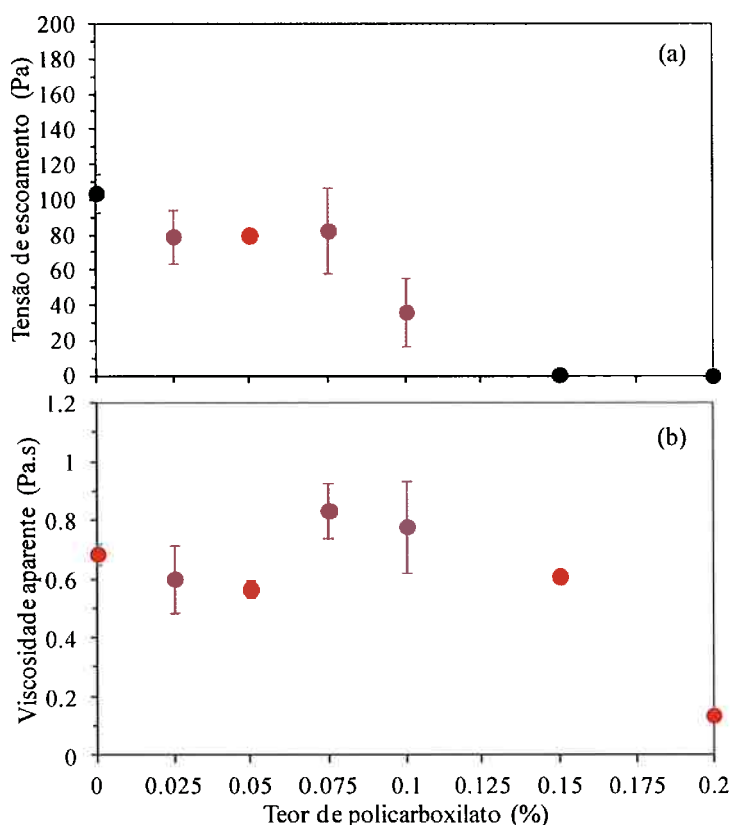


Figura 7.48 - Tensão de escoamento (a) e viscosidade aparente (b) de pastas de cimento CPIII sem resíduo para diferentes teores de dispersante a base de policarboxilato éter.

### 7.3.1.2 Pastas de cimento e resíduo

Pastas contendo 10% de resíduo de bauxita em substituição ao cimento e relação água/sólidos de 0,34 foram avaliadas reologicamente com diferentes teores de aditivos dispersantes, MM e PC, utilizados separadamente. A relação

água/sólidos foi diferente da utilizada em pastas puras iniciais (0,36), pois a interação do resíduo com o cimento já reduz a viscosidade da pasta.

Assim, a Figura 7.49a, mostra a viscosidade aparente média em função do teor de aditivo MM e a Figura 7.49b, mostra a tensão de escoamento média em função do mesmo.

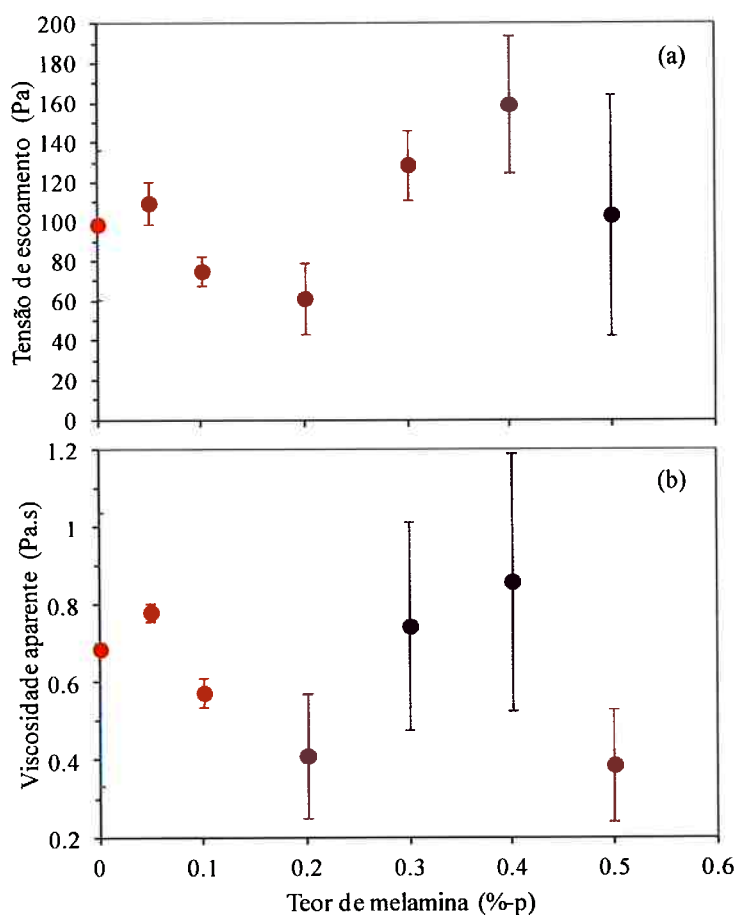


Figura 7.49 - Resultado de reometria de fluxo do segundo ciclo de aceleração/desaceleração de pastas cimentícias com 10% de resíduo de bauxita e variação de MM, melamina. Em (a), tem-se as tensões de escoamento para cada teor, e em (b), as viscosidades aparentes a  $400s^{-1}$ .

Os resultados mostram que o teor ótimo de MM para blendas cimento-resíduo foi 0,2%-p, teor este, um pouco maior que para a pasta de cimento puro, o que é coerente, visto que a área superficial específica resultante torna-se maior com a substituição em parte do cimento por resíduo de bauxita, havendo necessidade de maior quantidade de MM para recobrir toda superfície das partículas e dispersar o sistema. Teores acima do considerado ótimo aumentam a viscosidade do sistema e

provocam grande dispersão dos resultados. No teor de 0,5%-p da melamina sulfonada, apesar da viscosidade ser muito próxima do valor resultante para 0,2%-p, possivelmente as propriedades viscoelásticas serão afetadas, fato que será investigado na continuação do projeto.

No caso do policarboxilato de sódio, a curva de dispersão é apresentada Figura 7.50, tendo-se em (a) a viscosidade média em função da concentração de PC e em (b) a tensão de escoamento média em função do teor de aditivo.

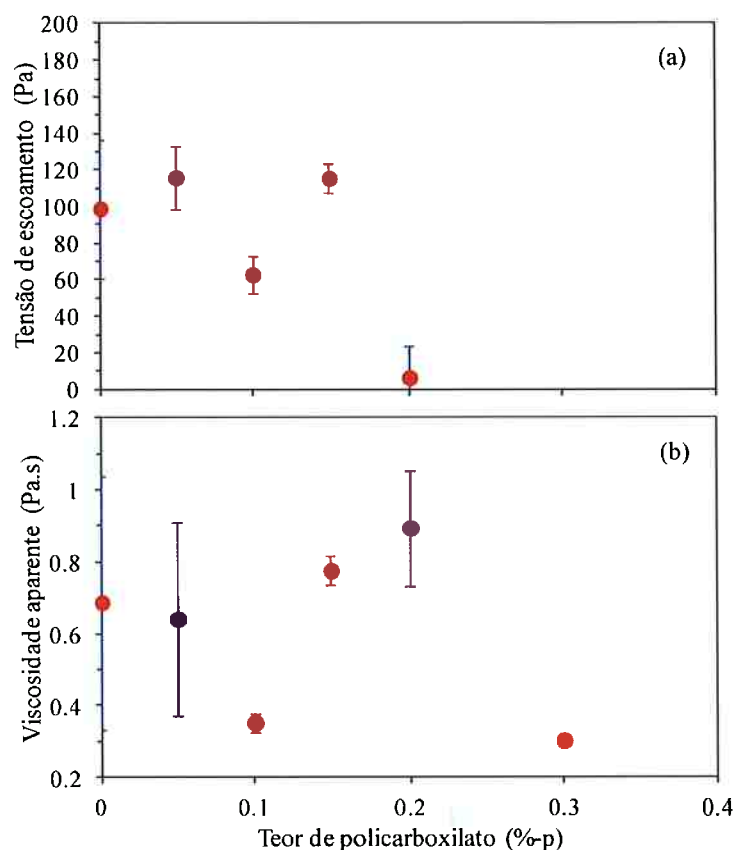


Figura 7.50 - Resultado de reometria de fluxo do segundo ciclo de aceleração/desaceleração de pastas cimentícias com 10% de resíduo de bauxita e variação de PC. Em (a), tem-se as tensões de escoamento, e em (b), as viscosidade aparentes a  $400s^{-1}$

O teor otimizado do policarboxilato foi obtido em menor teor, em torno de 0,1%-p, menor que o obtido para a melamina sulfonada, ilustrando a maior eficiência do mecanismo de estabilização eletroestérica em detrimento à estérica.

