

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

CARACTERIZAÇÃO E RECONSTRUÇÃO MINERALÓGICA DE CARVÃO, CAULIM,
CALCÁRIOS E DE CINZAS SULFATADAS GERADAS À TEMPERATURA DE UM
LEITO FLUIDIZADO VISANDO SUA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Eduardo Rodrigo Ramos de Santana

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

CARACTERIZAÇÃO E RECONSTRUÇÃO MINERALÓGICA DE CARVÃO, CAULIM,
CALCÁRIOS E DE CINZAS SULFATADAS GERADAS À TEMPERATURA DE UM
LEITO FLUIDIZADO VISANDO SUA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Eduardo Rodrigo Ramos de Santana
Engenheiro Químico,

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS,
dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2002

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Prof. Dr. Elba Calesso Texeira

Prof. Dr. Magda François Galante

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Prof. Dr. Washington Aliaga Pizarro

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

Apprendre, c'est d'abord s'interroger. Formuler ses questions. Chercher les réponses. Critiquer ses propres raisonnements. Suivre son chemin. Apprendre, c'est développer en soi l'irrévérence, l'initiative, la liberté de l'esprit. C'est construire son intelligence.

Aprender, em primeiro lugar é se questionar. Formular suas questões. Procurar as respostas. Se autocriticar. Seguir seu caminho. Aprender, é desenvolver em si a irreverência, a iniciativa, a liberdade do espírito. É construir sua inteligência.

A.Jacquard.

Impossible?

...la notion d'impossibilité, appliquée aux sciences exactes, recèle d'infinis possibles – d'étonnement, de créativité, de réflexion – pour qui s'y intéresse. Elle exprime, certes, des limites ; mais c'est aussi en niant ses limites qu'il devient possible de la dépasser.

Impossível?

...a noção da impossibilidade, aplicada às ciências exatas, oculta infinitas possibilidades – de surpresa, de criatividade, de reflexão – para quem se interessa. Certamente esta noção de impossível expressa limites, mas é também os negando que se torna possível ultrapassá-los.

J.M.Alimi ; G.Dowek e L.Rolland.

Dedico este trabalho a toda minha família e, em especial, a minha mãe, sempre presente em meu espírito.

AGRADECIMENTOS

Há tantas pessoas que merecem meu reconhecimento o que torna difícil desenvolver este item sucintamente, mesmo assim tentarei ser conciso.

Agradeço sinceramente aos meus orientadores Brasileiro e Francês, Professores Sampaio e Benhassaine, pela acolhida em seus laboratórios. Sou grato pelas trocas de idéias, pelas orientações e a estrutura de apoio que tive. Em ambos cantos da terra, Brasil e França, tive a felicidade de trabalhar em lugares com um excelente clima de companheirismo e incentivo. São coisas como esta, de aparente insignificância, que motivam e sustentam o espírito no sentido querer aprender e descobrir. Muito obrigado, meus caros e estimados orientadores. É mais do que justo agradecer as instituições por trás destes professores. Assim, estendo meu agradecimento a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e École des Mines d'Alès (EMA) que foram por um bom tempo como uma extensão de minha casa. Não poderia deixar de agradecer a CAPES por me conceder a bolsa que propiciou o desenvolvimento deste trabalho. Espero que esta fundação continue a incentivar outras pessoas, pois sem a pesquisa seremos eternamente dependentes de outros países.

Meu reconhecimento a Maria Vitória, professora de francês, que se mostrou antes de tudo incentivadora e amiga. Seus conselhos e dicas me deram mais segurança para o começo desta empreitada.

Sou grato também a Pierre Adamiec, mentor e amigo francês que me mostrou os recursos disponíveis na EMA. Também foi um grande amigo que, pacientemente, me instruiu em alguns equipamentos. Além disto, tivemos boas e construtivas discussões que me ajudaram a nortear meu trabalho, muito obrigado Pierre.

Obrigado ao colega Fábio Larroyd e família pela acolhida recebida na França que, sem dúvida, facilitou a incursão neste novo ambiente.

Merece meu reconhecimento o professor Washington Aliaga pelas sugestões enriquecedoras e companheirismo. Também sou grato ao professor Carlos Petter pelas valiosas sugestões.

Quanto aos colegas franceses e brasileiros, há tanto a dizer e a agradecer pelo companheirismo, pela palavra de apoio, pelo bom humor, pelas sugestões, pelas coisas que aprendi com eles, etc. A cada um poderia dizer obrigado por isto ou aquilo, mas isto por si só já seria outra tese... Mesmo assim, muito obrigado Fouad, Jalil e Aziz pelo apoio durante minha estadia na França, por poder ser membro ativo ajudando, conhecendo e aprendendo com pessoas de outros países e culturas. Considero que isto foi uma lição muito bonita de solidariedade que, indiretamente, o Doutorado me proporcionou. Obrigados pelo convívio enriquecedor aos companheiros romenos, colombianos, ucranianos, russos, africanos, tunisianos, marroquinos, etc. Sem entrar em pormenores não posso deixar de citar agradecer algumas pessoas que estimo muito: Afia, Omar, Pierre-Antoine, David, Jean-Charles, Max, Jacky, Alain, Dominique, Marie-Pierre, Christian, Marc, Michel, M.Gaudon, Jean-Marie, Anne-Marie, Patrick, Philipe, Marie-Paule, Isabela, Magda, Lorenza, Hamilcar, Pacheco, Roberto, Paulo, James, Sydney, Irineu, Rubens, Edson, Giovanni, Carmem, Marcela, etc. Ao Gérson agradeço também as correções de termos geológicos que, certamente, melhoram a

qualidade do trabalho. Merecem meu reconhecimento todos bolsistas de iniciação científica, em especial a Lisiane, Patrícia, Mirela, Lécio, Ronaldo, Karina, Luiz, Ariane (as duas) que me ajudaram em diversas ocasiões e que foram mais parceiros que “escravos”. Enfim, agradeço a todos pelo privilégio de terem partilhado uma parte de sua existência comigo.

Minha gratidão à banca examinadora por despender parte do seu tempo com este trabalho o que inclui o sábado da realização da defesa. Tenho certeza que as críticas construtivas vão melhorar mais a qualidade da tese.

Muito obrigado aos meus irmãos e cunhada pelo apoio e incentivo que foram muito importantes para a concretização deste trabalho. Sou grato também aos meus pais e tios que sempre me incentivaram a perseguir meus objetivos. O mesmo vale família Heredia do Canto que me “adotou” e apoiou em vários momentos importantes.

Finalmente, meu reconhecimento a Luciana, companheira que sempre me estimulou, me emprestou seus ouvidos, ombros e deu sugestões muito importantes ao longo desta jornada. Muito obrigado por tudo, Lu.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 - PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL E O CARVÃO.....	04
2.2 - PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO.....	06
2.3 - PANORAMA ENERGÉTICO REGIONAL.....	10
2.3.1 - Histórico do carvão.....	10
2.3.2 - Situação Atual.....	12
2.4 - PERSPECTIVAS MUNDIAIS.....	14
2.4.1 - Energia Nuclear.....	15
2.4.2 - Petróleo e Gás Natural.....	17
2.4.3 - Carvão.....	18
2.5 - PERSPECTIVAS BRASILEIRAS.....	20
2.6 - PERSPECTIVAS REGIONAIS.....	22
2.7 – CARVÃO.....	25
2.7.1 - Formação, composição e alterações.....	25
2.7.2 - Variação da composição em função do <i>rank</i>	27
2.8 - CALCÁRIOS.....	29
2.8.1 - Origem.....	29
2.8.2 - Mineralogia.....	29
2.8.3 - Classificação.....	30
2.8.4 - Reservas.....	31

2.8.5 -	Usos Gerais e como agente dessulfurante.....	31
2.9 -	CAULIM.....	33
2.9.1 -	Mineralogia e usos gerais.....	33
2.9.2 -	Tratamento térmico.....	33
2.9.3 -	Reservas.....	34
2.9.4 -	Importação e Exportação.....	36
2.9.5 -	Consumo Interno.....	36
2.9.6 -	Perspectivas.....	37
2.10 -	SUBPRODUTOS DO CARVÃO.....	37
2.10.1 -	Importância da caracterização e reciclagem das cinzas.....	38
2.10.2 -	Tipos de cinzas.....	40
2.10.3 -	Notações empregadas.....	41
2.10.4 -	Formação das cinzas volantes.....	42
2.10.5 -	Composição Química e Mineralógica.....	45
2.10.5.1 -	Elementos maiores e menores.....	46
2.10.5.2 -	Elementos-traço.....	47
2.10.5.3 -	Mineralogia.....	49
2.10.6 -	Morfologia.....	56
2.10.7 -	Panorama das cinzas no Mundo.....	58
2.10.8 -	Cinzas: Aplicações e Pesquisas em andamento.....	59
2.10.8.1 -	No exterior.....	59
2.10.8.2 -	No Brasil.....	60
2.11 -	APLICAÇÃO DE CINZAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL – ARGAMASSA, CIMENTO E CONCRETO.....	61
2.11.1 -	Cimento: definições e constituição.....	61
2.11.2 -	Cenário atual do mercado de cimento no Brasil.....	65

2.12 -	VANTAGENS DO EMPREGO DE POZOLANAS EM ARGAMASSAS, CIMENTOS E CONCRETOS.....	66
2.13 -	PERSPECTIVAS PARA O CRESCIMENTO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA E O EMPREGO DE CINZAS NESTE SETOR.....	67
2.14 -	CASOS APLICADOS DE UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM CIMENTOS, ARGAMASSAS E CONCRETOS: BENEFÍCIOS RESULTANTES.....	69
2.14.1 -	Meta-caulim.....	69
2.14.2 -	Cinzas.....	70
2.14.3 -	Escórias.....	72
2.14.4 -	Misturas Pozolânicas.....	72
2.15 -	PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS E CINZAS: ASPECTOS GERAIS.....	75
2.15.1 -	Formação dos Silicatos de Cálcio Hidratados (CSH).....	75
2.15.2 -	Etringita e Reações Álcali-Agregados (AAR): Prós e Contras.....	78
2.16 -	CARACTERÍSTICAS DE SISTEMAS SULFATADOS.....	85
2.16.1 -	Cinzas Sílico-calcíticas.....	89
2.16.2 -	Cinzas Sulfocalcíticas.....	89
2.16.3 -	Mecanismos de hidratação de cinzas sulfatadas.....	89
2.16.4 -	Mecanismos de hidratação de sistemas contendo cal, anidrita e meta-caulim	91
3 -	MATERIAIS E MÉTODOS.....	96
3.1 -	ETAPA DE COMINUIÇÃO.....	96
3.1.1 -	Britador Cônico.....	96
3.1.2 -	Moinho a jato de ar.....	99
3.1.3 -	Moinho de Bolas.....	99
3.2 -	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE SUPERFICIAL.....	100
3.3 -	ENSAIOS DE CALCINAÇÃO.....	100
3.4 -	ENSAIO DE PERDA AO FOGO.....	100
3.5 -	ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO DAS CINZAS.....	101

3.6 -	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	101
3.7 -	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	102
3.8 -	MÉTODO DA ADIÇÃO PADRÃO.....	102
3.9 -	VALIDAÇÃO CRUZADA DO MÉTODO DA ADIÇÃO PADRÃO (MAD) ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADA (ICP).....	104
3.10 -	DENSIDADE.....	105
3.11 -	MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA.....	105
3.12 -	TERMOGRAVIMETRIA.....	106
3.13 -	CALCIMETRIA.....	107
3.14 -	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	108
3.15 -	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE.....	109
3.15.1 -	Granulométrica.....	109
3.15.1.1 -	Índice de Aglomeração (Ia)	109
3.15.2 -	Blaine.....	110
3.15.3 -	BET.....	113
3.16 -	ENSAIO CHAPELLE.....	114
4 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	117
4.1 -	Análise Global do estudo desenvolvido.....	117
4.2 -	Sinopse de reações envolvidas na etapa de dessulfuração.....	118
4.3 -	Esquema de um sistema combustão do tipo leito fluidizado circulante.....	119
4.4 -	Diagrama de causa/efeito (Ishikawa)	120
4.5 -	Carvão.....	123
4.6 -	Caulim.....	125
4.7 -	Calcário calcítico.....	126
4.8 -	Calcário dolomítico.....	127
4.9 -	Reconstrução Mineralógica.....	129

4.9.1 –	Carvão: reconstrução, microscopia e granulometria.....	129
4.9.2 –	Caulim: reconstrução, termogravimetria, microscopia e granulometria.....	131
4.9.3 -	Calcário Dolomítico: reconstrução, microscopia, calcimetria e granulometria.....	134
4.9.4 -	Calcário calcítico: reconstrução, microscopia, calcimetria e granulometria...	137
4.10 -	Caracterização das cinzas.....	140
4.10.1 -	Cinzas Sílico-aluminosas.....	140
4.10.2 -	Cinzas Sulfatadas.....	141
4.10.3 -	Reconstrução das cinzas.....	144
4.11 -	Sistemas de ternários envolvidos.....	148
4.12 -	Dosagem do enxofre no carvão e nas cinzas.....	150
4.12.1 -	Carvão e Pirita.....	151
4.12.2 -	Cinzas sílico-aluminosas e anidrita.....	152
4.12.3 -	Cinzas Sílico-aluminosas, caulim e anidrita.....	152
4.12.4 -	Validação cruzada do Método da adição padrão (MAD) através da Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP).....	154
4.13 -	Análise Granulométrica.....	156
4.13.1 -	Análise dos materiais em função da temperatura.....	156
4.13.1.1 -	Carvão e cinzas sílico-aluminosas.....	156
4.13.1.2 -	Caulim.....	157
4.13.1.3 -	Calcário Dolomítico.....	158
4.13.1.4 -	Calcário Calcítico.....	159
4.13.2 -	Conclusões Parciais.....	160
4.14 -	Análise Granulométrica das cinzas.....	160
4.15 -	Medidas de superfície dos materiais que originaram as cinzas em função da temperatura.....	163
4.15.1 -	Carvão.....	164
4.15.2 -	Calcário Dolomítico.....	165
4.15.3 -	Calcário Calcítico.....	166

4.15.4 -	Caulim.....	167
4.16 -	Índice de Aglomeração (Ia) dos materiais empregados em função da temperatura.....	167
4.16.1 -	Carvão.....	167
4.16.2 -	Calcários dolomítico e calcítico.....	168
4.16.3 -	Caulim.....	169
4.16.4 -	Análise global dos sólidos.....	169
4.17 -	Medidas de superfície das cinzas sulfatadas em função da razão Ca/S.....	170
4.17.1 -	Índice de Aglomeração (Ia) das cinzas em função da razão Ca/S.....	172
4.18 -	Ensaio Leduc.....	174
4.19 -	Hidratação de cinzas sulfatadas.....	175
4.19.1 -	Cenário de hidratação.....	175
4.19.2 -	Análise Cristalográfica das cinzas hidratadas (Difração de raios X).....	176
5 -	CONCLUSÕES GERAIS.....	182
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	186

LISTA DE FIGURAS

2.1 -	Sistema elétrico e distribuição da geração energética no Brasil.....	08
2.2 -	Distribuição de energia no Rio Grande do Sul (Sfredo, 2001)	12
2.3 -	Distribuição de depósitos de carvão no RS (Holz e De Ros, 2000)	14
2.4 -	Perspectivas para energia nuclear (Mansur, 1999).	16
2.5 -	Esquema de uma curva termogravimétrica da combustão do carvão (Ferrand, 1998).....	43
2.6 -	Caracterização morfogenética das cinzas segundo Pires (1990).....	44
2.7 -	Fases mineralógicas cristalinas prováveis de cinzas volantes (Adamiec, 1998).	50
2.8 -	Ternário provável para cinzas sulfatadas (Ferrand, 1998).....	52
2.9 -	Morfologia de cinzas volantes (Adamiec, 1998).....	56
2.10 -	Representação esquemática do desenvolvimento da reação pozolânica (Benezet, 1997)	64
2.11 -	Diagrama do sistema SiO ₂ -CaO-H ₂ O (Benezet, 1997).....	77
2.12 -	Variação estequiométrica da razão C/S em função da concentração de óxido de cálcio [CaO] a 20 °C (Benezet, 1997).....	78
2.13 -	Desenvolvimento de etringita em canais porosos (Taylor, Famy e Scrivner; 2001).....	80
2.14 -	Representação esquemática de um sistema ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SO ₃ -H ₂ O (notação cimenteira) segundo Tassart (1998).....	86
2.15 -	Representação esquemática de um sistema ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SO ₃ -H ₂ O de acordo com Damidot e Glasser (notação cimenteira), in Tassart (1998).....	87
3.1 -	Esquema de um Britador cônico (Garcia, 1999).....	97
3.2 -	Esquema geral do moinho ALPINE AFG100-50ATP (Garcia, 1999).....	98
3.3 -	Detalhes da câmara de moagem do moinho ALPINE AFG100-50ATP (Garcia, 1999).	98
3.4 -	Esquema de um moinho de bolas sob regime “catarata” (Garcia, 1999).....	99
3.5 -	Aparato utilizado para realização da calcimetria.....	107

3.6 -	Marcas de penetração do pistão (Garcia, 1999).....	112
3.7 -	Pistão e célula: esquema do procedimento de volume acomodado equivalente (Garcia, 1999).....	113
3.8 -	Aparato utilizado para o ensaio Chapelle.....	116
4.1 -	Arranjo esquemático de um sistema de combustão fluidizado.....	119
4.2 -	Diagrama de causa/efeito do projeto desenvolvido.....	120
4.3 -	Subpopulações granulométricas do carvão empregado.....	121
4.4 -	Esquema do estudo desenvolvido, natureza e espaço dos sólidos.....	122
4.5 -	Análise mineralógica do carvão (difração de raios X).....	124
4.6 -	Conjunto de ternários nos quais o carvão se insere.....	124
4.7 -	Análise mineralógica do caulim (difração de raios X).....	125
4.8 -	Ternário no qual o caulim se insere.....	125
4.9 -	Análise mineralógica do carvão (difração de raios X).....	126
4.10 -	Conjunto de ternários nos quais o calcário calcítico se insere.....	126
4.11 -	Análise mineralógica do calcário dolomítico (difração de raios X).....	127
4.12 -	Conjunto de ternários nos quais o calcário dolomítico se insere.....	127
4.13 -	Conjunto de ternários do sistema carvão/caulim/calcário estudado.....	128
4.14 -	Constituição mineralógica do carvão obtida por reconstrução.....	129
4.15 -	Matéria orgânica contendo carbono.....	130
4.16 -	Muscovita identificada nos traços claros da foto.....	130
4.17 -	Caulinita.....	130
4.18 -	Quartzo e Pirita oxidada (ferro e oxigênio).....	130
4.19 -	2 fotos de pirita framboidal.....	130
4.20 -	Análise Granulométrica do carvão.....	131
4.21 -	Constituição mineralógica do caulim obtida por reconstrução.....	132
4.22 -	Análise térmica/diferencial do caulim.....	133
4.23 -	Identificação de algumas espécies mineralógicas do caulim: hematita, muscovita e caulinita.....	

