

Incorporação de cinzas de biomassa como substituto do cimento em argamassas

Elisabete Teixeira^{1,a}, Aires Camões^{1,b}, Fernando G. Branco^{2,c}

¹CTAC, Departamento de Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

²INESC – Coimbra, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Coimbra, Rua Luís Reis Santos – Pólo II da Universidade, 3030-788 Coimbra, Portugal // Faculdade de Engenhraia – Universidade de Lúrio, Moçambique

^aelisabeterodriguest@gmail.com, ^bd1816@civil.uminho.pt, ^cfjbranco@dec.uc.pt

Palavras-chave:Cinzas volantes de biomassa, Substituição de cimento, Durabilidade, Qualidade.

Resumo.Hoje em dias, as questões ambientais referentes à produção de cimento e à durabilidade do betão são muito importantes. Assim, a utilização de sub-produtos ou resíduos tem sido efectuada com a perspectiva de minimizar os problemas associados ao betão. As propriedades das cinzas volantes de biomassa (CVB) permitem a sua utilização como material pozolânico e bons resultados foram obtidos com a utilização destas cinzas como material substituinte do cimento.

Este trabalho apresenta a caracterização das CVB e o seu efeito nas propriedades de argamassas. As cinzas foram caracterizadas em termos químicos e físicos, sendo estudado 3 níveis de substituição (20, 40 e 60%m) do cimento. As propriedades frescas e endurecidas das argamassas foram estudadas. Os resultados mostraram que a trabalhabilidade diminui com o aumento do teor de cinzas e que argamassas com 20% de substituição do cimento apresentam os melhores resultados em termos de resistências mecânicas e absorção de água. Para além disso, a incorporação de CVB diminui a perda de alcalinidade das argamassas, sendo menor essa diminuição quanto maior for o teor de cinzas volantes de biomassa presente nas argamassas.

Este estudo mostra que a utilização de CVB conduz a bons resultados nas propriedades das argamassas e que a sua utilização na produção de betão conduz a uma melhoria no desempenho ambiental sem comprometer a durabilidade e a qualidade do betão.

1. Introdução

O betão é o material mais utilizado no mundo, apenas sendo ultrapassado pelo consumo de água. A produção de betão conduz a um grande consumo de recursos naturais e a elevadas emissões de CO₂ [1], sendo que estas emissões têm uma clara contribuição nos gases com efeito de estufa e no aquecimento global. Numa tentativa de minimizar esse problema, a utilização de sub-produtos industriais como materiais cimentíceos suplementares tem sido aplicada, parecendo ser uma opção promissora [2], devido ao facto destes produtos possuirem propriedades similares ao cimento Portland. Exemplos desses materiais são a sílica de fumo e as cinzas volantes. As funcionalidades destes materiais foram demonstradas por diversos estudos, em termos de benefícios técnicos, ambientais e económicos. No entanto, hoje em dia, estudos mostram que a utilização de pozolanas originadas a partir da biomassa podem ser praticáveis [3].

A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável, por outro lado, alguns sectores económicos geram alguns residuos de biomassa. Esses resíduos são principalmente usados para a produção de calor e energia através da sua combustão [4]. Contudo, durante a combustão da biomassa é produzido um elevado conteúdo de cinzas, e esta produção de cinzas torna-se um problema na valorização material dos resíduos de biomassa. Em Portugal, as cinzas volantes resultantes da combustão de biomassa são classificadas com resíduo sólido e a sua gestão mais comum é a sua disposição em aterro. Contudo, a disposição em aterro conduz a problemas económicos, ambientais e de sustentabilidade, sendo por isso muito importante tentar encontrar outras aplicações para as cinzas volantes de biomassa (CVB) [5].

