AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MOAGEM NA REATIVIDADE DO CLÍNQUER ANALISADA VIA TAMANHO DE CRISTALITO

Evaluation of the influence of grinding on the reactivity of clinker via crystallite size

Fernando Romera
Votorantim Cimentos | Curitiba, Paraná | fernando.romera@vcimentos.com

Antonio Carlos Vieira Coelho
Escola Politécnica, Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | acvcoelh@usp.br

Vanderley Moacyr John
Escola Politécnica, Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | VMJOHN@lme.pcc.usp.br

Resumo

O setor cimenteiro é responsável por um quarto das emissões de CO_2 da indústria, com mais de 2,5 Gt anuais, principalmente devido à descarbonatação do calcário e a combustão de combustíveis na produção do clínquer. Estratégias como substituição de clínquer por materiais cimentícios suplementares será potencializada no futuro e moagem mais fina do cimento será usada para desenvolver o máximo potencial dos clínqueres. A granulometria das partículas de cimento é crucial para a hidratação, influenciando o consumo de energia e o desempenho final. Este estudo investiga, por meio de raio- X, como a moagem afeta o tamanho dos cristalitos de alita, e seu impacto na reatividade. Amostras de clínquer industrial foram moídas em laboratório em diferentes faixas de área superficial média e analisadas por difração de raios-X e termogravimetria. Os resultados dos difratogramas indicaram que a moagem diminui o tamanho médio dos cristalitos. Além disso, observou-se um aumento na porcentagem de água combinada com aumento da moagem, evidenciando maior reatividade do clínquer. Foram encontradas correlações entre os tamanhos cristalitos e os indicadores de reatividade, especialmente nos primeiros estágios de hidratação (1 a 7 dias).

Palavras-chave: Tamanho de Cristalitos; Picos de difração; Alita, Clínquer; Difração de raios-X;

ABSTRACT

The cement sector is responsible for a quarter of the industry's CO_2 emissions, with over 2.5 Gt per year, mainly due to limestone decarbonation and fuel combustion in clinker production. Strategies such as replacing clinker with supplementary cementitious materials will be promoted in the future and finer cement grinding will be used to develop the maximum potential of clinker. The particle size of cement is crucial for hydration, influencing energy consumption and final performance. This study investigates, by means of X-ray, how grunding affects the size of alite crystallites, and its impact on reactivity. Industrial clinker samples were ground in the laboratory to different ranges of average surface area and verified by X-ray diffraction and thermogravimetry. The results of the diffractograms indicated a decrease in the average crystallite size. In addition, an increase in the percentage of water combined with an increase in moisture content was reported, evidencing greater reactivity of the clinker. Correlations were found between crystallite sizes and reactivity indicators, especially in the early stages of hydration (1 to 7 days).

Keywords: Size of Crystallites; Diffraction peaks; Alite; Clinker; X-ray diffraction.

1 INTRODUÇÃO

O setor de cimento é responsável por um quarto das emissões de CO_2 da indústria, principalmente devido à decomposição térmica do calcário e à queima de combustíveis nos fornos de clínquer. Uma das principais ações para reduzir a pegada de carbono é substituir o clínquer por materiais cimentícios suplementares. A redução de clínquer afeta principalmente as resistências iniciais, e, para compensar essa reatividade nas idades iniciais, os cimentos são afinados. A difração de raios-X (DRX) permite calcular o tamanho dos cristalitos de alita e correlacionar a redução do tamanho dos cristalitos com o aumento da área superficial específica e reatividade do material. Este trabalho investiga a influência da moagem na reatividade do clínquer,

focando na fase alita (C_3S) através da mudança de cristalitos, e tem como objetivo de otimizar o processo de moagem do cimento.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma amostra de clínquer, foi moída em moinho de bolas de laboratório em diferentes faixas granulométricas (área superficial específica Blaine (NBR16372) de 3000, 4000, 5000, 6000 e 7000 cm²/g,) e caracterizadas.

2.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALOGIA

A composição mineralógica foi determinada por difração de raios-X (DRX) via método de Rietveld, usando um difratômetro Panalytical X'Pert com radiação Kα do Cu (λ = 1.5419 Å), operando a 40 kV – 40 mA.

