Cerâmica
Industrial

Influência da Variação Granulométrica das Matérias-Primas nas Propriedades Tecnológicas em Corpos Cerâmicos a Base de Cinza Pesada de Carvão Mineral e Vidro Sodo-Cálcico

***Daniela L. Villanova*[a]**, Carlos P. Bergmann*[a]**

[a]*Laboratório de Materiais Cerâmicos – DEMAT, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS*
**e-mail: daniela.villanova@gmail.com*

Resumo: Neste trabalho, foi investigada a influência da variação da granulometria das matérias-primas cinzas pesadas de carvão mineral (CPC) e vidro sodo-cálcico nas propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos obtidos. Foram desenvolvidas formulações com 50% de cinza e 50% de vidro, queimadas na temperatura de 1120 °C, e formulações com 30% de cinza e 70% de vidro, queimadas nas temperaturas de 1020 °C. Na elaboração destas formulações, a CPC ou o vidro foram mantidos na granulometria padrão, <180 μm, e a outra matéria-prima teve sua granulometria alterada para tamanhos de partícula <125 e <75 μm. Os corpos cerâmicos foram conformados por prensagem uniaxial e queimados em um forno elétrico com taxa de aquecimento de 100 K/h e com patamares de queima de 1, 2, 4 e 6 horas. Foram caracterizados quanto à retração linear, absorção de água, resistência mecânica à flexão, composição mineralógica (por difração de raios X), microestrutural (por microscopia eletrônica de varredura e microssonda EDS) após ataque ácido. Através dos resultados obtidos, pode-se verificar a necessidade de uma diminuição na temperatura de queima das formulações com maior teor de vidro. A diminuição do tamanho de partícula resultou em um aumento da retração linear sem, contudo, alterar a absorção de água. Também se verificou que o emprego da cinza em sua fração mais fina contribuiu para a obtenção de corpos cerâmicos com menor tamanho de poros, resultando em uma melhora na resistência mecânica.

Palavras-chave: *cinza pesada, vidro sodo-cálcico, granulometria.*

1. Introdução

Da elevada produção de cinzas em usinas termoelétricas, resultante da queima do carvão mineral na produção de energia elétrica, cerca de 20% corresponde à fração grosseira coletada no fundo das caldeiras denominada cinza pesada (CPC)[1]. Devido a sua elevada fração granulométrica, não encontra um mercado significativo para seu reaproveitamento, ao contrário da fração mais fina, cinza volante, sendo quase completamente absorvida pela indústria cimenteira[5]. Esta matéria constitui-se basicamente de fases cerâmicas como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e possui certo grau de refratariedade. Uma possibilidade de reaproveitamento seria sua incorporação em massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional, pois estas são de natureza heterogênea, com um vasto espectro de composições, permitindo, assim, a adição de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significativas[3]. Devido a esta refratariedade, se faz necessário a adição de um fundente para adequar as temperaturas de queima às praticadas tradicionalmente na indústria cerâmica. Para tanto, foi escolhido o vidro sodo-cálcico[2], proveniente de processos de reutilização.

Sabe-se que características como tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula de uma matéria-prima cerâmica, tipicamente um pó, influenciam a etapa de consolidação e a microestrutura resultante do corpo cerâmico[4]. Portanto, para compreender as variáveis que influenciam o processamento destes corpos cerâmicos, foi avaliada a influência da granulometria da CPC e do vidro após a queima.

2. Materiais e Método

2.1. Materiais

Cinza de Carvão: Para o desenvolvimento deste trabalho foi empregada a fração grosseira da cinza (cinza pesada ou CPC), resultante da queima do carvão mineral da Usina Termoelétrica Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de Baixo - SC.

Vidro Sodo-Cálcico: Como material fundente, foi empregado um vidro tipo sodo-cálcico, proveniente de embalagens para recipientes de bebidas. A preparação inicial do vidro constou de lavagem das embalagens, secagem e trituração em partículas menores que 10 mm.

A caracterização química da CPC e do vidro sodo-cálcico, apresentada na Tabela 1, foi realizada por fluorescência de raios X, dada em óxidos. Pode-se observar, através desta análise, a predominância de SiO_2 e Al_2O_3 na CPC, enquanto que no vidro predominam os compostos SiO_2, Na_2O e CaO, típicos deste tipo de material.

A análise mineralógica da CPC foi realizada por difração de raios X e indicou a presença das fases cristalinas mulita e quartzo, como pode ser observado no difratograma apresentado na Figura 1.

2.2. Parte experimental

Foram desenvolvidas formulações com 50% em peso de cinza e 50% em peso de vidro – 50C50V – e formulações com 30% em peso de cinza e 70% em peso de vidro – 30C70V. A preparação das matérias-primas envolveu a cominuição em moinho planetário até 100% ser passante nas seguintes peneiras:

- ABNT 80: tamanho de partícula <180 μm – granulometria padrão - GP
- ABNT 115: tamanho de partícula <125 μm - G1
- ABNT 200: tamanho de partícula <75 μm - G2

As formulações investigadas foram constituídas de acordo com o apresentado na Tabela 2, na qual uma das matérias-primas foi mantida na granulometria padrão e a outra, teve sua granulometria alterada.

As análises granulométricas destas formulações são apresentadas na Tabela 3, com os respectivos valores de D_{10}, D_{50}, D_{90} e $D_{médio}$.

Tabela 1. Composição química por fluorescência de raios X da CPC e Vidro sodo-cálcico (em óxidos).