O uso de cinzas volantes de biomassa como substituto parcial do cimento em materiais de construção permite a minimização da utilização de recursos materiais necessários para a produção de cimento [5], a mitigação da emissão de gases com efeito de estufa e conduz uma melhor solução para a gestão destas cinzas. Alguns estudos mostram bons desempenhos quando misturas de cinzas de carvão e cinzas de biomassa ou apenas cinzas de biomassa são utilizadas em composiçõesde betão [3, 4, 6]. Por vezes, os resultados apresentam melhores valores quando comparados com betões apenas produzidos com as tradicionais cinzas volantes provenientes da queima de carvão em centrais termoelétricas. Apesar destes bons resultados, a utilização de cinzas de biomassa ainda se depara comalgumas barreiras comerciais e existem preocupações, principalmente no que respeita à disponibilidade e quantidade existente de cinzas de biomassa, sendo isto um problema na produção de betão a nível industrial [4].

Neste trabalho foi realizado o estudo da utilização de CVB como substituto parcial do cimento e o seu efeito nos diversos aspectos relacionados com o betão (trabalhabilidade, durabilidade e qualidade), sendo estes os principais objectivos em estudo.

2. Materiais e métodos.

2.1. Caracterização física e quimica.

As cinzas volantes de biomassa foram recolhidas num precipitadoreletrostático numa indústria portuguesa que usa resíduos florestais (resultantes das suas actividades de processo de fabrico, assim como da gestão florestal para a prevenção de fogos florestais) para a produção de calor e energia [7]. As CVB foram caracterizadas em termos de parâmetros físicos e químicos, nomeadamente: distribuição de tamanho de partículas, perda ao rubro (LOI), composição química e análise termogravimétrica. A distribuição de tamanho das partículas foi determinada, num ambiente liquido, por difracção a laser usando um equipamento CILAS 920. Para as análises de perda ao rubro, química e termogravimétrica, as amostras de cinzas foram crivadas com o intuito de obter amostras com tamanho das partículas inferior a 90 µm. A composição química foi determinada por Fluorescência de raio-X usando o espectrómetro Panalytical Axios. A análise térmica foi realizada usando o equipamento STA, Netzsch 402 EP, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2. Formulações das argamassas e sua caracterização.

Um grupo de argamassas foi produzido com incorporação de CVB como substituinte do cimento. Nestas argamassas foi utilizado cimento CEM I 42.5R (Outão, Secil) e foi utilizada uma areia rolada comercial de 0/4 mm como agregado. Foram estudados três níveis de substituição do cimento, 20 (CVB20), 40 (CVB40) e 60 (CVB60) %m, estas argamassas foram comparadas com uma argamassa de referência, ou seja só com cimento como ligante

(CVB0). Todas as misturas foram feitas com 1 parte (em massa) de ligante (considerando o ligante a soma de cimento e cinzas):2,5 partes de agregado e uma razão água/ligante de 0,5.

A trabalhabilidade das argamassas foi expressa em termos de diâmetro de espalhamento, expresso em mm, determinado segundo a norma EN 1015-3:1998 [8]. As argamassas utilizadas nos ensaios de resistência mecânicas e absorção de água foram preparadas numa misturadora normalizada.Em seguida, a mistura de argamassa foi colocada em moldes de 40x40x160mm³, de acordo com a norma EN 1015-11:1999 [9]. Após a moldagem, os moldes foram cobertos com um filme de plástico, com o intuito de evitar a perda de água, e armazenados uma câmara húmida (com aproximadamente 87% de humidade relativa e 21°C de temperatura) durante 24 horas. Após as 24h, as argamassas foram desmoldadas e mais uma vez guardadas na mesma câmara húmida, de acordo com [9]. A resistência à flexão foi determinada numa máquina de teste LLOYDS Instruments Universal, com a máxima capacidade de 50kN.Por outro lado, a resistência à compressão foi medida numa prensa ELE Auto Test, com a capacidade entre 5 a 110kN. As resistências mecânicas foram medidas em três amostras para cada argamassa, em idades de cura de: 2, 7, 28, 90 e 180 dias.