Para 0,3%-p, apesar da viscosidade ter sido menor que a obtida em 0,1%-p, a blenda já apresentava diferente perfil reológico, reopexia, indesejável para utilização dos materiais cimentícios em construção civil.

A Figura 7.51 ilustra em (a) o comportamento tixotrópico, comum em pastas cimentícias (Roussel 2005) obtido na pasta com 0,1% de MM sendo a curva de aceleração superior a de desaceleração, e em (b) o comportamento reopéxico obtido na pasta com 0,3% do mesmo aditivo, havendo uma inversão da posição das curvas.

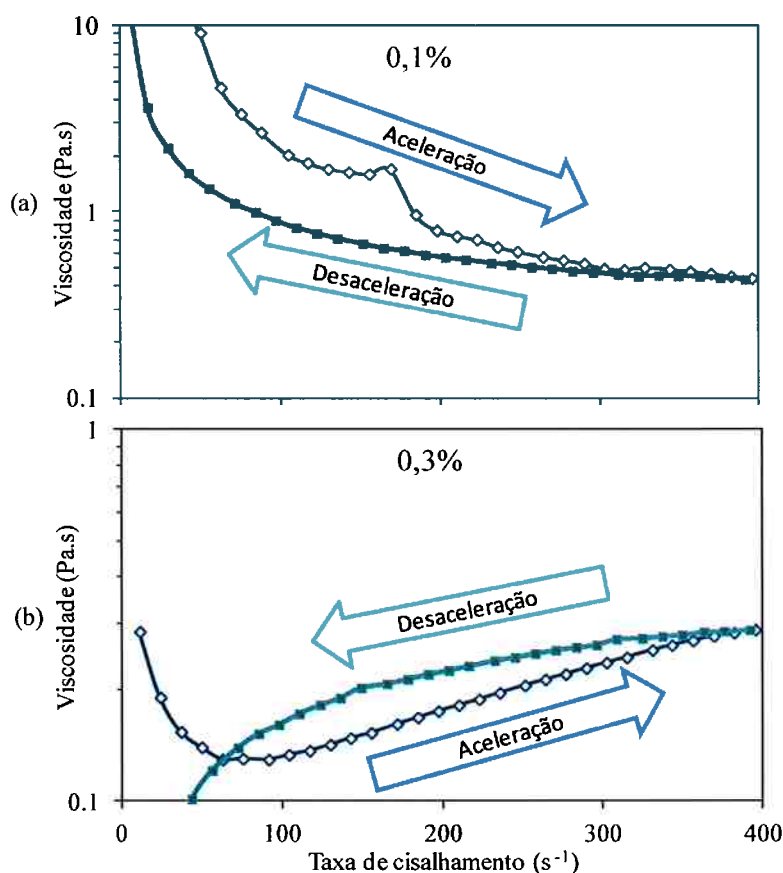
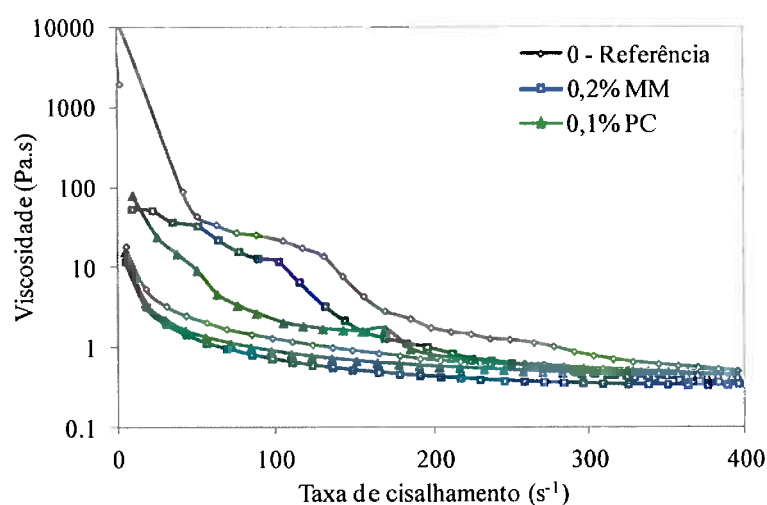


Figura 7.51 - Viscosidade medida no reômetro em função da taxa de cisalhamento no 1º ciclo de aceleração/desaceleração de pastas com 10% de resíduo de bauxita. Em (a) com 0,1% de PC, e em (b) com 0,3% do mesmo dispersante

Assim como a avaliação a partir da viscosidade aparente ou tensão de escoamento, as curvas diretamente obtidas do ensaio também são de grande importância, que são as de viscosidade ou tensão em função da taxa de cisalhamento. Delas, verifica-se a área de histerese, ou seja, área entre as curvas de aceleração e desaceleração de um mesmo ensaio. Esta área indica propriedades da mistura do material, sendo diretamente relacionada com energia perdida no procedimento, e da viscoelasticidade deste, tixotrópico na condição da curva de aceleração estar acima da de desaceleração, e reopéxico quando o inverso (Barnes 2000), apesar dessas nomenclaturas serem comuns para suspensões não reativas.

Nota-se que esta área não indica o comportamento reológico (pseudoplástico, dilatante etc.), isso se verifica com a inclinação da curva.

O aumento do teor de dispersante, para tanto MM quanto PC, ocasionou uma redução da área de histerese, podendo significar uma melhor mistura devido à função dos aditivos. Esse fato é ilustrado na Figura 7.52, com a representação das curvas obtidas nas pastas sem dispersante, com teor ótimo de MM (0,2%), e com teor ótimo de PC(0,1%).



	$\eta_{ap}(\text{Pa.s})$	$\sigma_o(\text{Pa})$	Área de histerese ( $\text{Pa.s}^{-1}$ )
<b>Referência</b>	0,7	99	17685
<b>0,2% MM</b>	0,4	62	2604
<b>0,1% PC</b>	0,4	63	7329

Figura 7.52. Resultado direto de reometria de fluxo com primeiro ciclo de aceleração/desaceleração de pasta sem dispersante (referência), com teor ótimo de cada dispersante. A tabela mostra os resultados do ciclo segundo, sendo a área de histerese calculada a partir das curvas de tensão por taxa de cisalhamento.

Das curvas apresentadas no gráfico da Figura 7.52, obteve-se os dados apresentados na tabela, ilustrando que a maior eficiência do policarboxilato na dispersão, já que com menor teor, foram observados menores viscosidade e área de histerese, ilustrando que a estruturação das pastas foi dificultada.

As viscosidades aparentes e a tensões de escoamento obtidas nos teores ótimos são muito semelhantes, para ambos os aditivos. Pode ser que o efeito do dispersante não está regendo mais a dispersão e sim outros fatores, assim como

pode ser que o policarboxilato esteja estabilizando a solução somente estericamente, devido a uma possível reação do sal em solução altamente alcalina.(Palacios & Puertas 2005) Deve-se considerar também que apesar de ambos tratarem do mínimo de viscosidade aparente obtida, os teores são diferentes.

### **7.3.1.3 Sedimentação**

Tendo em vista as curvas de dispersão para dispersante PC (Figura 7.50) observa-se a presença de dois diferentes teores referentes a mínimos de viscosidade. Assim, ensaio de sedimentação com vários teores de dispersante para cimento com e sem resíduo foi feito com intuito de verificar se não há uma sedimentação ocasionando um não contato da placa superior com as partículas, mas só água, o que não satisfaz a condição de contorno de aderência empregada para análise dos resultados.

A partir de uma série fotografias obtidas durante o ensaio pode-se construir um gráfico de coluna de porcentagem de coluna de fase dispersa em relação ao volume total em função do tempo. Para exemplificação a Figura 7.53 apresenta a foto do ensaio para formulações sem dispersante, sem e com resíduo, já a Figura 7.54 apresenta formulações com dispersante para pastas sem e com resíduo. O gráfico construído é apresentado na Figura 7.55



Figura 7.53 - Imagem do ensaio de sedimentação após 20 minutos do início para formulação sem (esquerda) e com (direita) resíduo de bauxita, ambos sem dispersante.

