ENTAC 2024
XX ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO
Maceió, Brasil, 9 a 11 de outubro de 2024

O Potencial da Moagem no Aumento da Reatividade da Cinza Pesada para Uso como MCS

The Potential of Grinding in Increasing the Reactivity of Bottom Ash for use as SCM

José da Silva Andrade Neto
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Laguna | Brasil | jose.neto@udesc.br
Lismari Hack
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville | Brasil | l.hack2208@edu.udesc.br
Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) | Porto Alegre | Brasil | anapaula.k@gmail.com
Erich David Martínez Rodríguez
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) | Santa Maria | Brasil | erich.rodriguez@ufsm.br
Paulo Ricardo de Matos
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville | Brasil | paulo.matos@udesc.br

Resumo

A redução das emissões de CO_2 pela indústria do cimento é crucial, e uma estratégia-chave envolve diminuir o fator clínquer, aumentando os teores de materiais cimentícios suplementares (MCS) no cimento. A escória de alto forno e a cinza volante (CV) são os principais MCS utilizados, mas suas quantidades não são suficientes para atingir as metas climáticas nas próximas décadas. É necessário buscar fontes alternativas de MCS. A cinza pesada (CP), gerada em termelétricas e disposta em aterros industriais no Brasil, surge como uma alternativa promissora. Este estudo investiga o impacto da moagem na reatividade da CP. A CP foi moída em moinho de bolas (380 rpm) por diferentes períodos (10 a 60 minutos) e sua reatividade foi avaliada comparativamente à CV por meio do método R^3 com calorimetria isotérmica. Os resultados mostram uma relação linear inversa entre o diâmetro das partículas e a reatividade da CP. Após 10 minutos de moagem, a CP atingiu a reatividade da CV, superando-a com tempos de moagem de 20 a 60 minutos. Assim, considerando a composição química e a reatividade, a utilização da cinza pesada como material cimentício suplementar é promissora.

Palavras-chave: Cinza Pesada. Cinza Volante. Cimento Portland. Material Cimentício Suplementar. Moagem.

Como citar:
ANDRADE NETO, J.S.; HACK, L.; KIRCHHEIM, A.P.; RODRÍGUEZ, E.D.M.; MATOS, P.R. O Potencial da Moagem no Aumento da Reatividade da Cinza Pesada para Uso como MCS. ENTAC2024. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 20., 2024, Maceió. **Anais**... Maceió: ANTAC, 2024.

Abstract

Reducing CO_2 emissions from the cement industry is crucial, and a key strategy involves lowering the clinker factor by increasing the content of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement. Currently, blast furnace slag and fly ash (FA) are the main SCMs used, but their quantities are insufficient to meet climate targets in the coming decades. Therefore, it is necessary to seek alternative sources of SCMs. Bottom ash (BA), generated in thermoelectric plants and currently disposed of in industrial landfills in Brazil, emerges as a promising alternative. This study investigates the impact of grinding on the reactivity of BA. BA was ground in a ball mill (380 rpm) for different periods (10 to 60 minutes) and its reactivity was evaluated in comparison to FA using the R^3 method with isothermal calorimetry. The results show an inverse linear relationship between particle diameter and BA reactivity. After 10 minutes of grinding, BA achieved the reactivity of FA, surpassing it with grinding times of 20 to 60 minutes. Thus, considering its chemical composition and reactivity, the use of bottom ash as a supplementary cementitious material is promising.

Keywords: Bottom Ash. Fly Ash. Portland Cement. Supplementary Cementitious Material. Grinding.

INTRODUÇÃO

Durante a queima do carvão mineral em termelétricas, essencialmente dois resíduos são gerados: um material leve na forma de pó muito fino, transportado pelos gases da combustão, denominado cinza volante (CV) ou fly ash, e outro material com partículas de maior dimensão que não é transportado pelos gases, permanecendo depositado no fundo do forno, denominado cinza pesada (CP) ou bottom ash [1-3].