Após 28 dias de cura, foi analisada a absorção de água.Neste teste foram utilizadas metades dos provetes 40x40x160 mm³, ou seja os provetes foram testados à resistência à flexão e uma parte do provete foi utilizada no ensaio de capilaridade e a outra no ensaio de absorção de água por imersão. Antes das duas análises, os provetes foram secos numa estufa a uma temperatura de 60±5°C até atingirem uma massa constante. Os testes foram realizados de acordo com [10–13]. O coeficiente de absorção de água por capilaridade é definido pela representação de uma linha recta que une os pontos das medições efectuadas entre os 10 e os 90 minutos do ensaio e calculados da seguinte forma (Eq. 1) [12].

$$C = 0,1(M1-M0).$$
 (1)

onde,

C é o coeficiente de absorção de água kg/(m².min^{0,5});

M1 é a massa (g) do especime após 90 minutos de imersão;

M0 é a massa (g) do especime após 10 minutos de imersão.

A absorção de água por imersão foi determinada através da (Eq. 2) [13]:

 $A_i = [(M1-M3)/(M1-M2)] \times 100.$ (2)

onde,

Ai é a absorção de água por imersão;

M1 a massa do espécime saturado ao ar (g);

M2 a massa hidrostática do espécime saturado (g);

M3 a massa do espécime seco (g);

No que respeita ao ensaio de lixiviação com água, três amostras para cada argamassa com dimensões não standard (20x43x64mm³) foram moldadas. A preparação da mistura, moldagem e cura foram realizadas de forma semelhante aos provetes para as resistências mecânicas. O ensaio de lixiviação foi realizado nos provetes com 28 dias de cura de acordo com a norma [14], com uma razão liquido-sólido (L/S) de 10L/kg. Após o ensaio de lixiviação, os eluatos resultantes de cada provete foram analisados em termos de pH, condutividade e composição química. Os elementos químicos Ca, Na, K and Mg foram analisados por espectroscopia atómicade absorção/emissão por chama, por outro lado os metais pesados foram analisados por ICP (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado). De forma a excluir problemas de contaminação da água de lixiviação ou do material, foi incluído um teste de branco (apenas com água de lixiviação, sem sólido).

3. Resultados.

3.1. Caracterização dos materiais.

A distribuição por tamanhos das partículas das cinzas, da areia e do cimento encontra-se apresentada na (Fig. 1). A distribuição das CVB apresentam partículas com tamanhos de maior dimensão do que o cimento mas inferiores às partículas de areia, sendo o diâmetro médio das partículas cerca de 47 µm.



Figura 1: Distribuição cumulativa de tamanhos das partículas

A perda ao rubro e a composição química dos materiais usados nas argamassas estão apresentadas na (Tabela 1). Como pode ser observado, as CVB apresentam valores superiores para a perda ao rubro (>5% bs), seguido do cimento e areia. Como era espectável, o Si era o elemento químico em maior concentração na areia e o cálcio no cimento. O cálcio é também o elemento químico em maior concentração presente nas CVB (>19% bs), seguido pelo Si, Al, K, Fe, Mg. A análise química revelou que este material apresenta um valor para a combinação das três percentagens mássicas dos óxidos Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂ inferior ao valor limite para material pozzolânico, segundo as normas [15, 16]. No entanto, o teor de sulfatos, de total de álcalis e fosfatos encontram-se dentro dos limites para aplicação das cinzas em betão, segundo a norma portuguesa [16]. Em termos, dos elementos químicos minoritários, as cinzas volantes de biomassa estavam enriquecidas quando comparadas com o cimento e areia. Dentro dos elementos químicos minoritário, o Ba foi o que apresentou os maiores valores, seguido do Zn. Sr, Zr, Rb e Cu.