Óxidos	CPC (%)	Vidro sodo-cálcico (%)
SiO_2	56,63	70,24
Al_2O_3	24,20	1,62
Fe_2O_3	9,79	0,65
CaO	2,48	12,95
K_2O	2,28	0,71
TiO_2	1,25	0,10
Na_2O	1,10	12,49
P_2O_5	0,04	0,06
MgO	0,71	1,11
MnO	0,06	0,06
Perda ao fogo	1,43	-
Total	99,97	99,99

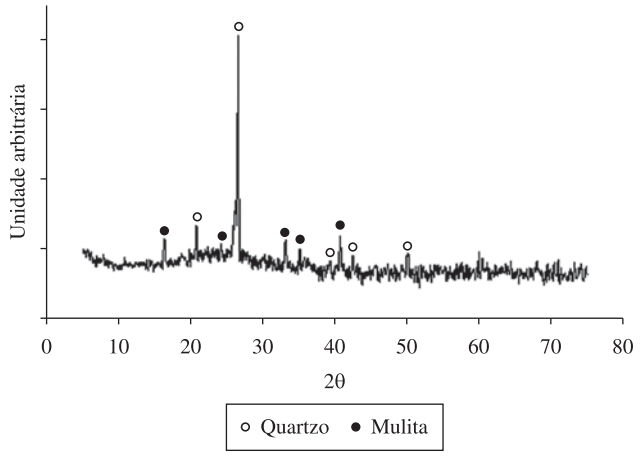

Figura 1. Análise mineralógica por difração de raios X da CPC (mulita = $Al_6Si_2O_{13}$; quartzo = SiO_2).

Tabela 2. Formulações com cinza e vidro com variação de granulometria.

70% de vidro			50% de vidro		
Formulação	**Vidro**	**Cinza**	**Formulação**	**Vidro**	**Cinza**
30C70V	GP	GP	50C50V	GP	GP
30C70VG1	G1	GP	50C50VG1	G1	GP
30C70VG2	G2	GP	50C50VG2	G2	GP
30CG170V	GP	G1	50CG150V	GP	G1
30CG270V	GP	G2	50CG250V	GP	G2

Tabela 3. Análise granulométrica por difração a laser da CPC e vidro sodo-cálcico (Vidro G1 e G2, Cinza G1 e G2).

Matéria-prima	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{médio}$ (μm)
Vidro GP (padrão)	6,04	60,27	189,24	81,10
Cinza GP (padrão)	18,74	94,38	211,72	106,97
Vidro G1	5,07	49,43	133,18	61,12
Vidro G2	3,60	28,08	69,03	32,71
Cinza G1	15,44	75,63	146,07	79,00
Cinza G2	4,43	38,75	73,77	39,35

Os corpos cerâmicos foram obtidos por prensagem uniaxial com 40MPa de pressão de conformação e queimados em um forno elétrico a uma taxa de aquecimento de 100 K/h, na temperatura de 1120 ºC para as formulações 50C50V e 1020 ºC para as formulações 30C70V, com tempos de patamar de queima de 1, 2, 4 e 6 horas. Os parâmetros processuais foram determinados em pré-testes. Os resultados apresentados a seguir se referem a uma média de 10 amostras.

3. Resultados

A Figura 2 apresenta a variação da retração linear e a absorção de água dos corpos cerâmicos investigados em função do tamanho médio de partícula para cada matéria-prima utilizada. Inicialmente, pode-se observar, a partir dos resultados da análise granulométrica, que para uma mesma faixa, por exemplo, abaixo de 125 μm (ABNT 115), o vidro apresentou uma maior percentual de partículas finas do que a CPC, esperando-se uma maior reatividade deste material. Assim, formulações com maiores quantidades de vidro devem apresentar uma cinética de reações mais favorável entre os demais constituintes. Isto se refletiu, associado à própria fundência do vidro, em uma redução significativa da temperatura necessária ao desenvolvimento do processo de sinterização/vitrificação entre as formulações 30C70V, queimadas em 1020 ºC e as formulações 50C50V queimadas em 1120 ºC.

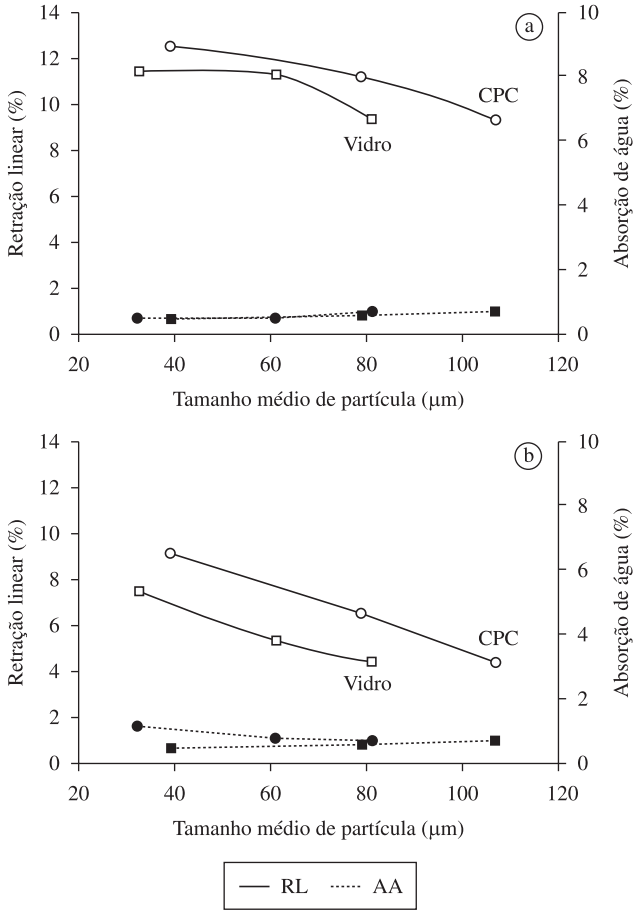

Figura 2. Curva de gresificação em função do tamanho de partícula: formulações a) 50C50V – 1120 °C e b) 30C70V – 1020 °C. Os valores da retração linear e absorção de água utilizados na construção do gráfico são resultantes da média dos valores obtidos para os diferentes tempos de queima, uma vez que estes não apresentaram variações significativas entre cada ponto.