Ambos os materiais apresentam composição química semelhante, sendo constituídos predominantemente por SiO_2 e Al_2O_3. A CV é mais fina e apresenta uma maior fração amorfa do que a CP, o que geralmente resulta em uma maior reatividade [1, 3]. A CV já é amplamente utilizada na indústria de cimento em todo o mundo. Contudo, a CP é subutilizada atualmente, sendo majoritariamente destinada a aterros industriais, o que resulta em custos substanciais e impactos ambientais relacionados à ocupação de terras, além do desperdício do potencial uso desse material [1, 2].

Como apresentado por Le Ping et al. [3], a maioria dos estudos que avaliam a cinza pesada observam que esta apresenta uma composição química similar à da cinza volante. Em geral, contém aproximadamente 70-90% de sílica, alumina e ferro. Assim, a CP apresenta potencial para ser utilizada como material cimentício suplementar (MCS) no cimento. Contudo, a CP apresenta uma granulometria maior e um menor teor de fração amorfa [3]. Para utilização como MCS em substituição ao cimento Portland, normalmente é necessário moer a CP [3].

Estudos realizados previamente confirmaram que, por meio da moagem da CP, é possível obter atividade pozolânica, com resultados em alguns casos um pouco inferiores aos da cinza volante e em outros semelhantes [4, 5]. O uso da cinza pesada moída em substituição parcial ao clínquer Portland normalmente não resulta em redução das propriedades mecânicas quando utilizado em teores de até 10% [5].

Assim, o presente artigo tem como objetivo avaliar diferentes tempos de moagem da CP (10-60 min) em um moinho de bolas de alta energia (380 rpm). Uma cinza volante proveniente da mesma planta termelétrica e atualmente utilizada em cimentos

comerciais foi utilizada como referência. As cinzas foram caracterizadas quanto à composição química e distribuição do tamanho de partículas e a reatividade das cinzas CP moídas em diferentes tempos e da CV foi avaliada por meio do método R³, por calorimetria isotérmica.

MATERIAIS

Para o presente estudo foram utilizados a cinza volante (CV) e a cinza pesada (CP) provenientes do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, localizado no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina. Para a avaliação da reatividade das cinzas pelo método R³ foram utilizados carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, hidróxido de potássio e sulfato de potássio P.A. Para a moldagem das pastas do ensaio de R³ foi utilizado água deionizada.

MÉTODOS

BENEFICAMENTO DAS CINZAS

As cinzas foram devidamente homogeneizadas e quarteadas previamente à sua caracterização e utilização.

A cinza volante foi moída em um moinho de bolas industrial, seguindo os parâmetros comumente utilizados pela indústria de cimento para a sua utilização em cimentos CP II-Z e CP-IV, sendo o controle realizado pela área superficial Blaine (> 4000 cm²/g).

As cinzas pesadas foram moídas em um moinho de bolas de laboratório, modelo "periquito" da SERVITECH, CT-241. Cada lote de moagem consistiu em 150 gramas de amostra, utilizando uma razão esferas cerâmicas de 5:1, com esferas de 13 e 20 mm, a uma rotação de 380 rpm. A cinza pesada foi moída por períodos variando de 10 a 60 minutos, em intervalos de 10 minutos, com o objetivo de determinar o tempo de moagem ideal.

CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

A composição química da cinza volante e da cinza pesada foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro da Malvern Panalytical, modelo Epsilon 4.

As análises de temogravimetria (TG/DTG) foram realizadas em um analisador TGA 2 da Mettler Toledo. As amostras (≈10 mg) foram colocadas em cadinhos de platina abertos sob fluxo de ar. A temperatura variou entre a temperatura ambiente e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

A distribuição do tamanho de partículas da cinza volante (*in natura* e moída no moinho industrial) e da cinza pesada moída por diferentes tempos, foi realizada no equipamento Anton-Paar PSA 1090L, usando água como meio dispersante.