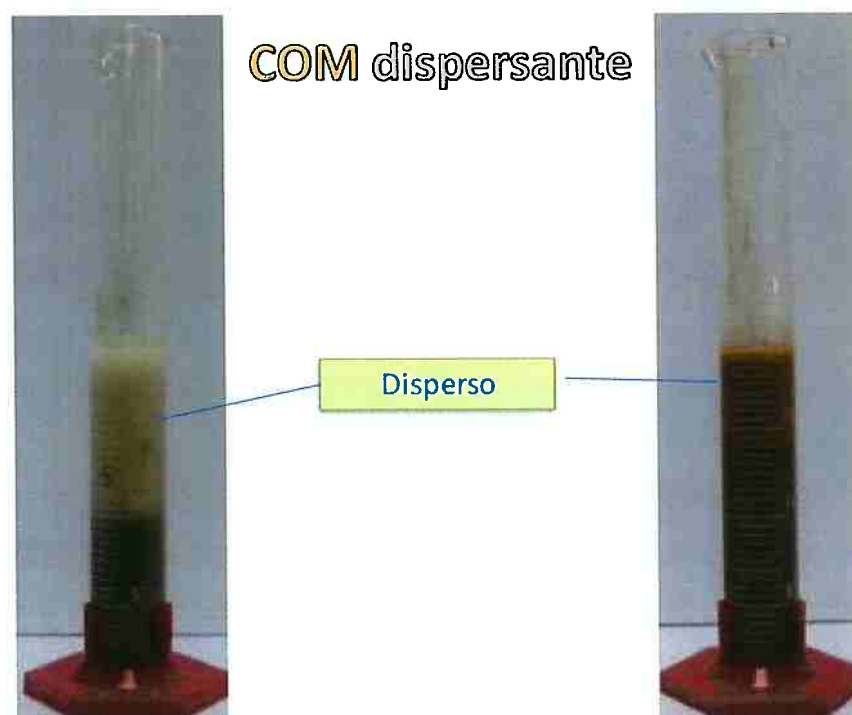


Figura 7.54 - Imagem do ensaio de sedimentação após 20 minutos do início para formulação sem (esquerda) e com (direita) resíduo de bauxita, ambos com dispersante.



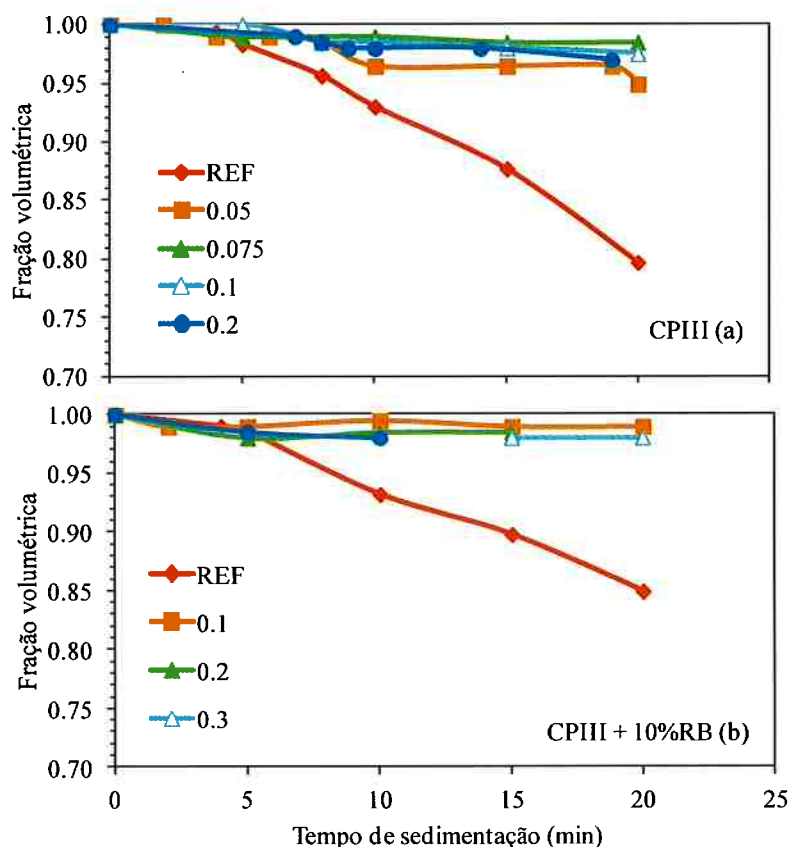


Figura 7.55 – Fração volumétrica de material disperso ao longo do tempo. Em (a) resultados para CIII, em (b), para pasta com CIII e adição de resíduo de bauxita

Um limite do ensaio aqui é que a solução deveria ser muito mais diluída para ser válidas condições, de Stokes, em que aja uma sedimentação facilmente visível (diferente da apresentada na Figura 7.54). Ademais, o material apresenta grande distribuição de partículas e ainda reatividade, que tornam o sistema complexo. Por isso, não se deve tomar como muito crível o resultado apresentado pelas curvas da Figura 7.55

As curvas mostram que a presença do dispersante para ambos os sistemas, com e sem resíduo, aumenta consideravelmente a estabilidade das suspensões. Com o dispersante as curvas são muito próximas, não diferenciando muito o efeito do dispersante para este ensaio. Além das capturas de imagens do ensaio foram identificadas as distribuições granulométricas das fases dispersas das amostras (Figura 7.56) sem (a) e com (b) resíduo de bauxita, após 20 minutos de sedimentação. As curvas mostram que maiores teores de dispersante reduzem o tamanho lido das partículas das pastas sem resíduo, indicando uma gradual redução

de aglomerados com teor de aditivo. Entretanto, formulações com resíduo de bauxita não são sensíveis a variação do teor de aditivo, sendo somente a presença desse necessária para deslocamento da média da curva para valores menores. A redução da distribuição granulométrica indica a estabilização da suspensão evitando a aglomeração e consequente sedimentação.

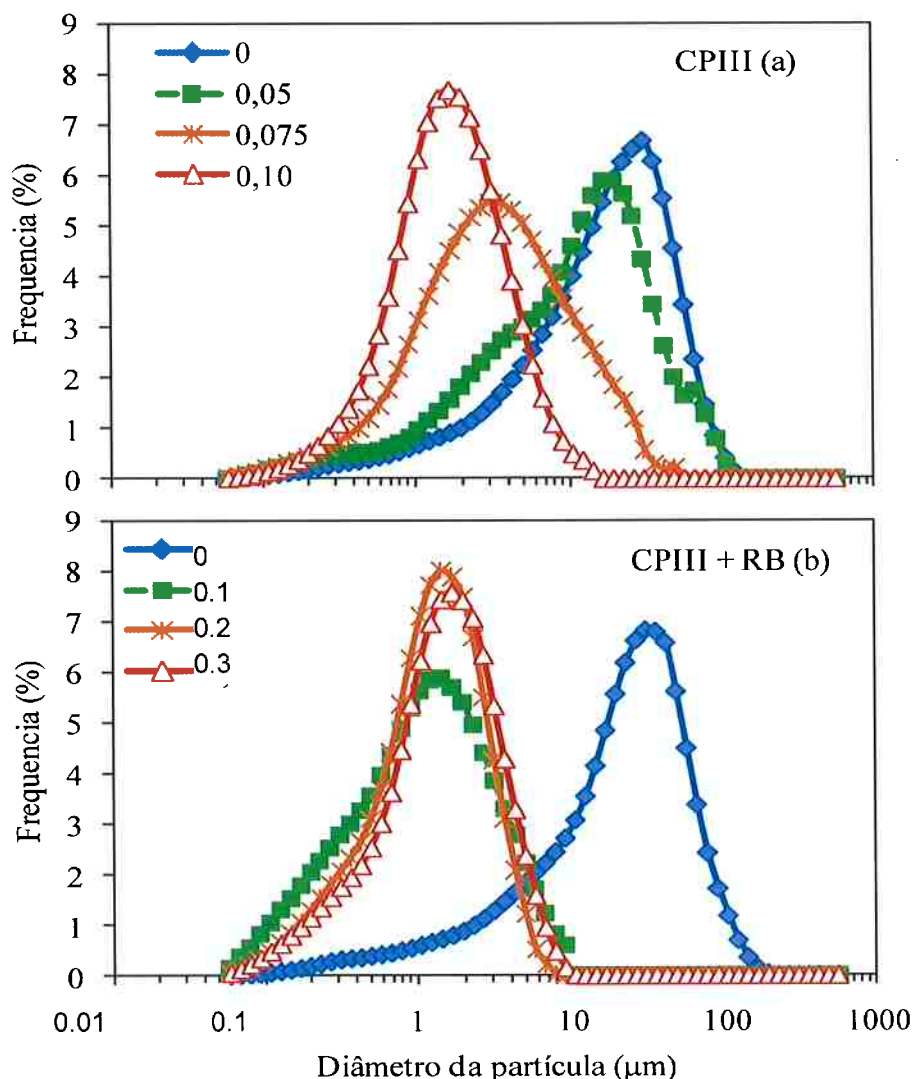


Figura 7.56 - Distribuições granulométricas das amostras após 20 minutos de sedimentação. Em (a) são mostradas as curvas para pastas sem resíduo, já em (b), com resíduo de bauxita.