Um aprofundamento desta questão pode ser obtido através das curvas de gresificação em função do tempo de queima para as formulações 30C70V e 50C50V, nas quais são variadas as granulometrias tanto da CPC quanto do vidro sodo-cálcico.

A partir das formulações com granulometria-padrão (<180 μm), observou-se que para uma diminuição do tamanho médio de partícula corresponde um aumento da retração linear sem, contudo, haver alteração significativa na absorção de água. Visualmente, nas temperaturas praticadas, os corpos cerâmicos apresentaram vitrificação da superfície, o que provavelmente colaborou para a baixa absorção obtida, independente da variação granulométrica.

Os gráficos da Figura 3 apresentam a variação da retração linear e absorção de água em função do tamanho médio de partícula para os corpos cerâmicos 50C50V e 30C70V, agora considerando um aumento do tempo de patamar de queima. Estes resultados evidenciaram que a utilização da CPC na formulação, por seu maior tamanho médio de partícula, necessita de um tempo maior de queima, tanto mais, quanto menor for o empacotamento de partículas. Assim, enquanto que para a formulação 50C50V, a variação da retração linear foi pequena, 12 a 9% de modo geral, a variação na retração linear para a formulação 30C70V foi mais significativa, 11 a 4%, com o aumento simultâneo do tempo de queima e diminuição da granulometria da formulação.

Pela análise mineralógica por difração de raios X apresentada na Tabela 4, constatou-se o surgimento da fase nefelina com o emprego do vidro mais fino - VG2 - para a formulação 50V50C. Para as demais formulações 30C70V não foram detectadas alterações nas fases formadas. O aumento do tempo do patamar de queima para as formulações analisadas também não contribuiu para qualquer alteração de fases. Assim, esta análise permite concluir que as fases formadas não poderiam justificar os resultados obtidos a partir de reações entre as fases presentes, durante o processo queima desses corpos cerâmicos.

A repercussão da variação granulométrica e do tempo de patamar das formulações 50C50V e 30C70V na microestrutura dos corpos cerâmicos e, em consequência, na sua resistência mecânica, é apresentada nos gráficos da Figura 4.

Pode-se observar, através da Figura 4(a), que a máxima resistência para a formulação 50C50V foi obtida com o emprego da cinza CG2, para 1 hora de queima. O decréscimo observado poderia ser atribuído a um excesso de vitrificação na amostra, que levaria à formação de uma fase vítrea com coalescência de poros. Já através da Figura 4(b), verificou-se que a formulação 30C70V também apresentou a máxima resistência mecânica com o emprego da cinza CG2, em torno de 25 MPa, e este valor se manteve relativamente constante com o aumento do tempo de patamar de queima. O valor mínimo de resistência mecânica, menor que 15 MPa, obtido com o emprego do vidro VG2, praticamente não variou com maiores tempos de patamar de queima.

A Figura 5 apresenta as micrografias dos corpos cerâmicos 50C-50V, antes e após ataque químico, 50C-50VG2 e 50CG2-50V, para patamar de 1 hora de queima. Pode-se observar a presença de poros isolados e arredondados. Sabe-se que o tamanho dos poros influencia diretamente a resistência mecânica. Comparando-se as micrografias, pode se observar uma variação significativa no tamanho dos poros. Os corpos cerâmicos 50CG2-50V apresentaram os menores tamanhos destes, e a maior resistência mecânica, cerca de 34 MPa, enquanto que os corpos cerâmicos 50C-50VG2 apresentaram poros relativamente grandes e a menor resistência mecânica.

Pode-se esperar, com os resultados da avaliação da porosidade e da resistência mecânica, uma menor probabilidade de que o maior defeito presente esteja localizado na região de maior esforço quando há uma menor quantidade de poros. Portanto, a formulação 50CG2-50V apresenta com baixa quantidade de poros se comparada com as outras formulações e, mesmo com defeitos grandes, reúne esse pré-requisito para justificar a maior resistência mecânica constatada.

As amostras foram submetidas a um ataque químico com HF a 10%. Este ataque revelou uma microestrutura característica das cerâmicas triaxiais[6], com a presença de estruturas aciculares observadas na Figura 6. Uma análise elementar das estruturas destacadas está apresentada na Figura 7. A estrutura A é composta pelos elementos Si, Al, Na, Ca, K, Fe e O (a presença de ouro é devido a metalização), enquanto a estrutura B revelou a presença dos elementos Si, Al, Mg, Na, Ca, K, Fe e O.

A Figura 8 apresenta micrografias representativas dos corpos cerâmicos 30C70V com e sem ataque químico, 30C-70VG2 e 30CG2-70V, queimados por 1 hora, nos quais também observou-se uma variação no tamanho dos poros, neste caso não tão acentuado quanto para os corpos cerâmicos 50C50V, e que também responderam por uma variação da resistência mecânica. Novamente, o emprego da cinza CG2 resultou em uma maior resistência mecânica.

