

Aproveitamento de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral em Massas Cerâmicas de Revestimento e Verificação das Propriedades Físicas Pós Sinterização

Sabrina T. Estevam^{*,*}, Suelen S. Mendes^a, Claudia D. Da Rolt^a, Aline R. Melo^a

^aCurso de Engenharia Química, Faculdade Satc, Criciúma, SC, Brasil

*e-mail: sabrina.teixeira.estevam0@gmail.com

Resumo

O uso de carvão mineral nas termoelétricas para geração de energia elétrica produz grandes quantidades de resíduos de cinza leve e pesada. As cinzas possuem constituintes que fazem com que seu uso seja de grande interesse econômico. Os materiais cerâmicos são compostos, basicamente, de argilas, que possuem características semelhantes às cinzas. Sendo assim, este estudo tem a finalidade de utilizar a cinza pesada proveniente da queima do setor energético, para a incorporação em massas de revestimentos cerâmicos, visando as análises de suas propriedades físicas pós sinterização.

Palavras-chave: cinzas pesadas de carvão, caracterização de cinzas de carvão, resíduos de carvão, revestimentos cerâmicos.

1. Introdução

A produção de cinzas leves e pesadas, no Brasil, é altamente concentrada na região sul, principalmente em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, pois são subprodutos gerados pela queima de carvão mineral nas usinas termelétricas. As cinzas leves de carvão já possuem aplicações na construção civil, principalmente na fabricação de cimento. Porém as cinzas pesadas ainda são depositadas em lagos/lagoas e aterros¹.

Componentes oxidados de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca) são responsáveis por cerca de 90% da composição das cinzas, esta composição confere as mesmas características químicas, físicas e mineralógicas compatíveis com matérias-primas utilizadas em diversos setores industriais².

O setor cerâmico de revestimento possui materiais de base com propriedades semelhantes às cinzas pesadas de carvão, o que indica que estes podem ser substituídos integral ou parcialmente na formulação da massa cerâmica, principalmente materiais de menor plasticidade³.

Dentro deste contexto este trabalho tem como objetivo a aplicação das cinzas pesadas de carvão, provenientes da Usina Termelétrica Jorge Lacerda, de Capivari de Baixo – SC, na obtenção de revestimentos cerâmicos e a verificação das propriedades do biscoito/bolacha cerâmico após a sinterização.

O processo via seca será enfatizado no presente trabalho. A escolha do processo foi baseada na utilização crescente deste na indústria brasileira. Atualmente, cerca de 53% da produção de revestimentos cerâmicos brasileira é realizada por via seca. Sendo um processo de grande interesse por sua redução de custos e minimização de impactos ambientais, se comparado ao processo via úmida⁴.

O estudo em questão visa à transformação de um resíduo de baixo custo em um material de alto valor agregado,

reduzindo ainda os impactos ambientais decorrentes da sua acumulação no meio ambiente.

2. Revisão Bibliográfica

Segundo Tiwari², o carvão mineral tem como principal aplicação à geração de energia elétrica e seu consumo têm crescido mais rápido que qualquer outro combustível desde 2000. Os cinco maiores consumidores de carvão do mundo são: China, USA, Índia, Rússia e Japão.

De acordo com Kniess³, as cinzas de carvão possuem características compatíveis com vários materiais utilizados na indústria cerâmica, principalmente aqueles com baixa plasticidade. Isto pode ser comprovado através de análises químicas, físicas e mineralógicas das cinzas. A mesma autora também cita que as cinzas geradas na combustão de um carvão podem chegar a 50% em massa, o que justifica muitos estudos direcionados a reutilização destes resíduos.

2.1. Cinzas de carvão

Os subprodutos da combustão do carvão mineral são, em sua maioria, resíduos inorgânicos, sendo divididos principalmente em: cinzas volantes (leves), cinzas de fundo (pesadas) de fornalhas, escória de caldeiras, produtos da dessulfurização de gases de combustão, compostos orgânicos voláteis, monóxido e dióxido de carbono¹.