2.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA E AVALIAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A área de superfície específica (ASE) foi determinada por isotermas de adsorção de N_2 a 77K pelo método BET (BRUNAUER *et al*, 1938) (equipamento BELSORP MAX. A distribuição granulométrica foi realizada em granulômetro a laser modelo Helos/BR Sucell Sympatec. Alíquotas de 10 g, passantes em peneira de abertura de 300 µm, foram dispersas em meio líquido (álcool isopropílico).

2.4 CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO

O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (SCHERRER, 1918) (1), a partir dos picos de alita observados nos ângulos 2θ igual a 29,4°; 32,2°; 34,3° e 51,7° que correspondem, respectivamente, às reflexões dos planos que correspondem, respectivamente, às reflexões dos planos $(\bar{4}01)$, (003), (221) e (040). Os picos escolhidos foram deconvoluídos para separar os picos de interesse (alita) e a largura a meia altura foi calculada. Ambos os procedimentos utilizaram o software Origin 2018, usando a função PsdVoigt1.

$$B = \frac{(K * \lambda)}{(L * \cos\theta)} \quad (1)$$

onde B é a largura à meia altura do pico, θ é o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($\lambda = 1{,}5419$ Å), L é o tamanho de cristalito e K é uma constante próxima à unidade (k = 0,90). As larguras a meia altura dos picos nos difratogramas refletem tanto o alargamento devido ao tamanho dos cristalitos quanto a contribuição do instrumento ($B_{instrumento}$). Para determinar $B_{instrumento}$, utilizou-se a largura a meia altura de picos intensos de um padrão de Si metálico. A contribuição do instrumento foi subtraída da largura total (B_{total}) usando um perfil Cauchy-Gaussian, resultando na largura referente apenas à amostra ($B_{amostra}$) (UNIVERSITY OF LONDON, 2023).

2.5 ÁGUA COMBINADA

Para avaliar a reatividade do clínquer, utilizou-se o método de água combinada (Wc) (ABRÃO et al., 2024), que mede a relação entre água combinada e água de mistura. As pastas foram preparadas com cimento e água, na relação a/c = 0,50, misturadas e armazenadas em condições controladas. Após 24 horas, foram desmoldadas e colocadas em recipientes com água deionizada saturada com hidróxido de cálcio. Do corpo de prova, para cada idade (1, 3, 7 e 28 dias) foi serrado uma fatia de 2 mm de espessura e a hidratação foi paralisada usando troca de solvente (isopropanol e éter dietílico), seguida de secagem. A quantificação da água combinada foi feita pela relação entre a massa a 50°C e a 550°C por termogravimetria (TG), analisando 50 mg de amostra uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A normalização dos dados para o cálculo da água combinada envolve dividir o valor obtido pela perda de massa a 550°C. Para evitar que a carbonatação da portlandita influencie os resultados, uma correção é necessária e resulta no valor da água combinada corrigida (Wcc), que é calculado somando-se a água combinada original (Wc) à quantidade de água que foi inicialmente utilizada para formar a portlandita e posteriormente carbonatada durante o ensaio.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

A Tabela 1 apresenta a caracterização mineralógica das amostras. Os resultados, não mostram diferenças significativas entre as principais fases, indicando que variações de reatividade observadas são exclusivamente causadas pela moagem.

Tabela 1: Composição mineralógica do clínquer determinada por difração de raios-X

Fases	Fórmulas	Clínquer Bruto	CLK-3000-2	CLK-4000-2	CLK-5000-2	CLK-6000-2	CLK-7000-2
C3S	Ca_3SiO_5	69,82	69,87	69,34	69,53	69,72	70,44
C2S	Ca_2SiO_4	6,82	6,67	6,88	7,12	6,90	6,76
C3A ortorrômbico	$Na_2Ca_8Al_6O_{18}$	0,40	0,64	0,68	0,69	0,78	0,81
C3A cúbico	$Ca_3Al_2O_6$	4,43	3,95	3,97	4,10	3,93	3,82
C4AF	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	11,15	11,48	11,93	11,71	11,91	11,75
Pericásio	MgO	4,88	5,17	5,01	4,86	4,80	4,53
CaO livre	CaO	0,57	0,04	0,04	0,07	0,02	0,03
Aphthitalita	$K_3Na(SO_4)_2$	1,69	1,96	1,94	1,71	1,78	1,78
Arcanita	K_2SO_4	0,10	0,04	0,09	0,06	0,03	0,00
Portlandita	$Ca(OH)_2$	0,14	0,18	0,13	0,15	0,13	0,09

Fonte: O Autor

A Tabela 2 apresenta o tamanho de cristalitos de alita, a área específica (finura Blaine e BET) e distribuição granulométrica (d10, d50 e d90, obtidos a partir das curvas de distribuição granulométrica) das amostras.