#### 7.3.1.4 Fluxo de calor durante hidratação

Além da reologia, a adição de dispersante poderia afetar a reação de hidratação do cimento. Assim, o acompanhamento do calor liberado durante as reações químicas do cimento com RB e diferentes teores dos dispersantes foi realizado até 48h. A Figura 7.57a ilustra o fluxo de calor obtido durante a reação de hidratação das pastas com MM (teores de 0, 0,15%, 0,20% e 0,25%) e a Figura 7.57b, o fluxo de calor para as pastas com PC (nos teores de 0, 0,05%, 0,1%, 0,15% e 0,2%). A Tabela 7.8 apresenta valores relevantes para a comparação das curvas como calores durante dissolução e reação rápida e instantes de tempo característicos do tempo de indução para as diferentes formulações.

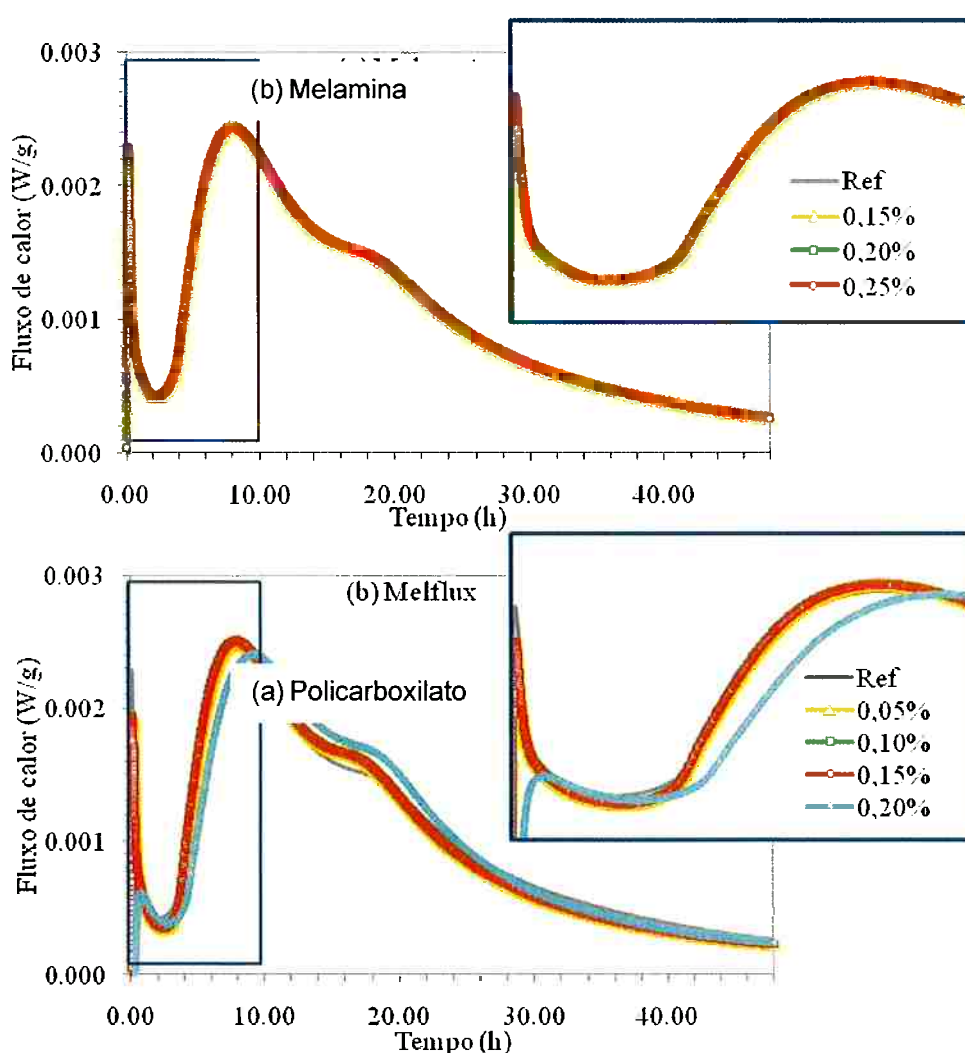


Figura 7.57 - Calorimetria, no decorrer de 48h, de pastas cimentícias com CIII e 10% de resíduo de bauxita, tendo relação água/sólidos de 0,34 e variando o teor de MM (a) e PC (b).

Tabela 7.8 – Valores de calores durante dissolução e reação rápida, e instantes de período de indução para formulações sem e com melamina (MM) ou policarboxilato (PC) obtidos por calorimetria.

	Dissolução	Período de Indução			Reação rápida	
	Calor no pico $\cdot 10^{-3}(\text{W/g})$	Início (h:min)	Duração (h:min)	Fim * (h:min)	Coef. Angular $\cdot 10^{-7}(\text{W.s}^{-1}.\text{g}^{-1})$	Calor no pico $\cdot 10^{-3}(\text{W/g})$
Referência	2,29	0:25	2:55	3:20	1,8	2,44
MM						
0,15%	1,17	0:35	2:10	3:45	1,7	2,39
0,20%	0,80	0:40	2:10	3:45	1,6	2,29
0,25%	1,16	0:40	2:05	3:45	1,6	2,32
PC						
0,05%	1,94	0:30	2:40	3:10	2,2	2,50
0,10%	0,88	1:30	2:00	3:30	1,7	2,46
0,15%	0,60	1:45	1:55	3:40	1,7	2,46
0,20%	0,52	2:00	1:50	3:50	1,6	2,40

\*Início de pega

Em ambos os casos, tanto para MM quanto para PC, houve:

- redução no fluxo de calor do primeiro pico de dissolução das partículas;
- retardo no início do período de indução, fato já observado para cimentos com escória ativada alcalinamente, (Palacios & Puertas 2005) sendo uma possível explicação a que tal período é regido pela difusão em gel formado em torno das partículas e o dispersante pode talvez dificultar o transporte de massa; e
- diminuição do coeficiente angular da reação rápida de crescimento dos cristais provavelmente de hidrato de silicato de cálcio e hidróxido de cálcio (Banfill n.d.).

No caso da melamina sulfonada, apesar da presença do aditivo retardar em cerca de 25 minutos o início de pega, a variação do teor não influenciou neste tempo. Já para o policarboxilato, com o aumento do teor do dispersante, houve maior retardo no início de pega.

### 7.3.2 Estado endurecido

#### 7.3.2.1 Porosidade

A porosidade foi determinada pelo ensaio de Arquimedes a partir da densidade real das matérias-primas utilizadas na composição.

Na Figura 7.58, pode-se verificar a variação da porosidade aberta e fechada em função do tempo de cura. Em (a) são apresentados resultados para MM e em (b) para PC. Para dispersante PC só foram tomados os resultados para o teor referente ao *segundo mínimo* de viscosidade, e para MM, os resultados para teor referente ao *primeiro mínimo*. Essa escolha se deu, pois, com menor viscosidade, o material é de melhor manuseio, e pode ser ainda reduzido o teor de água para obter uma consistência similar a de um cimento comum, sem substituição sem dispersante.

Os resultados mostram que a adição de resíduo de bauxita diminuiu a porosidade aberta, porém aumentou a porosidade total do sistema. Consequentemente, poderia ter uma desejada redução da lixiviação de álcalis, porém indesejável redução da resistência mecânica. A pasta de idade de 7 dias, com resíduo de bauxita e dispersante MM teve redução de 33% da porosidade aberta em relação à pasta sem resíduo, mas a variação na porosidade total foi desprezível.

A tendência natural é de que com o tempo os poros diminuam visto que há um crescimento dos cristais. Entretanto tal fato só é verificado até 21 dias de cura, mostrando que pode ter realmente havido um erro para amostras de 60 dias, ou devido a alguma reação posterior pode ter havido nucleação de trincas, aumentando a porosidade.