Para a avaliação da reatividade das cinzas moídas em diferentes tempos, foi utilizado o método R³ por calorimetria isotérmica, seguindo os procedimentos da Norma ASTM

C1897-20 [6]. Foram preparadas soluções contendo cada uma das cinzas, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e solução de hidróxido e sulfato de potássio (na proporção 1:3:0,5:5,4). A mistura foi então inserida em uma ampola e colocada em um calorímetro isotérmico TAM Air. Água deionizada foi utilizada no canal de referência. A temperatura foi mantida em 20 °C e o fluxo de calor foi monitorado durante 7 dias. Conforme orientação da ASTM C1987-20 [6], os primeiros 75 minutos não foram contabilizados, pois é o tempo necessário para a amostra estabilizar ao ser inserida no calorímetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

A Tabela 1 apresenta as composições químicas da CP e da CV, determinadas por fluorescência de raios X (FRX). É possível observar que as cinzas apresentam composições similares, e atendem aos requisitos químicos da NBR 12563 [7]: SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 > 70% e SO_3 < 5%. Em relação ao requisito da perda ao fogo, a CV atende ao limite estabelecido para a classe C (<6%), enquanto a CP não atende aos limites estabelecidos para as classes C e E, ficando apenas dentro do limite da classe N (<10%),

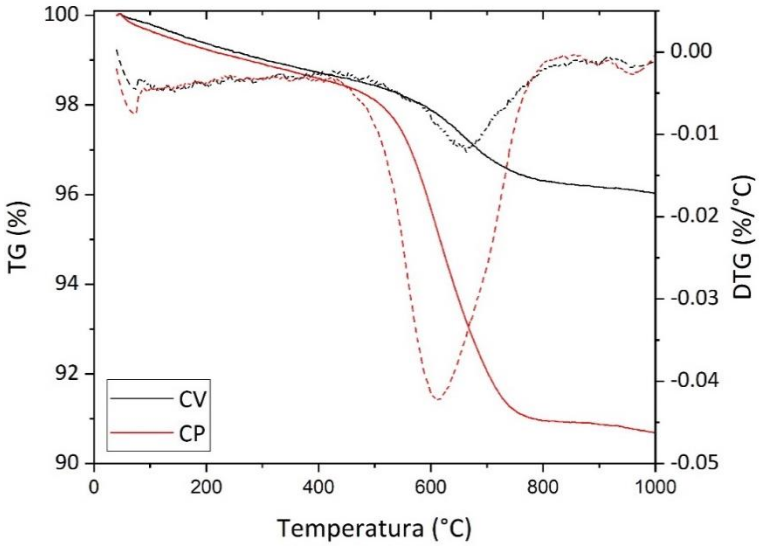
Tabela 1: Composição química, obtida por FRX, da cinza volante e da cinza pesada.

Composição química	Cinza Volante	Cinza Pesada
SiO_2	69.09	62.30
Al_2O_3	29.69	26.32
Fe_2O_3	7.35	6.85
CaO	0.00	0.00
Na_2O	1.71	0.18
K_2O	1.79	1.42
SO_3	0.62	0.37
TiO_2	1.46	1.35
Mn_2O_3	0.07	0.05
ZnO	0.03	0.01
SrO	0.01	0.01
Perda ao Fogo	3.96	9.30

Fonte: os autores.

A Figura 1 apresenta as curvas de TG/DTG da CV e da CP. Para as duas cinzas é possível observar que o principal intervalo de perda de massa é entre 400-800 °C. Esta perda de massa é referente a decomposição do carvão não queimado ainda presente nas cinzas [8]. Observa-se que o pico de perda de massa na CP é cerca de 4 vezes mais intenso do que na CV, indicando um maior teor de carvão não queimado da CP e justificando a maior perda ao fogo, como apresentado na Tabela 1.