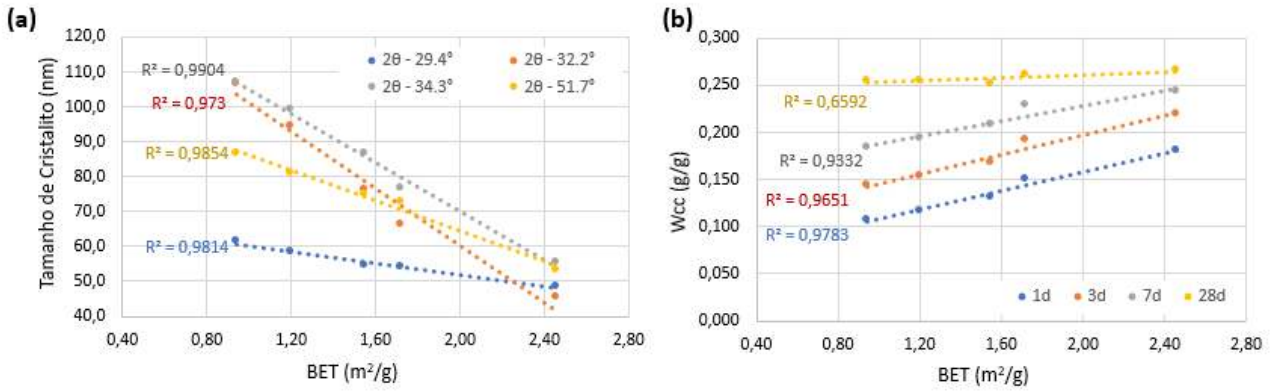
Tabela 2: Dados de finura Blaine, BET, parâmetros relacionados à distribuição granulométrica (d10, d50 e d90) e tamanho de cristalitos de alita nas amostras de clínquer

Amostra	Blaine	BET	Granulometria a laser			Tamanho de Cristalito (nm)			
	(cm^2/g)	(m^2/g)	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	2θ=29,4°	2θ=32,2°	2θ=34,3°	2θ=51,7°
CLK-3000-2	3540	0,94	2,3	15,5	53,5	61,6	106,7	107,1	86,7
CLK-4000-2	4310	1,20	2,0	14,7	52,8	58,3	94,5	99,2	80,8
CLK-5000-2	5470	1,55	1,4	8,6	33,5	54,6	76,2	86,5	75,1
CLK-6000-2	6090	1,72	1,3	7,4	30,4	54,2	66,2	76,4	72,9
CLK-7000-2	7020	2,46	1,1	6,1	33,0	48,3	45,3	55,5	53,4

Fonte: O Autor

A Figura 1a revela que as dimensões dos cristalitos de alita nas direções cristalográficas perpendiculares aos planos analisados por DRX variam no início do processo de moagem, mas convergem para um valor semelhante (entre 45 e 55 nm) com o aumento da intensidade de moagem. Isso indica que, à medida que a moagem avança, as diferenças no tamanho dos cristalitos nas direções cristalográficas estudadas tendem a diminuir com a moagem em moinho de bolas. A Figura 1b mostra que o aumento da área superficial específica (BET) eleva a reatividade, representada pela água combinada (Wcc).