Elemento	Unidade	Cimento	CVB	Areia
LOI	%wt	3,54	6,27	0,11
Na ₂ O	%wt	0,80	0,87	0,09
MgO	%wt	4,25	3,56	0,11
Al ₂ O ₃	%wt	3,20	8,33	2,22
SiO ₂	%wt	15,78	36,03	95,30
P_2O_5	%wt	1,05	3,21	0,03
SO ₃	%wt	1,80	3,18	0,02
Cl	%wt	5,60	0,60	0,02
K ₂ O	%wt	8,06	4,92	1,03
CaO	%wt	52,11	27,41	0,13
TiO ₂	%wt	0,29	0,94	0,60
MnO	%wt	0,92	0,24	0,02
Fe ₂ O ₃	%wt	2,14	4,12	0,32
Sc	ppm wt	17,55	10,85	
V	ppm wt	24,15	55,70	
Cr	ppm wt	57,40	67,80	
Со	ppm wt	5,00	10,00	
Ni	ppm wt	38,00	29,95	3,10
Cu	ppm wt	26,20	67,20	4,05
Zn	ppm wt	37,90	415,00	7,65
Ga	ppm wt	5,90	10,20	2,55
As	ppm wt	38,30	49,70	19,65
Se	ppm wt	7,30	7,05	3,60
Br	ppm wt	67,95	32,20	3,50
Rb	ppm wt	109,45	117,45	26,85
Sr	ppm wt	2680,00	385,00	8,90
Y	ppm wt	4,20	13,25	10,00
Zr	ppm wt	61,55	149,85	47,60
Nb	ppm wt	4,65	16,65	12,25
Мо	ppm wt	3,00	4,15	
Ag	ppm wt	5,85		
Cd	ppm wt	5,60	7,50	
Sn	ppm wt	3,75	7,30	18,25
Sb	ppm wt		6,30	4,20
Cs	ppm wt	8,70		7,00
Ba	ppm wt	1085,00	570,00	50,40
La	ppm wt	15,50	24,85	

Tabela 1: Perda ao rubro e composição química dos materiais usados nas argamassas

Os sinais registados para aanálise de TG e a ATD para o cimento e para as CVB são apresentados na (Fig. 2). Na figura é observada uma diminuição ligeira por volta dos 100°C para as CVB, sendo que esta perda de massa está relacionado com a libertação de água adsorvida nas cinzas. Após esta temperatura, um aumento ligeiro na massa é observado perto dos 430°C, devendo-se ao facto de nesta temperatura ocorrer uma mudança de fase dos compostos de ferro. Com o aumento da temperatura, uma diminuição significativa na

massa é observada na classe dos 600 a 835°C, associado a um processo endotérmico. Esta perda de massa esta relacionada com a decomposição térmica dos carbonatos, tais como: CaCO₃. A perda total de massa da CVB foi aproximadamente de 6-7%, sendo este valor similar ao observado na perda ao rubro (Tabela 1).



Figura 2: Análise termogravimétrica do cimento (a) e das CVB (b).

3.2. Trabalhabilidade.

A trabalhabilidade das argamassas foi analisada em termos de espalhamento e os resultados estão apresentados (Fig. 3). Os valores obtidos para as formulações estudadas mostraram uma diminuição no espalhamento com o aumento da substituição do cimento quando comparado com a argamassa de referencia. O menor valor foi observado para argamassa com 60% de substituição do cimento pelas CVB. Estes resultados são explicados pelas características, essencialmente pela irregularidade da forma das partículas e da elevada superfiíce especifica. Para além disso, a presença de material orgânico promove a adsorção das moléculas de água [17], conduzindo à diminuição do espalhamento.



Figura 3: Espalhamento em mm das misturas frescas.

3.3. Resistências mecânicas.

Os valores registados para a resistência à flexão (Fig. 4) para as diversas argamassas, com 2 dias de cura, eram inferiores ao da argamassa de referência e uma diminuição significativa foi observada para as argamassa com 60% de substituição do cimento. Nos restantes períodos de cura, os valores de resistência flexão para as argamassas de 20% de CVB eram ligeiramente inferiores que os da referência, com excepção da argamassa CVB20 com 180 dias de cura, que apresenta um valor superior ao de referência. Para as restantes

percentagens de substituição, os valores de resistência à flexão foram sempre inferiores à de referência.

Como pode ser observado, o valores para a resistência à compressão das argamassas, para os diferentes períodos de cura, mostraram valores inferiores aos da argamassa de referência (Fig. 4). Os valores aumentaram com o tempo de cura e isto está relacionado com o facto de materiais pozolânicos apresentarem uma baixa resistência para idades curtas e um aumento da resistência com o aumento da idade de cura [18]. Argamassas com 20% de substituição do cimento apresentaram os melhores resultados quando comparado com a argamassa de referência para todos os períodos de cura. Nas restantes percentagens de substituição os valores da resistência à compressão foram inferiores aos da argamassa de referência, mas estes resultados são similares aos observados quando se usa cinzas volantes de carvão como material pozolânico [18].



