

USO DE CINZA PESADA RESULTANTE DA QUEIMA DE CARVÃO MINERAL NA FORMULAÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS: EFEITO DE FUNDENTES

J. V. MATSINHE^{1,2}, G. M. MARTINS^{1,3}, R. H. LINHARES¹, H. G. RIELLA¹, N. C. KUHNEN¹, M. M. UAMUSSE^{2,4}

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Universidade Eduardo Mondlane, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Barriga Verde, Departamento de Engenharia Cerâmica

⁴ Lund University

E-mail para contato: jvmatsinhe@gmail.com

RESUMO – Vários estudos sobre cinzas pesadas, provenientes da combustão de carvão mineral, em usinas termelétricas, têm demonstrado a possibilidade de serem usadas no desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos, devido a presença de elevadas concentrações de alumínio silicatos. Porém, no seu uso necessitam de óxidos modificadores de rede vítrea como agentes na redução de temperatura de fusão vítrea. Diante desta necessidade, o presente trabalho faz um estudo de pesquisa de efeitos de fundentes e melhor combinação entre CaO, Li₂O e Na₂O na formulação de vidros a partir de cinzas. Os vidros foram obtidos pela combinação de 85% cinza pesada com 15% fundente. A cinética de fusão de vidros mostrou-se também favorável ao VD6, visto que no seu mecanismo de fusão, apresentou somente três (3) etapas de transformação térmica (sinterização, amolecimento e fusão), enquanto que as outras amostram apresentaram um percurso longo de transformação (sinterização, amolecimento, ponto de meia esfera e fusão).

1. INTRODUÇÃO

A transformação de resíduos industriais em subprodutos é uma alternativa que está se tornando uma das soluções para reduzir os impactos ambientais gerados pelas atividades de Engenharia. No entanto, com a crescente conscientização quanto à importância de proteção ambiental e de redução dos possíveis impactos associados aos produtos, tanto na sua fabricação quanto no consumo, têm aumentado o interesse no desenvolvimento de métodos para melhor controlar e lidar com os impactos negativos ao meio ambiente.

Segundo KNISS *et al* (2001) e EROL *et al* (2006) as cinzas pesadas geradas pela combustão do carvão mineral, em usinas termelétricas, apresentam na sua composição características constitucionais propícias para a utilização como matéria prima na obtenção de materiais vítreos e vitrocerâmicos. No entanto, estudos visando obtenção de vitrocerâmicos a partir destas cinzas são

motivados por fatores de ordem social, ambiental e econômica.

De acordo com SABEDOT *et al* (2011), cinzas de carvão mineral são resíduos silico-aluminosos com partículas finamente divididas, algumas vezes aglomeradas, produtos da combustão de carvão mineral pulverizado em leito de arraste em usinas termelétricas. A combustão do carvão se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1300 °C, num ambiente oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante, em média de 2 segundos, condição suficiente para a fusão total da matéria mineral. E neste processo dois tipos de cinzas são formados: Cinza pesada ou do fundo e cinza volante. Segundo NARDI (1998) quando o carvão é pulverizado dentro da caldeira cerca de 80% do material não queimado e as cinzas do processo de queima são recuperados nas tubulações de exaustão de gás através de filtros. Esse material é conhecido como cinza volante, e 20% restante são cinzas pesadas.

Os trabalhos de YOON e YUN (2004) mostram que tanto as condições de queima quanto as características do carvão mineral são determinantes nas propriedades tecnológicas das diferentes cinzas. Geralmente, a composição química da cinza pesada varia de 40% a 70% de sílica, de 15% a 30% de alumina e de 2,0% a 14% de óxido de ferro, o que corresponde a praticamente 95% do total da composição do material (PARK *et al* 2001). O restante é formado por outros óxidos, traços de outros metais como chumbo e mercúrio e sulfatos em percentuais inferiores a 0,1% (FARIAS, 2005). Estima-se que a produção mundial de cinzas de carvão atinja na atualidade, mais de 500 milhões de toneladas por ano, das quais apenas cerca de 20% são aproveitadas.