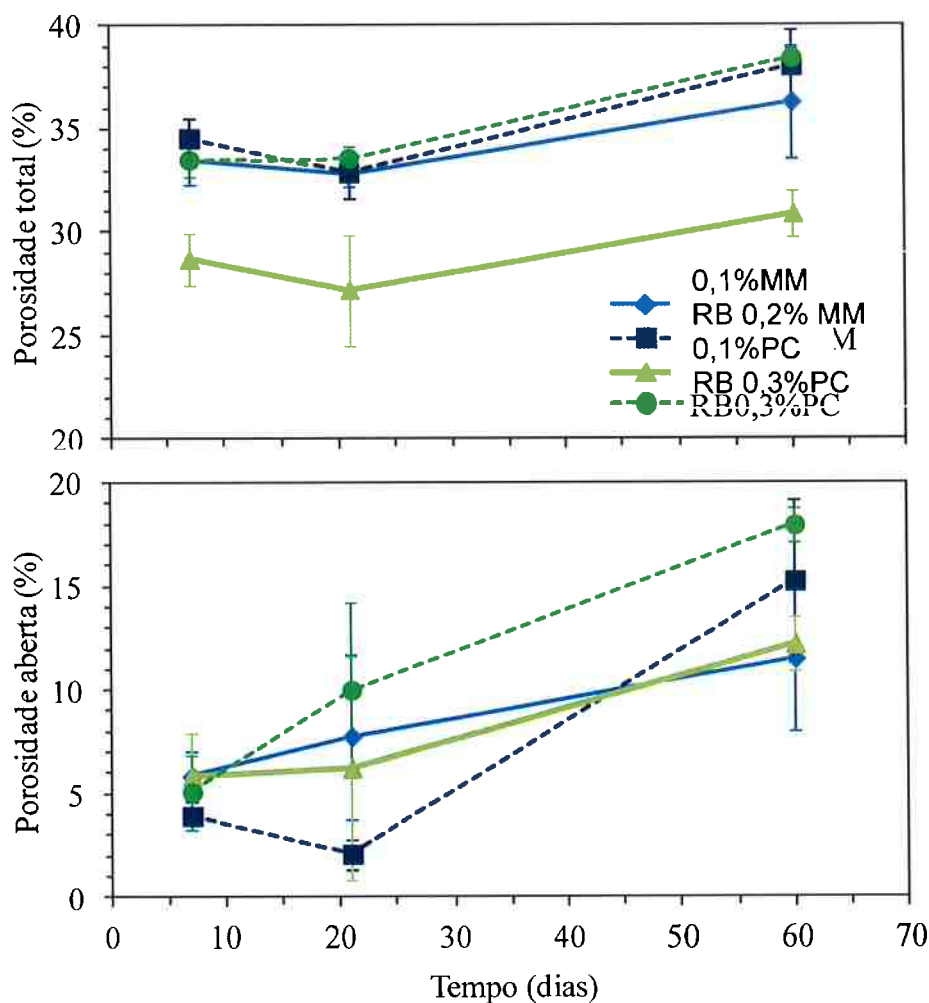


Figura 7.58 - da porosidade total(a) e porosidade fechada (b) ao longo do tempo de cura.

Como a massa seca dos corpos de prova após 60 dias de cura foram medidas após secagem em estufa, diferentemente das outras amostras, é possível que isso tenha prejudicado a confiabilidade nos resultados de porosidade aberta de 60 dias, assim como para porosidade total.

### 7.3.2.2 Módulo de elasticidade

O módulo de rigidez, ou elasticidade, é principalmente afetado pelas ligações químicas dos átomos. Assim, a presença de resíduo e aditivos dispersantes pode ter

alterado a precipitação do cimento durante seu endurecimento, e logo sua forma e ligações entre partículas.

Para verificar o efeito a longo prazo do resíduo de bauxita em formulações de pastas cimentícias com ambos dispersantes, foram realizados ensaios dinâmicos de módulo de elasticidade para amostras com 7, 21 e 60 dias de cura, conforme ilustra Figura 7.59.

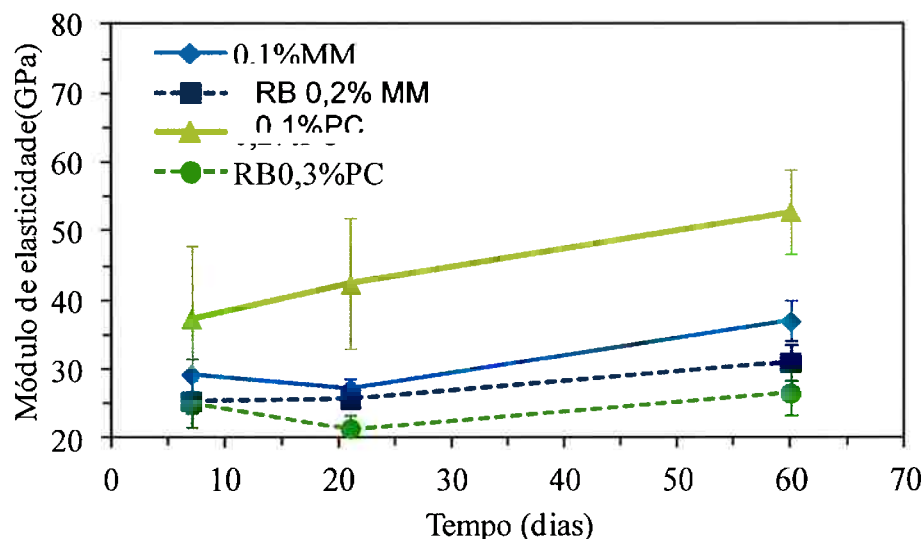


Figura 7.59 - Variação do módulo de elasticidade com o tempo de cura.

Para a idade de 7 dias de cura, nota-se que a presença do resíduo de bauxita diminuiu o valor do módulo de rigidez das pastas em relação a pastas com mesmo dispersante porém sem resíduo. Essa redução foi de em torno de 15% para sistemas com MM, aproximadamente 27% para pastas formuladas com PC nos teores referentes ao segundo mínimo de viscosidade. Os resultados para primeiro mínimo de viscosidade sequeem no Anexo I.

Após 60 dias de cura, houve um aumento do módulo de elasticidade, comparado àquele de sete dias, para todas as amostras. As amostras com resíduo apresentaram as menores variações.

### 7.3.2.3 Resistência mecânica

Uma das principais formas de prever o comportamento de materiais sobre solicitação é quantizar a resistência à fratura.

É de conhecimento que a cura do cimento continua após dias depois da mistura. Ou seja, reações de hidratação estão ocorrendo. Para verificar a variação da resistência mecânica de amostras com e sem resíduo de bauxita, mantendo-se sistema com teores de dispersantes referentes a mínimos de viscosidade, foram ensaiados corpos de prova após 7, 21 e 60 dias de cura em atmosfera saturada de água a cerca de 25°C.

Os resultados do ensaio de resistência mecânica são mostrados na Figura 7.60. As curvas mostram que para ambos dispersantes, o resíduo de bauxita deteriora a propriedade para uma semana de cura. Tal fato se mantém para o MM até 60 dias de cura. Entretanto, para composições com PC e sem resíduo a tensão de ruptura reduz em média, cerca de 67% entre 7 e 21 dias de cura, enquanto pastas com resíduo têm os valores médios reduzidos mas mantendo dentro do desvio da amostragem.

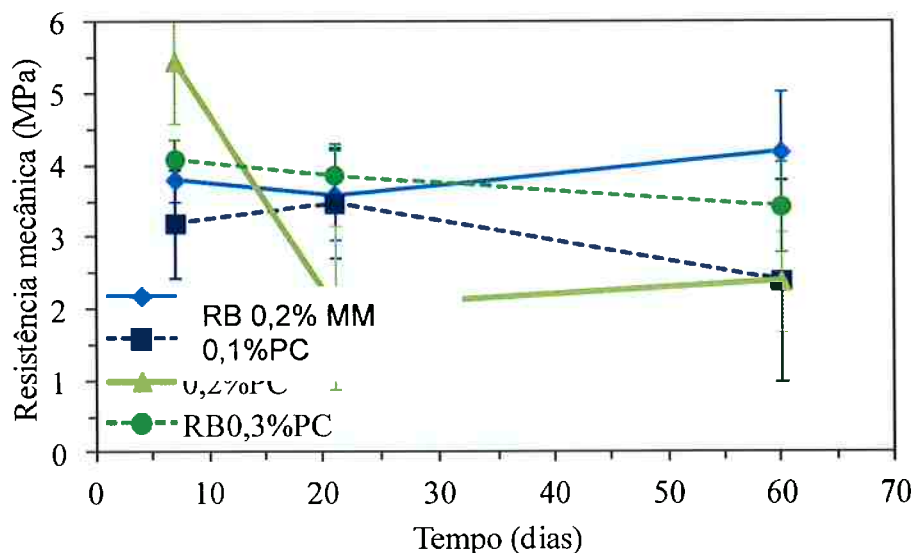


Figura 7.60 - Variação da resistência mecânica em função da idade de cura.

O módulo de elasticidade de um material é intensamente influenciado pelas ligações químicas entre os átomos da material constituinte. Assim, ligações mais



rígidas aumentam o módulo, é o caso das iônicas, já ligações menos rígidas, como as direcionais, covalentes diminuem o módulo de elasticidade.

#### 7.3.2.4 Módulo de elasticidade *versus* porosidade

Como a porosidade, além de reduzir a área de presença de ligações em uma seção, introduz ao material concentradores de tensão, a deformação é aumentada pelo direto aumento da tensão, logo o módulo de elasticidade intrínseco não é alterado. Entretanto, considerando o material como um todo, a mesma tensão causaria uma maior deformação, logo o módulo de elasticidade diminuiria.

Para verificar a relação do módulo de elasticidade do material cimentício com a porosidade, foi construído o gráfico da Figura 7.61 a partir de todas amostras de diferentes sistemas e idade de cura.