muscovita e caulinita.....	133
4.24 – Análise Granulométrica do caulim.....	134
4.25 – Constituição mineralógica do calcário dolomítico obtido por reconstrução.....	135
4.26 – Lâmina de rocha de calcário dolomítico analisada sob luz transmitida.....	135
4.27 – Lâmina de rocha de calcário dolomítico analisada sob luz transmitida.....	136
4.28 – Análise Granulométrica da dolomita.....	137
4.29 – Constituição mineralógica do calcário calcítico obtida por reconstrução.....	138
4.30 – Lâmina de rocha de calcário calcítico analisada sob luz transmitida.....	138
4.31 – Análise Granulométrica da calcita.....	139
4.32 - Análise mineralógica das cinzas sílico-aluminosas (difração de raios X).....	140
4.33 - Análise mineralógica das cinzas sulfodolomíticas (difração de raios X).....	142
4.34 - Análise mineralógica das cinzas sulfocalcíticas (difração de raios X).....	142
4.35 - Análise mineralógica das cinzas sulfocalcocalúnicas (difração de raios X).....	142
4.36 – Detalhe de cinzas sulfodolomíticas realizada com microscópio eletrônico: hematita.....	143
4.37 – Detalhe de cinzas sulfocalcíticas realizada com microscópio eletrônico: meta- caulinita, hematita.....	143
4.38 – Foto de cinzas sulfocalcocalúnicas realizada com microscópio ótico sob luz polarizada e analisada com microscópio eletrônico: hematita, muscovita, quartzo e gelenita.....	144
4.39 – Constituição mineralógica de cinzas sílico-aluminosas.....	145
4.40 – Constituição mineralógica de cinzas sulfodolomíticas com Ca/S 4.....	146
4.41 – Constituição mineralógica de cinzas sulfocalcíticas com Ca/S 2.....	147
4.42 – Constituição mineralógica de cinzas sulfocalcocalúnicas com Ca/S 2.....	147
4.43 – Sistema ternário convencional $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	148
4.44 – Posição das cinzas em um sistema ternário simplificado.....	148
4.45 – Ternário das cinzas sílico-aluminosas.....	149
4.46 - Conjunto de ternários de cinzas sulfodolomíticas.....	149
4.47 - Conjunto de ternários de cinzas sulfocalcíticas e sulfocalcocalúnicas.....	150

4.48 – Curva de regressão linear para dosagem de enxofre no carvão.....	151
4.49 – Curva de regressão linear para dosagem de enxofre em cinzas sulfocalcíticas e sulfodolomíticas.....	152
4.50 – Curva de regressão linear para dosagem de enxofre em cinzas sulfocalcocaulínicas.....	153
4.51 – Curva de regressão linear para dosagem de enxofre em cinzas sulfocalcocaulínicas.....	153
4.52 – Eficiência de dessulfuração em função da razão Ca/S.....	154
4.53 – Correlação entre os resultados obtidos pelo MAD e ICP.....	155
4.54 – Variação da granulometria do carvão em função da temperatura.....	156
4.55 – Foto em luz polarizada de seção polida de cinzas sílico-aluminosas.....	157
4.56 – Variação da granulometria do caulim em função da temperatura.....	158
4.57 – Variação da granulometria da dolomita em função da temperatura.....	159
4.58 – Variação da granulometria da calcita em função da temperatura.....	159
4.59 - Seção polida de “calcita” calcinada a 850 °C.....	160
4.60 – Comparação granulométrica entre as cinzas sílico-aluminosas e sulfodolomíticas.....	161
4.61 – Comparação granulométrica entre as cinzas sílico-aluminosas e sulfocalcíticas	161
4.62 – Comparação granulométrica entre as cinzas sílico-aluminosas e sulfocalcocaulínicas.....	162
4.63 – Cinzas sulfocalcíticas obtidas da mistura carvão/calcita – Ca/S 2.....	163
4.64 – Comparação de medidas de superfície do carvão em função da temperatura.....	165
4.65 – Comparação de medidas de superfície do calcário dolomítico em função da temperatura.....	166
4.66 – Comparação de medidas de superfície do calcário calcítico em função da temperatura.....	166
4.67 – Comparação de medidas de superfície do caulim em função da temperatura.....	167
4.68 – Variação do índice de aglomeração do carvão com a temperatura.....	168
4.69 – Variação do índice de aglomeração do calcário dolomítico com a temperatura.	168
4.70 – Variação do índice de aglomeração do calcário calcítico com a temperatura.....	169

4.71 – Variação do índice de aglomeração do caulim com a temperatura.....	169
4.72 – Comparação global dos índices de aglomeração dos materiais empregados.....	169
4.73 – Comparação de medidas de superfície das cinzas sulfodolomíticas em função da razão Ca/S.....	171
4.74 – Comparação de medidas de superfície das cinzas sulfocalcíticas em função da razão Ca/S.....	171
4.75 – Comparação de medidas de superfície das cinzas sulfocalcocalúnicas em função da razão Ca/S.....	171
4.76 – Comparação de medidas de superfície BET das cinzas sulfatadas e sílico-aluminosas.....	172
4.77 – Variação do índice de aglomeração das cinzas sulfodolomíticas com a razão molar Ca/S.....	173
4.78 – Variação do índice de aglomeração das cinzas sulfocalcíticas com a razão molar Ca/S.....	173
4.79 – Variação do índice de aglomeração das cinzas sulfocalcocalúnicas com a razão molar Ca/S.....	173
4.80 – Capacidade pozolânica de cinzas e caulim conforme ensaio Leduc.....	175
4.81 – Esquema de hidratação de cinzas sulfatadas.....	176
4.82 – Análise mineralógica de cinzas sílico-aluminosas após 2, 28 ou 90 dias de hidratação.....	179
4.83 - Análise mineralógica de cinzas sulfocalcíticas ou sulfocalcocalúnicas após 2 dias de hidratação.....	179
4.84 - Análise mineralógica de cinzas sulfodolomíticas após 2 dias de hidratação.....	179
4.85 - Análise mineralógica de cinzas sulfocalcíticas ou sulfocalcocalúnicas após 28 ou 90 dias de hidratação.....	180
4.86 - Análise mineralógica de cinzas sulfodolomíticas após 28 dias de hidratação.....	180

LISTA DE TABELAS

2.1 - Reserva e Produção Mundial de carvão.....	05
2.2 - Mercado de carvão no Brasil.....	13
2.3 - Comparação entre algumas fontes de energia empregadas.....	20
2.4 - Reserva e Produção Mundial.....	35
2.5 - Principais Estatísticas do Brasil.....	36
2.6 - Notações empregadas ao longo desta dissertação.....	42
4.1 - Umidade, perda ao fogo e composição química do carvão.....	123
4.2 - Umidade, perda ao fogo e composição química do caulim.....	125
4.3 - Umidade, perda ao fogo e composição química do calcário calcítico (fluorescência de raios X).....	126
4.4 - Umidade, perda ao fogo e composição química do calcário dolomítico.....	127
4.5 - Dados complementares da análise granulométrica do carvão em função da temperatura.....	157
4.6 - Dados complementares da análise granulométrica do caulim em função da temperatura.....	158
4.7 - Dados complementares da análise granulométrica da dolomita em função da temperatura.....	159
4.8 - Dados complementares da análise granulométrica da calcita em função da temperatura.....	160
4.9 - Dados complementares da análise granulométrica das cinzas sílico-aluminosas e sulfatadas.....	162
4.10 - Relação de densidades das amostras analisadas (cc – temperatura de calcinação).....	164

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas cinzas de carvão do tipo sílico-aluminosas e sulfatadas. As primeiras são aquelas obtidas normalmente pela queima do carvão acima de 850 °C.

As cinzas sulfatadas estudadas são aquelas obtidas pela combustão, a 850 °C, do carvão em presença de calcário o qual retém o enxofre, liberado na combustão, na forma de anidrita (CaSO₄). As cinzas sulfatadas foram classificadas de acordo com as misturas que as deram origem em “sulfocalcíticas”, “sulfodolomíticas” e “sulfocalcocauliníticas”. Estas cinzas foram obtidas, respectivamente, da combustão de misturas de carvão e calcita, de carvão e dolomita e de carvão, calcita e caulim.

Os minerais estudados provêm do Rio Grande do Sul e todas análises foram efetuadas na École des Mines d’Alés (França). Assim, se estudaram cinzas de carvão, de calcário (calcítico e dolomítico), de caulim e de misturas destes a fim correlacionar as cinzas obtidas aos minerais que as deram origem. A reconstrução mineralógica destes materiais foi possível graças ao cruzamento de várias técnicas de análise tais como: método dos ajustes dosados, difração e fluorescência de raios X, determinação da perda ao fogo, densidade, calcimetria, termogravimetria, microscopia ótica e eletrônica etc.

O carvão de Candiota é constituído por uma fase amorfa (52 %), quartzo (20 %), caulinita (16 %), muscovita (8 %), pirita (3 %), dolomita (1 %) e hematita (< 1 %). O caulim apresenta caulinita (80,6 %), muscovita (9,8 %), albita (6,8 %) e hematita (1,2 %). O calcário dolomítico possui calcita (42,8 %), antigorita (34,1 %), magnesita (11,7 %), dolomita (10,7 %), flogopita (3 %), caulinita (1,8 %) e quartzo (0,7 %). O calcário calcítico contém calcita (86,1 %), dolomita (12,2 %), quartzo (3,6 %), caulinita (0,7 %) e muscovita (0,4 %).

As cinzas “sílico-aluminosas” são compostas por hematita e sílica. As cinzas sulfatadas são compostas por muscovita, quartzo, anidrita, guelenita, cal e hematita. As cinzas “sulfodolomíticas” apresentam, além destas fases, a periclasita.

Foram realizados alguns ensaios de hidratação com cinzas “sílico-aluminosas”, “sulfocalcíticas” e “sulfocalcocauliníticas”. Após 28 dias de hidratação as cinzas “sílico-aluminosas” não sofreram alterações e a difração de raios X evidenciou, principalmente, o quartzo e a hematita.

As cinzas sulfatadas com apenas 2 dias de hidratação, ou seja, antes do período de “pega” do cimento, apresentaram a formação de silicatos de cálcio hidratados (CSH) e etringita (primária). Estes dois compostos melhoram as propriedades mecânicas das cinzas. Após 28 dias de hidratação a etringita desapareceu em favor da formação da gipsita e de mais silicatos de cálcio hidratados. Os resultados mostraram que as cinzas sulfatadas têm propriedades físicas; superfície (específica, Blaine, BET), volume poroso e índice de aglomeração; e químicas; CSH e etringita; mais interessantes que as cinzas sílico-aluminosas. Os resultados indicam que as cinzas sulfatadas têm um grande potencial de aproveitamento.

ABSTRACT

In this work traditional ("sílico-aluminosas") and sulfated coal ashes were studied. The first one are those usually obtained from coal combustion above 850 °C.

The sulfated ashes studied were obtained by the combustion of coal and limestone at 850 °C. Sulfur released during the combustion is retained by limestone in the anhydrite form (CaSO₄). The sulfated ashes were classified in according with the mixtures of coal/limestone/kaolin in "sulfocalcitics", "sulfodolomitics" and "sulfocalcokaolinitics". These ashes were obtained, respectively, of the combustion of mixtures like: coal and calcite, coal and dolomite and coal, calcita and kaolin.

The studied minerals come from Rio Grande do Sul state and all analyses were made in the "École des Mines d'Alés" (France). Then, ashes of coal, calcite, dolomite, kaolin and from mixtures of these materials were studied. It was made to correlate the ashes obtained to the minerals that gave them origin. The mineralogical reconstruction of these materials was possible by crossing several analysis techniques such as: standard addition method, diffraction and fluorescence of X-rays, determination of the loss on ignition, density, thermogravimetric analysis, optic and electronic microscopy etc.

This coal is constituted by an amorphous phase (52%), quartz (20%), kaolinite (16%), muscovite (8%), pyrite (3%), dolomite (1%) and hematite (< 1%). Kaolin presents kaolinite (80.6%), muscovite (9.8%), albite (6.8%) and hematite (1.2%). Dolomitic limestone contains calcite (42.8%), antigorite (34.1%), magnesite (11.7%), dolomite (10.7%), phlogopite (3%), kaolinite (1.8%) and quartz (0.7%). Calcitic limestone contains calcite (86.1%), dolomite (12.2%), quartz (3.6%), kaolinite (0.7%) and muscovite (0.4%).

The "sílico-aluminosas" ashes are composed by hematite and silica. The sulfated ashes are composed by muscovite, quartz, anidrita, ghelenite, lime and hematite. The "sulfodolomíticas" ashes presents, besides these phases, the periclase.

Some hydration tests were carried out with "sílico-aluminosas", "sulfocalcitics" and "sulfocalcokaolinitics" ashes. After 28 days of hydration the "sílico-aluminosas" ashes didn't suffer alterations and the diffraction of rays X evidenced, mainly, the quartz and the hematite.

The sulfated ashes presented with only 2 days of hydration, before the hardening period of the cement, the formation of calcium silicates hydrated (CSH) and etringite (primary). These two compounds improve the mechanical properties of the ashes. After 28 days of hydration the etringite disappeared in favor of the gypsum and more CSH formation. The results showed that the sulfated ashes has physical properties; surface (specific, Blaine, BET), porous volume; and chemical aspects; pozolanic and hydraulic compounds; more interesting than the "sílico-aluminosas" ashes. These results indicates that sulfated ashes have a great potential of application.

1 - INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido tendo em conta vários aspectos do cenário energético brasileiro. Depois da recente crise energética brasileira, cujo ápice foi atingido em 2001, o carvão passou a ter maior importância como fonte de energia. Entretanto, o emprego do carvão requer um uso responsável de forma que os impactos ambientais sejam minimizados. Um dos maiores problemas da combustão do carvão é a liberação dos óxidos de enxofre e de nitrogênio à atmosfera. Estes compostos se convertem na temida chuva ácida que é uma precipitação muito prejudicial ao meio ambiente, fauna e flora. Além disto, pode ocasionar o desgaste dos materiais de construção. Deve-se considerar também que o incremento da utilização de carvão é acompanhado de uma geração maior de cinzas.

Assim, no período de mestrado, se desenvolveu um trabalho com a finalidade de minimizar estas emissões. Um dos meios mais baratos de dessulfuração consiste na adição de calcário à câmara de combustão. Logo, esta linha de pesquisa, outrora estudada por vários pesquisadores, apresentou resultados positivos mostrando a viabilidade de reter o enxofre do carvão para as cinzas (CaSO_4). Contudo, ainda não se desenvolveu uma aplicação para este tipo de cinza (sulfatada). Assim, a transferência deste poluente para as cinzas suscita novas questões.

Como valorizar as cinzas sulfatadas que são distintas das cinzas silicoaluminosas tradicionais?

A alternativa utilizada foi empregar, além do calcário como agente dessulfurante, o caulim como mineral acessório na combustão visando desenvolver as propriedades pozolânicas e/ou hidráulicas destas cinzas. Esta alternativa foi testada sem efeitos deletérios para a dessulfuração. Ensaios de hidratação preliminares, visando analisar o potencial pozolânico/hidráulico das cinzas, foram realizados indicando resultados promissores.

Qual é a vantagem de valorizar as cinzas de carvão?

Bem, a questão pode ser abordada sob vários ângulos: ambiental, energético e econômico. Do ponto de vista ambiental, pode-se dizer que existe a necessidade de controlar as emissões de enxofre advindas da combustão do carvão. O emprego de calcários nos sistemas de combustão é uma solução barata e eficaz já comprovada. Sabe-se também que o Brasil possui caulim de qualidade inferior, não utilizado para fins mais nobres, que pode ser empregado para melhorar as características das cinzas. A utilização é bem mais interessante

do que o acúmulo cinzas em cavas o que, aliás, demanda espaço. Assim, é necessário estudar as propriedades das cinzas geradas, visando não somente o seu aproveitamento, mas também avaliar sua periculosidade para o meio ambiente.

Quanto ao aspecto energético, não vale a pena entrar no mérito do absurdo do desdenho ao carvão como fonte energética tendo em vista as reservas existentes. A tendência do emprego de sistemas de combustão mais limpos e a geração de cinzas com maior valor comercial deverão contribuir para uma maior competitividade do carvão frente às demais fontes energéticas em uso. Ademais, a crise energética, vivenciada recentemente no Brasil, mostra claramente a importância deste setor para o crescimento do País. Como consequência desta crise, a projeção do PIB reduziu-se em mais de 2 pontos percentuais. Vários investidores externos cancelaram investimentos imediatos em muitos setores. Ou seja, optou-se por suspender projetos e aguardar uma maior estabilidade. O Brasil é um país de proporções continentais, com imensas riquezas, mas que precisa investir continuamente na infra-estrutura. O crescimento econômico é atrelado ao suporte energético. Também se verifica, mundialmente, a necessidade de diversificar as fontes de energia. A matriz energética não pode depender exclusivamente de hidrelétricas (mais de 90%) ou do gás, do carvão, da energia, nuclear, petróleo, eólica, etc. É preciso utilizar as várias alternativas de acordo com as disponibilidades locais. Claro que é importante que seu uso, qualquer que seja a fonte energética, seja aceitável dentro dos padrões ambientais. O carvão tem o estigma de um combustível de má qualidade, de alto teor de cinzas e enxofre. Mas, é inegável que as tecnologias de combustão limpa (leito fluidizado circulante, pressurizado; gaseificação integrada a combustão, etc.) desenvolveram-se muito nos últimos anos. Tanto é que nos EUA, onde já se utilizam estas tecnologias, o carvão é responsável por mais de 50% da geração elétrica. Outros países, como a Austrália, Alemanha, China e África do Sul também investem neste setor. Existem, no mundo, reservas de carvão para 200 anos de consumo ainda. No Brasil existe o suficiente para abastecer as necessidades energéticas por, pelo menos, 40 anos. No caso da região sul, dispõe-se de mais de 88% das reservas de carvão, é um contra-senso ignorar isto.