Componentes oxidados de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca) são responsáveis por cerca de 90% da composição das cinzas, volante e de fundo, outros elementos como magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na), titânio (Ti) e enxofre (S) ocorrem em menores quantidades e são responsáveis por uma pequena porcentagem da composição em massa. Geralmente todos os outros elementos ocorrem na ordem de partes

por milhão (ppm) e juntos, raramente excedem, 1% da composição mássica².

As cinzas volantes e de fundo são muito semelhantes em suas composições mineralógicas, porém as cinzas de fundo possuem teores mais elevados de ferro e carbono e menores conteúdos de alumínio⁵.

Leandro e Fabbri⁶, comentam que a cinza de fundo é um material granular poroso gerado a partir de grãos semifundidos de carvão que se depositam no fundo das caldeiras e são transportados para bacias de sedimentação. O tamanho destas partículas varia de pedregulhos a areias.

2.2. Materiais cerâmicos

Segundo Asklend⁷, os materiais cerâmicos são compostos químicos ou soluções complexas formadas por elementos metálicos e não-metálicos. Por possuírem ligações iônicas e covalentes, são geralmente duros, frágeis, maus condutores elétricos e térmicos, possuem alto ponto de fusão, boa estabilidade química e térmica e alta resistência à compressão.

Os materiais cerâmicos são comumente usados na fabricação de muitos utensílios e na construção civil. Para estes fins, matérias-primas de baixa granulometria são unidas por reação química, vitrificação parcial ou completa (fusão), ou por sinterização⁷.

Conforme Oliveira⁸, a indústria cerâmica possui 1% de participação no PIB (Produto Interno Bruto), sendo de suma importância para a economia no país.

O segmento cerâmico é diversificado e devido a fatores como matérias-primas e propriedades, o setor se subdivide em: cerâmica vermelha; cerâmica branca; materiais de revestimento; materiais refratários; isolantes térmicos; fritas; corantes; abrasivos; vidro, cimento e cal; e cerâmica avançada.

As matérias-primas mais importantes num processo cerâmico são as argilas. Estas são formadas basicamente por argilominerais, silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, materiais amorfos, matéria orgânica e outros minerais tais como sais solúveis e partículas de mica, piritita, calcita, dolomita e quartzo^{8,9}.

Ao contato com água a argila adquire plasticidade, sendo esta uma propriedade onde o material umidificado se deforma, sem se romper, ao receber uma carga de tensão. A deformação causada pela tensão não se desfaz quando a mesma é retirada. Isso define as argilas plásticas, porém argilas do tipo flint (flint-clays) não apresentam plasticidade quando misturadas em água, apesar de possuírem as mesmas características das demais argilas. Esse fator denomina essas argilas de argilas não-plásticas⁹.

A definição de plásticas ou não-plásticas advém da resistência dos materiais, pelo diagrama de tensão-deformação. A Figura 1 mostra a região elástica e plástica dos materiais.

Kniess³, explica que uma massa cerâmica adequada deve conter uma relação entre matérias-primas plásticas e não plásticas a ponto de conferir uma boa resistência ao produto a verde e a seco.

2.3. Propriedades físicas dos materiais cerâmicos

As principais propriedades avaliadas em uma indústria cerâmica atualmente são aquelas relacionadas às suas propriedades físicas. Estas propriedades são determinadas pelas características químicas e mineralógicas de cada material que compõe a massa cerâmica³.

Retração Linear (R) é uma medida que nos permite visualizar a densificação sofrida pelo material. Este é devido à diminuição da porosidade durante a fase de sinterização⁹.

Perda de massa (PM) na cerâmica é normalmente dita como perda ao fogo. Esta é relacionada a perda de água adsorvida na superfície, água de constituição e associada a hidróxidos, e à decomposição de alguns compostos e de matéria orgânica. É um valor dado pelo percentual de massa perdida no processo de queima¹¹.

Absorção de água (AA) é um parâmetro utilizado para avaliar a fundência e a porosidade do material³. De acordo com a norma ABNT 13818¹³, os materiais cerâmicos podem ser classificados por sua absorção de água, conforme a Tabela 1, para materiais prensados.

Densidade Aparente (D) é outro parâmetro utilizado para medir o empacotamento das partículas. Neste caso muito ligada à distribuição granulométrica do material¹².

