

CARACTERIZAÇÃO DE CINZA LEVE DE CALDEIRA E POSSIBILIDADE DE USO INDUSTRIAL

Rocha Junior, C.A.F.¹; Santos, S.C.A.²; Souza, C.A.G.¹; Angélica, R.S.²; Neves, R.F.¹

Lot. Cristo Redentor Rua Padre José de Anchieta n° 450a, Ananindeua, Coqueiro,
CEP: 67125-165, augustorochoa2@gmail.com

¹Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPEQ-ITEC-UFFPA)

²Instituto de Geociências (IG-UFFPA)

RESUMO

A cinza leve de carvão mineral, proveniente da queima do carvão em caldeiras, tem produção mundial acima 440.10⁶ t/ano, deste total apenas 30% são comercializadas, ficando o restante em bacias de rejeito. Buscando propostas que visam à preservação ambiental, este trabalho objetiva a caracterização da cinza leve de uma planta de alumina para verificar a sua utilização em processos industriais. Na sua caracterização foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica como: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Granulométrica, Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica. Os resultados da análise da fluorescência demonstram que a cinza apresenta aproximadamente 50% de SiO₂ e Al₂O₃, as análises de DRX mostraram fases mineralógicas como quartzo, anidrita, muscovita, entre outros. Tais características demonstram potencial utilização deste material na indústria, como: matéria prima para indústria Zeolítica, na construção civil (na produção de tijolos, como substituinte da sílica) entre outros.

Palavras-Chave: cinza leve, caracterização, aplicação industrial.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a maior conscientização das questões ambientais e as políticas estatais e privadas, sobre preservação ambiental vêm fazendo com que surjam novas propostas de reciclagem e redução da quantidade de resíduos no meio ambiente, gerados a partir dos avanços industriais, assim transformar resíduos em subprodutos, agregando-o valores e utilidade a sociedade é de suma importância.

Um rejeito industrial de notada importância é a cinza de carvão mineral, gerada a partir da queima do carvão em diversos processos industriais para a produção de vapor e/ou energia. Sua produção mundial excede 440.10^6 t/ano ⁽¹⁾; sendo no Brasil gerado aproximadamente $1,7.10^6$ t/ano (80% de cinzas leves e 20% de cinzas pesadas), neste contexto as usinas termoelétricas são responsáveis por 90 % desta geração, o restante é gerado por empresas de pequeno e grande porte (indústria de celulose e petroquímica). Deste total, apenas 30% são comercializados, principalmente para a produção do clínquer, utilizado para a fabricação do cimento *Portland*, ficando o restante disposto em bacias ou utilizado para recompor minas de carvão desativadas ⁽²⁾.

As cinzas do carvão são constituídas em sua maior totalidade por óxidos de silício e de alumínio, possuindo ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos em quantidades menores.

Apresentar algumas formas de reaproveitamento do rejeito proveniente de processos industriais, que geram cinza leve (granulometria $<100\mu\text{m}$) é uma das principais preocupações para as pesquisas atuais. Diversos estudos mostram que as características deste rejeito permitem sua conversão em zeólitas através de um tratamento hidrotérmico alcalino, bem como sua utilização na produção de blocos cerâmicos como substituinte de microssilica. Então um estudo das características químicas, físicas e mineralógicas deste rejeito é de grande importância, pois ajudará no entendimento da interação deste com os processos industriais de reaproveitamento em que este se insere.

Com o objetivo de caracterizar a cinza leve das caldeiras de uma planta industrial de alumina da região norte do Brasil este trabalho utilizou técnicas de Difração de Raios-X (DRX), bem como o emprego de outras técnicas que complementam a DRX como, por exemplo, a Fluorescência de Raios-X (FRX),

Análise Granulométrica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica diferencial (ATD) e Gravimétrica (ATG).

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de caracterização da cinza leve foi realizado nos Laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA), através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Granulométrica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG).

Difração de Raios-X (DRX)

A amostra de cinza leve foi pulverizada em gral de ágata, em seguida foi transferido cerca de 0,5 g da amostra para um porta-amostra de aço inox utilizado como suporte na análise de DRX.