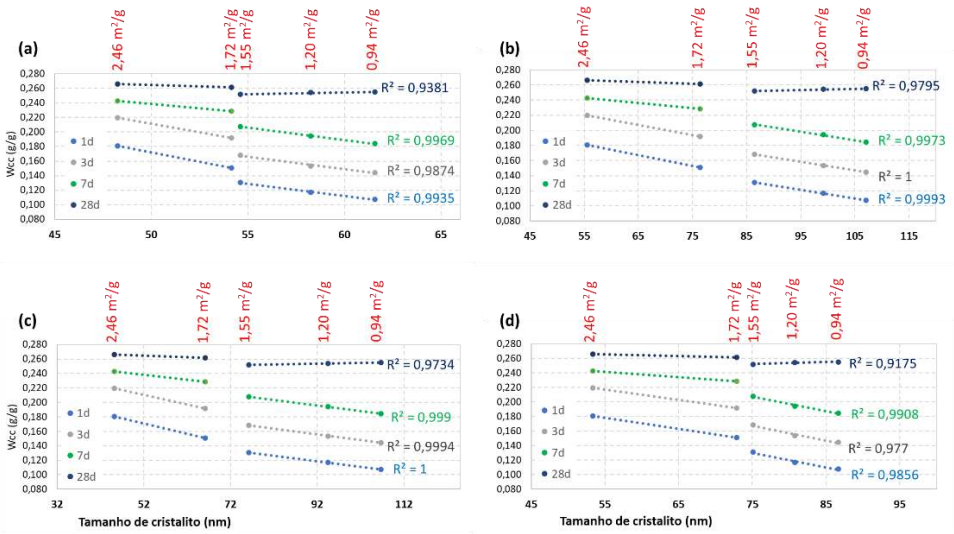
Figura 1: (a) BET versus tamanho de cristalitos e (b) BET versus água combinada



Fonte: O Autor

Na Figura 2 é mostrada uma descontinuidade na relação linear após área superficial de 1,55 m²/g. Por isso, os dados foram separados em duas regiões, encontrando-se uma boa correlação entre água combinada e tamanho de cristalitos para as amostras que sofreram menor intensidade de moagem correspondentes as áreas compreendidas entre 0,94 e 1,55 m²/g. Também foi observado que o efeito de moagem é mais significativo até 7 dias, sendo que aos 28 dias o impacto da moagem na reatividade observado nas amostras estudadas é consideravelmente menor.

Figura 2: Correlação entre água combinada (Wcc) em diversos tempos de hidratação (em dias) versus o tamanho de cristalitos nos ângulos 2θ de (a) 29,4°. (b) 32,2°. (c) 34,3° e (d) 51,7°



Fonte: O Autor

Com as Figuras 1b e 2 é observado que quanto maior a intensidade de moagem e a redução dos cristalitos maior a água combinada nas primeiras idades e menor o delta para a máxima água combinada atingida em 28 dias, indicando o adiantamento das reações de hidratação.

4 CONCLUSÕES

O estudo revelou uma correlação entre a área superficial e o tamanho de cristalitos nas amostras analisadas, indicando que maior intensidade de moagem resulta em menores cristalitos. Foram identificadas duas regiões distintas de aumento de reatividade em função da moagem, até 1,55 m²/g e entre 1,55 e 2,46 m²/g, indicando que o aumento de reatividade através da moagem não se comporta sempre de forma linear com o avanço na redução de cristalitos. A análise mostrou que a reatividade até 7 dias aumenta com a moagem, mas não há relação direta com a reatividade aos 28 dias. A técnica de medição de tamanho de cristalitos pode ser usada como informação adicional para avaliar a efetividade da moagem na reatividade inicial do cimento através das medições de difração de raios-X, monitorando fases de interesse do clínquer separadamente e contribuindo para futuros modelos de avaliação de resistência mecânica.

5 REFERÊNCIAS

ABRÃO, Pedro C. R. A.; QUATTRONE, Marco; JOHN, Vanderley Moacyr. Assessing the combined water of cement pastes: comparing solvent exchange and silica gel as hydration stoppage methods. Materials and Structures. (2024). Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/379020117_Assessing_the_combined_water_of_cement_pastes_comparing_solvent_exchange_and_silica_gel_as_hydration_stoppage_methods Acesso em: 1 out. 2024. doi: https://doi.org/10.1617/s11527-024-02322-0.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P.H.; TELLER, Eduardo. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc. V. 60, n.2, 1, fev. 1938. Disponível em https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01269a023 . Acesso em: 01 fev. 2024. doi: https://doi.org/10.1021/ja01269a023 .

ROMERA, Fernando; Estudo exploratório avaliando a relação entre a moagem de clínquer, a largura a meia altura dos picos de alita medidos via difração de raios X e a reatividade de clínquer. Dissertação de mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2024

SCHERRER, Paul Hermann. Bestimmung der Groβe und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften. Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, Berlin, 1918, p. 98–100.

UNIVERSITY OF LONDON. Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web. Inglaterra, 1 out. 2023. Disponível em: http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/pdindex.htm#peaks. Acesso em: 1 out. 2023.