Figura 4: Evolução das resistências à flexão e compressão das argamassas para os diferentes tempos de cura.

3.4. Absorção de água.

Os valores de porosidade aberta obtida por absorção de água pelo teste de imersão para as diferentes argamassas são apresentados na (Fig. 5). Como pode ser observado, todas as argamassas exibiram valores superiores de absorção de água ao da argamassa de referência.



Figura 5: Valores de absorção de água por imersão (expresso em %) e o coeficiente de capilaridade para cada argamassa

A influência da presença de CVB na absorção de água por capilaridade das argamassas (após 28 dias de cura) é também mostrado na (Fig. 5). Argamassas com 20% de substituição de cimento mostraramvalores inferiores ao da referência. Contudo, 40% de

CVB conduzem a valores de capilaridade similares ao das argamassas só com cimento. Argamassas com 60% CVB apresentaram valores superiores ao de argamassas só com cimento como ligante, este resultado pode ser explicado pela dimenssão dos poros, que em argamassas com o elevado conteúdo em cinzas apresentam poros de maiores dimenssões.

3.5.pH, condutividade elétricae composição química.

Após a lixiviação com água foi medido o pH e a condutividade elétrica dos eluatos e analisada a sua composição química, estando os resultados obtidos apresentados nas (Fig. 6 e Fig.7). O pH das soluções de lixiviação foi medido a uma temperatura de 25.4±1,2°C. A lixiviação com águas das amostras de argamassas originou soluções alcalinas com um pH numa classe de 10,5 a 11,8. Na figura, é possível constatar que o pH diminui com o aumento da substituição do cimento, sendo os menores valores obtidos na solução de lixiviação da argamassa CVB60.

A condutividade das amostras frescas variou entre os 505 e os 1761 µS/cm, sendo o maior valor observado para a argamassa de referência e o menor para a argamassa CVB40. A presença das CVB nas argamassas conduziu a uma diminuição da condutividade para menos de metade do valor da condutividade da argamassa de referência. O aumento da dosagem das CVB não provocou alterações significativas no valor da condutividade. condutividade eléctrica está relacionada com a concentração de iões dissolvidos, principalmente com elementos alcalinos (Ca, Na, Mg e K) e com iões derivados do CI e S [7].



Figura 6: pH e condutividade das souções de lixiviação das argamassas

O elemento químico presente em maior concentração na solução da lixiviação da argamassa de referência era o cálcio. Nas argamassas que continham cinzas volantes de biomassa na sua composição produziram soluções de lixiviação ricas em potássio. Estes resultados podem ser explicados pela composição química dos materiais, nomeadamente o elevado conteúdo de cálcio presente na composição do cimento (Tabela 1), sendo que a substituição do cimento por cinzas conduz a uma diminuição do teor de cálcio presente na mistura sólida e por conseguinte a sua solubilização é menor. Na figura é possível observar que o conteúdo de potássio solubilizado aumentou com o aumento do teor de cinzas, isto deve-se também à composição química das cinzas volantes de biomassa (Tabela 1).

A concentração de metais pesados nas soluções de lixiviação das argamassas era muito baixa, sendo em certas soluções inferior ao limite de detecção. O alumínio apresentou valores superiores a 7 mg/kg para todas as soluções, sendo que os restantes elementos

químicos apresentaram valores inferiores a 0,6 mg/kg. Assim, pode-se verificar que a libertação destes elementos para a água ocorre em concentrações muito reduzidas e que em certos elementos nem é possível a sua solubilização em água.