A análise para identificação de fases mineralógicas foi realizada por um Difratorômetro de Raios-X modelo X`PERT PRO MPD da *Panalytical*, com goniômetro PW3050/60 (θ - θ), com tubo de Raios-x cerâmico de ânodo de cobre Cu ($K\alpha_1$ igual a 1,540598 Å), modelo PW3373/00, com foco fino, filtro $K\beta$ de Ni, 1600W, 40Kv e 40mA. O detector utilizado foi o do tipo RTMS X`Celerator (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *active length* 2,122º.

Para a análise de DRX da cinza leve foram utilizados ângulos de varredura de 5° a 75° (2θ), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA; tamanho do passo de 0,01° [2θ], tempo/passo de 10s, fenda divergente de 1/4º, anti-espalhamento de 1/2º, máscara de 10 mm, movimento da amostra *spinning* com 1 rps. A aquisição dos dados de análise foi feita com o *software X`Pert Data Collector*, versão 2.1a, sendo posteriormente analisados com o *software X`Pert HighScore* versão 2.1b consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para análise de FRX da cinza foi feita uma pastilha prensada com cerca de 3 cm de diâmetro, sendo esta uma mistura de 3g da cinza e 0,6g de parafina (utilizada como aglomerante).

Esta pastilha posteriormente foi analisada em um espectrômetro seqüencial *Axios Minerals* (equipamento de FRX) da *PANalytical* com tubo de raios-X cerâmico ânodo de Rh de 2,4 kW, sendo a aquisição dos dados feita com o *software SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados com o *software IQ+ Semiquant*, também *PANalytical*.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da cinza leve foi realizada com um microscópio Zeiss modelo LEO 1430. Para análise microscópica foi realizada a metalização da amostra com uma película de platina de espessura aproximada de 15 nm, sendo feita com equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

Análise Granulométrica

Para a análise granulométrica foi utilizado o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da Fritsch GmbH, bem como a auxílio do software *MaScontrol* também da Fritsch GmbH para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica.

Análise Térmica Diferencial e Gravimétrico (ATD-TG)

As análises Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA-TG) foram realizadas em um equipamento modelo *PL Thermal Sciences*. Para tal análise utilizou-se um cadinho de alumina com aproximadamente 10 mg de cinza leve, onde este foi submetido a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1200 °C, tendo uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera estática.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difração de Raios-X da Cinza Leve

Analisando o difratograma (Figura 1) da cinza leve com auxílio das fichas PDF (Tabela 1) observou-se o quartzo (SiO_2) como forma mineralógica principal, bem como a presença de hematita (Fe_2O_3), anidrita (CaSO_4), calcita (CaCO_3) e muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$). A presença de anidrita na cinza é decorrente da combustão do

carvão mineral com dessulfuração interna (adição de calcário na fornalha da caldeira), sendo esta proveniente da reação do óxido de cálcio (decomposição da calcita) com os gases SO_x da combustão do carvão. Como a cinza em estudo é de baixa temperatura de combustão (aproximadamente 800 °C), muitas vezes, a cinza ainda apresenta alguns picos de fases mineralógica que podem ser da matéria mineral do carvão, e que não foram totalmente degradadas no processo de combustão ⁽³⁾, assim podemos observar a presença de muscovita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) na cinza. Também se observa no difratograma da cinza uma elevação do *background* entre 20 a 32 ° onde esta decorre da presença de material amorfo aluminossilicoso da cinza.