As cinzas pesadas são formado majoritariamente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), e apresentam características favoráveis para serem utilizados como matéria-prima na produção de vidros, por outro lado necessitam de elevadas temperaturas para sua fusão necessitando de agentes redutores de temperatura. Portanto, neste contexto o presente trabalho tem como objetivo, desenvolver materiais vítreos e investigar os efeitos de diferentes fundentes sobre as cinzas pesadas de carvão mineral.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. Metodologia

A cinza pesada utilizada foi recolhida da grelha da unidade térmica da Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de Baixo, Santa Catarina.

Os lotes de cinzas de carvão mineral foram submetidos à secagem em uma estufa a 100 °C durante 24 horas, com objetivo de remover a umidade contida, e em seguida a remoção de materiais detectáveis macroscopicamente, pois a presença deles poderia dificultar de alguma forma a homogeneidade da amostra. A parcela resultante foi moída em moinho de bolas por aproximadamente 1h.

Os vidros foram obtidos pela combinação de 85% cinza pesada com 15% fundente (CaO , Li_2O e Na_2O), onde estudou-se o efeito de combinação destes na redução da temperatura de fusão e de

amolecimento vítreo. Os fundentes foram todos usados e combinados, de maneira que completem 15% da mistura total de produção do vidro. Usou-se planejamento experimental de misturas de 3 componentes, tendo se obtido 7 ensaios conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação das amostras segundo planejamento experimental de mistura para três (3) componentes

Ensaio	Amostras	Componentes			Pseudo-componentes		
		CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O
1	VD1	1	0	0	0,15	0	0
2	VD2	0	1	0	0	0,15	0
3	VD3	0	0	1	0	0	0,15
4	VD4	½	½	0	0,075	0,075	0
5	VD5	½	0	½	0,075	0	0,075
6	VD6	0	½	½	0	0,075	0,075
7	VD7	1/3	1/3	1/3	0,050	0,050	0,050

2.1. Caracterização de cinzas

Os ensaios de dilatação térmica linear foram realizados num equipamento *BP*, modelo *RB 300*, com taxa de aquecimento de 20°C/min. As dimensões das amostras eram aproximadamente 3 x 3 x 15 mm. Os vidros tiveram seu comportamento dilatométrico analisado, de maneira que se identifique a temperatura de amolecimento e fusão. A técnica de DRX foi empregada nesse trabalho com objetivo de identificar as fases amorfas presentes na cinza. As amostras foram analisadas num difratômetro *Philips*, modelo *Xpert*, com radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel.

3. RESULTADOS

3.1. Características das cinzas

A análise elementar e DRX das cinzas pesadas, ambos testes confirmaram a presença majoritária de alumino-silicatos (Al_2O_3 SiO_2), Tabela 2, e Figura 1, respectivamente. Este resultado deu condições de continuação com a pesquisa, pois, os alunino-silicatos presentes são componentes indispensáveis na formação de materiais vítreos.

Tabela 1 - Composição de cinza pesada e cinza leve

Constituintes	Cinza Pesada	Cinza Leve
---------------	--------------	------------

	(%)	(%)
SiO ₂	54,35	58
Al ₂ O ₃	22,82	27,48
Fe ₂ O ₃	9,96	5,66
MnO	0,03	0,03
MgO	0,51	0,88
TiO ₂	1,07	1,41
Na ₂ O	0,16	0,3
K ₂ O	2,4	2,74
P ₂ O ₅	0,06	0,28
Perda ao Fogo	7,07	3,45