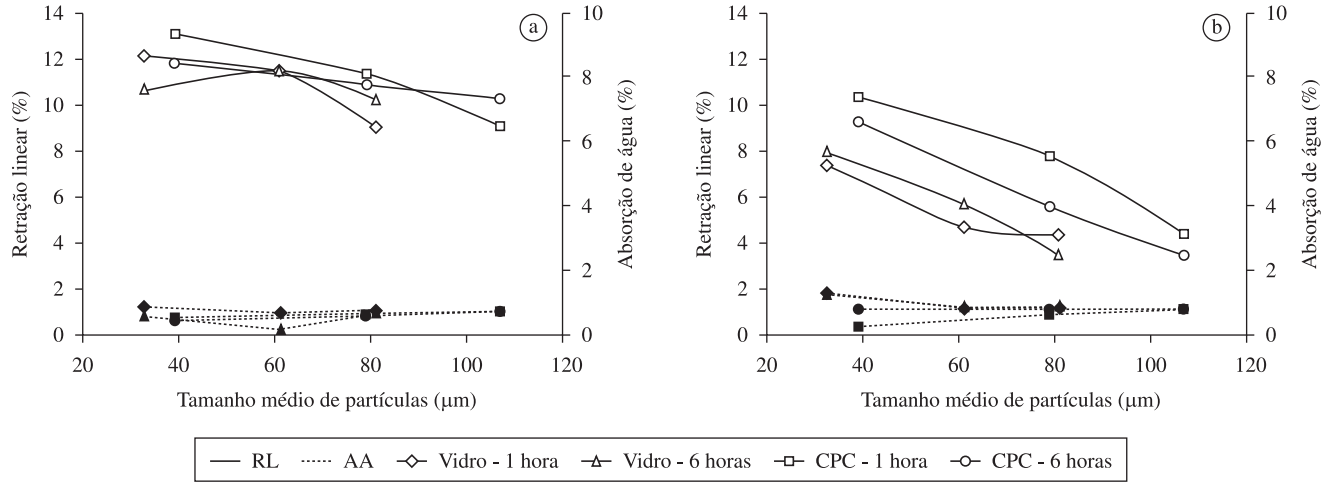

Figura 3. Curva de gresificação em função do tamanho médio de partículas para os corpos cerâmicos a) e b) 30C70V. Foram utilizados os valores limites de tempo de queima, 1 e 6 horas.

Nestes corpos cerâmicos também foram observadas estruturas aciculares distribuídas aleatoriamente e reveladas após ataque químico, como indicada na Figura 9 para o corpo cerâmico 30CG2-70V. A Figura 10(a) apresenta os resultados da análise por EDS realizado sobre o que se supôs ser fase vítrea, confirmada pelo formato apresentado pela curva. Foi verificada a presença dos elementos Si, Al, K, Ca, Na, Ti e O. A Figura 10(b) apresenta a análise elementar realizada na estrutura destacada e foram detectados os elementos Si, Al, K, Ca, Na e O. De acordo com os resultados da avaliação qualitativa de fases por difração de raios X, sabe-se que estão presentes nesta formulação as fases quartzo, cristobalita, wollastonita e nefelina. A composição química das fases wollastonita e nefelina é, respectivamente, $CaSiO_3$ e $NaAlSiO_4$. Segundo Romero, 2000, a wollastonita pode apresentar uma forma acicular. Pode-se esperar, portanto, que a fase focada na Figura 9 seja a wollastonita.

Tabela 4. Análise mineralógica dos corpos cerâmicos 50C50V e 30C70V.

Queima	Formulação				
	50C50V	**50C-50VG1**	**50C-50VG2**	**50CG1-50V**	**50CG2-50V**
1120 °C – 1 hora	quartzo cristobalita wollastonita albita	quartzo cristobalita wollastonita albita	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita albita	quartzo cristobalita wollastonita albita
1120 °C – 6 horas	quartzo cristobalita wollastonita albita	quartzo cristobalita wollastonita albita	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita albita	—
Queima	**Formulação**				
	30C70V	**30C-70VG1**	**30C-70VG2**	**30CG1-70V**	**30CG2-70V**
1020 °C – 1 hora	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina
1020 °C – 6 horas	quartzo cristobalita wollastonita	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina	quartzo cristobalita wollastonita nefelina

quartzo = SiO_2; cristobalita = SiO_2; wollastonita (2M) = $CaSiO_3$; nefelina = $NaAlSiO_4$; albita = $NaAlSi_3O_8$.