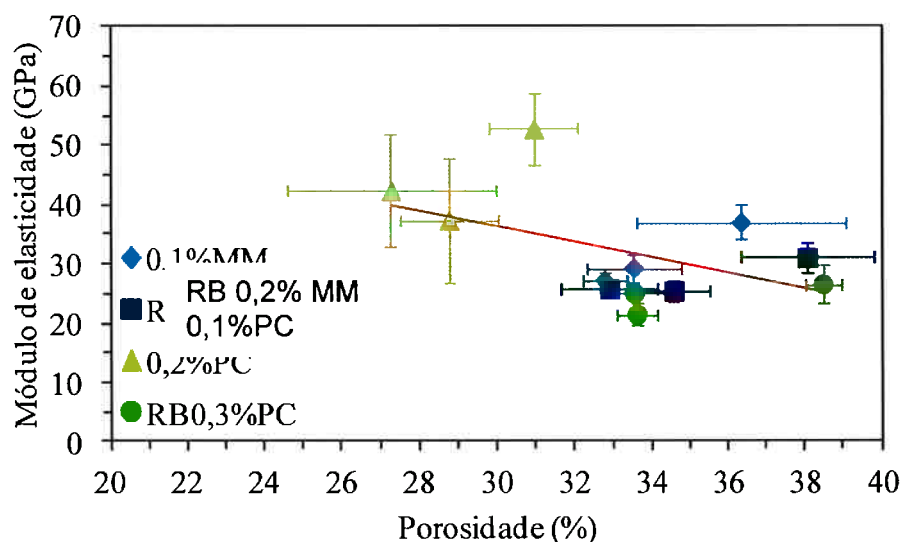


Figura 7.61 - Correlação entre módulo de elasticidade e porosidade. Em vermelho está a linha de tendência.

A partir da Figura 7.61, é possível verificar uma tendência do módulo de elasticidade reduzir com o aumento da porosidade. Consideração condizente com o pressuposto anterior.

### 7.3.2.5 Resistência mecânica *versus* porosidade

Como já citado no item Figura 7.62, poros além de diminuir a área de secção com ligações químicas, também representam concentradores de tensão no material. Afim de correlacionar essas duas propriedades foram plotados os valores de tensão para fraturar o corpo de prova e respectiva porosidade total de todos copos de prova, com e sem resíduo para cada dispersante após diferentes tempos de cura (7, 21 e 60 dias) (Figura 7.62).

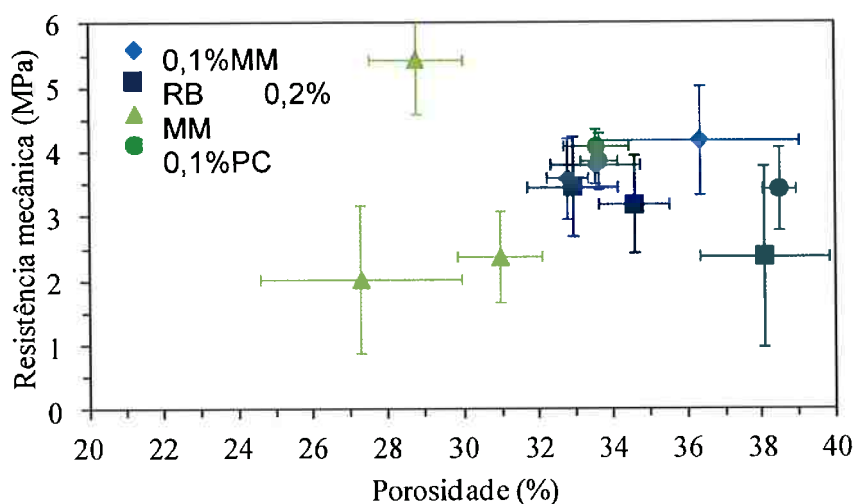


Figura 7.62 - Correlação entre resistência mecânica e porosidade total para todas as amostras.

Os resultados mostram que para amostras com resíduo há uma tendenciosa redução da resistência com o aumento da porosidade, porém o efeito do volume de poros nas pastas puras é incerto. Isso pode estar relacionado com a forma dos poros formados, sendo possivelmente trincas presentes no material, que diminuem a resistência mecânica e podem ser tomadas como parte da porosidade aberta.

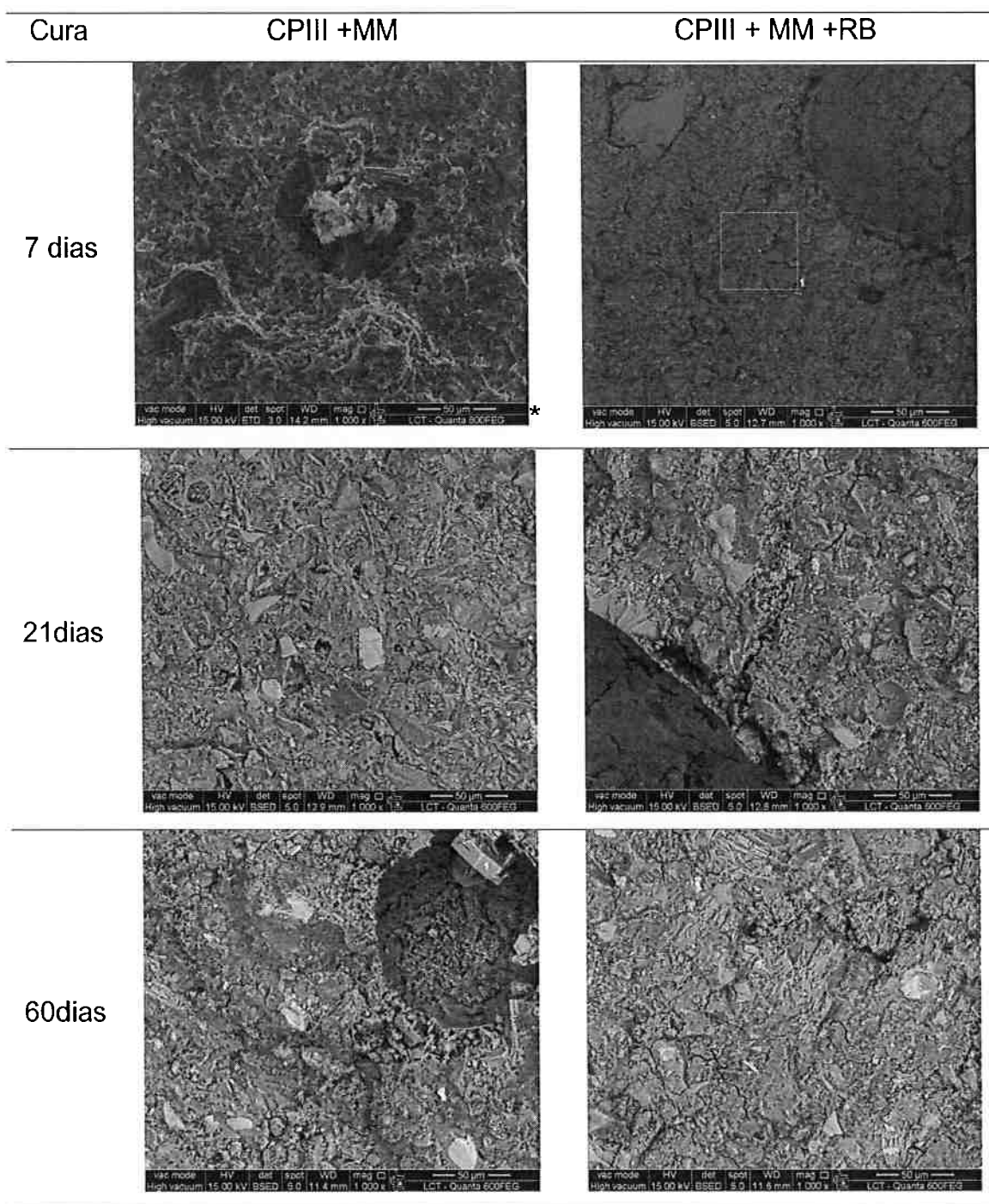
### 7.3.2.6 Microestrutura

A visualização da microestrutura foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A maioria das imagens foi feita a partir de elétrons

retroespalhados, com intuito de melhor visualizar diferença de composição química entre regiões do material. Algumas outras, devidamente marcadas, foram obtidas por elétrons secundários, fornecendo melhor visualização topográfica.