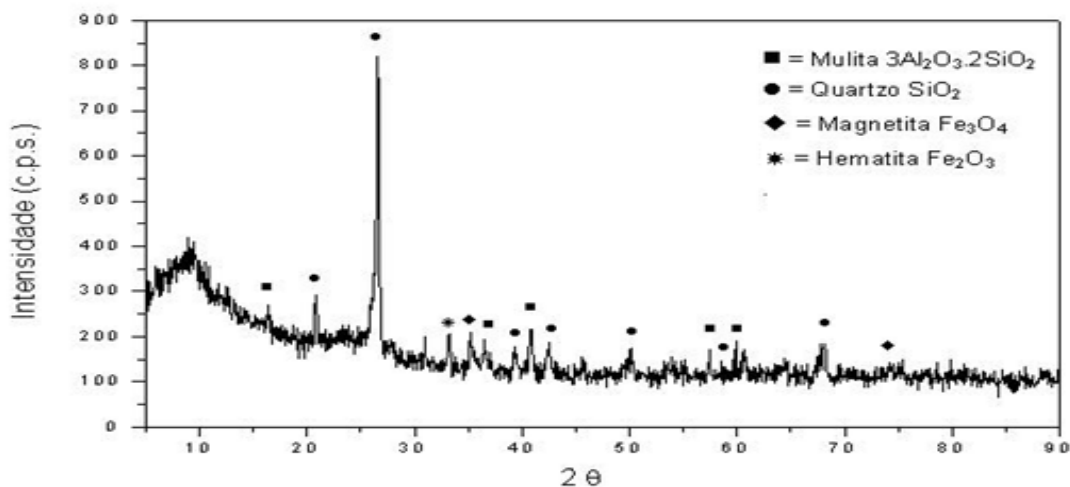


Figura 1 – Difração de raio-X de cinza pesada

3.2. Temperaturas de Amolecimento e de Fusão

Para melhor entender o fenômeno de transição vítrea, as amostras foram submetidas ao dilatômetro óptico e analisou-se o comportamento do mecanismo de fusão. A Tabela 3 mostra os resultados encontrados, verifica-se que a temperatura de fusão e amolecimento tende a diminuir com a diminuição de óxido de cálcio.

Tabela 2 - Resultados de temperatura de fusão e de amolecimento para as amostras

Ensaio	Amostr	Componentes			Pseudo-componentes			Resposta (°C)	
		CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	T° Amole	T° Fusão
1	VD1	1	0	0	0,15	0	0	1290±5	1372±5
2	VD2	0	1	0	0	0,15	0	1077±5	1115±5
3	VD3	0	0	1	0	0	0,15	1070±5	1244±5
4	VD4	½	½	0	0,075	0,075	0	1090±5	1156±5
5	VD5	½	0	½	0,075	0	0,075	1064±5	1283±5
6	VD6	0	½	½	0	0,075	0,075	953±5	1057±5
7	VD7	1/3	1/3	1/3	0,050	0,050	0,050	985±5	1119±5

Analisando os resultados com uso de metodologia de superfície de resposta, constata-se que a amostra VD5 e VD6, tanto para temperatura de amolecimento e temperatura de fusão, ambos estão inclusos na região de baixas temperaturas, Figuras 2 e 3.