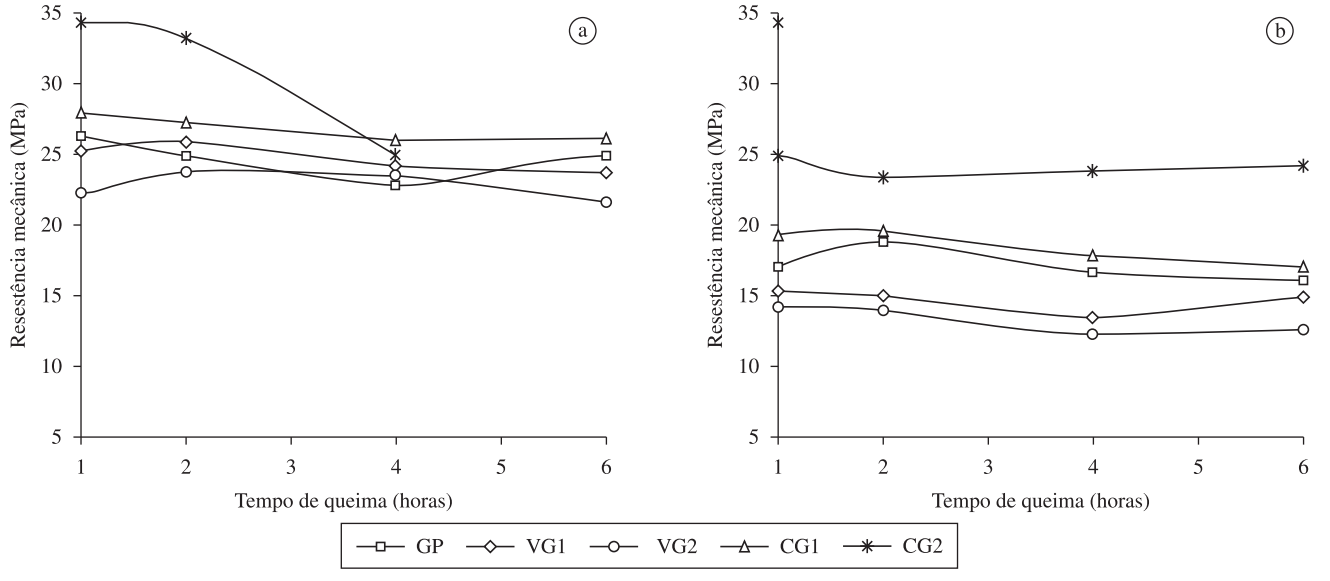

Figura 4. Resistência mecânica em função do tempo de queima para a formulação a) 50C50V, queimada em 1120 °C e b) 30C70V, queimada em 1020 °C. Os índices GP, G1 e G2 indicam o emprego das matérias-primas nas diferentes granulometrias.

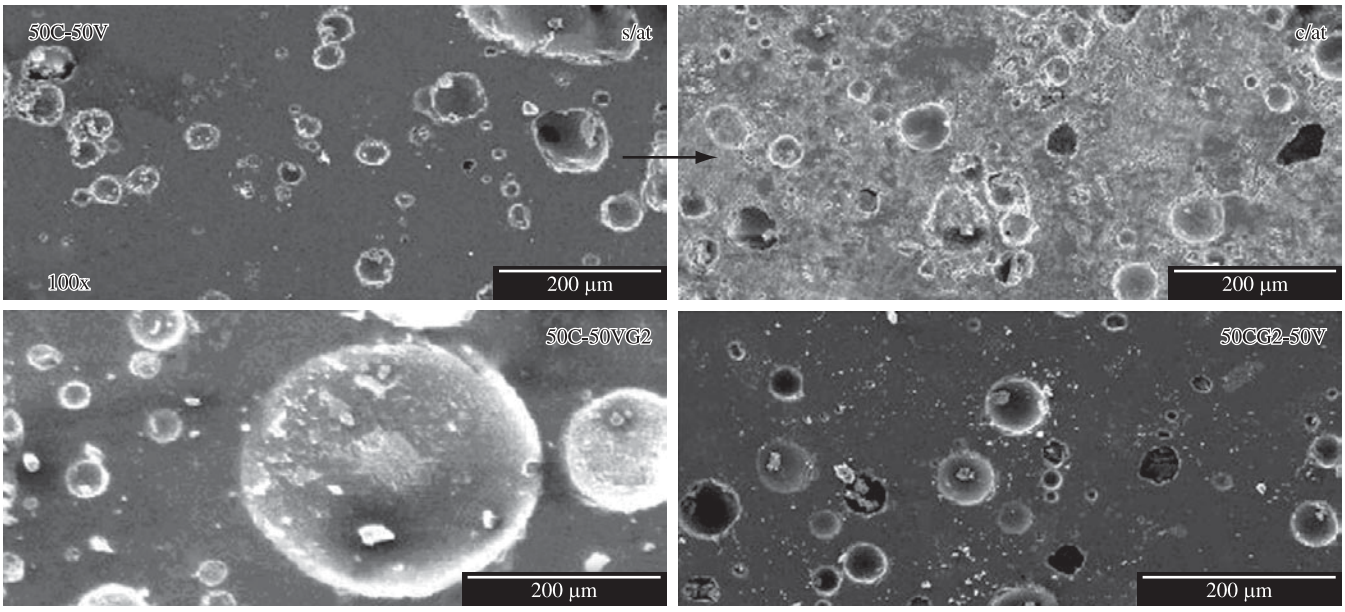

Figura 5. Micrografia dos corpos cerâmicos 50C50V (com e sem ataque químico com HF a 10%), 50C-50VG2 e 50CG2-50V.