Se isto não basta ainda como argumento talvez seja interessante considerar as questões econômicas. Apesar do crescimento econômico no setor mineral, em 2000, o gasto em importação de “energéticos”, influenciado em maior parte pelo petróleo, aumentou 64,8% (US\$ 3,542 bilhões) em relação a 1999. O carvão teve uma participação de somente 5% na oferta interna de energia dos quais 60% foram importados. Assim, o carvão de origem nacional teve uma participação irrisória de apenas 1%.

Portanto, este trabalho tem como objetivo global promover o uso do carvão como fonte energética. Ora, isto se relaciona diretamente à redução de seu impacto ao meio ambiente e ao incentivo do uso das cinzas geradas. O impacto ambiental pode ser reduzido pela captura do enxofre nas cinzas. Assim, é necessário compreender bem as cinzas sulfatadas e os materiais que participam de sua formação, neste caso: o carvão, caulim e calcários, dolomítico e calcítico. Os objetivos específicos são caracterizar, reconstruir a mineralogia dos materiais anteriormente citados e realizar um estudo preliminar das cinzas sulfatadas sob hidratação. Para isto, é necessário cruzar várias técnicas de análise tais como, termogravimetria, fluorescência e difração de raios X, etc.

Ganham com isto os setores relacionados a este trabalho, direta ou indiretamente, tais como os fornecedores de carvão, calcários, caulim, termelétricas e produtores de cimento. Além disto, a utilização de calcários, caulim e cinzas no segmento energético proporcionaria um incremento ao consumo destes minerais. Como consequência haveria uma demanda maior de empregos juntos aos fornecedores destes materiais. Como se pode constatar esta pesquisa é composta por elementos indissociáveis tais como a energia, o carvão, o calcário, o caulim, a dessulfuração, as cinzas e sua hidratação e o meio ambiente. Por esta razão, estes temas foram abordados na revisão bibliográfica. Em uma primeira etapa, foi abordado o carvão no panorama energético atual e perspectivas futuras. Em seguida, se discutiu os materiais que deram origem às cinzas obtidas (carvão, calcários e caulim), suas reservas, mineralogias, usos, etc. Posteriormente, as cinzas, seus empregos, as propriedades físico-químicas, a mineralogia e pesquisas correlatas foram investigadas. Deu-se ênfase também à aplicação específica de cinzas, meta-caulim e misturas destes em argamassas, cimentos e concretos. Por consequência, os principais produtos de hidratação gerados, etringita e silicatos de cálcio hidratados, foram discutidos. Também se relatou alguns resultados obtidos por outros pesquisadores dentro desta linha de cinzas sulfatadas. No capítulo seguinte foram discutidos os materiais empregados, suas proveniências e métodos empregados para sua caracterização. Posteriormente, foram descritos e discutidos os resultados obtidos. A caracterização de todos materiais gerou uma diversidade de dados que foram utilizados para reconstruir a mineralogia do carvão, calcário (calcítico e dolomítico) e caulim. Outros resultados discutidos foram a correlação entre as cinzas e os minerais que as originaram, ensaios de hidratação, propriedades como granulometria, densidade, superfície, etc.

Finalmente, foram abordadas as conclusões, sugestões para futuros trabalhos e referências bibliográficas.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL E O CARVÃO

Chevalier (2001), professor na universidade Paris Dauphine e especialista em geopolítica de energia, afirma que a demanda energética cresce de 2 a 2,5% ao ano. Ele observa também que 2 milhões de pessoas no mundo ainda não têm acesso a este conforto. Cerca de 20% da população mundial consome 60% da energia produzida.

Na América Latina o crescimento de consumo elétrico é atrelado não somente ao crescimento econômico, mas também a problemas de sub-eletrificação.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (2001), a oferta mundial de energia distribui-se da seguinte forma: 36% em petróleo, 24% em carvão mineral, 20% em gás natural, 7% em energia nuclear, 11% em energias renováveis e 2% em energia hidráulica.

Entretanto, no que diz respeito ao uso dos combustíveis somente para geração de energia elétrica tem-se a proporção seguinte: termelétricas a carvão de 38%, energia hidráulica de 18%, energia nuclear de 17%, o gás natural de 16% do petróleo tem 9%. Uma reportagem recente (Dieguez, 2001) indica também uma pequena participação das energias eólica (0,1%), geotérmica (0,3%) e queima de biomassa (1%).

Cristopher Flavin, presidente do *Worldwatch Institute*, diz que a viabilidade tecnológica econômica para utilização do hidrogênio como fonte de energia ainda requer algumas décadas para ser alcançada (Onaga, 2001). Chevalier (2001) afirma que cerca de 80% do consumo energético mundial ainda provém das três grandes energias fósseis: petróleo, gás e carvão. Muitos outros também crêem que o mundo ainda será dependente dos combustíveis fósseis por muito tempo ainda (Huffman e Wender, 2001; Tissot, 2001).

O carvão tem sido usado para geração de calor, energia elétrica, aquecimento industrial, geração de vapor, aquecimento doméstico, etc. Também é utilizado para produzir coque, gás combustível e subprodutos líquidos. Entre as razões para o consumo do carvão estão: grande disponibilidade, relativa estabilidade dos preços e poucos problemas para a disposição do resíduo da combustão (cinzas) se comparado às plantas de energia nuclear. Assim, o carvão tem sido utilizado em várias indústrias como as de ferro, aço, alimentos, celulose, química, papel, tijolos, produtos cerâmicos, cimento e também por vários consumidores para aquecimento como em instalações governamentais locais e federais, forças armadas e pequenas indústrias.

As reservas mundiais de carvão conhecidas são suficientes para mais de 2 séculos (Dieguez, 2001). A tabela 2.1 dá uma idéia das reservas e produção mundiais:

Tabela 2.1- Reserva e Produção Mundial de carvão.

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (10 ⁶ t)		Produção de Carvão ⁽²⁾ (10 ⁶ t)			
	Países	1995 ^(r)	%	1997 ^(r)	1998 ^(p)	%
Brasil		7.372	0,7	5	6	0,1
África do Sul		55.333	5,3	220	222	4,8
Austrália		61.865	5,9		356	7,6
China		114.500	11,1	1.360	1.236	26,6
Estados Unidos		240.558	23,3	987	1.014	21,8
Ex-URSS		241.000	23,3	-
Índia		69.947	6,7	321	323	6,9
Polônia		42.100	4,1	199	180	3,9
Rússia		-	-	244	232	5,0
Outros		203.462	19,7	1.115	1086	23,3
TOTAL		1.035.261	100,0	4.773	4.655	100,0

Fontes: BP Statistical Review of World Energy -1996, Metals & Minerals Review - 2000 e DNPM (Brasil)

Notas : (1) reservas lavráveis de carvão (Brasil: reservas medidas -1999)

(...) não disponível

(2) corresponde a todos tipos de carvão, betuminoso, sub-betuminoso e linhito (*hard coal and brow coal*)

O petróleo, apesar da sua grande participação, é um dos maiores poluidores do ar e suas reservas se distribuem em poucos países que controlam o mercado. Contudo, não se admite mais ficar dependente de crises petrolíferas e de cartéis como a Opep. O custo do barril já foi inferior a 2 dólares (1950-1963) e subiu a 12 U\$ em 1973 devido ao boicote da Opep que reduziu a produção em 25% na época. Uma segunda crise, a Revolução Islâmica do Irã em 1979, reduziu novamente a produção elevando o preço do barril subiu a 40 U\$. Em 1999, a Opep decidiu novamente reduzir a produção triplicando o preço do barril de petróleo. Mas sabe-se, atualmente, que o fim das reservas não é tão eminente quanto se pensava. Em 2040 a produção deve chegar ao seu ápice e só então deverá decrescer (Dieguez, 2001).

O uso do gás natural como fonte energética está “em moda” por ser menos poluente e rejeitar menos CO₂ mas tem inconvenientes não divulgados.

É inegável que as usinas nucleares tem uma participação considerável na geração de energia. Existem 438 usinas deste tipo em operação, 6 das quais inauguradas recentemente (1 na República Checa, 1 no Brasil, 3 na Índia e 1 no Paquistão). O problema destas usinas é que exigem grandes investimentos, demoram a entrar em operação, têm o estigma de acidentes como o de Chernobyl e produzem lixo radioativo (Dieguez, 2001).

A energia eólica é a que apresenta maior taxa de crescimento sendo a favorita dos ambientalistas. A vantagem é a poluição zero, entretanto, é instável, sujeito às variações do vento e os equipamentos são caros e barulhentos.

A energia geotérmica é baseada no aproveitamento do calor do subsolo que aumenta 3 graus a cada 100 metros de profundidade. Infelizmente só viável em algumas regiões o que não é o caso do Brasil.

A energia solar tem ainda uma participação limitada pois a tecnologia ainda não está suficientemente desenvolvida e o custo de instalação é alto. Uma usina solar com mesma capacidade de uma hidrelétrica custa 10 vezes mais. Outro problema é que só funciona bem em áreas bastante ensolaradas.

A queima de biomassa (madeira, carvão vegetal, celulose, bagaço de cana e álcool) apresenta limites de sazonalidade e, dependendo do processo de queima, pode ser bastante poluente.

O aproveitamento da energia das ondas também tem sido discutido, mas, segundo Antônio Falcão da Universidade Técnica de Lisboa, tratam-se de unidades de potencial relativamente pequeno. O ideal é que as este tipo de central se localize em pontos com ondas numerosas e regulares. A pioneira neste sistema foi a Noruega, mas existem unidades também em Portugal, Escócia, China e Índia (Esteves, 2001).

Além disto, tem-se investido em pesquisas visando o aumento da eficiência dos equipamentos. Alguns países já estão usando carros híbridos que combinam gasolina e eletricidade. Este setor avança lentamente dados os altos custos de investimento.

2.2 - PANORAMA ENERGÉTICO BRASILEIRO

Nos anos 70 o Brasil assinou um acordo na Alemanha com a empresa KWU, do grupo Siemens, para a construção de 8 reatores nucleares. Entretanto, em 24 anos nenhum ficou pronto. Angra 2, construída em Angra dos Reis, necessitou U\$ 9 bilhões (valor corrigido) para um reator de 1300 MW de capacidade que, atualmente, custaria U\$ 1,5 bilhões. O reator Angra 1 (PWR-Westinghouse), comprado em 1967 dos EUA, gera 650 MW quando em operação e custou U\$ 1,7 bilhão de dólares. No entanto, ele fica a maior parte do tempo parado apresentando um dos mais baixos índices de eficiência do mundo.

A Eletrobrás pretende construir Angra 3 em Itaorna sob o argumento que 40% dos equipamentos já foram adquiridos. Gastaram-se 1,4 U\$ bilhão e para a conclusão são necessários mais 3 U\$ bilhões de dólares.

José Goldenberg, ex-ministro do Meio Ambiente, e Luiz Pinguelli Rosa, diretor da Coppe (RJ), afirmam que investir em Angra 3 é um absurdo sem justificativa energética. Os alemães é que estariam pressionando para vender mercadoria. Aliás, para a Alemanha que está abolindo este tipo de fonte energética deve ser muito conveniente livrar-se deste tipo de “mercadoria”.

Até 1999 o Brasil com apenas uma usina em funcionamento já tinha acumulado 200 toneladas de rejeito radioativo. Não se sabe onde guardar definitivamente este lixo e nem quanto vai custar esta conta.

Billi (2001) apresentou uma interessante análise do sistema energético atual e planejamento no Brasil. O sistema elétrico brasileiro e tipo de geração são apresentados na figura a seguir:

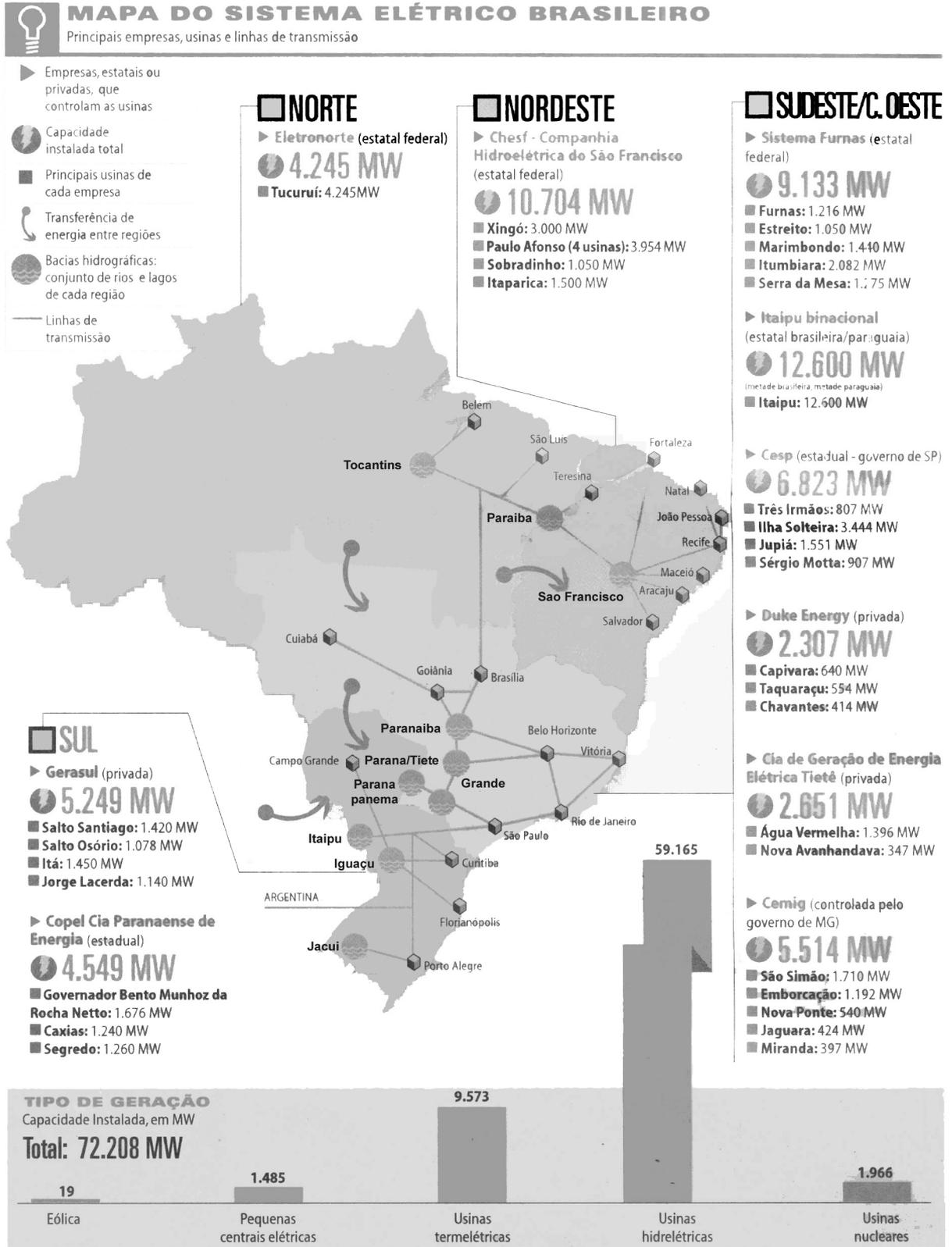


Figura 2.1 - Sistema elétrico e distribuição da geração energética no Brasil.
Fonte: Caderno Especial “Crise de Energia” da Folha de São Paulo de 20/5/2001.

Somente 14 das 44 obras de geração e distribuição de energia elétrica, ou seja 1/3, consideradas prioritárias pelo governo serão concluídas em 2001. Onze destas usinas devem

acrescentar 2822 megawatts sendo que três das quais estão presentes no Rio Grande do Sul (576 MW). Somente 6 das 22 termelétricas, 5 das 15 hidrelétricas e 3 das 7 linhas de transmissão, todas consideradas prioritárias, devem ser concluídas em 2001. Até 2002 estas obras devem gerar 11100 MW.

Atualmente o Brasil tem usinas com capacidade de produção de 74000 MW e a demanda máxima é de 56000 MW. Cabe frisar que esta energia é predominantemente de origem hídrica (97%).

Assim, a crise energética resulta de um crescimento da demanda (5% ao ano), falta de investimentos em nova geração, estiagens e falta de diversificação das fontes energéticas. Ou seja, ficamos dependentes quase que exclusivamente ao sistema hídrico que por sua vez depende da frequência das chuvas. Além disto o sistema de linhas de transmissão é inadequado para aproveitar o excedente de energia das regiões Norte e Sul.

A falta de investimentos no setor energético deve-se a uma privatização das estatais mal gerenciada, onde se contava com os investimentos das empresas privadas no setor energético. A idéia era privatizar a geração, transmissão e distribuição de energia e a competitividade entre as novas empresas proprietárias manteria os preços estáveis. Infelizmente os novos donos optaram por não investir e vender energia mais cara em tempos de escassez. Conforme Fontana (2001) foram vendidas 21 empresas e arrecadados U\$ 30,05 bilhões. Um terço deste valor permitiria construir 33 termelétricas a gás natural com capacidade de 16,5 mil MW o que representaria 22,83% da capacidade instalada atual. Infelizmente isto não foi realizado pois o governo federal reduziu as despesas com este tipo de investimento devido ao plano de metas fiscais imposto pelo Fundo Monetário Internacional (FMI). Na realidade, os investimentos médios anuais reduziram-se drasticamente: U\$ 13,9 bilhões na década de 1980 para U\$ 5 bilhões de 1994 a 2000. Por este motivo, os reservatórios de água das hidrelétricas foram consumidos cada vez mais. A capacidade dos reservatórios do Sudeste, por exemplo, foi minorando-se aos poucos: 88,6% em 1997, 81,8% em 1998, 69,9% em 1999, 59,4% em 2000 e, finalmente, 32,2% em abril de 2001. Neste meio tempo as tarifas de energia subiram 50% acima da inflação.

2.3 - PANORAMA ENERGÉTICO REGIONAL

2.3.1 - Histórico do carvão

No início da queima de carvão mineral no Brasil não se obteve muito êxito, pois a tecnologia estrangeira utilizada não se adequava as propriedades dos nossos carvões, principalmente no que diz respeito ao teor de cinzas. Desta forma, o carvão passou a segundo plano em favor do petróleo. Mesmo assim, graças a alguns pesquisadores do setor siderúrgico, centros tecnológicos e universidades, a pesquisa na área do carvão se manteve acesa.