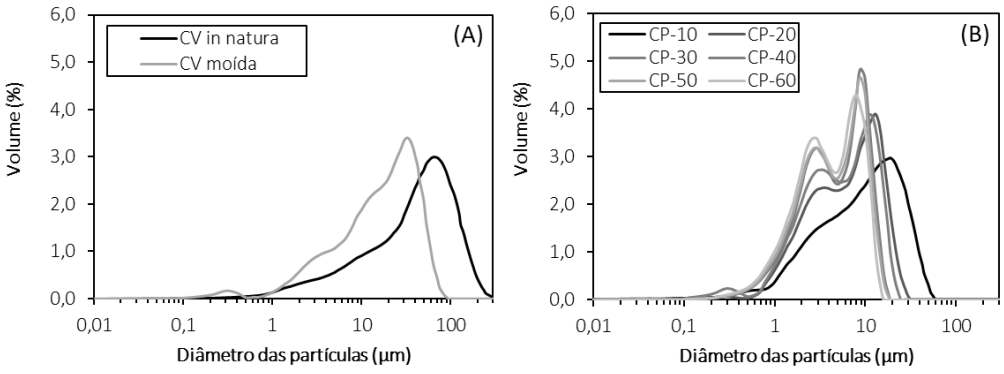
Figura 1: Curvas de TG e DTG da cinza volante e da cinza pesada.



Fonte: os autores.

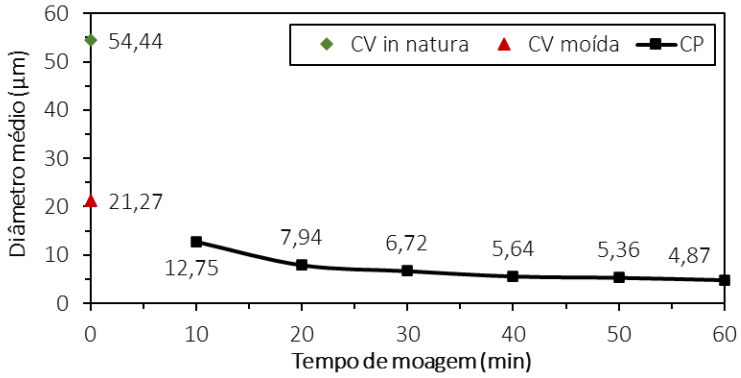
Na Figura 2 são apresentadas as curvas de distribuição do tamanho de partículas da CV (como gerada na termoelétrica "in natura" e após moagem em moinho industrial "moída") e da CP, esta última moída por diferentes tempos em moinho de laboratório. Na Figura 3 são apresentados os valores do diâmetro médio de partículas em função do tempo de moagem. Observa-se que 10 minutos de moagem da CP no moinho de bolas de laboratório já foram suficientes para se obter um diâmetro médio de partículas inferior à da CV moída em moinho industrial (12,75 µm *vs.* 21,27 µm). Contudo salienta-se que a definição dos tempos de moagem da CP foi realizada a partir da análise de reatividade, conforme apresentado e discutido a seguir. É importante destacar que tanto o diâmetro médio da cinza volante moída industrialmente, quanto o diâmetro médio da cinza pesada moída em laboratório estão dentro da faixa comumente observada para cinzas volantes [9].

Figura 2: Curvas de distribuição de tamanho de partículas, determinadas por granulometria a laser, da (A) cinza volante e (B) cinza pesada em diferentes tempos de moagem.



Fonte: os autores.

Figura 2: Diâmetro médio de partículas, determinadas por granulometria a laser, da cinza volante (in natura e moída) e da cinza pesada em diferentes tempos de moagem.