Resistência à flexão (RF), também chamada de módulo de ruptura, é um parâmetro muito importante para a determinação da aplicação dos materiais cerâmicos em função de suas limitações mecânicas³. A Tabela 2, mostrada a seguir, adaptada de Kniess³, nos mostra parâmetros normativos para valores de resistência.

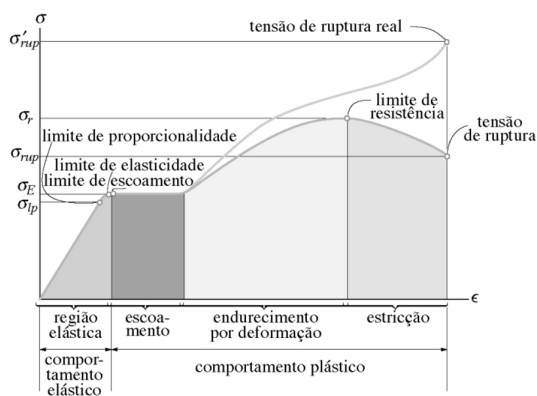


Figura 1. Gráfico de tensão × deformação de materiais¹⁰.

Tabela 1. Classificação dos materiais cerâmicos em função da absorção de água.

Material	AA (% Mássico)	Grupo
Porcelanato	0 < AA ≤ 0,5	B1a
Grês	0,5 < AA ≤ 3	B1b
Semi-grês	3 < AA ≤ 6	B1Ia
Semi-poroso	6 < AA ≤ 10	B1Ib
Poroso	AA < 10	B1II

3. Procedimentos Experimentais

A seguir serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para a preparação e análise física das matérias primas com a incorporação das cinzas pesadas de carvão mineral.

3.1. Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados via moagem a seco, com resíduo à úmido de 38,6%, sendo o resíduo da massa padrão preparada na empresa, Ouro Branco Ltda, de 38,2%, na malha 325 mesh (44 μ m). Nesta etapa foi adicionada a cinza pesada para garantir a homogeneidade de granulometria.

As massas cerâmicas foram umedecidas com 6,5% em massa de água e granuladas com o auxílio de peneira (malha 32 mesh, 0,5mm), a fim de facilitar a prensagem e simular mais eficientemente o processo industrial.

Com as misturas foram preparados corpos de prova com dimensões de 100mm x 33mm x 6,9mm. A compactação das misturas foi realizada em uma prensa hidráulica laboratorial da marca Bovenau, modelo P30 ST, com pressão de compactação uniaxial de 30Mpa (300 kgf/cm²).

As misturas realizadas para a preparação dos biscoitos são apresentadas na Tabela 3. Devido à sua menor plasticidade a “ARG6” foi substituída total ou parcialmente pela cinza pesada de carvão.

Após a compactação dos corpos de prova, foi realizada a secagem em estufa com circulação de ar, na temperatura de 110°C até massa constante.

A sinterização dos biscoitos/bolachas foi realizada em um forno laboratorial da marca Jung na temperatura de 1150°C, com patamar de sinterização de 2 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A mistura padrão foi preparada utilizando-se os mesmos parâmetros a fim de se garantir a uniformidade dos resultados.

Tabela 2. Classificação dos materiais cerâmicos em função da resistência à flexão.

Material	RF (MPa)
Porcelanato	35 - 51
Grês	30 - 45
Semi-grês	22 - 35
Semi-poroso	15 - 22
Poroso	Menor que 20

Tabela 3. Composições mássicas das massas.

Argila	ARG1(%)	ARG2(%)	ARG3(%)	ARG4(%)	ARG5(%)	ARG6(%)	CINZA(%)
STD	9	15	6	18	27	24	0
Mistura 1	9	15	6	18	27	18	6
Mistura 2	9	15	6	18	27	12	12
Mistura 3	9	15	6	18	27	6	18
Mistura 4	9	15	6	18	27	0	24

3.2. Análise das propriedades físicas

3.2.1. Retração linear de secagem e queima

A retração linear, Equação 1, é determinada na etapa de secagem e na etapa de queima dos biscoitos cerâmicos. É determinada a partir da variação do comprimento das peças ao passar pelas etapas citadas⁹. As medidas foram coletadas com o auxílio de um paquímetro de 150mm, com incerteza de 0,01.