Com a crise do petróleo, em 1973, o preço deste combustível subiu muito e o Brasil começou a investir em outras fontes energéticas. Os projetos de usinas hidrelétricas de médio e grande porte e de algumas termelétricas a óleo (Região Sudeste) e a carvão (Região Sul) começaram ter maior importância. O carvão, até então, tinha seu uso limitado a instalações de geração termelétrica e muito pouco utilizado para gerar calor.

As usinas hidrelétricas se propagaram em número muito maior e passaram a contribuir, junto com o carvão e petróleo, no parque elétrico nacional em proporções de respectivamente 97,36%, 1,65% e 0,02% .

No entanto, embora as hidrelétricas sejam consideradas mais "limpas", o maior problema é a frequência e duração das estiagens, o que limita sua capacidade de produção não ocorrendo o mesmo com as termelétricas.

A combustão do carvão se limitava a queima pulverizada, sem muita eficiência em decorrência do uso de equipamentos dimensionados para outros carvões com propriedades distintas dos nossos. Também se tinha alguma prática com a combustão em grelhas móveis (esteira com espalhador, esteira com gaveta e grelha tipo cascata).

Passado algum tempo as usinas termelétricas, principalmente as usinas a carvão, passaram a ter maior importância. Isto se justifica, uma vez que o custo do óleo representa 96% do custo operacional enquanto para o carvão este custo representa 80% do total. Em 1987, fez-se um estudo comparativo do custo (OTN) por megawatts/hora entre as usinas termelétricas que utilizavam óleo (Alegrete, RS) e carvão (Jorge Lacerda, SC). A primeira apresentou um custo de 8 OTN's, enquanto para a última o custo foi de 2 OTN's (25%). Como consequência, houve um maior investimento para este tipo de usina.

Em decorrência dos problemas de adaptação de tecnologia verificados, começaram a surgir as primeiras pesquisas visando a otimizar os processos e equipamentos utilizados. A CEEE realizou uma série de testes visando à regulação da combustão com carvões de diferentes teores de enxofre. Este, além do impacto ambiental que causa, provoca a formação de escória aderida às paredes da fornalha e superfícies de troca térmica. Outros estudos ainda tinham por objetivo especificar métodos de manuseio de carvão e mistura com biomassa, como casca de arroz, para melhores condições de queima.

Atualmente existem centros para utilização e desenvolvimento tecnológico de carvões nacionais como a CEEE, Eletrosul, Centro de tecnologia PROMON, CIENTEC, UNICAMP, COPPE, Petrobrás, Universidade de Maringá (PR) e Universidade de São Carlos (SP), os quais desenvolvem tecnologias e adaptações das técnicas convencionais de acordo com as características dos nossos carvões. Também se pesquisam novas técnicas de queima como combustão fluidizada e a combustão das misturas óleo/carvão e água/carvão. Na verdade, o primeiro equipamento nacional de combustão em leito fluidizado surgiu em 1981, sendo instalado na indústria de cimento CAUÊ com a finalidade de secar o calcário e o clínquer com os gases quentes gerados. A CIENTEC também merece destaque pelo seu trabalho com os projetos de combustão do carvão como o CICOM. Este projeto foi iniciado em 1978 e visava a geração de vapor e calor industrial a partir do carvão *ROM* e/ou rejeitos de beneficiamento. Outro projeto, MERNAK, tratava da conversão das caldeiras a lenha da MERNAK S/A para combustão do carvão em leito fluidizado. A fornalha desenvolvida para este projeto também foi usada para combustão do carvão nacional, xisto betuminoso, madeira picada, carvão vegetal, serragem, bagaço de cana, caroço de babaçu, aparas de couro e casca de arroz. A CIENTEC se destacou também na gaseificação do carvão em leito fluidizado cujo propósito era de obter gases combustíveis de baixo e médio poder calorífico através dos projetos CIVOGÁS e CEEEGÁS. Também no Rio Grande do Sul, a Riocel e a Copesul estão utilizando carvão para geração de vapor e as indústrias cimenteiras estão substituindo o óleo pelo carvão pulverizado. Destaca-se ainda a participação de algumas empresas no desenvolvimento de soluções técnicas visando o aproveitamento de nosso carvão entre as quais a DEDINI, a ZANINI, a DECORITE COMBUSTÃO, a WECO, a MERNAK e a INDUSTRIAL CONVENTOS. As quatro primeiras têm obtido bons resultados com grelhas móveis e as duas últimas com leito fluidizado.

2.3.2 - Situação Atual

Atualmente a região sul transmite para o sudeste 1800 MW mas esta capacidade de transmissão deve ser ampliada para 2600 MW em 2001.

De acordo com Sfredo (2001), a distribuição de energia neste estado se dá da seguinte maneira:

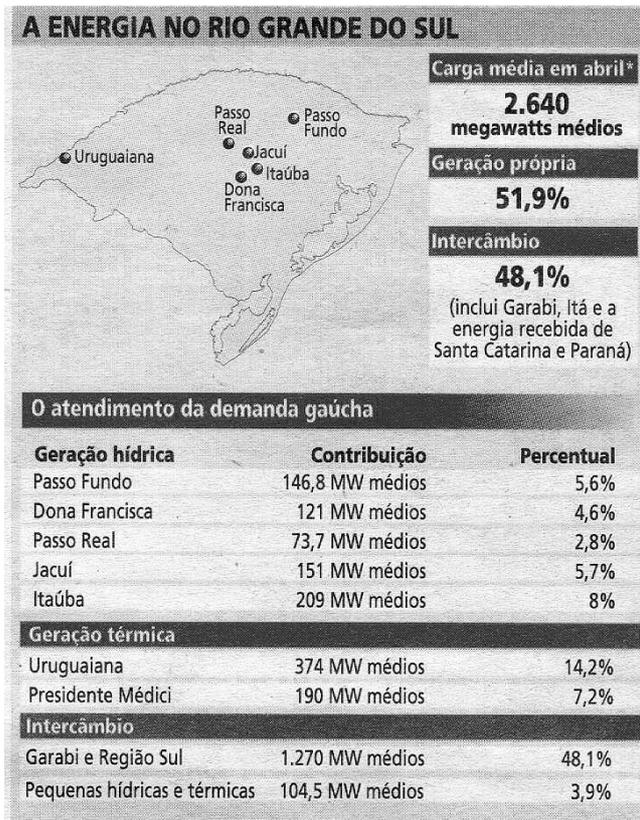


Figura 2.2 - Distribuição de energia no Rio Grande do Sul (Sfredo, 2001).

Isto mostra que a nossa geração energética reparte-se da seguinte forma: 26,7% hídrica, 14,2% gás e 7,2% carvão.

Este estado passou por algumas crises de energia em abril de 1998 e nos meses de janeiro e fevereiro de 1999 quando houve 31 cortes. Desde então, felizmente, o governo estadual investiu R\$ 200 milhões elevando a disponibilidade energia em 20,58%. Ou seja, de 3400 MW, em janeiro, para 4100 MW no início de 2001 (Fontana, 2001).

De acordo com o departamento nacional de produção mineral, sumário de 2001, o carvão tem uma participação modesta na oferta interna de energia (5%) sendo que 60% deste é importado. Assim, o carvão de origem nacional tem uma participação de apenas 1%.

A produção nacional de carvão energético em 2000 cresceu cerca de 38% em relação aos 2 anos anteriores. O complexo Jorge Lacerda (SC), maior termoelétrica do país com potência instalada de 832 MW, também aumentou seu consumo. Tanto é assim que foi necessário importar carvão do Rio Grande do Sul. Com esse aumento de consumo, em 2000, Santa Catarina passou novamente a condição de maior produtor nacional (50%) seguido do Rio Grande do Sul (49%) e Paraná (1%). Devido às desigualdades entre preços médios, a diferença em valores de produção de Santa Catarina é ainda mais expressiva (73%) que o Rio Grande do Sul (25%) e Paraná (2%) de um total de 340,53 milhões de reais em 2000.

As importações sofreram um acréscimo de 10% em quantidade e redução em custos de 1% em relação a 1999. Os fornecedores foram os EUA (33%), Austrália (27%), África do Sul (10%) e Canadá (8%). Também foi importado 1,573 milhões de toneladas de coque de carvão mineral, 77% a mais do que em 1999, sendo a China o principal fornecedor. Os carvões energéticos e metalúrgicos não são diferenciados nestes dados, mas sabe-se que o segundo constitui mais de 90% da importação total.

O consumo total de carvão, em 2000 no Brasil, foi de 17 milhões de toneladas distribuídas em 62% pelo carvão metalúrgico importado (uso siderúrgico), 33% pelo carvão energético (termoelétricas) e o restante é consumido industrialmente.

Houve um crescimento de 8,4% na produção de carvão Mineral. O carvão, tipo energético CE – 4500, foi mais solicitado devido a uma demanda crescente por parte das termelétricas com participação crescente na matriz energética (Ministério de Minas e Energia - Informe Mineral, 2001).

A tabela 2.2 ilustra alguns dados sobre o mercado de carvão no Brasil:

Tabela 2.2 – Mercado de carvão no Brasil.

Discriminação		1998 ^(r)	1999 ^(r)	2000 ^(p)
Produção:	Energético (10 ³ t)	5.040	6.013	6.924
	Metalúrgico para fundição (10 ³ t)	43	50	50
Importação:	Carvão ⁽¹⁾ (10 ³ t)	10.697	13.430	14.874
	(10 ³ US\$-CIF)	614194	529071	521331
Exportação:	(10 ³ t)	110	316	660
	(10 ³ US\$-FOB)	35	102	226
Consumo:	Metalúrgico para siderurgia (10 ³ t)	11.000	10.484	10.600
	Finos metalúrgico (10 ³ t)	43	50	50
	Energético (10 ³ t)	5.525	5.632	6.400
Preços ⁽¹⁾ :	Carvão ⁽²⁾ (US\$ CIF/t)	57,41	39,40	35,05

Fontes: DNPM, MF-SRF, MDIC-SECEX, Anuário Estatístico Setor Metalúrgico/MME.

Notas: (p) provisório (r) Revisado (1) maior parte do tipo metalúrgico ~ 90%
 (2) Preço médio dos diversos tipos de carvão importados pelo Brasil

Cerca de 88% dos depósitos de carvão do Brasil se concentram no Rio Grande do Sul (Ramgrab et al. in Holz e De Ros, 2000). Os depósitos de maior porte, do sudeste para o noroeste, são os seguintes: Candiota, Capané, Iruí, Leão, Charqueadas, Morungava/Chico Lomã e Santa Terezinha. Destacam-se entre os depósitos de menor porte: São Sepé (oeste de Capané), Pântano Grande (entre Leão e Iruí), Arroio dos Ratos (entre Charqueadas e Leão, esgotada), Gravataí Oeste (oeste de Morungava/Chico Lomã) e o prolongamento da Jazida Sul-Catarinense (região de Torres). O mapa da figura a seguir mostra a localização de alguns depósitos.



Figura 2.3 – Distribuição de depósitos de carvão no RS (Holz e De Ros, 2000).

2.4 - PERSPECTIVAS MUNDIAIS

Prevê-se que a demanda energética mundial deva dobrar até 2030 (Dieguez, 2001).

Nas décadas passadas o carvão vegetal foi substituído pelo carvão, este pelo petróleo e, teoricamente, o petróleo e gás deveriam ser desbancados pela energia nuclear. Hoje em dia, este ponto de vista é completamente obsoleto. A Shell, especialista em previsões, prevê que a

diversidade de fontes energéticas é a tendência para o futuro. As fontes de energia alternativa devem se desenvolver, mas dificilmente ultrapassarão 15% do balanço energético nos 15 anos que virão (Chevalier, 2001).

A conscientização da questão ambiental também terá influência sobre as fontes de energias exploradas. É provável que a energia sofra uma taxaço em função de custos sociais, ou seja, o direito de poluir deverá ser cobrado.

2.4.1 - Energia Nuclear

A explosão do reator 4 da usina de Chernobyl, em 26 de abril de 1986, teve repercussões drásticas no cenário energético mundial. O *Greenpeace* falava em 60 mil mortos em longo prazo e o Instituto de Radiologia de Kiev admitiu 31 mortos e 50 mil contaminados. Em função da pressão dos ecologistas e dos altos custos a maior parte dos países está abandonando os projetos nucleares. A Itália, Alemanha, Suécia, Finlândia, Suíça, Holanda e Espanha voltaram atrás com seus programas nucleares e fecharam usinas (Barros, 1997).

Já alguns países como o Canadá, Japão e França mantêm seus projetos e consideram a energia nuclear como um progresso.

A energia nuclear na França responde por 80% da demanda (Dieguez, 2001). Aliás este país é o maior exportador de eletricidade da Europa. Segundo Chaussade, diretor de comunicação científica da *Électricité de France* (EDF), o kW nuclear custa 2,5 vezes menos que o kW do cata-vento e 12 vezes menos que o kW solar (in Chevalier, 2001). A França produziu 55 toneladas de lixo nuclear em 1996 e possui 2 centros de armazenamento.

No Japão existem 51 reatores nucleares em operação representando 30% das fontes de eletricidade deste país. Mas a questão do lixo não foi resolvida sendo este guardado em locais provisórios a espera de uma definição posterior.

Depois da explosão de Chernobyl os italianos realizaram um plebiscito em novembro de 1987. A energia nuclear foi rejeitada, a usina de Latina foi fechada e as obras de reatores de Caorso, Trino, Montalbo di Castro foram paralisadas.

Na Suécia o parlamento decidiu fechar as 12 usinas nucleares do país até 2010. Em 1995 a Espanha também cancelou a construção deste tipo de usinas. Em 1998 o governo Suíço apresentou um cronograma para fechamento dos reatores nucleares. Em 1995 o governo suspendeu o financiamento para novos reatores e cancelou 2 projetos em andamento.

A Alemanha importa uma parte de energia da França e gera outra parcela em usinas de carvão e nucleares. Mas o governo da Alemanha e os empresários do setor energético firmaram acordo com a finalidade de abandonar por completo a energia nuclear até 2021 (Dieguez, 2001). Neste ano será desativada a última das 19 usinas nucleares atualmente em funcionamento. Estas usinas fornecem 1/3 da energia consumida no país mas o governo deste país deve investir mais em fontes alternativas como a energia eólica.

O maior problema é a existência de várias usinas nucleares no leste europeu com deficiência de manutenção e controle. Entre estas usinas pode-se citar a Ignalina na Lituânia, Kozlodu na Bulgária, Medzamor na Armênia e Sosnovy na Rússia. Na verdade o leste europeu tem 58 problemas, isto é, reatores do tipo VVER e RBMK. Estes reatores não têm controles duplos, são vulneráveis às variações bruscas de temperatura e possuem soldas que podem se romper.

Depois do crescimento acelerado do uso da energia nuclear nos últimos 30 anos, especialistas acreditam que seu uso deva decrescer. Nos anos 70 a produção de energia nuclear cresceu cerca de 700%, taxa que decaiu para 140% na década de 80. Na década de 90 registrou-se um crescimento de apenas 5%.

Aliás, segundo a Comissão Nacional de Energia Nuclear, o MW de energia nuclear custa U\$ 59,92 contra 34,38 do gás natural. Os custos para garantir segurança, substituição de equipamentos, transporte de matéria-prima, obras de construção, montagem de usinas e armazenagem do lixo radioativo são relevantes.

A figura 2.4 apresenta uma estimativa de especialistas para geração de energia nuclear.



Figura 2.4 - Perspectivas para energia nuclear (Mansur, 1999).

Benjamin Dessus, engenheiro e economista do CNRS (França), in Sergent (1999), afirma que a energia nuclear terá uma participação de apenas 8% em relação às energias renováveis (24%), e fósseis (58 a 68%) em 2050. Além disto, a energia nuclear evitaria a emissão de apenas 13 a 16% dos gases responsáveis pelo efeito estufa (CO₂)

Depois de um acidente num dos reatores nucleares de *Three Mile Island* (1979) os EUA passaram a investir mais em termelétricas à gás. Além disto, o governo americano não sabe o que fazer com 42 mil toneladas de lixo radioativo espalhado em vários depósitos temporários (Mansur, 1999).

Mesmo assim George Bush, atual presidente dos EUA, anunciou em maio de 2001 o investimento em um megaprojeto energético o que inclui a construção de 1900 usinas, muitas das quais nucleares (Dieguez, 2001). Os Estados Unidos estão em terceiro lugar em produção de petróleo no mundo. Entretanto, devido a sua alta demanda energética, metade do que é consumido é importado.

A China, que registra uma taxa de crescimento de 7% ao ano, garante 60% de sua demanda graças a usinas termelétricas. Mas também se está investindo 70 bilhões de dólares na construção da maior hidrelétrica do planeta. A usina de Três Gargantas, no Yang Tse, terá uma capacidade de produção 50% superior à de Itaipu. O lago da usina ocupará 600 km de comprimento, engolirá 12 cidades e 356 vilarejos, ou seja, cerca de 2 milhões de pessoas serão removidas. Para a construção da barragem o concreto consumido será o equivalente para construir 400 Maracanãs (Dieguez, 2001).

2.4.2 - Petróleo e Gás Natural

Alguns pessimistas prevêem o esgotamento rápido do petróleo, mas ao longo dos anos já se constatou que as reservas provadas são inferiores ao que a realidade apresenta. Na época da crise do petróleo de 1973 fez-se uma estimativa de esgotamento deste combustível em 30 anos, baseada nas reservas provadas e produção anual. Assim, já deveríamos estar quase sem petróleo mas, no entanto, atualmente as estimativas para esta relação reservas/produção são de 40 anos de exploração. Ou seja, de lá para cá, outras explorações e descobertas foram realizadas e a estimativa atual também negligencia a possibilidade de novas descobertas.

Estas observações são também válidas para o gás, entretanto sua exploração é mais complicada que a do petróleo e tem um alto custo de transporte. Prevê-se que o gás natural

deve dobrar sua participação até 2010 devido a sua versatilidade e eficiência de produção (Dieguez, 2010). Como inconvenientes apresenta preços instáveis em algumas regiões e exige grandes investimentos em infra-estrutura de transporte (gasodutos ou terminais marítimos).

2.4.3 - Carvão

Em função das suas imensas reservas e boa repartição geográfica o carvão continuará tendo um importante papel no mercado energético mundial. Os progressos técnicos na exploração e combustão do carvão oferecem largas perspectivas para este mineral. Este avanço permite a queima de todos os tipos de carvão, do mais úmido ao mais sulfuroso.