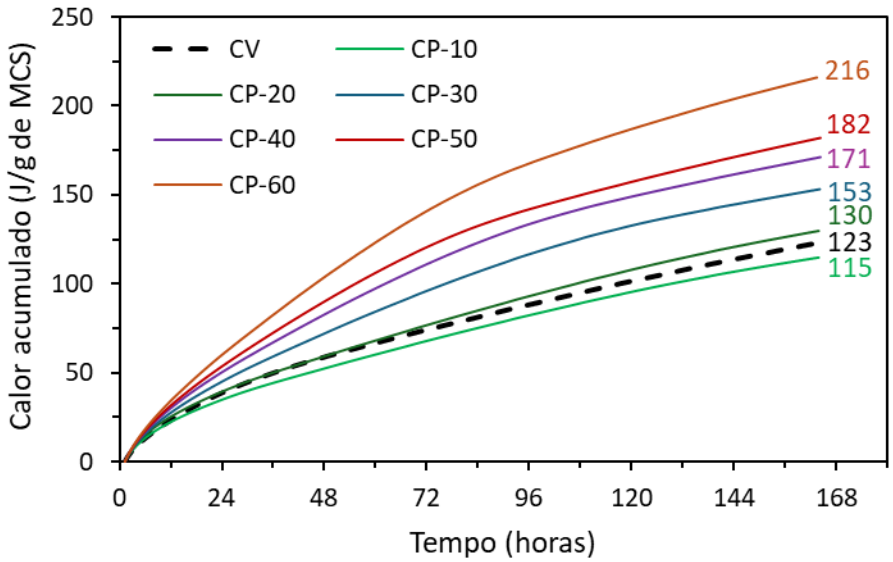


Fonte: os autores.

ENSAIOS DE REATIVIDADE – R^3

A Figura 3 apresenta as curvas de liberação de calor das pastas contendo as diferentes cinzas estudadas em função do tempo, obtidas no ensaio de R^3 por calorimetria isotérmica. Nota-se que todos os resultados estão dentro da faixa normalmente observada para cinzas volante (entre 80 e 400 J/g de MCS [9]).

Figura 3: Curvas de calor acumulado das cinzas no ensaio de R^3.



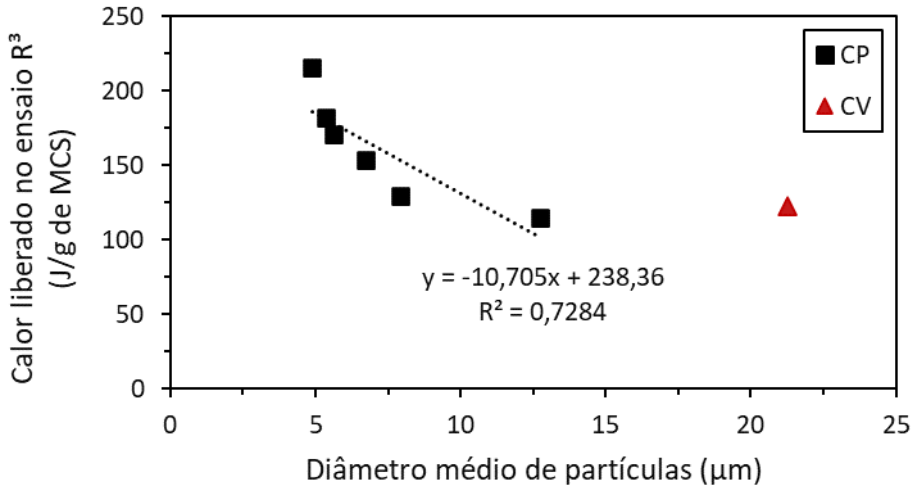
Fonte: os autores.

Observa-se que 10 minutos de moagem em moinho de bolas de laboratório (380 rpm) são suficientes para que a CP apresente uma reatividade semelhante à CV (115 *vs*. 123 J/g de MCS, dentro do erro estimado do ensaio de 10 J/g de MCS). À medida que o tempo de moagem aumenta e, consequentemente, o tamanho médio das partículas diminui (Figura 2), observa-se um aumento no calor liberado no ensaio de R^3, indicando um incremento na reatividade da CP. Conforme apresentado na Figura 4, o aumento no calor liberado segue uma relação inversamente linear com o diâmetro médio das partículas (R^2 = 0,7284).

Nota-se que, seguindo a relação estabelecida para a CP, seria esperado uma reatividade muito menor para a cinza volante, dado o seu diâmetro médio de partículas (dm = 21,27 µm), em comparação com a reatividade realmente observada. Isso demonstra uma maior reatividade da CV, conforme observado em estudos prévios [1, 3], provavelmente relacionada ao maior teor de material não cristalino em comparação com a cinza pesada. Contudo, este resultado também evidencia a possibilidade de igualar ou superar a reatividade da cinza volante a partir da moagem da cinza pesada.