$$R (\%) = -\Delta L/L_i \quad (1)$$

Onde: ΔL = variação no comprimento (mm);
 L_i = comprimento inicial (mm)

3.2.2. Perda de massa ou Perda ao fogo

As perdas de massa, Equação 2, foram medidas com base na variação da massa dos corpos de prova. As massas foram medidas com o auxílio de uma balança analítica com incerteza de 0,001.

$$PM (\%) = (M_s - M_q)/M_s \quad (2)$$

Onde: M_s = massa seca (g);
 M_q = massa queimada (g).

3.2.3. Absorção de água

A absorção de água, Equação 3, é determinada em função do ganho de massa do material quando imerso em água fervente. Os testes foram realizados com base na Norma ABNT 13818¹³.

$$AA (\%) = (M_m - M_s) / M_s \quad (3)$$

Onde: M_m = massa molhada (g);
 M_s = massa seca (g).

3.2.4. Densidade aparente

A densidade aparente foi verificada com o auxílio de um Densímetro Aparente à base d'água da Servitech, modelo CT-444.

3.2.5. Resistência à flexão

A resistência à flexão foi realizada em uma máquina de ensaio universal EMIC e a tensão de ruptura, Equação 4, foi calculada através da relação apresentada pela NBR 13818¹³.

$$RF = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times e_{min}^2} \quad (4)$$

Onde: F = força de ruptura (N);
 L = distância entre os apoios do corpo de prova (mm);
 b = largura do corpo de prova (mm);
 e = espessura do corpo de prova (mm).

4. Resultados e Discussões

A Tabela 4 apresenta todas as características físicas ensaiadas nas peças cerâmicas: retração de secagem, retração de queima, perda ao fogo, absorção de água, densidade aparente pós queima e módulo de resistência à flexão.

A Figura 2a apresenta o gráfico de retração de secagem e função do percentual de cinzas. Apesar do comportamento do gráfico pode-se perceber que não houve grande variação na retração de secagem comparando as

misturas à massa padrão. Os valores permaneceram entre 0,25 e 0,41. Este comportamento é esperado, visto que a retração na secagem ocorre, basicamente pela perda da água adicionada na prensagem.

A Figura 2b apresenta a variação da retração de queima em função do percentual de cinzas. Nota-se que, apesar do segundo ponto, há uma tendência de aumento da retração. O que não era esperado, visto que as cinzas de carvão apresentam perda ao fogo quase nula.

A Figura 3a apresenta o gráfico de perda ao fogo em função do percentual de cinzas. Neste é possível perceber um comportamento muito natural pois, como comentado anteriormente, a cinza pesada de carvão quase não apresenta perda ao fogo, logo assim quanto maior o percentual de cinzas, menor será a perda de massa.

Tabela 4. Características físicas encontradas.

Composição	MISTURA1	MISTURA2	MISTURA3	MISTURA4	PADRÃO
Retração de secagem (%)	0,41	0,28	0,25	0,28	0,36
Retração de queima (%)	6,84	5,40	7,33	7,18	6,02
Perda ao fogo (%)	4,12	4,18	3,87	3,89	4,67
Absorção de água (%)	1,43	3,06	1,17	1,53	0,45
Densidade Aparente (g/cm ³)	2,186	2,312	2,266	2,199	2,28
Resistência a flexão (Mpa)	49,45	37,83	49,28	50,65	50,43