Atualmente existem quatro tipos de centrais térmicas apresentando características ambientais aceitáveis também chamadas tecnologias de combustão limpa:

- centrais de carvão pulverizado integrando um sistema de tratamento de gases (dessulfuração) e de particulados. Também se empregam novas técnicas (alimentação de ar em diferentes estágios) e tecnologias (queimadores) de denitrificação. Esta categoria de combustão é a mais empregada, existindo unidades que produzem até 1300 MW;
- centrais de leito fluidizado circulante (LFC), a dessulfuração dá-se pela injeção de calcário no combustor. Este material queimado junto com o carvão é recirculado (até 30 vezes) ao combustor através de um ciclone. A baixa temperatura de operação (850°C contra 1300°C do sistema anterior) favorece a redução em 60% das emissões de NO_x e também de metais pesados à atmosfera. Outras vantagens são um maior rendimento calorífico e a flexibilidade de poder-se queimar combustíveis de baixa qualidade como o lignito, a turfa, resíduos de carvão das minas, rejeitos urbanos ou biomassa. Hoje em dia existem cerca de 250 LFCs em funcionamento com potências unitárias de até 300 MW e há estudos para a construção de unidades de 600 MW;
- centrais de leito fluidizado circulante pressurizado (PLFC) também estão se desenvolvendo. São similares as anteriores, mas mais compactas. Existem algumas unidades, principalmente no Japão, cuja potência oscila de 70 a 350 MW;
- finalmente existem as unidades de gaseificação de carvão integradas a um ciclo combinado (IGCC). Neste caso, o gás resultante da gaseificação do carvão é utilizado como combustível. Obtém-se também um excelente rendimento apresentando como vantagens a redução da emissão de poluentes gasosos e limita a produção de rejeitos

sólidos. Existem projetos em desenvolvimento nos Estados Unidos e Europa com potência que varia entre 100 e 500 MW. Existe um protótipo de 300 MW em Puertollano (Espanha).

As termelétricas a carvão apresentam, entre outras vantagens em relação às unidades nucleares, a flexibilidade de poderem ser inativadas e reativadas rapidamente.

O carvão apresenta boas perspectivas com um aumento da produção de volume e redução da importância relativa em 2020. As reservas são abundantes, custo de extração baixo e há uma boa repartição das jazidas. Assim esta geopolítica favorável assegura um mercado estável. Há 30 anos o preço da tonelada do carvão oscila entre 30 e 50 U\$. Além disto as novas tecnologias de combustão limpa apresentam a dupla vantagem de maiores rendimentos e menor potencial poluente.

O Banco Mundial e Fundo Monetário prevêem que a América do Sul e Ásia irão apresentar os índices de crescimento mais altos do mundo. Conseqüentemente, isto implica em aumento do poder aquisitivo, maior aquisição de eletrodomésticos, carros e petróleo nestas regiões. Assim os países ricos estão deslocando suas fábricas para os países em desenvolvimento.

É claro que os “apagões” são bastante freqüentes em países carentes de recursos financeiros como a Índia, Paquistão, Nigéria, Geórgia e Armênia. Entretanto, devido à falta de investimento em energia, vários países com boa infra-estrutura também sofrem “apagões” e racionamentos como é o caso dos EUA e Brasil. Estudos recentes prevêem “apagões” em 3 regiões da Espanha nos meses de julho e agosto de 2001, quando milhares de turistas chegam (Dieguez, 2001).

Nos último 30 anos, no Brasil, já foram registrados mais de 50 blecautes sendo que o mais significativo ocorreu em 1999 com um corte de 4 horas. Na verdade, a falta de luz durante alguns minutos no ano é normal em todo mundo. Entretanto, cada casa no Brasil fica, em média, 10 horas sem luz por ano (Orgis e Queiroz, 2001).

Nos próximos 4 anos a União Européia deve investir 550 milhões de dólares em energias renováveis como a solar e eólica. Infelizmente depois de 3 décadas de pesquisas a contribuição mundial destes tipos de energia bem como das tecnologias geotérmica e de queima de biomassa é de apenas 2% (Dieguez, 2001).

A tabela 2.3 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos diversos tipos de usinas.

Nesta tabela levam-se em consideração os custos de construção e manutenção e o impacto ambiental. Também se considera o tempo real de operação, isto é, o tempo de produção descontado as interrupções causadas, por exemplo, pela falta de gás, chuva ou sol.

Tabela 2.3 – Comparação entre algumas fontes de energia empregadas.

Tipo de Energia	Custo de Construção (U\$/kWh)	Custo de Operação (U\$/kWh)	Impacto Ambiental	Tempo real de produção
Hidrelétrica	1000 - 1500	25 - 40	Destruição de ecossistemas, bloqueio nos rios	50 a 65%
Eólica	1100 - 2300	45 - 65	Praticamente nenhum	25%
Solar	2500 - 5000	45 - 65	Insignificante	50 a 65%
Termoelétrica a gás	400 - 600	50 - 80	Poluição do ar, aquecimento do planeta	15%
Termoelétrica a carvão	800 - 1000	50 - 65	Poluição do ar, aquecimento do planeta	Acima de 80%
Nuclear	3000	70	Riscos de acidentes graves, lixo atômico	40 a 50%

Fonte: Revista Superinteressante de junho de 2001 (Dieguez, 2001b).

Pode-se ver que as termelétricas a carvão apresentam um custo de construção razoável e têm um tempo de produção superior aos outros sistemas. Isto é mais um ponto a favor na utilização do carvão desde que empregados os meios existentes para minimizar o impacto ambiental.

2.5 - PERSPECTIVAS BRASILEIRAS

Célio Bermann, engenheiro do Instituto de Eletrotécnica e Energia da Universidade de São Paulo, afirma que a falta de diversidade energética e de investimentos, que não acompanharam o crescimento econômico do país, são as causas da crise energética atual (Dieguez, 2001b). Outras alternativas energéticas ignoradas são as energias eólica e solar ou ainda a queima de biomassa (cana de açúcar, óleo de dendê, etc.). Bermann diz que o consumo elétrico no país é de 330 bilhões de kWh por ano (Dieguez, 2001b). Ele afirma também que uma única usina solar, ocupando o espaço equivalente ao do lago da hidrelétrica de Itaipu (1350 km²), seria capaz de suprir esta demanda. Atualmente, aproveitamos 52

milhões de kWh em energia solar o que é 6 mil vezes menos que o consumo do país. A queima do bagaço de cana poderia gerar 26 bilhões de kWh por ano, mas se produz apenas 10 bilhões atualmente. O Brasil tem um potencial eólico de 250 bilhões de kWh por ano mas aproveita-se apenas 150 milhões de kWh por ano, 1500 vezes menos do que o possível. Segundo Bermann (Dieguez, 2001b), o potencial hídrico também é mal aproveitado.

André Luis Ferreira, professor de gestão ambiental na Unicamp, afirma que muitos dos projetos em andamento não deverão receber licença de operação dos órgãos ambientais. Isto porque a maioria das usinas localiza-se em regiões de alta densidade urbana e industrial (Schubert, 2001). Somente no Rio Grande do Sul existem 8 projetos de térmicas das quais apenas 2 foram licenciadas (Termosul e Refap). Ferreira diz também que o gás natural não é um combustível tão limpo quanto se faz crer, emitindo teores elevados de óxidos de nitrogênio e também o ozônio. Este último é associado a problemas respiratórios que tendem a se agravar com as térmicas a gás.

Além disto, ignora-se o custo de manutenção associado aos riscos de vazamentos. Ocorreu, em 15 de junho de 2001, um vazamento de gás em uma tubulação da Petrobrás em Barueri, na Grande São Paulo. Como conseqüências a Rodovia Castelo Branco foi bloqueada e cerca de 2000 pessoas foram retiradas de suas residências devido ao risco de explosão.

O presidente Fernando Henrique Cardoso se encontrou com o presidente da Bolívia, Hugo Banzer, nos dias 27 e 28 de junho de 2001. O objetivo foi de incrementar a importação de gás natural de 30 para 150 bilhões de m³ diários.

Francisco Gros, presidente do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDS), disse que em Nova York que a instituição deve liberar 7 bilhões de reais até o final do ano para 50 projetos no setor elétrico brasileiro. Esta verba servirá à construção de pequenas hidrelétricas e termelétricas, linhas de transmissão e co-geração de energia.

A Petrobrás e a Financiadora de Estudos e Pesquisas (Finep) investirão na pesquisa de fontes alternativas de energia com R\$ 40 milhões e R\$ 10 milhões respectivamente. Pesquisas como a geração de energia eólica e a partir de biomassa ou hidrogênio devem ser incentivadas (Anon, 2001b).

Existem algumas empresas que começam a investir em geração própria a fim de garantir sua autonomia. Além disto, o excedente de energia pode ser repassado ao mercado. Alguns exemplos de investimentos privados são os da TV Globo, Kaiser, CSN, Panamco e Solvay (Onaga, 2001). O Carrefour investiu 2 milhões de reais em geradores para garantir a demanda de energia nos horários de pico (Lahóz e Mano, 2001).

2.6 - PERSPECTIVAS REGIONAIS

Existe em andamento um projeto para medição do potencial eólico em várias regiões do Rio Grande do Sul (Anon, 2001c). Participam do projeto a Secretaria de Energia, Minas e Comunicações, a Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE) e empresas privadas como a Certel, a Espanhola Gamesa e a Alemã Woeben. O projeto deve ser concluído até janeiro de 2002 e então seriam implantadas fazendas eólicas (10-20 MW) até o fim deste ano. No Brasil já existem algumas unidades em funcionamento no Ceará, em Prainha (10 MW) e Taíba (5 MW), bem como em Palmas (2,5 MW) no Paraná.

Segundo Henz, diretor-presidente da Refap SA, a Petrobrás comprometeu-se em colocar em operação a primeira fase da usina termelétrica de Canoas até dezembro de 2001 (Caixeta, 2001). Trata-se de um investimento de US\$ 120 milhões. Em 2001, deve chegar a Porto Alegre uma turbina com 106 MW de capacidade vinda de Charleston (EUA – Anon, 2001d).

Há também potencial para construção de novas usinas hidrelétricas de pequeno porte na serra gaúcha. A Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (Fepam) deve realizar um estudo de potencial hídrico e a viabilidade ambiental de cerca de 50 pontos da bacia Taquari-Antas (Anon, 2001d).

Também começam a surgir alguns casos de co-geração neste estado. Ainda em 2001, a Azaléia, fabricante de calçados femininos, deve construir em parceria com a canadense Brascan uma usina hidrelétrica no Rio das Antas (RS). A usina terá capacidade de 30 MW e deverá operar a partir de 2002 (Lahóz e Mano, 2001).

Entretanto, a geração térmica a carvão é a que apresenta melhores perspectivas. A participação atual é de 1,4 mil MW o que corresponde a 3,5% da matriz energética. A necessidade de ampliar a oferta de eletricidade está impulsionando o investimento neste setor. Uma vantagem do carvão é que o produto pode ser estocado e, ao contrário do gás, não existem cláusulas do tipo “*take or pay*”. Outra vantagem das termelétricas é que estas podem ser concluídas em até 12 meses contras os 5 anos exigidos para construção de uma hidrelétrica.

No Paraná, a Copel e a Cambuí investiram US\$ 250 milhões para execução da Termelétrica Figueira (100 MW).

Em Santa Catarina, progride também o projeto da usina termoelétrica do sul catarinense (USITESC) coordenado pelas carboníferas Metropolitanas e Criciúma com potência de 400 MW. Também está em construção a termelétrica Treviso que usina terá capacidade para gerar 440 MW (Eletrobrás, 2001).

No Rio Grande do Sul, as termelétricas a carvão da CGTE, Candiota I e II, apresentam atualmente uma capacidade instalada de 446 MW. A unidade de Candiota III deve ser realizada em parceria com a iniciativa privada gerando mais 350 MW. Segue em frente o projeto de construção da termelétrica Seival (500 MW) pertencente às empresas Copelmi (uma carbonífera local) e a Steag (da Alemanha).

Este projeto (Candiota III da CGTEE) e o de Seival, ambos no Rio Grande do Sul, devem operar a partir de 2003 (Eletrobrás, 2001). Além de Candiota III, um grupo de chineses, da Província de Shandong, especula a instalação de uma quarta usina na região. Em 2000, uma comitiva da Yankuang Mining Group, empresa de mineração, e da Shon Electric Power Group, de geração termelétrica, visitaram a usina Presidente Médici e levantaram a hipótese de construir uma termelétrica e comprar o carvão mineral da CRM. Em maio de 2001, investidores chineses assinaram uma carta de intenções de uma parceria com o governo do estado do Rio Grande do Sul para estudos de viabilidade técnico-econômica.

A companhia alemã Steag também está desenvolvendo um projeto para construção de uma termelétrica a carvão em Candiota (RS). Esta empresa detém 90% do projeto e os outros 10% são de posse da mineradora Copelmi.

O grande interesse na região está vinculado à jazida de carvão mineral existente nas proximidades das usinas. De acordo com o diretor-presidente da Companhia Rio-Grandense de Mineração (CRM), José Alcides Ferreira, existem cerca de 12 bilhões de toneladas com potencial de exploração.

Fonseca, Nascimento e Brumati (1995) previam para o ano 2000, no Brasil, a geração de cerca de 9 milhões de toneladas por ano de cinzas. As previsões foram bem próximas da realidade. De acordo com anuário mineral de 2000 do DNPM, neste ano foram consumidos 17 milhões de toneladas de carvão metalúrgico (62%) e energético (33%). Ou seja, se considerarmos um teor médio de 40% em cinzas, foi gerado um montante de cinzas de quase 7 milhões de toneladas. Segundo Warpechowski et al. (1999), somente a usina termelétrica Presidente Médici, de Candiota, produz um milhão de toneladas de cinzas por ano.

Prosseguem as obras para conclusão da termoelétrica Jacuí I (capacidade inicial de 350MW). Isto pode implicar em um aumento de até 70% da demanda de carvão (Schubert,

2001b). As obras para construção desta termelétrica, em Charqueadas (RS), começaram em 1985 e foram paralisadas em 1989 por falta de recursos. Em 1998, a Gerasul, controlada pelo grupo belga Tractebel, fechou proposta firme com um consórcio formado pela Siemens, Babcock e Westinghouse para retomada do projeto. Estima-se que sejam necessários R\$ 400 milhões para finalizar a térmica em 30 meses.

Entretanto, a conclusão desta termelétrica depende do licenciamento ambiental pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (Fepam) do Rio Grande do Sul (Eletrobrás, 2001).

A principal exigência é a redução da emissão existente hoje na térmica de Charqueadas (Termochar), com capacidade para gerar 72 MW. Ou seja, de acordo com o presidente da Fepam, Nilvo Alves da Silva, para que a Jacuí 1 entre em operação, sem ferir a legislação estadual, é necessária a modernização tecnológica da Termochar que apresenta uma taxa de emissão de poluentes de 515 gramas por segundo. Jacuí 1 deve produzir 350 MW e liberar 480 gramas por segundo. A maior restrição é justamente a emissão de dióxido de enxofre (SO₂ - precursor da chuva ácida).

Em função deste problema de emissões de SO₂, a Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC) está adaptando um sistema para captura deste poluente pela injeção de calcário no combustor da Termochar. Existe um acordo da CIENTEC com a CGTE para implementar sistemas similares nas unidades de Candiota.

A CGTEE também é proprietária da usina a carvão São Jerônimo, situada nas redondezas de Charqueadas, e também deve investir no processo de modernização desta térmica para diminuir a poluição emitida.

Finalmente, percebe-se que o futuro do carvão e do calcário se mostra mais promissor. Como consequência o aumento de geração de cinzas sulfatadas é inevitável. Logo, é necessário investir na aplicação deste material a fim aliar aspectos de ordem energética, ambiental e econômica.

2.7 – CARVÃO

2.7.1 - Formação, composição e alterações

O carvão é uma rocha sedimentar combustível formada pela decomposição parcial de matéria vegetal, soterrada originalmente em bacias pouco profundas, livre do contato do ar e, em muitos casos, sob a influência de aumento de pressão e temperatura. Este material carbonoso é convertido a carvão em dois estágios distintos: o primeiro estágio envolve alterações bioquímicas e o segundo se relaciona a mudanças geoquímicas.

A decomposição da matéria vegetal, no estágio bioquímico, depende da resistência das diversas partes das plantas ao ataque e das condições de profundidade de água existente. Caso esta matéria vegetal tenha sido exposta à atmosfera ou água, os fungos e bactérias podem causar a sua completa degradação. Se a água contiver bactérias anaeróbias a degradação não será completa. Nestas condições o protoplasma, proteínas, amido e celulose das plantas são facilmente decompostos enquanto a lignina é mais resistente. As partes mais resistentes, tanto ao ataque aeróbio quanto anaeróbio, são as camadas aderentes protetoras das plantas como cutículas, esporos, paredes de pólen e resinas.

No estágio geoquímico, com o decorrer do tempo e sob a ação da pressão, temperatura e tectonismo, ocorre uma gradativa carbonificação. Com o desenvolvimento deste processo ocorrerão maiores perdas de O_2 , H_2O e matéria volátil e maior será o teor de carbono e poder calorífico da matéria vegetal. Assim, estes são os principais critérios na análise do grau de carbonificação, também referido como *rank* do carvão.

De acordo com o grau decrescente de volatilidade e crescente do conteúdo de carbono os carvões podem ser classificados da seguinte forma: turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. Quanto ao modo de ocorrência podem ser denominados autóctones, quando formados no próprio local de deposição da matéria orgânica, ou alóctones, quando a matéria orgânica sofreu transporte até a bacia de deposição.

Existem depósitos contendo carbono nos quais a matéria inorgânica é predominante e que, portanto, não são classificados como carvão. Entre estes se destaca o xisto betuminoso. A conversão da turfa a carvão betuminoso é o resultado cumulativo da carbonificação. Já a conversão a antracito requer intensidade adicional de calor e pressão provocada, por exemplo,

por atividade ígnea local e/ou movimento das placas tectônicas com a formação de montanhas.

Como regra geral, o grau de carbonificação do carvão aumenta com o tempo geológico. Assim, os mais conhecidos depósitos de carvão betuminoso originaram-se nos Períodos Carbonífero (há 345 milhões de anos) e Cretáceo Superior (há 100 milhões de anos). Os carvões de menor *rank* são originados de depósitos mais recentes, do final da Era Mesozóica e início da Era Cenozóica. Os depósitos de turfa formaram-se mais recentemente, há menos de um milhão de anos, dentro do Período Quaternário.