Figura 7: Composição química das soluções de lixiviação com agua das argamassas estudadas

4. Conclusões

As propriedades frescas e endurecidas das argamassas são afectadas pela substituição do cimento por cinzas volantes de biomassa. As argamassas com 20% de substituição do cimento apresentaram os melhores resultados. A lixiviação com água mostrou uma diminuição da perda de cálcio para a água com o aumento do teor de cinzas volantes de biomassa, este resultado é muito interessante, visto mostrar que a alcalinidade da argamassa é maior quando esta possui CVB, comparando com argamssas com as tradicionais CV, sendo a sua utilização uma possibilidade na mitigação de alguns problemas importantes relacionados com os betões, nomeadamente a carbonatação. A baixa solubilização de metais pesados tem uma implicação positiva em termos ambientais e mostra uma maior sustentabilidade destas argamassas, quando comparadas com argamassas só de cimento.

Este estudo mostra que argamassas com cinzas volantes de biomassa apresentam uma melhoria em termos ambientais, sem que isto tenha impacto significativo na qualidade e durabilidade das argamassas, sendo uma boa indicação para a aplicação destas cinzas em betões.

5. Agradecimentos

Os autores querem agradencer à FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia – Portugal) e ao programa doutoral Eco-ConstructionandRehabilitation por ajudarem no suporte financeiro através da bolsa com a referência PD/BD/52661/2014 e do projecto com a referência UID/MULTI/00308/2013.

6. Referências

[1] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, and A. Bahadori, "Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry," J. Clean. Prod., vol. 51, pp. 142–161 (2013).

[2] S. Demis, J. G. Tapali, and V. G. Papadakis, "An investigation of the effectiveness of the utilization of biomass ashes as pozzolanic materials," Constr. Build. Mater., vol. 68, pp. 291–300(2014).

[3] C. B. Cheah and M. Ramli, "The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview," Resour. Conserv. Recycl., vol. 55, no. 7, pp. 669–685 (2011).

[4] R. Barbosa, N. Lapa, D. Dias, and B. Mendes, "Concretes containing biomass ashes: Mechanical, chemical, and ecotoxic performances," Constr. Build. Mater., vol. 48, pp. 457–463 (2013).

[5] L. A. C. Tarelho, E. R. Teixeira, D. F. R. Silva, R. C. E. Modolo, and J. J. F. Silva, "Characteristics, management and applications of ashes from thermochemical conversion of biomass to energy," in World Bioenergy 2012, Conference & Exhibition on Biomass for Energy (2012).

[6] R. Rajamma, R. J. Ball, L. a C. Tarelho, G. C. Allen, J. a Labrincha, and V. M. Ferreira, "Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials.," J. Hazard. Mater., vol. 172, no. 2–3, pp. 1049–60(2009).

[7] L. A. C. Tarelho, E. R. Teixeira, D. F. R. Silva, R. C. E. Modolo, J. A. Labrincha, and F. Rocha, "Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor," Energy, no. AUGUST 2015, pp. 1–16(2015).

[8] EN 1015-3:2002, "Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)." (1998).

[9] EN 1015-11:1999, "Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar." (1999).

[10] EN 1015-10:1999, "Methods of test for mortar for masonry - Part 10: Determination of dry bulk density of hardened mortar." (1999).

[11] EN 1015-18:2002, "British Standard Methods of test for mortar for masonry — Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar," Stand. Br. (2002).

[12] EN 393-1993, "Determinação da Absorção de ága por capilariedade, Documentação Normativa, Especificação LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Portugal." (1993).

[13] LNEC E 394_1993, "Determination of the absorption of water immersion." (1993).

[14] CEN EN 12457:2003, "CEN EN 12457 leaching test: Comparison of test results obtained by part 1 and 2 with test results obtained by part 3." (2003).

[15] ASTM C618-15, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2015).

[16] NP EN 450-1:2012, Cinzas volantes para betão – Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade, (2012).

[17] R. Rajamma, L. Senff, M. J. Ribeiro, J. a. Labrincha, R. J. Ball, G. C. Allen, and V. M. Ferreira, "Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials," Compos. Part B Eng., vol. 77, pp. 1–9 (2015).

[18] E. Tkaczewska and J. Małolepszy, "Hydration of coal-biomass fly ash cement," Constr. Build. Mater., vol. 23, no. 7, pp. 2694–2700 (2009).