Tabela 1: Fichas PDF consultadas.

| Número das Fichas PDF | Minerais encontrados |
|--------------------------|-------------------------|
| 78-1253 | Quartzo |
| 72-0503 | Anidrita |
| 05-0586 | Calcita |
| 87-1164 | Hematita |
| 07-0032 | Muscovita |

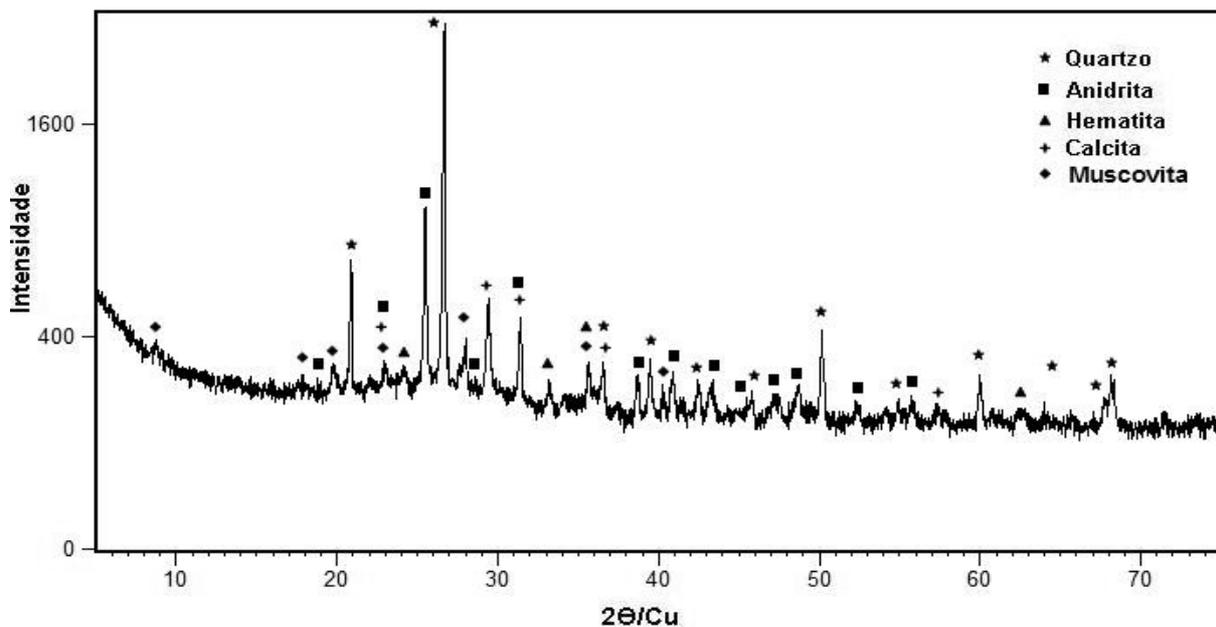


Figura 1: Difratograma da cinza leve.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir das micrografias (Figura 2) da cinza leve em estudo podemos observar a presença de pequenas partículas esféricas (Figura 2a), constituídas basicamente por quartzo (Q); bem como a presença de outras fases mineralógicas como: anidrita (A), muscovita (M), hematita (H) e calcita (C), o que corrobora o resultado da Difração de Raios-X.