No Brasil, as camadas de carvão se caracterizam pela heterogeneidade tanto na estrutura vertical como horizontal (Ramgrab et al. in Holz e De Ros, 2000). As variações ocorrem de jazida para jazida e de camada para camada.

O carvão pode apresentar-se em veios delgados ou espessos, sendo que os primeiros, em geral, cobrem uma grande área com espessura oscilando de 0,6 a 3 m. Estes provavelmente resultaram do acúmulo de material vegetal *in situ* e, parcialmente, de alguma matéria vegetal arrastada. Os veios mais espessos, que se caracterizam por cobrir pequenas áreas, são formados predominantemente por material arrastado e apresentam maior teor de cinzas.

A composição e propriedades físicas variam de carvão para carvão, conforme a proporção das diferentes partes que constituem as plantas e em função dos efeitos de pressão.

Devido às diferenças de resistência à degradação bioquímica de certas partes das plantas constituintes do carvão, ocorrem variações ópticas na petrologia dos carvões.

Os menores constituintes petrográficos orgânicos individuais do carvão são os macerais, que são divididos de acordo com sua reflectância em vitrinita, liptinita e inertinita. Os macerais também podem ser distinguidos de acordo com a cor e a fluorescência. Na descrição macroscópica (testemunhos de sondagem) são adotadas as seguintes terminologias: vitrênio, durênio, clarênio e fusênio.

Os principais minerais presentes em teor variado no carvão são os aluminossilicatos, carbonatos, sulfetos e cloretos. Entre os elementos constituintes dos minerais destacam-se o Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e Cl em concentrações acima de 0,1% (1000 ppm). Secundariamente, podem ser mencionados os elementos-traço, cuja concentração é inferior a 100 ppm.

2.7.2 - Variação da composição em função do *rank*

Vassilev, Kitano e Vassileva (1996, 1997) relataram alguns resultados de pesquisas referentes às relações entre o *rank* do carvão e sua composição química e mineralógica. Segundo estes autores, a evolução do *rank* é acompanhada de algumas mudanças tais como o aumento do conteúdo de C, K, reflectância da vitrinita, poder calorífico e densidade. Por outro lado, os teores de H, O, Ca, S, matéria volátil e reatividade tendem a diminuir. Um outro estudo relatado por esses autores indica que carvões de baixo *rank* apresentam baixo teor de SiO₂ e altos teores de CaO e MgO do que carvões betuminosos e semi-antracitos.

Normalmente, os teores de carbono, hidrogênio, matéria volátil e poder calorífico são parâmetros utilizados para indicar o *rank* do carvão. Também é comum associar-se carvões de baixo *rank* com altos teores de cinzas. Do ponto de vista químico, Vassilev, Kitano e Vassileva (1996, 1997) relataram em outro estudo que alguns elementos como K, Al, Si, Fe, Ca, Na, Ti ou minerais contendo estes elementos (pirita, illita, feldspato potássico, siderita, quartzo) e algumas fases orgânicas apresentam uma correlação positiva em relação ao teor de cinzas. Em outros experimentos observou-se uma tendência inversa, ou correlação negativa, com elementos como o S, Mg, Ca e Na. Assume-se que elementos que apresentam correlação positiva com o teor de cinzas são “importados”. Em contrapartida, elementos negativamente correlacionados seriam autógenos.

Concluiu-se naquele trabalho que carvões com alto teor de cinzas (baixo *rank*) são enriquecidos em H, N, O, S, SiO₂, Fe₂O₃, K₂O e S (daf). Por outro lado, carvões de alto *rank* são ricos em umidade, matéria volátil, carbono fixo, MgO, CaO, Al₂O₃, Na₂O, TiO₂ e SO₃. Carvões de *rank* médio são ricos em C e Al₂O₃ e apresentam características químicas intermediárias. Durante a combustão do carvão ocorre a volatilização, sorção e combinação do enxofre com álcalis e terras alcalinas. Assim cinzas de carvões de alto *rank* podem conter maior teor de enxofre.

Do ponto de vista mineralógico os minerais principais (superiores a 5%) da matéria cristalina do carvão são o quartzo, caulinita, illita, feldspato, calcita, pirita e gesso. Os vários tipos de carvão demonstram uma constituição qualitativa similar de elementos minerais maiores e menores.

Com o aumento de cinzas observa-se uma tendência de redução de sulfatos, fosfatos, óxidos e hidróxidos carbonatos e ao mesmo tempo de elevação em silicatos e sulfetos. Carvões com alto teor de cinzas são ricos em quartzo, illita, calcita, pirita e gesso. Já carvões

com baixo teor de cinzas exibem maiores proporções de montmorillonita, dolomita, sulfatos de Fe e óxidos e hidróxidos de Fe, Al, e Mg. Carvões com teor intermediário de cinzas são abundantes em caulinita, micas e siderita e menor conteúdo em plagioclásios e feldspatos potássicos.

Carvões com maior teor de cinzas são ricos em minerais acessórios enquanto aqueles com baixo teor são associados com minerais autógenos e orgânicos. Relata-se ainda que com o aumento do teor de cinzas a proporção de minerais acessórios aumenta e a concentração de elementos organicamente ligados diminui. Entretanto, alguns carvões de baixo *rank* são ricos em pirita, calcita e gesso autógenos bem como Ca e S organicamente ligados.

Os minerais acessórios são o quartzo, caulinita, illita, plagioclásios ácidos, muscovita, rutilo, apatita, óxidos e hidróxidos de ferro que são normalmente estáveis durante o intemperismo e a carbonificação. Outros minerais acessórios tais como a montmorillonita, biotita, piroxênio, plagioclásios básicos e feldspatos potássicos sofrem a ação do metamorfismo, convertendo-se em outras formas mais estáveis como as citadas anteriormente.

Minerais autógenos com carbonatos, sulfatos, fosfatos e cloretos apresentam origem e transformações mais complexas com a evolução do *rank*. A compactação diagenética de carvões de baixo *rank* ocasiona o desprendimento de água, dissolvendo uma parte dos minerais solúveis como os sulfatos, carbonatos e cloretos. Estes minerais se redistribuem e recristalizam em formas mais estáveis nos carvões de alto *rank*.

O avanço do metamorfismo, a lixiviação, a diferença constitucional das plantas e as diferentes condições regionais, deposicionais e paleoambientais nos depósitos de carvão são responsáveis pelas mudanças de diversos minerais, fases e elementos durante a formação da turfa e carbonificação. Assim, as cinzas de carvão resultam da soma das diferentes classes genéticas e diferentes comportamentos e distribuições durante a carbonificação. Logo, a distinção dos diferentes constituintes das cinzas deve ser feita mediante a combinação de dados químicos e mineralógicos.

2.8 - CALCÁRIOS

2.8.1 - Origem

As rochas sedimentares carbonáticas (calcários e dolomitos) são, provavelmente, a matéria-prima mais utilizada na indústria (Brandão e Schobbenhaus, 1997). O termo “calcário” é empregado para qualquer rocha que contenha mais de 50% de carbonato de cálcio ou de cálcio e magnésio (Ramgrab et al. in Holz e De Ros, 2000).

Em geral, a sedimentação de calcários resulta de processos químicos e/ou bioquímicos em ambiente marinho claro de águas rasas. Existem vários fatores que influem na precipitação de carbonatos tais como a temperatura, luminosidade, pH, pressão, presença de agentes precipitadores, de amônia, saturação de ânions CO_3^{2-} , processos orgânicos, ação bacteriana, remoção de CO_2 pela fotossíntese, etc. Estes fatores determinam os sítios de deposição dos sedimentos calcários. Os 3 tipos principais são: mares epicontinentais, margem continental e ambiente de mar profundo.

2.8.2 - Mineralogia

Para a maioria dos calcários, com poucas exceções, o teor de carbonatos (calcita e dolomita) oscila de 72 a 99%. Os principais constituintes mineralógicos são a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita e aragonita (CaCO_3). A aragonita é meta-estável e com o tempo converte-se em calcita, sua polimorfa. Em menor proporção encontra-se também outros carbonatos como a siderita (FeCO_3), anquerita ($\text{Ca}_2\text{FeMg}(\text{CO}_3)_4$) e magnesita (MgCO_3).

O quartzo está sempre presente em menores quantidades. Outras impurezas são o talco, a tremolita, a caulinita, a ilita, a clorita, serpentina, diposídio, opacos (sulfetos), fontes de Fe, Si e Al e mais raramente plagioclásios, muscovita, olivinas e esfênio. Também se encontram nódulos de areia, *chert* ou *flint* e pirita e fósforo.

2.8.3 - Classificação

Existem várias classificações de acordo com a gênese, textura, composição das partículas, seleção, porosidade, cimentação, recristalização, análises matemáticas, conteúdos biológicos etc. Mas a denominação mais empregada é a que se refere à variedade. Algumas das variedades são a seguir mencionadas:

- calcário argiloso – contém argila ou intercalações com folhelho;
- calcário betuminoso ou carbonoso – apresenta matéria orgânica do tipo asfáltica, oleosa, etc.;
- brecha calcária – fragmentos de calcário cimentados por cimento de carbonato de cálcio;
- calcário calcítico – possui alto teor de cálcio;
- pedra cimento – calcário argiloso com teores de SiO_2 , Al_2O_3 e CaCO_3 adequados para a fabricação do cimento Portland;
- calcário grau químico – rico em cálcio ou dolomito com 95% de carbonatos no mínimo;
- calcário coralíneo - rocha cujo fóssil dominante é o coral;
- coquina – encontrado em áreas tropicais, é formado por conchas;
- calcário dolomítico – alto teor de MgO ($\approx 16\%$);
- calcário ferruginosos – apresenta ferro como impureza, é amarelado ou vermelho;
- calcário conchífero – integralmente formado por ostras.

Boynton, in Brandão e Schobbenhaus (1997), cita outras variedades. Moraes (1996) menciona a classificação de Pettijohn (1957), baseada no teor de MgO na rocha dos calcários. Esta classificação segue o seguinte critério:

- Calcário calcítico - 0 a 1,1% de MgO ;
- Calcário Magnesiano - 1,1 a 2,1% de MgO ;
- Calcário Dolomítico - 2,1 a 10,8% de MgO ;
- Dolomito calcítico - 10,8 a 19,5% de MgO ;

- Dolomito - 19,5 a 21,7% de MgO.

Por uma questão de praticidade assume-se, em campo ou laboratório, que o calcário puro apresenta 90% ou mais de calcita com alguma aragonita. Admite-se também que o dolomito é composto por mais de 50% em dolomita.

2.8.4 - Reservas

As reservas Brasileiras de calcário, medidas e totais, são de 39,7 e de 81,2 bilhões de toneladas respectivamente (Brandão e Schobbenhaus, 1997). Já as reservas de dolomito, medidas e totais, são de 1,3 e 2,1 bilhões de toneladas respectivamente. Estes dados provêm de relatórios aprovados pelo DNPM. Na realidade as reservas geológicas são centenas de vezes maiores conforme estimativas de mapeamentos já realizados.

As reservas para indústria de cimento são amplamente distribuídas no país e ultrapassam 15 bilhões de toneladas, o que permite instalações e ampliações de novas fábricas. O mesmo pode ser dito para indústria de cal, já que as reservas de calcário para esta finalidade alcançam 8 bilhões de toneladas.

2.8.5 - Usos Gerais e como agente dessulfurante

As aplicações dependem das propriedades físico-químicas dos calcários. Mas os maiores empregos dão-se na indústria de cimento, na agricultura, para produção de ração e na produção de cal. Aliás, a cal é utilizada como matéria-prima de vários processos assim como solvente, absorvente, hidrolisante, aglomerante, desidratante, causticante, lubrificante, floculante, neutralizante, etc.

O emprego dos calcários brasileiros para dessulfuração do carvão tem sido estudado por vários pesquisadores (Carello, 1990; Ferret, 1990; Carvalho, 1993; Moraes, 1996; Santana, 1996). Detalhes mais específicos e profundos sobre este tema e acerca de reações entre calcário e carvão são abordados nas dissertações destes pesquisadores. De qualquer forma já se comprovou nestes trabalhos que nossos calcários, dolomíticos ou calcíticos, podem ser utilizados para esta finalidade com bons resultados. O uso de calcário na

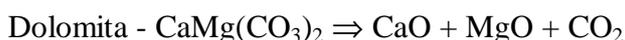
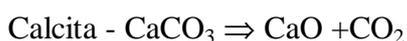
dessulfuração é um dos métodos mais baratos tendo em vista a abundância e o baixo custo deste material.

As características físicas e químicas do calcário são fatores importantes e que devem ser considerados para aplicação como dessulfurante. A composição química, a reatividade e especificações físicas como peso específico, densidade, características de moagem, de perda por abrasão, porosidade e durabilidade. Claro que é importante caracterizar calcários provenientes das jazidas mais próximas das termelétricas.

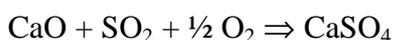
As espécies químicas envolvidas durante a captura do enxofre são: o CO, CO₂, SO₂ (espécies gasosas) e o CaO, CaSO₄ e CaS (compostos sólidos).

As reações envolvidas na calcinação e subsequente sulfatação dos calcários são as seguintes:

- Calcinação



- Sulfatação



Pode ocorrer a formação de zonas com deficiência de oxigênio (redutoras) nos combustores (Hansen et al., 1993). Neste caso, ao invés do SO₂ e CaO podem-se formar o H₂S e CaS respectivamente.



Mas, de acordo com Makarytchev et al. (1995), tão logo que a partícula de calcário utilizada deixa o combustor e entra em contato com o ar o núcleo (CaS) é convertido a CaSO₄ por difusão iônica do oxigênio através da película externa de CaSO₄. Por esta razão o CaS não é normalmente detectado no resíduo sólido pelas análises químicas. Abaixo de 800 °C o CaS é convertido à CaSO₄ sem desprendimento de SO₂ conforme a reação abaixo, sendo portanto aceitável ambientalmente.



Mais detalhes sobre os mecanismos de reação de sulfatação e influência da propriedade físico-químicas dos calcários são discutidos por Santana (1996).

2.9 - CAULIM

2.9.1 - Mineralogia e usos gerais

O nome “caulim” vem da palavra chinesa *Kao Ling* (colina alta) e designa um grupo de argilominerais de composição aproximada $Al_2Si_2O_5(OH)$. O Caulim é constituído por silicatos de alumínio hidratados. Os principais minérios são a caulinita, nicrita, dickita, anauxita e halloysita. O caulim tem várias aplicações devido a sua alvura natural e, após a queima, baixa granulometria natural, pouca abrasividade (maciez) e estabilidade química e estrutural (Ramgrab et al. in Holz e De Ros, 2000).

Este mineral é usado em várias indústrias como tintas, esmalte, petroquímica, cerâmica, borracha, plásticos, catálise, fibras de vidro, cimento, adesivos, peneiras moleculares, zeólitas, fármacos e cosméticos (Murat et al., 1992; Murray, 2000; Silva, 2000). Entretanto, o caulim é majoritariamente utilizado no mundo na indústria de papéis (45%) como carga (13%) e revestimento (32%).

No Rio Grande do Sul são encontrados depósitos na região de Várzea do Capivarita, município de Pântano Grande, e na região de Potreiro Grande, município de Mariana Pimentel.

2.9.2 - Tratamento térmico

A ativação térmica (600-900 °C) de minerais argilosos leva, por rompimento dos grupos de hidroxilas, à quebra total ou parcial da estrutura cristalina formando uma fase de transição com alta reatividade. A calcinação do caulim pode aumentar o valor agregado do caulim. Entre 500 e 700 °C o caulim se converte em um material amorfo e pozzolânico que retém um pouco de sua estrutura original, daí o nome “meta-caulim”.

A 980 °C o meta-caulim se decompõe em quatro fases distintas:

- espinélio Si-Al (mulita cúbica), fase principal 25-35%;
- mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), fase minoritária 4-6%;
- fase sílico-aluminosa (fase amorfa) 30-40% e
- SiO₂ amorfo 35-37%.

Segundo Sabir, Wild e Bai (2001) o meta-caulim mais reativo é obtido entre 700 e 850 °C.

A temperaturas superiores a 900 °C o caulim se decompõe nas formas cristalinas da mulita e cristobalita. Conforme Gerotto et al. (2000), a geração da mulita pode ser interessante para aplicação em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. Esta fase é interessante por agregar propriedades de fluidez, resistência mecânica, à corrosão e ao choque térmico.

A calcinação do caulim é feita ou em fornos rotatórios (*kiln*) ou em leitos fluidizados. Estes últimos permitem reduzir o tempo de calcinação de horas para minutos.

O uso de meta-caulim data de 1962 quando este foi incorporado ao concreto para construção da represa da hidrelétrica Brasileira de Jupia (Rajkumar, 2001; Péra, 2001). Cerca de 300 mil toneladas de caulim calcinado foram misturadas com cimento Portland. Até hoje estas estruturas não sofreram reações AAR apesar do agregado altamente reativo empregado (Sabir, Wild e Bai, 2001).

Uma das maiores aplicações do meta-caulim é como carga em plásticos usados para fabricação de fios. O meta-caulim tem uma alta capacidade dielétrica e boas propriedades de isolamento térmico.

A mulita é empregada em refratários, cerâmica e como substituinte do TiO_2 custando 1/5 do valor deste óxido (Chen, Lan e Tuan, 2000).

2.9.3 - Reservas

As reservas mundiais de caulim são estimadas em 14,2 bilhões de toneladas e concentram-se nos Estados Unidos, Brasil, Ucrânia, Reino Unido e China, somando mais de 96,0% do total. No Brasil, os estados do Amazonas, Pará e Amapá detêm aproximadamente 93,0% das reservas oficiais.

A oferta mundial de caulim, em 2000, foi de 22 milhões de toneladas. Os maiores produtores são os Estados Unidos, Brasil, Ucrânia, Reino Unido e China que juntos responderam por cerca de 70% da demanda (15,1 milhões de toneladas). Entretanto, de acordo com Murray (2000), os depósitos mais conhecidos e explorados se encontram no

sudoeste da Inglaterra (Cornwall), Estados Unidos (Geórgia e Carolina do Sul) e Brasil (Amazonas).

A tabela 2.4 ilustra as reservas e produção mundiais de caulim em 2000 de acordo com o Sumário Mineral de 2001, publicação do Departamento Nacional de Produção Mineral (2001).

Tabela 2.4 - Reserva e Produção Mundial.