De acordo com Londono-Zuluaga *et al*. [9], os limites para ser considerado material com reatividade pozolânica, com 66% e 90% de nível de confiança, são de 98 e 160 J/g de MCS aos 7 dias, respectivamente. Assim, é possível observar que a CV e a CP moída por 10, 20 e 30 minutos apresentam valores de calor liberado acima do limite estabelecido para 66% de nível de confiança. A CP moída por 40 minutos ou mais apresenta reatividade pozolânica adequada para um nível de 90% de confiança. Ressalta-se que a CV utilizada neste estudo atende aos critérios de reatividade pozolânica de índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento [10] e com cal [11].

Figura 4: Correlação entre o diâmetro de partículas e o calor acumulado no ensaio de R³.



Fonte: os autores.

CONCLUSÕES

Neste estudo, a cinza volante (CV) e a cinza pesada (CP), provenientes da mesma termelétrica, foram caracterizadas quanto à composição química e reatividade. Realizou-se um estudo sobre o impacto da moagem na reatividade da CP. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser estabelecidas:

(i) A CV e a CP apresentam composições químicas semelhantes, sendo a principal diferença a perda ao fogo, devido ao maior teor de carbono não queimado presente na CP;

(ii) O calor liberado no ensaio de R³ aumenta linearmente com a redução do diâmetro médio das partículas da CP à medida que o tempo de moagem aumenta;

(iii) A CV demonstra uma reatividade superior ao esperado pela relação estabelecida entre o diâmetro médio das partículas e o calor liberado para a CP;

(iv) A reatividade da CV pode ser igualada ou superada pela moagem adequada da CP.

Portanto, em termos de composição química e reatividade, a utilização da cinza pesada como material cimentício suplementar é promissora. No entanto, destaca-se a necessidade de estudos adicionais para avaliar a influência na demanda de água, reologia, e durabilidade de matrizes cimentícias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem apoio financeiro do Governo do Estado de Santa Catarina realizado via Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC). JSAN agradece o financiamento da bolsa 140795/2021-9, APK agradece o financiamento da bolsa 311893/2021-0, EDR da bolsa 305280/2023-6 e PRM agradece o financiamento da bolsa 305524/2023-2 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

[1] SINGH, N.; SHEHNAZDEEP; BHARDWAJ, A. Reviewing the role of coal bottom ash as an alternative of cement. Construction and Building Materials, v. 233, 2020.

[2] KURAMA, H.; KAYA, M. Usage of coal combustion bottom ash in concrete mixture. Construction and Building Materials, v. 22, p. 1922-1928, 2008. DOI: :10.1016/j.conbuildmat.2007.07.008.

[3] LE PING, K. K.; CHEAH, C. B.; LIEW, J. J.; SIDDIQUE, R.; TANGCHIRAPAT, W.; JOHARI, M. A. B. M. Coal bottom ash as constituent binder and aggregate replacement in cementitious and geopolymer composites: A review. Journal of Building Engineering, v. 52, 104369, jul 2022. DOI: 10.1016/j.jobe.2022.104369

[4] ORUJI, S.; BRAKE, N.A .A; NALLURI, L.; GUDURU, R. K. Strength activity and microstructure of blended ultra-fine coal bottom ash-cement mortar. Construction and Building Materials, v.153, p. 317-326, jul 2017. 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.088

[5] ANKUR, N.; SINGH, N. Performance of cement mortars and concretes containing coal bottom ash: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, 111361, out. 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111361.

[6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1897-20**: Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements. West Conshohocken, 2020.

[7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

[8] HOWER, J.; GROPPO, J.; GRAHAM, U.; WARD, C.; KOSTOVA, I.; MAROTO-VALER, M.; DAI, S. Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review. **International Journal of Coal Geology.** v. 179, p. 11-27, jun 2017. DOI: 10.1016/j.coal.2017.05.007.

[9] LONDONO-ZULUAGA, D.; *et al*. Report of RILEM TC 267-TRM phase 3: validation of the R3 reactivity test across a wide range of materials. Materials and Structure, v. 55, 142, mai 2022.

[10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

[11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.