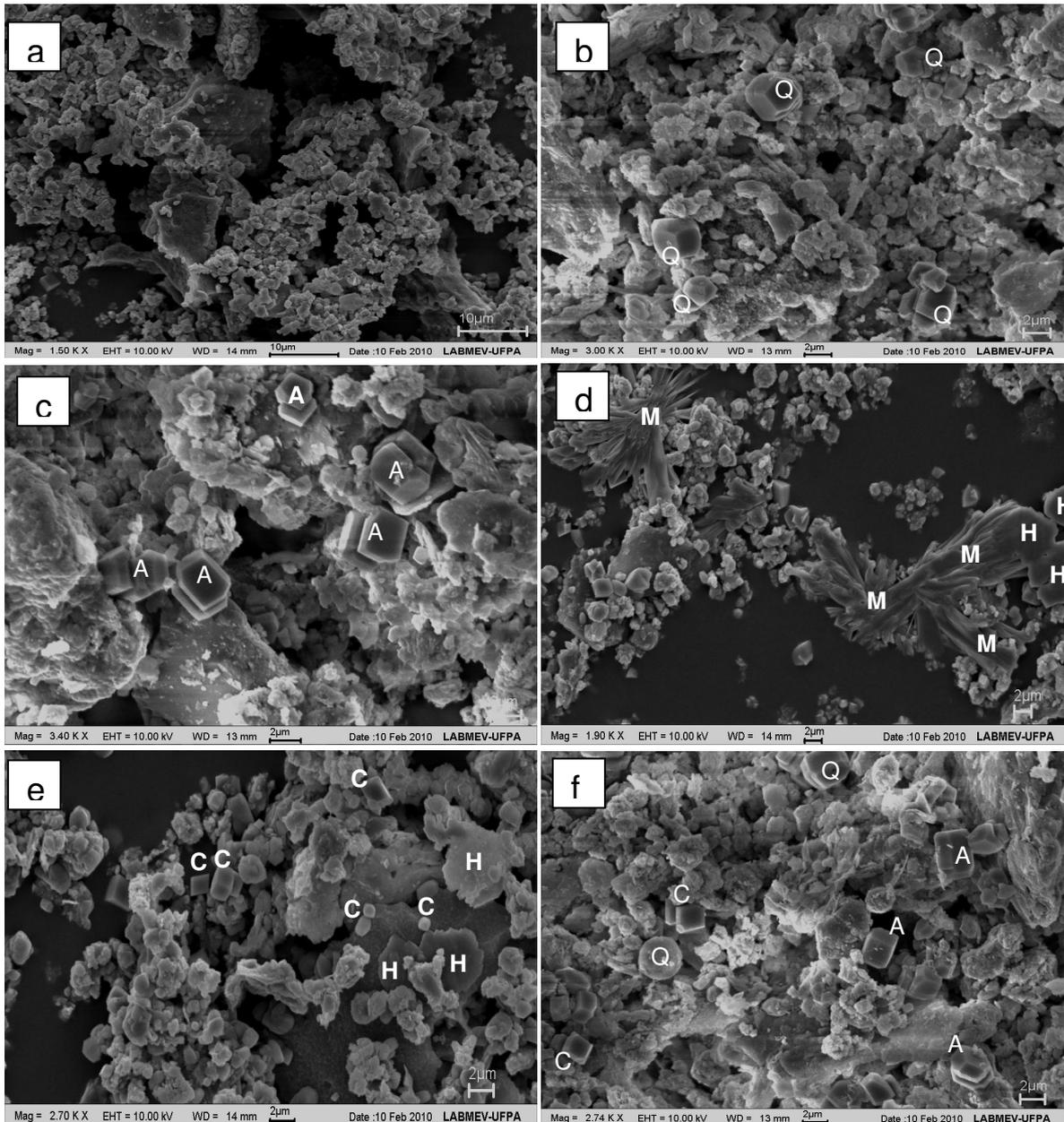


Figura 2: micrografias mostrando diferentes morfologias das fases mineralógicas encontradas na cinza leve: a) partículas esféricas de quartzo; b) quartzo; c) anidrita; d) hematita e muscovita; e) calcita e hematita; f) anidrita, calcita e quartzo.

Fluorescência de Raios-X da Cinza Leve

Através da análise de FRX (Tabela 2) nota-se que quase 50% da composição da cinza compõe-se de SiO_2 e Al_2O_3 , sendo estes de grande importância para o processo de síntese de zeólitas, pois são um dos componentes básicos da estrutura deste material ⁽²⁾, já para os blocos cerâmicos o teor destes óxidos estão relacionado com a atividade pozolânica, ou seja, quanto maior o teor melhor a atividade pozolânica ⁽⁴⁾, o teor de Fe_2O_3 para as zeólitas se configura como um fator preocupante, pois em geral este metal se encontra na superfície do material precursor (cinza leve), impedindo a cristalização das zeólitas sobre este material, bem como interferindo na dissolução do silício e alumínio no meio reacional ⁽²⁾; já para os blocos cerâmicos não há evidências conclusivas entre este teor e as propriedades dos blocos. Outra importante análise é a do teor de CaO , que dependendo do processo pode ser prejudicial ou não, como por exemplo, na síntese de zeólita A, onde este age como inibidor ⁽³⁾, contudo na fabricação de blocos construtivos um alto teor de CaO é de suma importância, pois este atua como agente aglomerante e cimentante ⁽⁵⁾.