Discriminação	Reserva (10 ³ t) ⁽¹⁾		Produção (10 ³ t)	
	2000	%	2000 ^p	%
Brasil	4.000.000	28,2	1.735	7,9
Estados Unidos	8.300.000	58,4	8.870	40,3
Reino Unido	260.000	1,8	2.500	11,4
Ucrânia	980.000	6,9	1.000	4,5
China	180.000	1,3	950	4,3
Outros Países	480.000	3,4	6.945	31,6
TOTAL	14.200.000	100,0	22.000	100,0

Fonte: DNPM; H. Murray; Metals and Minerals Annual Review; Mineral Commodity Summaries - 2001.

Notas: (1) Reservas totais (no mundo, estimada; no Brasil, oficiais em 1997) e

(p) Dados preliminares

Em 2000 o Brasil teve uma produção bruta de 4 milhões de toneladas. Obteve-se 1,735 milhões de toneladas de caulim beneficiado neste ano. Esta produção foi 14,36% maior que a do ano anterior e coloca o Brasil em 3º lugar na oferta mundial. Os estados do Amapá e do Pará apresentaram, respectivamente, uma produção de 43,6% e 40,3% do total nacional. O restante da produção interna provém de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Paraná e outros com menor produção.

Em 2000, a Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) foi a maior produtora de caulim beneficiado (756 mil toneladas) seguido de empresas como a Imerys Rio Capim Caulim, Pará Pigmentos, Horii, ECC do Brasil, Sociedade Caolinita, Empresa de Caolim, Mineração Caolinita, Irmãos Guilhermino, e Caolim Azzi.

No Rio Grande do Sul a Olivério Ribeiro é a maior produtora de caulim beneficiado.

2.9.4 - Importação e Exportação

A importação de Caulim, em 2000, foi pequena (5832 t), mas mesmo assim foi 44% maior em relação ao ano anterior. O Caulim provém dos EUA (47%), Argentina (30%), Reino Unido (11%) e Espanha (10%).

Já a exportação, neste ano, foi de 1,39 milhões de toneladas, 20% a mais que em 1999. A CADAM participou com a maior parte de caulim exportado (47%) seguida da RCC (25%) e a PPSA (20%). Os principais compradores foram a Bélgica (40%), Japão (18%), Países Baixos (10%), Estados Unidos (9%) e Itália (7%).

2.9.5 - Consumo Interno

Em 2000, o consumo interno (349,5 t) sofreu um decréscimo de 4% em relação ao ano anterior. A maior parte do caulim utilizado como *filler* provém de minas de São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul. O caulim tipo *coating* é fornecido pela CADAM (37,8%), Pará Pigmentos (11,2%) e Rio Capim Caulim (9,7%). A tabela 2.5 ilustra dados do mercado interno de caulim.

Tabela 2.5 - Principais Estatísticas do Brasil.

Discriminação		1999 ^(r)	2000 ^(p)
Produção:	Bruta (minério) (t)	3.598.326	4.100.000
	Beneficiada (t)	1.516.700	1.734.787
Importação:	Bens primários (t)	3.746	5.382
	(10 ³ US\$-FOB)	1.409	2.133
	Manufaturados (t)	3.593	5.608
	(10 ³ US\$-FOB)	4.640	4.534
Exportação:	Bens primários (t)	1.156.593	1.390.636
	(10 ³ US\$-FOB)	123.118	151.477
	Manufaturados (t)	2.263	2.086
	(10 ³ US\$-FOB)	4.129	3.950
Consumo Aparente ⁽¹⁾ :	Beneficiado (t)	365.183	349.533
Preços Médios Inter: ⁽²⁾ :	Beneficiado (US\$/t-FOB)	104	107
Preços Médio Nac. ⁽³⁾ :	Beneficiado (US\$/t-FOB)	110	115

Fontes: DNPM, MDIC – SECEX

Notas : (1) Produção + Importação - Exportação

(2) Média de preços de caulins no mercado americano.

(3) Média de preços de caulins nacionais para o mercado externo.

(p) Preliminar

(r) Revisado

2.9.6 - Perspectivas

Há perspectivas de aumento de produção para as empresas do Pará (RCC e PPSA) para cerca de 960 mil toneladas/ano em 2001 e 1,150 milhões de toneladas/ano em 2002 de caulim para revestimentos de papel e outros usos. A CADAM também tem uma previsão de expansão para 1 milhão de toneladas de caulim tipo “*coating*” a partir de 2002.

2.10 - SUBPRODUTOS DO CARVÃO

Nos processos de separação da fração mineral da fração carbonosa do carvão são gerados três tipos de subprodutos: resíduos de lavra, resíduos do beneficiamento, resíduos da queima do carvão (cinzas). As cinzas podem ser divididas de acordo com o processo de combustão do carvão em:

- escórias - constituídas por material de granulometria grosseira e blocos sinterizados com altos teores de carbono incombusto (5 a 20%). Provêm da queima de carvão granulado em equipamentos de pequeno porte geralmente em grelhas móveis;
- cinzas de fundo – é um material de maior granulometria e massa que segrega no fundo das fornalhas de combustão pulverizada ou leito fluidizado. Pode ser removido seco ou através de um fluxo de água. Apresenta um teor de carbono incombusto que varia de 1 a 5%;
- cinzas volantes ou cinzas leves - são resultantes da combustão de carvão pulverizado ou em leito fluidizado. Estas cinzas são descartadas no topo do combustor.

O processo de combustão pulverizado gera cerca de 75% de cinzas volantes e 25% de cinzas de fundo. Já pela combustão em leito fluidizado produz-se de 50 a 95% de cinzas volantes e de 5 a 50% de cinzas de fundo, conforme o carvão e granulometria utilizados. A granulometria das cinzas volantes é, em geral, inferior a 0,15 mm possuindo ainda altas frações abaixo de 0,05mm.

2.10.1 - Importância da caracterização e reciclagem das cinzas

Na verdade não somente as cinzas, mas todos resíduos susceptíveis de serem reaproveitados necessitam passar por uma etapa de caracterização. Segundo Glasser (1996), as chaves do sucesso para reaproveitamento de cinzas são, caracterização, performance e educação. A caracterização é uma etapa prévia necessária antes da utilização de um resíduo. A performance implica no estudo da viabilidade do material para uma dada aplicação. A educação é necessária para criar oportunidade de utilização do resíduo em questão. Além disto, é importante integrar os interesses ambientais, comerciais e científicos para assegurar um progresso rápido e regular na utilização de resíduos.

Entretanto, as pesquisas e desenvolvimento de novos materiais envolvendo resíduos como matéria-prima não são tarefas fáceis. A reciclagem é um instrumento de gerenciamento ambiental importante para alcançar o desenvolvimento sustentável. Contudo, a reciclagem deve ser responsável e exige um embasamento científico, do contrário isto pode gerar problemas ambientais maiores. Este tipo de estudo deve ser multidisciplinar abrangendo áreas como marketing, avaliação de performance, ciência dos materiais e ambiental etc. Entretanto, a fase de caracterização do resíduo deve contemplar:

- uma análise química completa;
- micro-estrutura e composição mineralógica;
- propriedades físicas como densidade, granulometria, viscosidade etc.
- caracterização ambiental: toxicidade, corrosividade, reatividade, potencial patogênico etc.

Os resíduos sólidos são os mais difíceis de caracterizar e requerem mais cuidados devido a sua composição imprevisível, altamente variável e heterogênea. É necessário eliminar ou compensar os efeitos de matriz e erros de medição. Além do rigor do procedimento analítico, a confiabilidade da análise depende das circunstâncias nas quais o resíduo foi gerado, transportado e estocado (Hoenig, 1998). O desenvolvimento de uma aplicação que adiciona maior valor ao resíduo também é importante, pois aumenta o apelo financeiro para a reciclagem (John e Zordan, 2001).

De acordo com Sabir, Wild e Bai (2001), o concreto é, provavelmente, o material de construção mais extensivamente utilizado no mundo. Como substância mais consumida somente a água supera o concreto. São produzidos 6 bilhões de toneladas de concreto por ano.

Isto se deve a abundância de matéria-prima para fabricação de cimento, baixo custo, versatilidade de adaptar o concreto a diversas formas. Por outro lado, a aplicação de cinzas em concreto supera qualquer outra aplicação para este material (Manz, 1997). Deve-se considerar que o nível de emprego de cinzas em cimentos e concretos é mais elevado que em outras aplicações. Um cimento Portland pozolânico pode apresentar em sua composição até 50% em cinzas (Bhattacharjee e Kandpal, 2002). Logo, é preciso encorajar este tipo de aplicação para as cinzas.

As cinzas apresentam uma infinidade de aplicações potenciais, mas, como resíduo ou subproduto da combustão do carvão, também carecem de um estudo de caracterização aprofundado visando sua valorização e utilização. Este material apresenta uma forma de uma estrutura cristalina esquelética rodeada por uma fase vítrea de composição variada. A composição particular das cinzas depende da natureza do carvão, das técnicas de moagem, das condições de combustão e do próprio sistema de recuperação. As cinzas são homogêneas, mas em uma micro-escala as partículas variam individualmente em tamanho, morfologia, mineralogia e em maior grau em composição química.

A composição final das cinzas depende dos parâmetros intrínsecos de cada sistema de combustão, da composição e geologia do carvão e de outros materiais adicionados no forno. Normalmente as cinzas de carvão são essencialmente sílico-aluminosas, mas quando se faz a dessulfuração do carvão, utilizando-se calcário, as cinzas podem conter também MgO, CaSO₄, CaS, CaO e CaCO₃. Portanto, as propriedades físico-químicas de qualquer outro material que participe da formação das cinzas também influirão nas características do produto final.

Logo, é preciso ter em conta que há uma quantidade considerável de fatores que regem as propriedades finais das cinzas. A predição da reatividade das cinzas necessita o conhecimento dos produtos que entram no forno, ou uma reconstituição do corpo mineralógico das cinzas e dos minerais que a originaram (carvão e, por exemplo, calcita, dolomita ou caulim). Em geral, a reatividade das cinzas é atribuída a fase amorfa das cinzas. Adamiec (1998) mostrou que esta fase é composta por vários minerais como mica, argilas e plagioclásios. Ou seja, a reatividade depende dos minerais presentes e sua proporção. Alguns pesquisadores (Minoux, 1994; Dominique, 1998; Adamiec, 1998) salientam a necessidade de definir um índice de atividade complexo para as cinzas. Este índice seria uma combinação de contribuições granular (dimensões, dispersão granular e friabilidade), reológica

(forma/dimensão, dispersão granular, friabilidade/porosidade) e química (superfície, dimensão, teor de amorfos).

Por isto a caracterização prévia das cinzas é imprescindível qualquer que seja a aplicação pretendida. Coutourier, in Carles (1978), diz que, para o estudo de subproduto industrial qualquer, é necessária uma análise mineralógica completa que permita definir e dosar os minerais presentes. Além disto, as análises químicas e mineralógicas devem ser acompanhadas de ensaios de resistência mecânica de corpos de prova experimentais de argamassas e concretos.

No caso de aplicações em material de construção, é preciso tentar favorecer o desenvolvimento de propriedades pozolânicas. Mas não basta não basta classificar as cinzas quanto às suas propriedades pozolânicas ou a capacidade de “liga“. Também é importante acompanhar a sua estabilidade química e mudanças físicas. É preciso considerar os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e, principalmente, de CaO e MgO . Manz (1999) atenta para necessidade de determinar, além da pozolanicidade e estabilidade, a hidraulicidade, reações álcali-agregados e resistência a sulfatos. Mas é imprescindível o monitoramento das propriedades das cinzas frente à hidratação.

2.10.2 - Tipos de cinzas

As cinzas tradicionais obtidas da combustão do carvão são chamadas de “sílico-aluminosas”. Este tipo de cinzas é rico, principalmente, em sílica, alumina e óxido de ferro.

Entretanto, quando se adiciona calcário ou cal a um sistema de combustão, obtém-se cinzas sulfatadas, ricas em cálcio e enxofre. Estas podem se classificar em, pelo menos, sílico-calcíicas e sulfocalcíicas (Ferrand, 1998).

Assim, um combustor de carvão pulverizado (1200-1600 °C), que possui um sistema de dessulfuração primário onde calcário é adicionado, gera cinzas chamadas sílico-calcíicas.

As cinzas sulfatadas obtidas da queima de misturas de carvão e calcita (ou calcário calcítico) em um sistema fluidizado (850 °C) são nomeadas de sulfocalcíicas.

Existem ainda outras variações definidas no decorrer deste trabalho. Assim, cinzas obtidas da combustão de misturas de carvão e dolomita (ou calcário dolomítico), a 850 °C, podem ser chamadas de sulfodolomíticas. Outro caso mais particular é o das cinzas geradas a

partir da queima de misturas de carvão, calcário calcítico e caulim. Neste caso, tais cinzas foram definidas como sulfocalcocaulínicas.

Pode-se dizer que os minerais cardinais do carvão ou linhita (caulinita, quartzo e muscovita) são o denominador comum entre todos tipos de cinzas. Entretanto, as diferenças entre as cinzas são decorrentes da utilização de outros compostos, como os calcários e caulim, e das diferenças entre os sistemas de combustão (temperatura, tempo de residência de partículas etc.).

2.10.3 - Notações empregadas

Nesta tese, as espécies químicas do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ serão freqüentemente citadas. Assim sendo, por uma questão de praticidade e também para evitar repetições, as notações usual, cimenteira e mineralógica serão empregadas alternadamente. As correspondências entre as notações e composição química a serem empregadas são as seguintes:

- $\text{CaO} = \text{C}$
- $\text{SiO}_2 = \text{S}$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$
- $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$
- $\text{SO}_4 = \hat{\text{S}}$ (notação própria)

A tabela 2.6 apresenta alguns exemplos de nome usual, notação usual, notação cimenteira ou adotada e espécies mineralógicas:

Tabela 2.6– Notações empregadas ao longo desta dissertação.

Nome usual	Notação usual	Notação cimenteira	Notação mineralógica
Hidróxido de cálcio	Ca(OH)_2	CH	Cal apagada ou Portlandita
Meta-caulinita	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$	AS ₂	Meta-caulinita
Silicato tricálcico	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	C ₃ S	
Aluminato tetracálcico hidratado	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	C ₃ AH ₆	
Gelenita hidratada	$(\text{CaO})_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}(\text{H}_2\text{O})_8$	C ₂ ASH ₈	Stratlingita
Silicato de cálcio hidratado	$(\text{CaO})_x\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_k$	C _x SH _k ou CSH	Tobermorita, xonotlita, hilebrandita etc.
Etringita	$(\text{CaO})_6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{26}$ ou ₃₃ * *depende da referência bibliográfica	C ₆ A $\tilde{\text{S}}$ ₃ H ₂₆ ou ₃₃	Etringita
Dióxido de carbono	CO ₂	$\tilde{\text{C}}$	-

2.10.4 - Formação das cinzas volantes

As modificações do carvão em função da temperatura podem ser resumidas da seguinte forma:

- 100 °C - ocorre o desprendimento da água superficial do carvão;
- 550 °C - ocorre a liberação do enxofre (decomposição da pirita), carbono residual e da água da portlandita (Ca(OH)_2) eventualmente formada;
- 850 °C – descarbonatação da calcita ou dolomita, eventualmente presentes no carvão;
- 1050 °C – eliminação de incombustos e da água de constituição das argilas, principalmente as micas (ex. muscovita); e
- 1200 °C – liberação de SO_x pela decomposição do CaSO₄, presente originalmente no carvão ou formado pela reação de calcários com SO_x.

A figura 2.5 mostra uma curva termogravimétrica teórica da combustão do carvão.

Entretanto, pode-se dizer que a combustão do carvão divide-se em três regimes. Na primeira etapa, o carvão aquecido libera os compostos voláteis (etano, alcatrão e outros hidrocarbonetos).

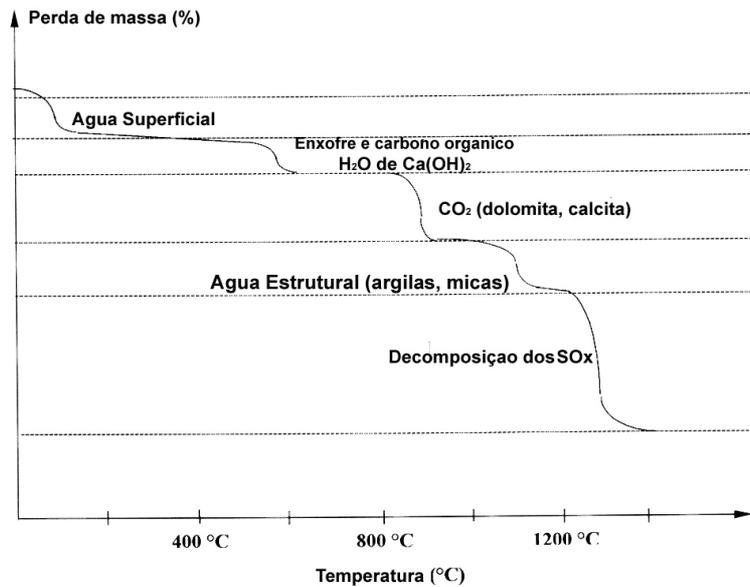


Figura 2.5 – Esquema de uma curva termogravimétrica da combustão do carvão (Ferrand, 1998).

O segundo regime começa quando a razão de volatilização é igual a razão de oxigênio difundido, capaz de consumir os hidrocarbonetos leves liberados. Depois de toda matéria volátil ter evoluído, o O₂ começa reagir com a superfície desgaseificada do carvão (semi-coque). No terceiro estágio, o sólido é consumido diretamente pelo O₂. Em função da larga distribuição granulométrica das partículas não esféricas e com composições diferenciadas podem ocorrer simultaneamente os três regimes.

Assim, após a queima dos voláteis, a matéria mineral, associada ou não a matriz carbonosa, fica exposta à combustão. A altas temperaturas estes minerais se fundem formando gotículas que podem se aglomerar. Ao mesmo tempo, ocorre a fragmentação das partículas de carvão, formação de poros e fissuras o que fragiliza a estrutura do semicoque. Avedesian e Davidson, in Junk e Brown (1993), esquematizaram um modelo para a combustão do semicoque como o encolhimento de uma esfera onde a taxa de difusão é um fator limitante para a reação química. Ross e Davidson, in Junk e Brown (1993), aperfeiçoaram este modelo acrescentando termos de cinética química.