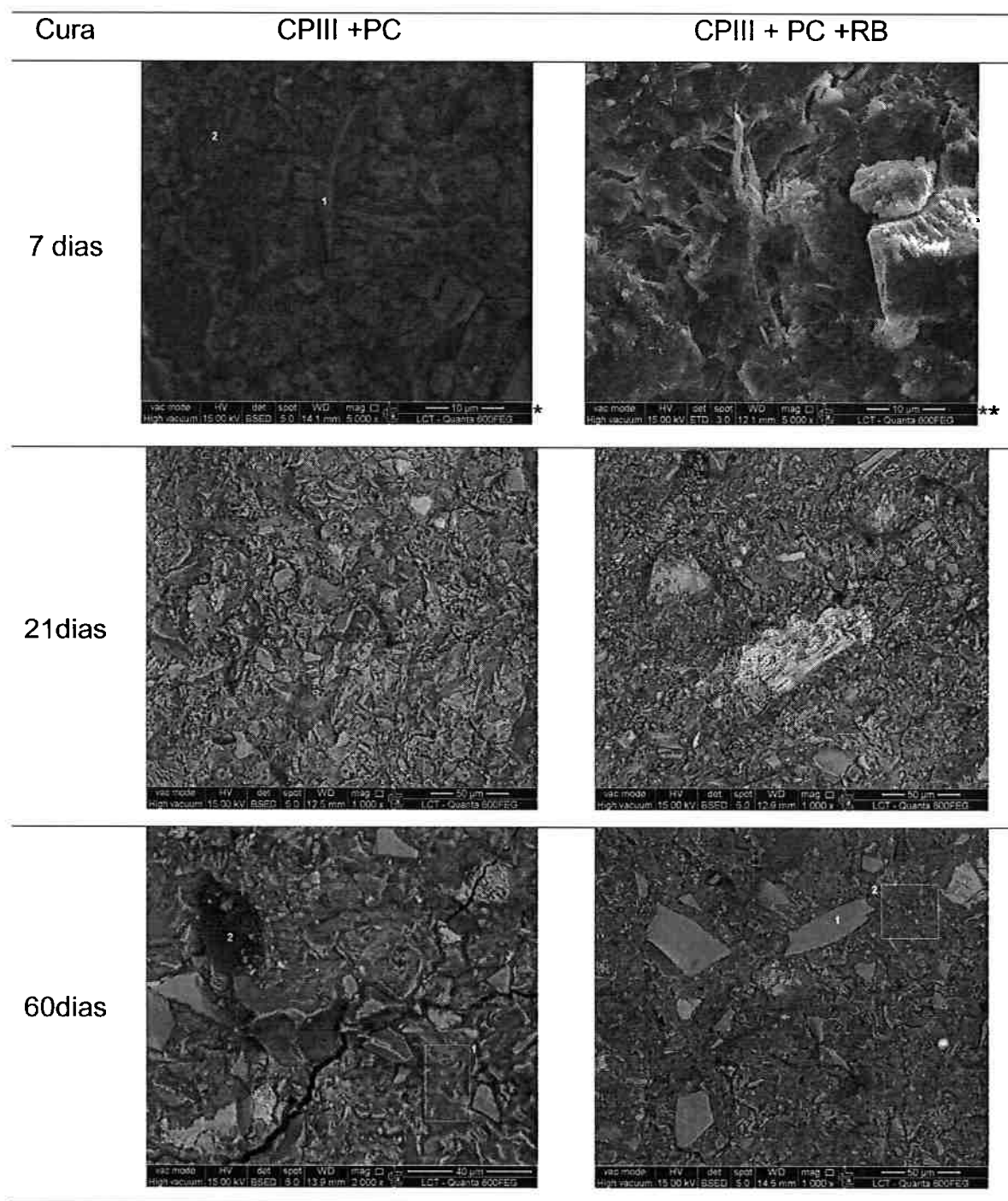
Foram obtidas imagens para amostras com MM (teor referente ao mínimo de viscosidade), sem e com resíduo de bauxita, para 7, 21 e 60 dias de cura, com 1000x de aumento (Figura 7.63). Para amostras com PC (teor referente ao segundo mínimo de viscosidade) foram obtidas micrografias, para sistemas sem e com resíduo de bauxita, após 7, 21 e 60 dias de cura com 1000x (Figura 7.64)

O problema aqui é que a superfície de fratura não é a superficial ideal para se analisar materiais cimentícios, o que torna um limite ao trabalho em respeito a este ponto. A partir da figura não se verifica morfologia em 3 dimensões, não só por serem utilizados elétrons retroespalhados ao invés de secundários, mas ainda por muitas partículas poderem ter sido cisalhadas e acabarem por apresentar uma superfície plana que não era a superfície representativa da morfologia. É só o plano em que foi cisalhada e fraturada fragilmente.



\*Imagem obtida por eletrons  
secundários

Figura 7.63 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 1000 vezes para pastas formuladas com melamina.



\*Imagem com aumento de 5000 vezes.

\*\* Imagem com aumento de 5000 vezes por elétrons secundários.

Figura 7.64 - Imagens obtidas por MEV para amostras com policarboxilato. Aumento de 1000 vezes.

### 7.3.3 Considerações

O uso de aditivos dispersantes é mais eficiente em dois teores característicos de cada sistema. Pelas curvas de viscosidade a  $300\text{s}^{-1}$  nota-se dois mínimos em função dos teores de cada dispersante para cada composição. Pode-se assim utilizar teores referentes ao primeiro mínimo visando economizar com o consumo dos aditivos.

A área de histerese dos ensaios de fluxo são reduzidas com o uso de dispersantes, indicando um mais fácil manuseio da pasta. O efeito dispersante é mais eficiente com a presença de resíduo de bauxita nas suspensões. Porém esses aditivos reduzem o fluxo de calor e retardam o início do período de indução.

Com o tempo de cura as porosidades abertas aumentam e a resistência mecânica diminui. Apesar da dispersão dos resultados ser muito grande, não havendo diferenças significativas, os valores de tensão a ruptura e de módulo de elasticidade a 60 dias se mantêm acima daqueles de 7 dias de amostras sem dispersante. Ou seja, o uso dele não só melhora o manuseio das pastas como a resistência e rigidez quando no estado endurecido.

As concentrações referentes aos mínimos de viscosidade para o policarboxilato são maiores para sistema com resíduo do que sem. Todavia, para essas concentrações o policarboxilato é mais eficiente que para os teores referentes aos mínimos com melamina na redução da porosidade e aumento do módulo elástico, porém o policarboxilato reduz a resistência mecânica e apresenta grande dispersão de resultados. Ou seja, é muito difícil utilizá-lo, provavelmente pela presença de grupos com cargas que podem interagir com o cimento e com o resíduo.

O módulo de elasticidade das amostras é reduzido com o aumento da porosidade, como é de se esperar. No entanto, a resistência mecânica não tem boa correlação com o volume dos poros. Deve-se lembrar que, além do volume, o formato dos poros tem papel importante para a resistência do material.

Para qualquer um dos dispersantes pode se reduzir a quantidade de água de amassamento, ou ainda manter a relação água/sólidos e aumentar o teor de resíduo

---

de bauxita utilizado. Isso aumenta a resistência mecânica ou o próprio consumo, ao invés de descarte, do resíduo.

## 8 CONCLUSÃO

O uso de resíduo de bauxita em materiais cimentícios pode completar a composição desses materiais com a adição do alumínio além do cálcio e silício. Em contrapartida, a presença do alto teor de sódio pode dificultar a sua aplicação, sendo a calcinação e a melhor dispersão possíveis soluções.

Em ambos os lotes o resíduo apresenta: alto teor de silício, ferro e alumínio; uma distribuição granulométrica mais fina que a do cimento e uma ASE maior que a do cimento; e potencial zeta negativo a pH alcalino. O lote II apresenta menor teor de alumínio, maior área superficial e potencial de superfície mais negativo que o lote I. Com o aquecimento do resíduo, há uma retração volumétrica acima de 800°C, indicando o início de uma sinterização e por isso foi adotada uma calcinação a essa temperatura.

Durante o estado fresco, a maior ASE do resíduo aumenta a área superficial global do sistema, aproximando as partículas e dificultando o fluxo, principalmente para pastas com CPIIF. Posteriormente, a consolidação das pastas também é afetada com a aceleração de  $G'$ . Interessante que, apesar da maior área superficial do lote II, este apresentou menor aceleração que o lote I, como possível consequência do menor teor de alumínio e, ou potencial zeta mais negativo. Ainda além das interações físicas, o uso do resíduo aumentou o fluxo de calor de modo diferente para cada lote utilizado e tipo do cimento. A calcinação não modificou o efeito já provocado pelo resíduo in natura, e o uso de dispersantes reduziu a água necessária para o amassamento e aumentou a fluidez do sistema.

Quanto ao estado endurecido, afirma-se que materiais cimentícios formulados com resíduo de bauxita apresentam menor porosidade aberta do que materiais com os respectivos cimentos puros. Isso pode ser explicado pela espessura mais fina das partículas do resíduo em relação às do cimento, atuando como *filler*. Adicionalmente, verifica-se que *não* é verdade absoluta que o uso do resíduo de bauxita enfraquece o cimento. De fato, o uso do resíduo aumenta a resistência normalizada ao teor de cimento para composições com CPIIF. Novamente, os efeitos do uso de calcinado



---

foram similares aos do *in natura*, e o uso de dispersante promoveu propriedades mecânicas em até 60 dias superiores às de apenas 7 dias sem o uso dos aditivos.