Tabela 2: Resultado da Fluorescência de Raios X da cinza leve.

| Composto | Concentração (%) |
|-------------------------|-------------------------|
| Na_2O | 0,76 |
| MgO | 1,49 |
| Al_2O_3 | 13,32 |
| SiO_2 | 35,54 |
| P_2O_5 | 0,16 |
| SO_3 | 6,48 |
| K_2O | 1,31 |
| CaO | 15,44 |
| TiO_2 | 0,73 |
| Fe_2O_3 | 5,75 |
| BaO | 0,08 |
| LOI | 23,12 |

Análise Térmica (ATD-TG)

Analisando as curvas térmica diferencial e termogravimétrica (Figura 3) pode ser observado que não existe variação significativa de massa até aproximadamente 400 °C, demonstrando que não há umidade superficial apreciável nesta amostra, bem como a presença de material que se decompõem até esta temperatura. A partir de 400°C nota-se um crescente pico exotérmico na curva térmica diferencial, em virtude da combustão (A) de carbono incombusto presente na cinza até a temperatura de 674 °C. Após a combustão deste carbono observou-se uma mudança na cor da cinza; de cinza escuro para marrom claro.



Na análise térmica verificou-se também a presença de um pico endotérmico aproximadamente entre 674°C até 770°C em decorrência da reação (B) de decomposição da calcita.



Estas reações químicas são responsáveis por uma perda de massa de aproximadamente 20% (15% pela queima do carbono e 5% em decorrência da decomposição da calcita), como podemos observar na curva termogravimétrica, que corrobora o resultado de perda ao fogo (LOI) mostrado na Tabela 2.

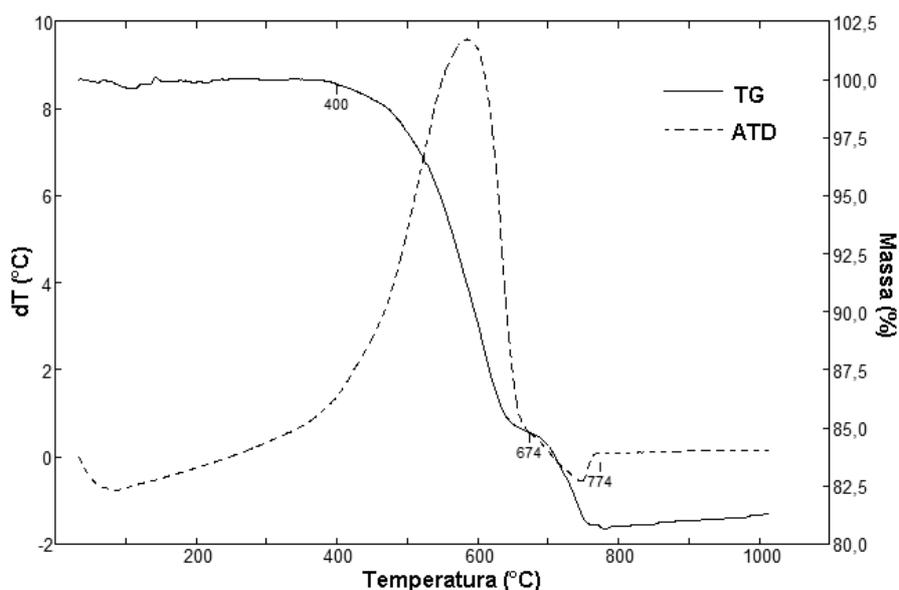


Figura 3: Gráfico da análise térmica da cinza leve.