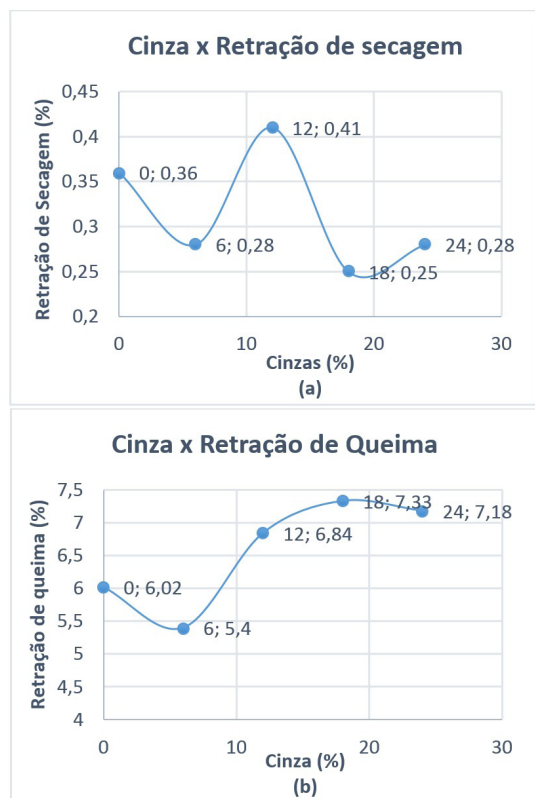


Figura 2. (a) Variação da retração de secagem em função do conteúdo e cinzas; (b) Variação da retração de queima e função do conteúdo de cinzas.

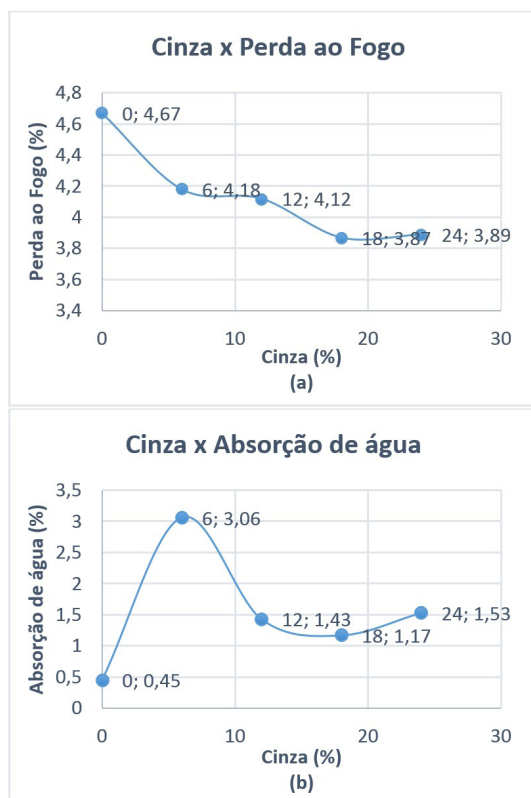


Figura 3. (a) Variação da perda ao fogo em função do conteúdo e cinzas; (b) Variação da absorção de água e função do conteúdo de cinzas.

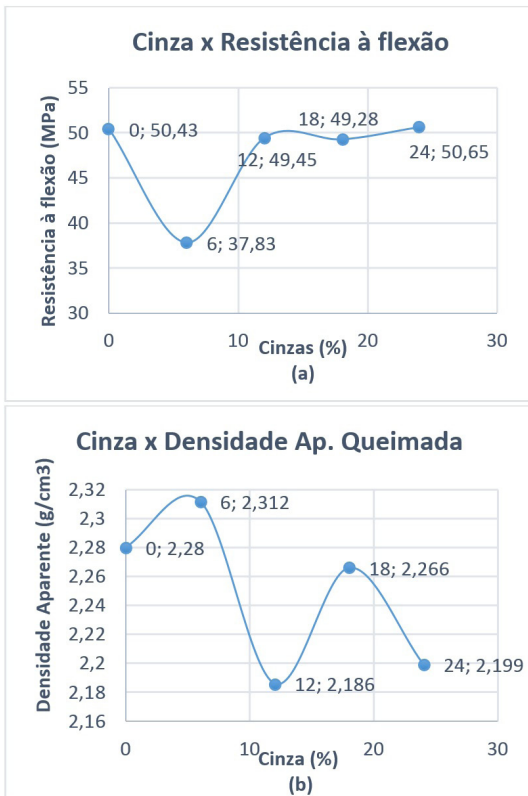


Figura 4. (a) Variação da resistência à flexão em função do conteúdo e cinzas; (b) Variação da densidade aparente e função do conteúdo de cinzas.