## 9 TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados aqui obtidos, propõe-se o desenvolvimento de produtos para o mercado, como argamassas de revestimento e colantes, pavimentos, concretos, cerâmicas, etc.

Deve-se ainda avaliar o desempenho e degradação dos produtos em longo termo, analisando a lixiviação de álcalis, a permeabilidade e outras possíveis propriedades, como mecânicas ao longo do tempo.



## REFERÊNCIAS

Banfill, P.F.G., Rheology of fresh cement and concrete.

Barnes, H.A., 2000. *Handbook of Elementary Rheology*, Wales: University of Wales.

BASF, Melment®: Superplasticizer for cement and calcium sulphate based construction materials. Available at:  
<http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/MELMENT> [Accessed November 1, 2013].

Betioli, A.M. et al., 2009. Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. *Cement and Concrete Research*, 39(5), p.440 a 445.

Brasil, A. no, 2011. O Alumínio - Como é feito? Available at:  
[http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom\\_page/about\\_made.asp](http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/about_made.asp) [Accessed July 18, 2011].

Castaldi, P. et al., 2008. XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays and Clay Minerals*, 56(4), pp.461–46.

Chiabra, R.P. & Richardson, J.F., 2008. *Non-newtonian flow and applied rheology* 2nd ed., Oxford: Elsevier.

Collazo, a. et al., 2005. Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel prior painting. *Progress in Organic Coatings*, 52(4), pp.351–358. Available at:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944004002280> [Accessed October 21, 2013].

Cullity, B.D. & Stock, S.R., 2001. *Elements of X-Ray diffraction* 3rd ed., Upper Saddle River: Prentice Hall.

Damineli, B.L. & John, V.M., 2012. Developing Low CO<sub>2</sub> Concretes: Is Clinker Replacement Sufficient? The Need of Cement Use Efficiency Improvement. *Key Engineering Materials*, 517, p.342 a 351.

Filho, J.H., 2008. *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*. Universidade de São Paulo.

Filho, S. & Motta, D., 2007. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina : produção , características , disposição e aplicações alternativas Red mud : An environmental problem in alumina industry. , pp.322–338.

Folha, 2010. Lama vermelha na hungria corre para o rio danubio e ameaça causar catastrophe ecológica. *Agencia de Notícias, Folha*. Available at: <http://www1.folha.uol.com.br/mundo/810346-lama-vermelha-na-hungria-corre-para-o-rio-danubio-e-ameaca-causar-catastrofe-ecologica.shtml> [Accessed July 18, 2011].

Funk, J.E. & Dinger, D.R., 1994. *Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing*, London: Kluwer Academic Publishers.

Garcia, M.C.S.. *Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico*. 2012. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012

Grabiec, A.M., 1999. Contribution to the knowledge of melamine superplasticizer effect on some characteristics of concrete after long periods of hardening. *Cement and Concrete Research*, 29, pp.699–704.

John, V., 1995. *Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio*. Universidade de São Paulo.

Karimi, E. et al., 2012. Ketonization and deoxygenation of alkanoic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste

as the catalyst. *Catalysis Today*, 190(1), pp.73–88. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586111008042> [Accessed October 21, 2013].

Koumanova, B., Drame, M. & Popangelova, M., 1997. Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process. *Resources, Conservation and Recycling*, 19(1), pp.11–20. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344996011585>.

Lahaiih, S.M., Absi-Haiabi, M. & Aii, A.M., 1988. Effect of Polymerization Conditions of Sulfonated-Melamine Formaldehyde Superplasticizers on Concrete. *Cement and Concrete Research*, 18(c), pp.513–531.

Liberato, C.C. et al., 2012. Efeito da calcinação do resíduo de bauxita nas características reológicas e no estado endurecido de suspensões com cimento Portland. *Ambiente Construído*, 12(3), pp.7–23.

Liberato, C.C., 2013. *Long-term Stability Assessment of Antibacterial Treatment on Titanium*. MSc Thesis Politecnico di Milano.

Liu, W., Yang, J. & Xiao, B., 2009. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4), pp.220–231. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751609001823> [Accessed October 21, 2013].

Liu, X. & Zhang, N., 2011. Utilization of red mud in cement production: a review. *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 29(10), pp.1053–63. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21930526> [Accessed October 21, 2013].

Lyra, J.S., 2010. *Estudo da Influência de Policarboxilato Comercial na Hidratação, Reologia e Físico-Química de Superfície do Cimento*. Universidade de São Paulo.

Marchewka, M.K., 2002. Infrared and Raman spectra of melaminium chloride hemihydrate. *Materials Science and Engineering: B*, 95(3), pp.214–221. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510702002350>.

Marrion, A.R., 2004. *The Chemistry and Physics of Coatings* 2nd ed. A. Marrion, ed., Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Meyers, M. & Chawla, K., 2009. *Mechanical Behavior of Materials* 2nd ed., Nova Iorque: Cambridge University Press.

Moss, N. & Dymond, B., 1978. Flocculation: Theory & Application. *Mine and Quarry Journal*.

Nagrockiene, D., Pundienė, I. & Kicaite, A., 2013. The effect of cement type and plasticizer addition on concrete properties. *Construction and Building Materials*, 45, pp.324–331. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813002869> [Accessed November 1, 2013].

Oliveira, I.R. de et al., 2000. *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico* E. de A. Santos, ed., São Paulo: Fazendo Arte.

Oliveira, I.R., Garcia, J.R. & Pandolfelli, V.C., 2007. Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. *Cerâmica*, 53, pp.20–28.

Padilha, A.F., 2010. Principais técnicas de caracterização microestrutural.

Palacios, M. & Puertas, F., 2005. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, p.1358 a 1367.

- Palomo, A., Grutzeck, M.W. & Blanco, M.T., 1999. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cement and Concrete Research*, p.1323 a 1329.
- Papadakis, V.G., 2000. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 30(2), pp.291–299. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699002495>.
- Pavan, A., 2011. Rheology:simple shear flow.Classes notes. Politecnico di Milano, Milano.
- Piazza, R., 2011. *Soft Matter: The stuff that dreams are made of* (enligh ed. M. Bellantone, ed., Milão: Springer.
- Rixom, M.R. & Mailvaganam, N.P., 1999. *Chemical admixtures for concrete*, Nova Iorque: E & FN Spon.
- Romano, R.C. de O. et al., 2013. EVALUATION OF TRANSITION FROM VISCOUS FLUID TO ELASTIC SOLID OF CEMENTITIOUS PASTES WITH BAUXITE RESIDUE USING OSCILLATORY RHEOMETRY AND ISOTHERMAL CALORIMETRY. *Applied Rheology*, 23(2), p.9. Available at: <http://dx.doi.org/10.3933/ApplRheol-23-23830>.
- Romano, R.C. de O. et al., Fresh and hardened characterization of air-entrained cement pastes.
- Romano, R.C. de O. et al., 2012. Viscosidade cinemática de pastas cimentícias com incorporadores de ar avaliadas em diferentes temperaturas. *Cerâmica*, 58, pp.58–65.
- Rosato, A. et al., 1987. Why the Brazil Nuts Are on Top: Size segregation of Particulate Matter by Shaking. *Physical Review Letters*, 58(10), pp.1038–1040.



Roussel, N., 2005. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35(9), pp.1656–1664. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604003746> [Accessed October 21, 2013].

Scrivener, K.L. & Nonat, A., 2011. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), pp.651–665. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611001025> [Accessed October 21, 2013].

Sene, E. & Moreira, J.C., 1998. *Geografia geral e do Brasil: espaço geográfico e globalização*, São Paulo.

Sglavo, V.M., Campostrini, R., et al., 2000. Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 1 - thermal behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp.235–244.

Sglavo, V.M., Maurina, S., et al., 2000. Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp.245–252.

Shi, C., 2005. *Hydraulic cement systems for stabilization/solidification*, CRC Press.

Singh, N.B., Sarvahi, R. & Singh, N.P., 1992. Effect os superplasticizers on the hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, 22, pp.725–735.

Singh, N.B. & Singh, A.K., 1989. Effect of Melment on the Hydration of White Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, 19(c), pp.547–553.

Spence, R.D. & Shi, C. eds., 2000. *Stabilization and Solidification of Hazardous Radioactive, and Mixed Wastes*, Boca Raton: CRC Press.

Taylor, H.F.W., 1990. *Cement Chemistry*, London: Thomas Telford.

Wang, S., Ang, H.M. & Tadé, M.O., 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes.

*Chemosphere*, 72(11), pp.1621–35. Available at:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18558418> [Accessed October 21, 2013].

Yadav, V.S. et al., 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud.

*Journal of hazardous materials*, 176(1-3), pp.1044–50. Available at:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20036053> [Accessed October 18, 2013].

Yang, J. & Xiao, B., 2008. Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process. *Construction and Building Materials*, 22(12), pp.2299–2307. Available at:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002425> [Accessed October 21, 2013].