Análise Granulométrica

Através da análise granulométrica (Figura 4) da cinza leve estudada, podemos observar que mais de 90% dela apresenta granulometria abaixo de 10 μm , o que está de acordo tanto com a definição geral de cinza leve (granulometria entre 0,5 μm a 100 μm),⁽⁶⁾ bem como com as principais normas de caracterização de cinzas leves, que estabelecem um limite mínimo de quantidade de partículas retidas na peneira de 325 Tyler (45 μm de abertura de malha) como por exemplo, a norma européia (NP EN 450) que diz que a percentagem de material retido não deve exceder 40%, a americana (ASTM C 618) e a Canadense onde indicam o valor limite de 34%, a australiana onde o limite é de 50% e a japonesa de 25%⁽⁷⁾.

Esta característica é de grande importância para alguns processos industriais com, por exemplo, na síntese de zeólitas onde esta refere-se ao fato de que quanto menor for o tamanho da partícula maior será a reatividade do meio⁽²⁾, como também na produção de cimento e de blocos de tijolos, onde a inserção deste material deve apresentar granulometria semelhante ou inferior à do cimento, de modo a evitar variações nas propriedades físicas (trabalhabilidade) deste, bem como na dos blocos, também esta característica fina melhor a reologia destes materiais reação⁽⁴⁾.

Assim como na síntese de zeólitas, é consensual entre pesquisadores de produção de blocos que menores granulometrias conduzem a maior atividade pozolânica, ou seja, como a maioria das reações químicas ocorre mais rapidamente com a diminuição das partículas é esperável que a atividade pozolânica de uma cinza volante seja dependente da área disponível para reação⁽⁴⁾.

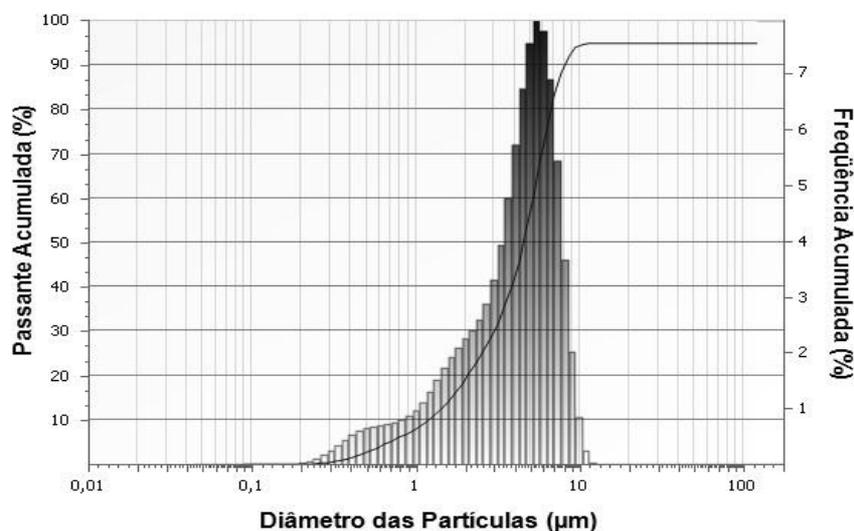


Figura 4: análise granulométrica da cinza volante.

CONCLUSÕES

Através da análise de FRX podemos observar que a cinza volante estudada apresenta-se como boa fonte de silício e alumínio, pois apresenta quase 50% de SiO_2 e Al_2O_3 em sua constituição, onde estes se configuram como matérias básicas em certos processos industriais, como por exemplo, na síntese de zeólitas e fabricação de blocos de tijolos.

Outra análise a partir da FRX da cinza é a alta concentração de CaO , onde este em processos de síntese de zeólita A age como inibidor a partir de teores acima de 4,5% ⁽³⁾, assim a utilização desta cinza para a síntese deste tipo de zeólita torna-se bastante difícil, porém o uso desta para outros tipos de zeólitas, como por exemplo, analcima, philipisita, sodalita e outras não demonstra impedimento algum. Com relação a blocos cerâmicos, este teor elevado é de suma importância, pois CaO atua como agente aglomerante e cimentante ⁽⁵⁾ na estrutura deste material.