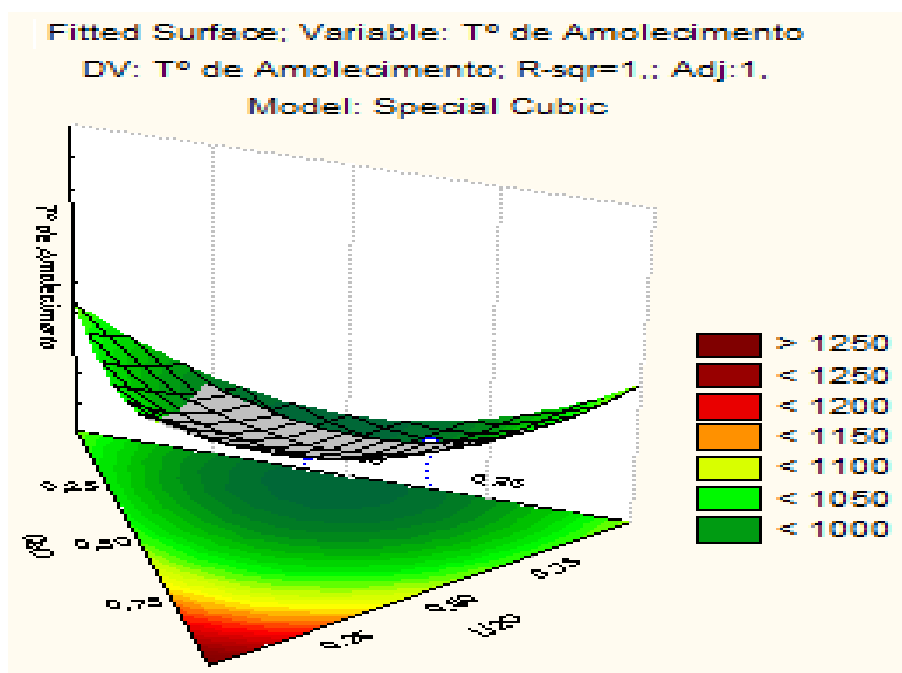


Figura 2 - Superfície de resposta para análise de temperatura de amolecimento das amostras

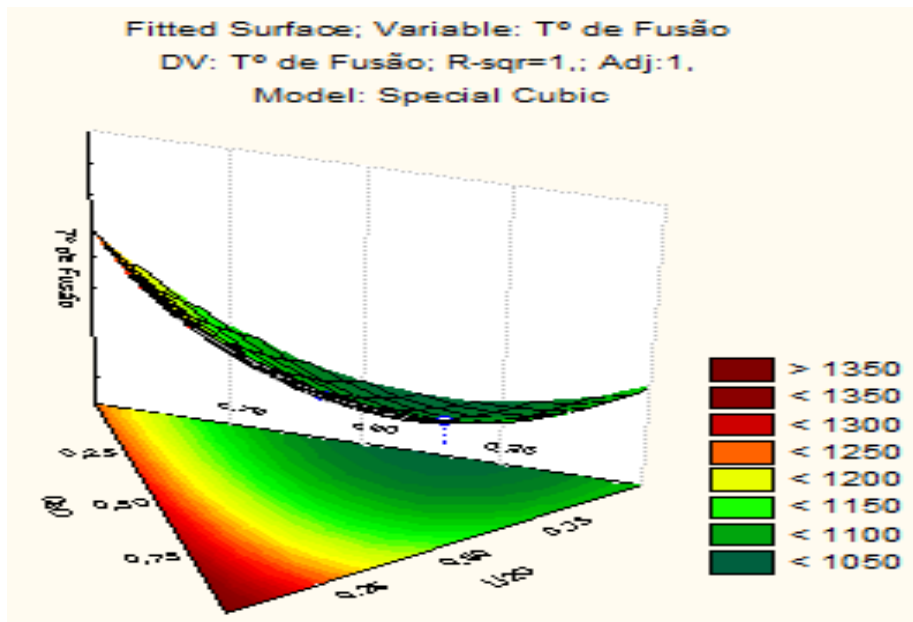


Figura 3 - Superfície de resposta para análise de temperatura de fusão das amostras

3.3. Cinética de Fusão

A cinética de fusão de vidros mostrou-se também favorável ao VD6, quando comparado com as amostras VD2 e VD7, que segundo a Tabela 3 também tiveram uma redução de temperatura de amolecimento e fusão, visto que no seu mecanismo de fusão, apresentou somente três (3) etapas de transformação térmica (sinterização, amolecimento e fusão), enquanto que as outras amostras apresentaram um percurso longo de transformação (sinterização, amolecimento, ponto de meia esfera e fusão), como mostra a Figura 4.