A Figura 3b mostra o gráfico de ganho de massa, por absorção de água também em função do percentual de cinzas. Percebe-se que há uma tendência de aumento da absorção. Isto pode ser explicado devido às cinzas serem refratárias e compostas, basicamente, por sílica e alumina, o que diminui a sinterização da massa e ocasiona um aumento da porosidade. O ponto de máxima absorção foi de 3,06% e do mínima de 0,45% característicos de massas entre a classificação grês e semigrês.

Na Figura 4a tem-se um gráfico de resistência à flexão versus percentual de cinzas. Com exceção da composição 1 o módulo de resistência permanece praticamente linear. No trabalho apresentado por Ramos¹², houve o mesmo comportamento. Deste modo é possível verificar que as cinzas pesadas de carvão não exercem influência significativa na resistência dos corpos cerâmicos. Também podemos verificar que, segundo a Tabela 2 apresentada anteriormente, nas condições de queima do presente trabalho, as massas apresentaram um comportamento entre o grês e o semigrês.

A Figura 4b apresenta o gráfico da densidade aparente em função das cinzas adicionadas. Percebe-se que as variações foram muito pequenas (2,186-2,312 g/cm³) o que indica que as cinzas também não influenciam diretamente neste parâmetro.

5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, pode-se perceber que não houveram mudanças significativas na retração de secagem, na resistência à flexão e na densidade dos materiais. Os aumentos observados na retração de queima e na absorção de água deverão ser avaliados caso venha a ser realizado um estudo em maior escala. Porém estes resultados são bastante conclusivos e positivos quanto a possibilidade de utilização das cinzas pesadas de carvão na composição de massas cerâmicas de revestimento.

A massa padrão utilizada é caracterizada, na empresa que a utiliza, como uma massa semigrês, porém os dados de absorção água e resistência à flexão, que devem estar entre 3 e 6% e 22-35 Mpa, respectivamente, mostram que, nas condições de queima utilizadas, os materiais tiveram um comportamento mais condizente com a classificação grês. Os outros parâmetros não apresentaram mudanças significativas e deverão ser avaliados para o uso industrial de acordo com a norma em vigor.

Uma sugestão para a melhoria na confiabilidade das análises seria realizar novos testes utilizando um forno industrial no lugar de um forno mufla, pois o forno mufla pode apresentar variações na curva de queima, que não são vistas em um forno industrial.

Agradecimentos

Ao Técnico em Cerâmica Evandro Machado da Rosa. A empresa Cerâmica Ouro Branco Ltda. A empresa Angelgres Revestimentos Cerâmicos Ltda. Ao professor Thiago Fernandes de Aquino. E a Faculdade Satc.

Referências

1. QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, 413-423, 2002.
2. TIWARI, M. et al. Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique. *Elsevier Journal. Applied Radiation and Isotopes*, v. 90, 53-57, 2014.
3. KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. 253 p., Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
4. SAMPAIO, V. G. et al. Granulação a seco de uma massa cerâmica para gres porcelanato. *Revista Cerâmica.*, v. 90, 295-299, 2007.
5. MOLOSSI, F. A. et al. **Características das cinzas de carvão da maior planta de energia brasileira à base de carvão: destinos e reciclagem**. IX Simpósio Internacional de qualidade ambiental, Porto Alegre – RS, 2014.
6. LEANDRO, R. P. FABBRI, G. T. P. **Aproveitamento da cinza pesada de carvão mineral na construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis**. S/d. 12 p.
7. ASKELAND, D. R. **Ciencia ingeniería de los materiales**. 3ª ed. México: International Thomson Editores, 1998. 624 p.
8. OLIVEIRA, M. C. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos**. São Paulo: CETESB, 2006. 84p.

9. SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. Vol.1, 340p.
10. HIBBELER, R. C. **Resistência dos materiais**. 5ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2004. 670p.
11. SOUZA, S. J. G. **Desenvolvimento de massas cerâmicas processadas por via seca com matérias-primas do norte fluminense visando aplicação em revestimento poroso**. 118 p, Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.
12. RAMOS, A. F. **Estudo da adição de cinza de carvão mineral em formulação cerâmica de monoqueima**. Trabalho de conclusão de curso (Curso de tecnologia em Cerâmica). Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2011.
13. Associação brasileira de normas técnicas - ABNT. **NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, 1997.