A cinza leve apresenta-se com material promissor na incorporação a concretos, visto que alguns pesquisadores recomendam somente a inserção deste em concretos, somente com teores acima de 35% de SiO_2 em sua composição, pois a pozolanicidade das cinzas está intimamente relacionada com este teor, visto ser a sílica amorfa que se combina com a cal livre e a água dando origem à formação de quantidades suplementares de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ⁽⁴⁾.

Há necessidade de uma calcinação prévia da cinza leve em meio oxidante, pois esta apresenta um elevado percentual de carbono incombusto (aproximadamente 15%), que para os processos zeolíticos e construção de blocos de tijolos são prejudiciais, pois aumentam as fases não reativas no processo de síntese de zeólita ⁽²⁾, bem como interfere na resistência dos blocos às ações de gelo-degelo (quanto maior for o teor de carbono das cinzas, menor é a resistência do bloco) implicando também em maior exigência de água nestes blocos ⁽⁴⁾. Entretanto a temperatura desta calcinação deve ser bem avaliada, pois como já apresentado na análise térmica da cinza a partir de 674 °C começa a reação de decomposição da calcita, o que ira gerar a formação de CaO que em determinados processos não é desejado.

A cinza leve apresenta-se com granulometria bastante fina com aproximadamente 90% de suas partículas com diâmetro abaixo de 10 μm , o que

favorece diversos processos industriais onde tal característica é fundamental, pois como já apresentado, quanto menor a granulometria mais reativo é o material.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de pós-graduação de Engenharia Química da UFPA pelo apoio Financeiro.

Ao Instituto de Geociências da UFPA pela realização das análises químicas, físicas e mineralógicas na cinza leve.

REFERÊNCIAS

1- REIJNDERS, L. Disposal uses and treatments of combustion ashes: a review. ***Resources Conservation and Recycling***, v.43, n.3, p.313-336, 2005.

2- PAPROCKI, A. M.; CARDOSO, R. A.; LIGABUE, C. M. N.; AZEVEDO, J. A.; VILLWOCK, M. PIRES. Caracterização de Cinzas Leves Oriundas da Combustão de Carvão Pulverizado Visando sua Aplicação na Síntese de Zeólitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Recife. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/102-071.doc>. Acesso em: 30 out. 2009.

3- FERRET, L.S. ***Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso***. 2004, 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - PPGEM / RGS, Rio Grande do Sul.

4- AZEVEDO, A.F.F.L.C. ***Betões de Elevado Desempenho com Incorporação de Cinzas Volantes***. 2002, 456p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade do Minho, UM – EENG, Braga-Portugal.

5- Cal. In: Wikipédia, a Enciclopédia Livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cal>> Acesso em: 21 mar. 2010.

6- Cinzas Volantes. In: Wikipédia, a Enciclopédia Livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cinzas_volantes> Acesso em: 12 ago. 2009.

7- MANTUANO NETTO, R. ***Materiais Pozolânicos***. 2006. 148p. Monografia (Curso de Especialização em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG – EENG / MG, Minas Gerais.

CHARACTERIZATION OF FLY ASH FROM BOILER AND POSSIBLE INDUSTRIAL APPLICATION

ABSTRACT

Mineral coal fly ash comes from burning of the coal in boiler. The world production is above 440.10^6 t/year and only 30% of this amount is sold to third parties, the remaining is usually deposited in waste basins. Looking for proposed that seek to the environmental preservation, the main purpose of this work is the fly ash characterization from alumina plans in order to verify its potential use in industrial processes. The following chemical, physical and mineralogical characterization methods were carried out: X-Ray Diffractometry (XRD), X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, Granulometric analysis, Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis. The chemical results show that SiO_2 and Al_2O_3 represent more than 50% of the ash. Quartz, anhydrite, muscovite are the major mineral phases identified by means of XRD, besides other minor phases. According to these characteristics, the following potential industrial uses can be envisaged for such material: raw material for zeolite synthesis, in the building site (bricks production and as substitution of silica), among others.

Key-words: Fly Ash, Characterization, Industrial Application.