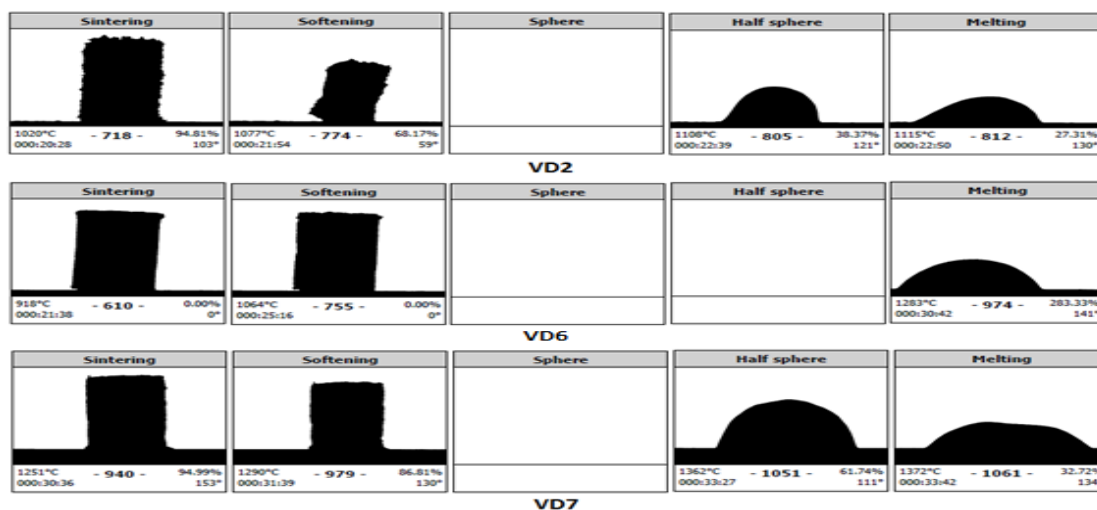


Figura 4 - Mecanismos cinéticos para o processo de fusão de amostras VD5, VD6 e VD7

4. CONCLUSÕES

De acordo com a caracterização, constatou-se que a cinza pesada constitui uma matéria prima atraente e econômica de alumino silicatos (SiO_2 e Al_2O_3) para o desenvolvimento de materiais vítreos;

Os vidros desenvolvidos a partir de cinzas possuem coloração preta devido a presença de elevados teores de ferro;

Através do planejamento experimental de misturas de três (3) componentes (CaO , Li_2O e Na_2O), com uso de modelo cúbico especial, notou-se que a combinação de Li_2O e Na_2O , foi favorável na diminuição de temperatura de fusão e de amolecimento.

5. REFERÊNCIAS

EROL, M.; KUCUKBAYRAK, S.; ERSOY-MERICBOYU, A. Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production, *Science Direct, Fuel* 86 pp 706-714, 2007

FARIAS, E. R., A utilização de misturas solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico e ambiental, *Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis-SC Brasil*, Março de 2005.

KNIESS, C. T., NEVES, E., BORBA, C. D. G., KUHNEN, N. C., RIELLA, H. G. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos, *Quim. Nova, Vol. 25, Nº 6*, pp 926-930, 2002

NARDI, José Vidal. Estudo de solo estabilizado quimicamente, em laboratório e pista experimental, na implantação do trecho Rio Rufino/BR-282, na rodovia SC-427 no estado de Santa Catarina. *São Paulo*, pp. 33-46. SP 1998.

PARK, J.S.; TANIGUCHI, S. PARK, Y.J. Alkali borosilicate glass by fly ash from a coal-fired power plant, 320-324, *Science Direct-Chemosphere* 74 (2009).

SABEDOT, S; SUNDSTRON, M. G.; DE BOER, S. C.; SAMPAIO, C. H.; DIAS, R. G. DE OLIVEIRA E RAMOS, C. G. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas, *UFRGS*, 2011

YOON, S.D.; YUN, Y.H. An advanced technique for recycling fly ash waste glass, *Journal of Materials Processing Technology* 168. pp 56–61. 2005

6. AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a CAPES pelo financiamento, a instituição de ensino UFSC, LabMac e a todos colaboradores do presente trabalho.