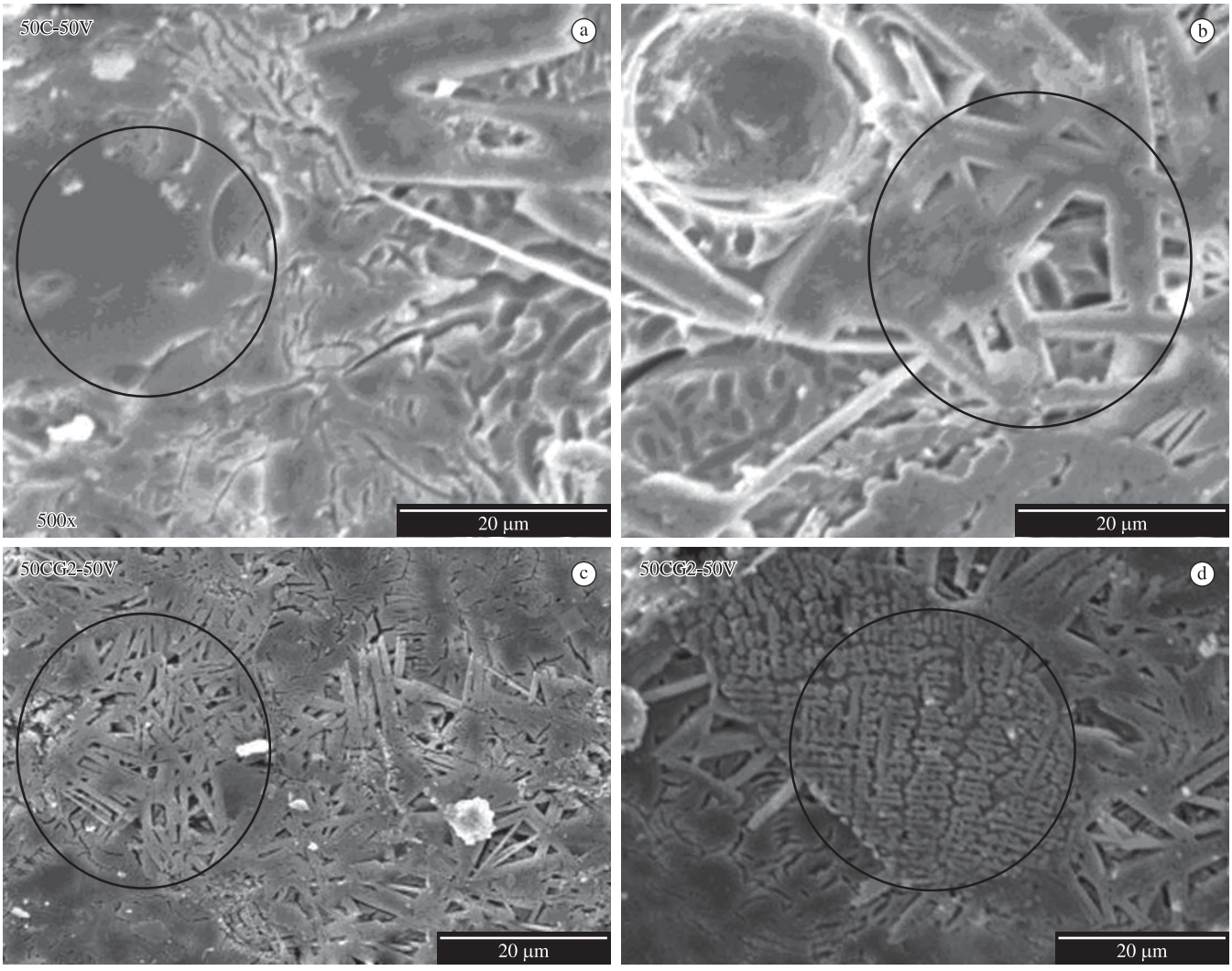

Figura 6. Micrografia dos corpos cerâmicos 50C50V e 50CG2-50V, estruturas a) e b), queimados a 1120 °C por 1 hora, após ataque químico com HF a 10% (aumento – 500×).

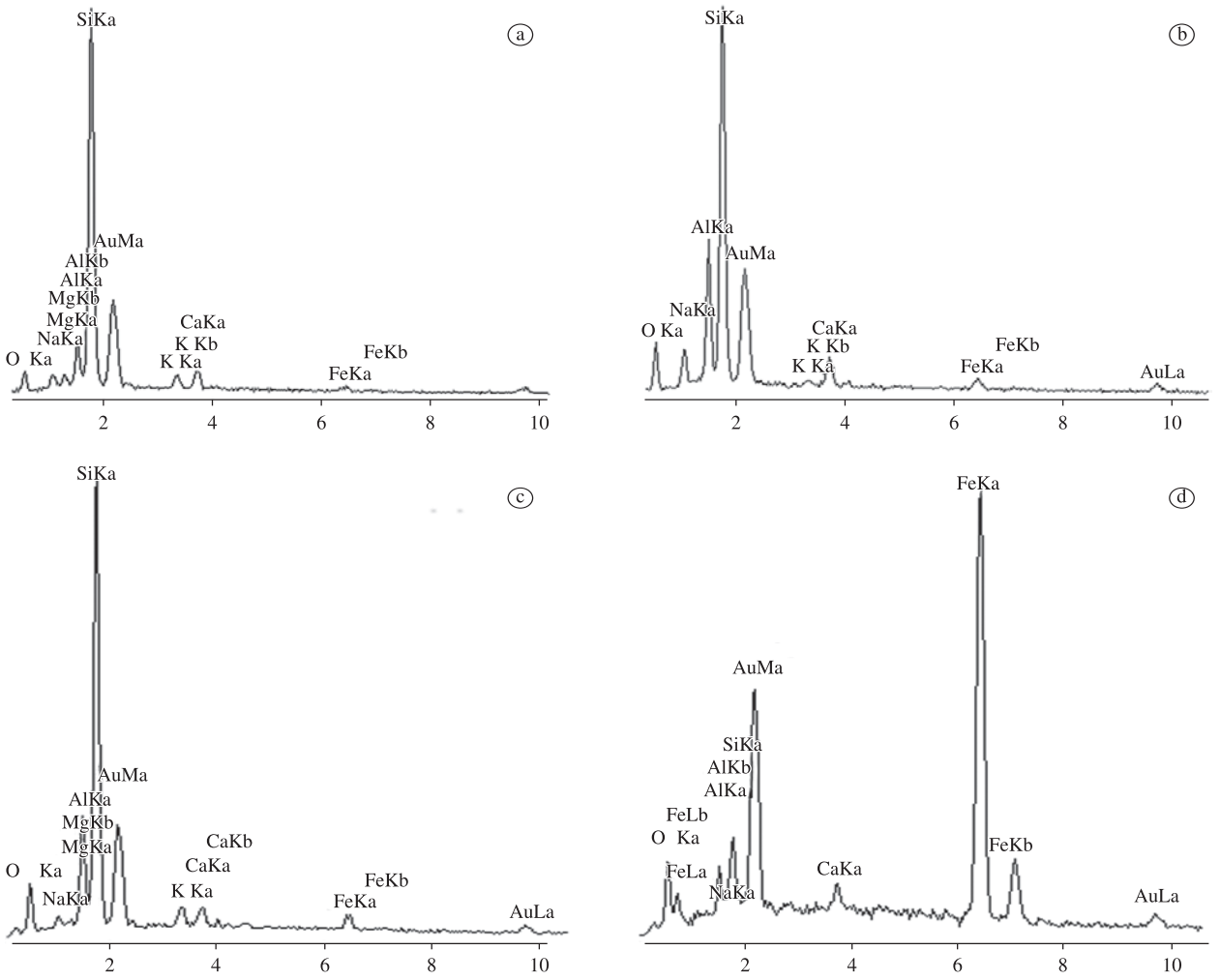

Figura 7. Análise elementar por EDX da estrutura a) e b) presentes na formulação 50C-50V e c) e d) presentes na formulação 50CG2-50V.

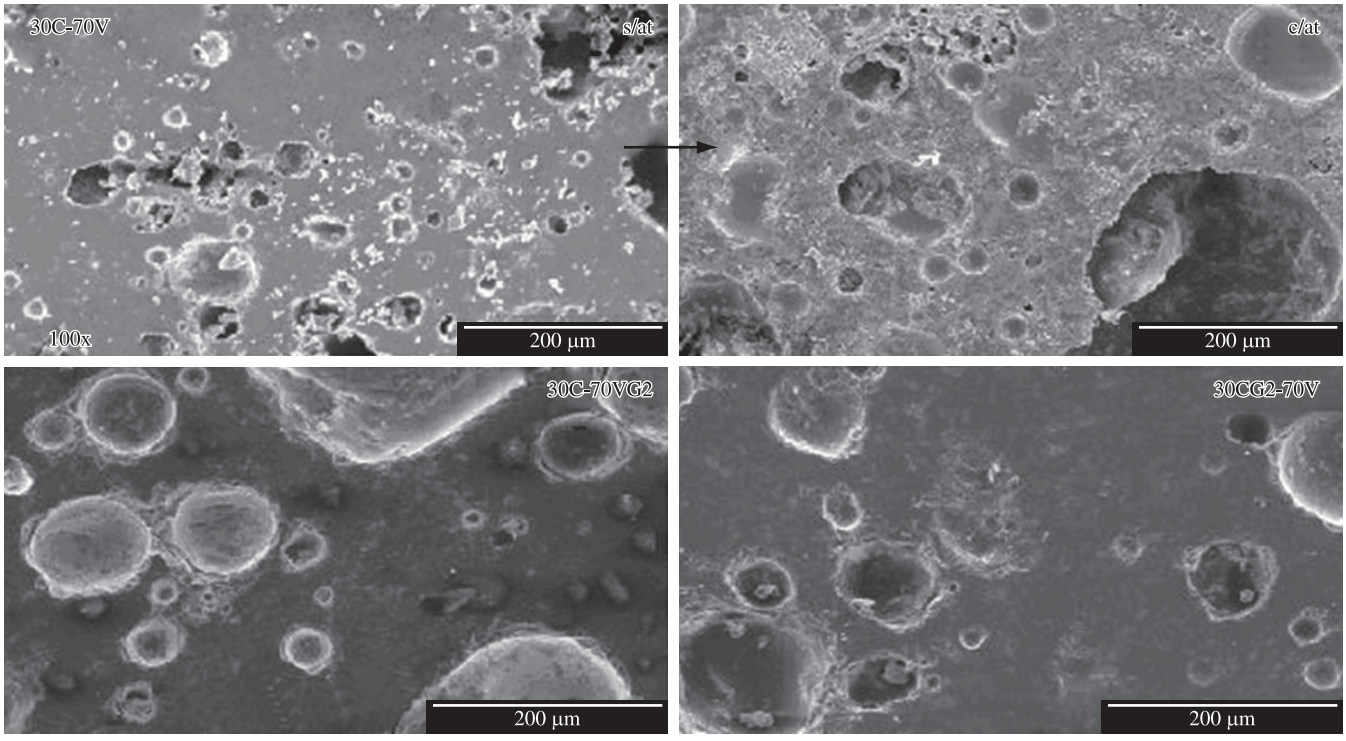

Figura 8. Micrografia dos corpos cerâmicos 30C70V (com e sem ataque químico com HF a 10%), 30C-70VG2 e 30CG2-70V.

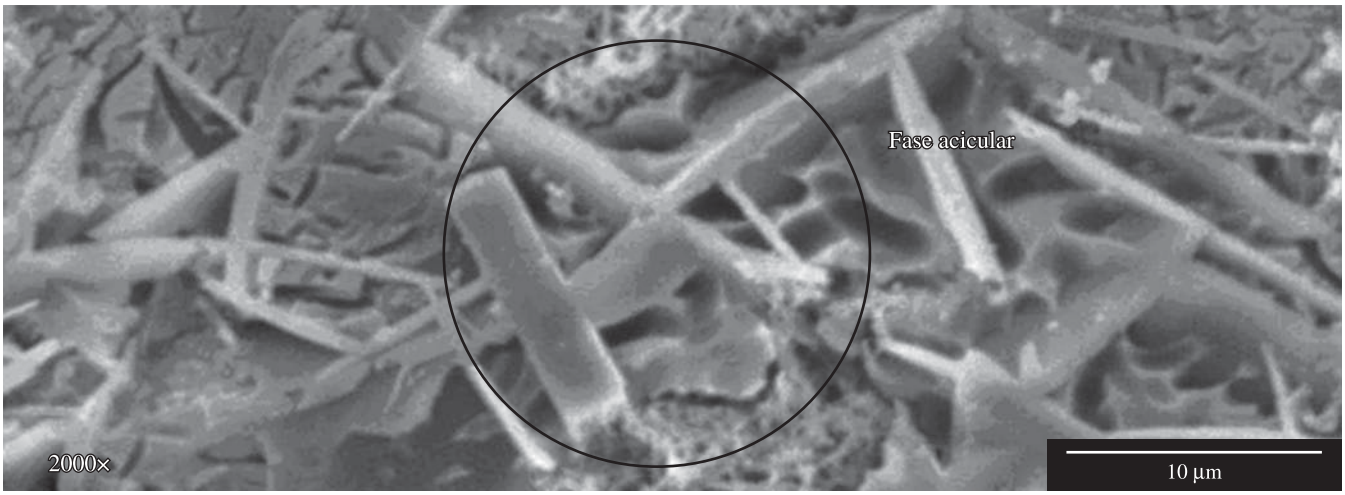

Figura 9. Micrografia do corpo cerâmico 30CG2-70V, queimado a 1020 °C por 6 horas (ataque químico com HF a 10%).

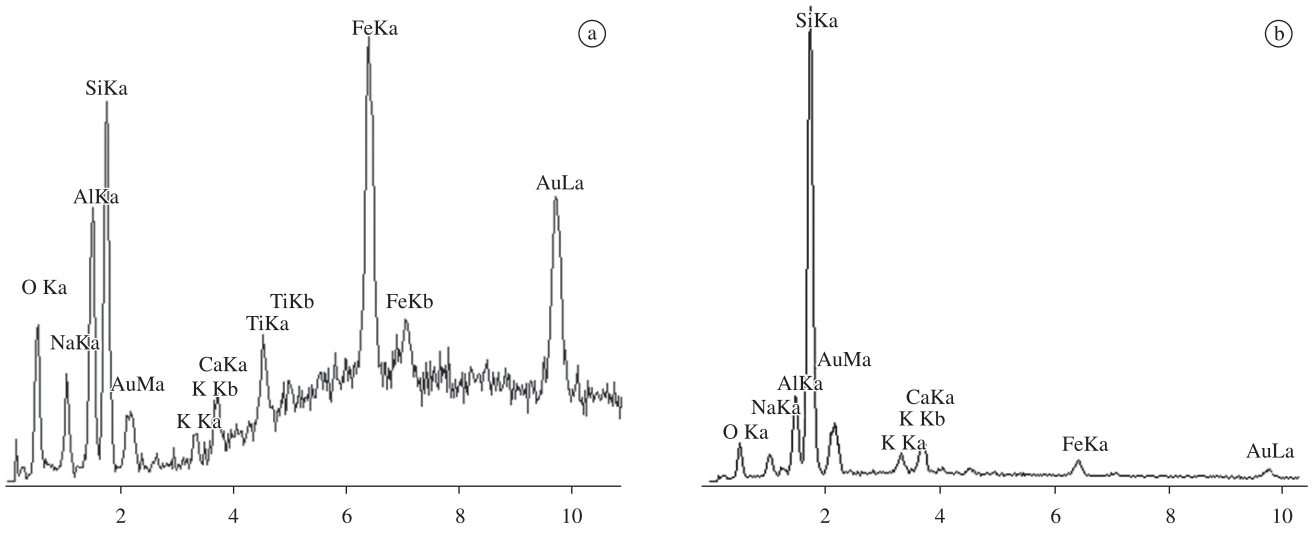

Figura 10. Análise elementar por EDX das estruturas a) vítrea e b) acicular presentes na formulação 30CG2-70V.

4. Conclusões

Foi possível obter corpos cerâmicos utilizando cinzas pesadas de carvão mineral e vidro sodo-cálcico como matérias-primas. Pela variação da granulometria das matérias-primas utilizadas, foi possível constatar que:

- a diminuição do tamanho de partícula resultou em um aumento da retração linear sem, contudo, alterar a absorção de água;
- o emprego da cinza em sua fração mais fina contribuiu para a obtenção de corpos cerâmicos com menor tamanho de poros, resultando em uma melhora na resistência mecânica;
- uma diminuição do tamanho médio de partícula levou a um aumento da retração linear sem, contudo, alterar significativamente a absorção de água;
- o aumento da quantidade de vidro, fundente, e com granulometria média mais fina, resultou em uma diminuição das temperaturas de queima praticadas quando empregado em maior quantidade;
- foi possível associar a variação dos resultados com a composição de fases mineralógicas nos corpos cerâmicos obtidos, notadamente pela presença de wollastonita.

Referências

1. BENAVIDEZ, E.; GRASSELLI, C.; QUARANTA, N. Densification of ashes from a thermal power plant. **Ceramics International**, v. 29, p. 61-68, 2003.
2. BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Tradicional and glass power porcelain: technical and microestruture analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2383-2388, 2004.
3. MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado-da-arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.
4. NEGRE, F.; SANCHEZ, E. Avanços no processamento de pós atomizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 1-2, 1998.
5. PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T.. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.
6. BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Porcelain casting slips formulated with waste glass. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, p. 264-269, 2008.