Com o decorrer da combustão os fragmentos geram partículas de cinzas, normalmente esféricas. Estas podem se aglomerar ou se expandir devido à formação de gases no seu interior. Estes gases seriam principalmente o CO₂ e H₂O produzidos pela decomposição de carbonatos e minerais hidratados. As esferas, geradas por expansão, são chamadas de cenosferas apresentando baixa densidade e compostas, principalmente, por aluminossilicatos.

De acordo com Sarofim et al., in Pires (1990), a formação das cenosferas é favorecida na faixa de 930 a 1130 °C. Abaixo desta faixa de temperatura, o tempo necessário para formação das cenosferas é demasiado longo. Acima disto, a liberação abrupta dos gases deve provocar a ruptura das partículas. Existem também cenosferas contendo inclusões de pequenas esferas (< 1 µm) conhecidas por *plerosferas*.

Ferrand (1998) observou a presença de partículas esféricas em cinzas originadas da combustão do carvão a 850 °C. Esta temperatura não é suficiente para que se dê a esferonização das partículas (1400 – 1600 °C). Mesmo a presença de outros minerais que tenham ação fundente e possam formar compostos eutéticos, tal como um feldspato potássico (965 °C) ou silicato de ferro (1165 °C), não é suficiente para promover a esferonização a 850 °C. Além disto, Adamiec (1998), estudando a morfologia de carvão, também constatou a presença de esferas ocas, parcialmente preenchidas e plenas. Ou seja, o mecanismo de formação deste tipo de partículas, desenvolvido durante a combustão a alta temperatura, deve ser promovido também de forma natural como, por exemplo, pelo vulcanismo. Assim sendo, parte das partículas esféricas poderiam ser “herdadas” do carvão (Adamiec, 1998; Ferrand, 1998).

Fischer et al., in Pires (1990), elaboraram uma caracterização morfogenética das cinzas em função da exposição à combustão conforme ilustra a figura 2.6.

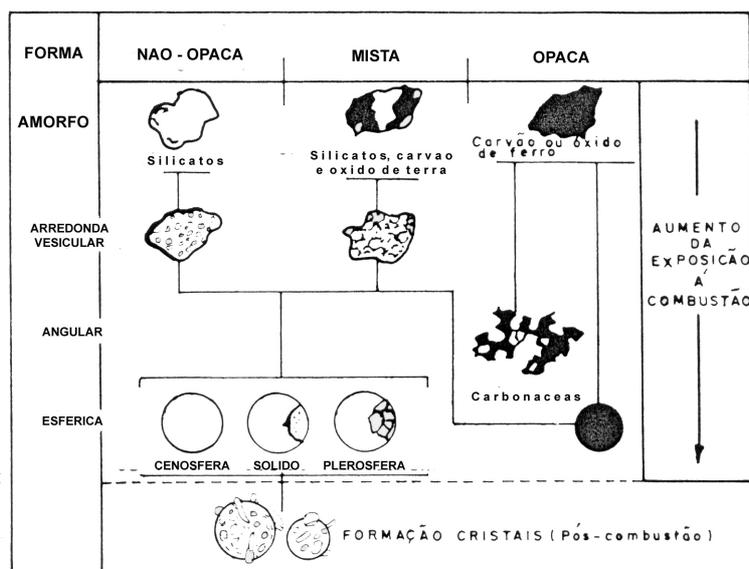


Figura 2.6 – Caracterização morfogenética das cinzas segundo Pires (1990).

A presença de partículas submícron com pico característico em torno de 0,1 μm também deve ser considerada. A formação destas não pode ser explicada por apenas um processo. Podem interferir mecanismos físico-químicos como:

- nucleação homogênea de espécies voláteis inorgânicas, ou seja, o resfriamento gera a condensação destes compostos na forma de pequenas partículas ($< 0,01 \mu\text{m}$). Este tipo de partícula pode apresentar um enriquecimento em elementos voláteis (Ga, As, Se etc.) e empobrecimento em elementos refratários (Al, Hf, Sc etc.). Estas também podem coalescer e formar partículas maiores (0,1 – 1 μm). Este mecanismo é tido como dominante;
- existência de partículas muito finas ($< 0,1 \mu\text{m}$) de carbono incombusto geradas na etapa de volatilização do carvão;
- a partir de inclusões minerais sub-micra provenientes do carvão, as quais são transportadas com os gases de combustão; e
- explosão de partículas maiores de cinzas, devido ao rápido resfriamento dos gases de combustão e posterior coalescência dos fragmentos muito pequenos.

2.10.5 - Composição Química e Mineralógica

Várias pesquisas sobre cinzas sílico-aluminosas induzem a pensar que se trata de um material de extrema simplicidade (Adamic, 1998).

- Simplicidade em termos de morfologia – considera-se que a maior parte das partículas é do tipo esférica;
- Simplicidade do ponto de vista químico – a sílica e a alumina são os dois elementos maiores;
- Simplicidade do ponto de vista mineralógico – existe uma fase amorfa única reativa (vidro sílico-aluminoso), normalmente predominante, e fases cristalizadas inertes (mulita, quartzo e magnetita).

Adamic (1998) fez um estudo profundo de cinzas volantes sílico-aluminosas e mostrou que estes materiais não são tão simples quanto se possa pressupor. Este pesquisador estudou a fundo as cinzas globais, determinou suas subpopulações e também as analisou. Foi feito um estudo detalhado e uma reconstrução sistemática por combinação linear das propriedades químicas, físicas, mineralógicas, morfológicas e tomo-morfológicas. Concluiu-

se que as cinzas apresentam um espectro mineralógico amplo o que obriga a justaposição de diagramas ternários múltiplos para poder representá-las.

Ferrand (1998) estudou cinzas sulfocalcíticas, obtidas em um combustor fluidizado, e também mostrou que este material também não é simples, apresentando características mineralógicas bem particulares. Observou-se que o sistema fluidizado é também um classificador granulométrico e, sendo assim, impõe uma repartição granular às cinzas. Também se concluiu que a composição química varia de forma significativa de uma população granular a outra. Foi constatado que estas cinzas eram compostas de 3 subpopulações com as seguintes características:

- o sulfato de cálcio se concentrou mais na população mais grossa;
- o óxido de cálcio se encontra predominantemente na fração intermediária;
- a fração sílico-aluminosa concentra-se nos ultrafinos.

Ou seja, as cinzas são um material complexo cujas características dependem do seu histórico mineralógico, geológico, características do carvão e de outros minerais empregados e sistema de combustão (Adamiec, 1998; Ferrand, 1998; Tassart, 1998). A complexidade das cinzas volantes decorre de modificações que começam antes do carbonífero. Adamiec (1998) afirma também que as cinzas podem ser consideradas como uma mistura de várias populações de indivíduos distintos, que possuem especificidades particulares e origens diversas que tornam obsoletos os mecanismos conhecidos de formação de cinzas volantes.

2.10.5.1 - Elementos maiores e menores

A composição química das cinzas depende da constituição e da granulometria do carvão original. Também influenciam o sistema de combustão empregado (leito fixo, fluidizado ou suspensão), temperatura e tempo de residência das partículas. Os elementos maiores são os aluminossilicatos, sílica, carbonatos, sulfetos e cloretos.

Os elementos menores são o Ca, Fe, Mg, K, Na, Ti, S, P, Mn e C. Quando se utilizam calcários para dessulfuração do carvão obtém-se cinzas sulfatadas. Assim, são encontradas outras espécies químicas nas cinzas: CaO, CaSO₄ e CaS. Este último é dificilmente detectado em análises químicas, pois se oxida a CaSO₄ tão logo deixa o combustor.

É possível também encontrar o cálcio associado a aluminossilicatos provenientes do carvão ou do próprio calcário. Estes compostos podem ser termicamente mais estáveis.

Por esta razão, Brady et al. (1994) investigaram a influência dos aluminossilicatos sobre a dessulfuração e a composição das cinzas. Assim, foram realizados experimentos de combustão em um forno do tipo mufla durante uma hora a 1200 K. Foram utilizadas misturas de FeS (fonte de enxofre), CaCO₃ ou Ca(OH)₂ (fontes de cálcio) e compostos de silício (aproximadamente 30% em peso da mistura). Os compostos de silício analisados foram o silício, a sílica, o ácido silícico, o caulim e o polimetil siloxano.

Constatou-se ainda que o silício e a sílica reduziram a eficiência dos sais de cálcio em reter o enxofre o que se deve provavelmente à formação dos aluminossilicatos de cálcio. Entretanto, o caulim e o ácido silícico pouco afetaram na captura do enxofre, enquanto o polimetil siloxano apresentou o comportamento inesperado de aumentar a retenção de enxofre, o que deve ser devido as suas propriedades de aglutinar e reter o SO₂ ou promover a dispersão do CaO sobre esta matriz aumentando a área ativa do sorbente.

Nos experimentos desta tese, o caulim foi utilizado para melhorar as propriedades pozolânicas das cinzas. Também se concluiu que este material em nada afetou o processo de dessulfuração. Isto é bastante positivo tanto do ponto de vista ambiental como para valorização das cinzas.

2.10.5.2 - Elementos-traço

Os elementos-traço, oriundos da matéria orgânica e inorgânica do carvão, distribuem-se nas cinzas em função da sua volatilidade, da granulometria das cinzas, condições de combustão (temperatura e atmosfera redutora ou oxidante) e tempo de residência no combustor.

Existem vários modelos nos quais a distribuição dos elementos-traço é relacionada a fatores como seu comportamento de volatilização a diferentes temperaturas (Davison et al., in Pires, 1990). Alguns pesquisadores sugerem ainda que os elementos-traço, associados com a matéria orgânica (Se, Ge, Ga etc.), apresentariam alta volatilidade enquanto aqueles associados à fração mineral do carvão não apresentariam esta característica. Outros modelos relacionam estes elementos à área superficial disponível dos produtos da combustão (Kaakinen et al., in Pires, 1990).

Kaakinen et al. e Davison et al. (in Pires, 1990) associaram a volatilidade dos elementos-traço ao ponto de ebulição destes elementos e de seus óxidos derivados. Mas

Smith, in Pires (1990), contesta esta hipótese já que existem vários elementos voláteis com altos pontos de ebulição.

Pires (1990) menciona algumas classificações para elementos-traço como a de Coles et al. (1975) baseada na classificação geoquímica de Goldschmidt (1954). Esta classificação estabelece uma relação entre a volatilidade do elemento durante a combustão e sua afinidade geoquímica no carvão. Outra classificação, também citada por Pires (1990), é a de Klein et al. (1975) o qual dividiu estes elementos em três grupos (I, II e III). Para outros pesquisadores (Smith, 1980; Coles et al., 1975 in Pires, 1990) existe ainda um quarto grupo composto por elementos com comportamento intermediário entre àqueles pertencentes aos grupos I e II. De qualquer forma a classificação foi feita em função da volatilização, condensação e distribuição dos elementos-traço nas cinzas com o decorrer da combustão.

Outros estudos sugerem que certos elementos traços têm alta afinidade por sulfetos como o Sb, As, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Hg, Mo, Re, Se, Te, Sn e Zn (Spears, Martinez e Lee, 1994). O As, Cd, Hg e Pb merecem atenção em função do impacto ambiental que estes elementos causam. Estes mesmos pesquisadores sugerem outra classificação dos elementos-traço em função de sua distribuição nas cinzas de fundo, cinzas volantes ou mesmo diretamente volatilizados. Assim a classificação, diferente da anterior, foi exposta da seguinte maneira:

- elementos da classe I são constituídos pelo Fe e Mn que são aqueles que acompanham as cinzas volantes, mas em proporção insignificante;
- elementos de classe II são os elementos Pb, Cu, Ni, Zn, Mo, e As, que se caracterizam por condensarem dentro da planta e são esgotados com as cinzas de fundo e também nas cinzas volantes de granulometria muito pequena; e
- elementos de classe III são compostos por elementos como o Hg e B, que se volatilizam sendo esgotados por todas fases sólidas sendo considerado ainda o Se que na verdade se enquadra em uma posição intermediária entre as classes II e III.

Andrade (1985) fez um interessante estudo da distribuição de elementos traços em cinzas volantes sílico-aluminosas de Candiota. Esta pesquisadora observou que, em geral, os elementos traços tendem a concentrar mais em partículas menores. O pH das cinzas foi igual a 4 propiciando a lixiviação de elementos maiores, menores e traços. A solubilidade destes elementos é inversamente proporcional ao pH e granulometria das partículas. Por esta razão as cinzas sílico-aluminosas depositadas em cavas, de minas a céu aberto, são suscetíveis de

contaminar aquíferos e solos. A inalação de micro-partículas, portadoras de metais pesados, também é perigosa. Assim, os impactos ambientais sobre animais, plantas e humanos são bastante elevados senão forem tomadas as devidas providências no abate das partículas.

2.10.5.3 - Mineralogia

A - Cinzas sílico-aluminosas

Pode-se dizer que, do ponto de vista mineralógico, as cinzas são constituídas por uma fração cristalina e outra não cristalina.

A associação cardinal pirita-quartzo-caulinita, normalmente, conduz a formação quartzo, mulita e hematita (Spears et al., 1994). Podem ser encontrados também a magnetita (Adamiec, 1998) e outros silicatos (caulinita, muscovita etc.).

No caso de cinzas sílico-aluminosas observa-se que, a 1200°C, a caulinita, muscovita e ilita decompõem-se em quartzo, cristobalita e mulita. Nesta temperatura a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) converte-se em coríndon (Al_2O_3). A maior parte dos silicoaluminatos se funde a alta temperatura gerando um domo amorfo. Na verdade, a mulita é a fase majoritária neste tipo de cinzas. O quartzo é totalmente “herdado” do material de origem e a magnetita também o é parcialmente. A fração amorfa pode ser múltipla e ligada a “herança” mineralógica. Esta fração é instável e, sob a ação do clima e tempo, tende a reagir formando argilo-minerais. Seus constituintes podem ser lixiviados das cinzas volantes devido à sua associação superficial.

Segundo Adamiec (1998), a fração amorfa das cinzas sílico-aluminosas provém também da transferência de massa de associações de minerais. Pode-se inserir nestes casos:

- fases resultantes da cristalização da mulita. Isto é, trata-se da estrutura desorganizada da cristobalita que não se cristaliza devido ao seu curto tempo de residência nas zonas de alta temperatura;
- outras fases líquidas podem existir ligadas a eutéticos ou peritéticos ternários principalmente em combustores do tipo pulverizado clássico, onde a temperatura é bastante elevada (1200-1600 °C);

- outro tipo de fase desorganizada é ligado a minerais pouco evoluídos, como a muscovita, cuja estrutura é mais sensível com a elevação da temperatura;
- A combinação de vários minerais também pode facilitar a formação de fases amorfas. É o caso de:

- argilas em presença da calcita o que pode ocasionar a formação de fases como a gelenita encontradas frequentemente nas escórias metalúrgicas;
- misturas de muscovita-quartzo que podem gerar fases do tipo das sanidinas.

A figura 2.7 ilustra as fases cristalizadas potenciais para cinzas volantes.

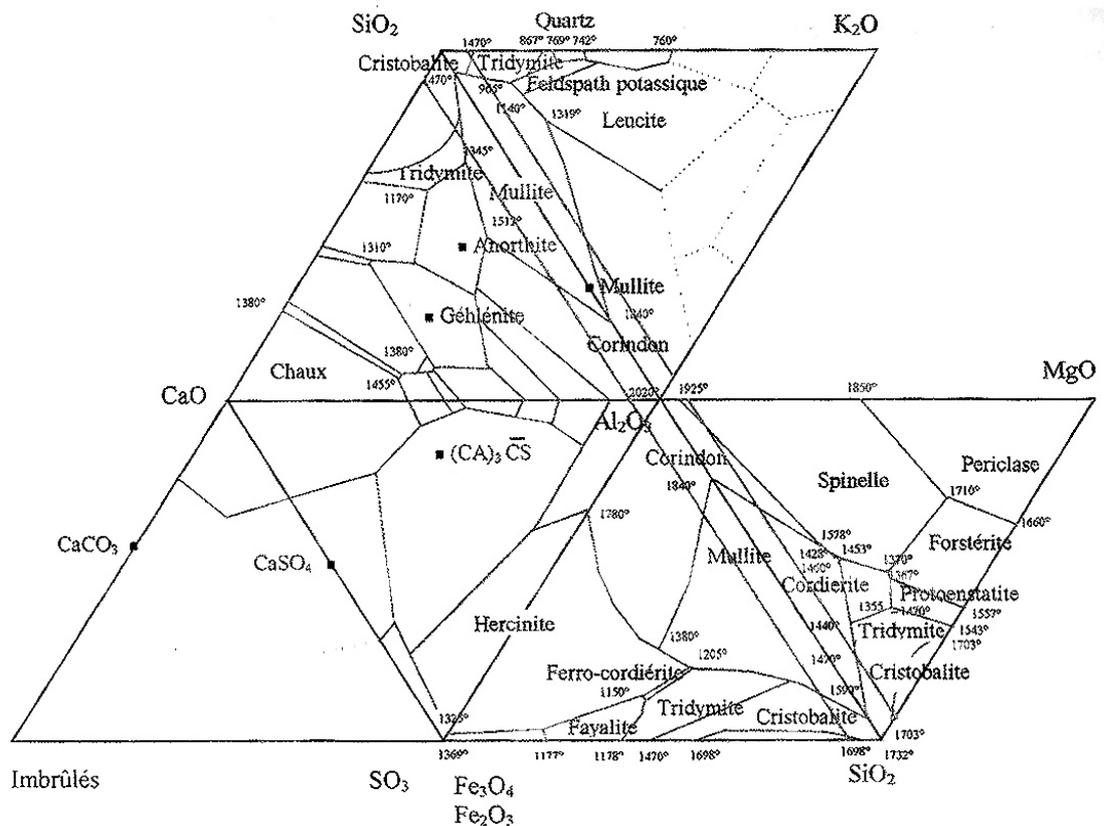


Figura 2.7 - Fases mineralógicas cristalinas prováveis de cinzas volantes (Adamiec, 1998).

B - Cinzas sulfatadas

As cinzas sulfatadas do tipo sulfocalcíticas, sulfodolomíticas e sulfocalcocalcálicas devem apresentar uma mineralogia distinta das sílico-aluminosas. Isto é normal já que há uma interação dos outros minerais (calcita, dolomita, caulim) queimados junto com o carvão.

Ferrand (1998) estudou as cinzas sulfocalcíticas, obtidas a 850 °C, e constatou a presença dos seguintes compostos:

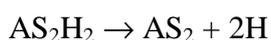
- hematita (Fe_2O_3) – resultante da decomposição da pirita (FeS_2) que também libera os SO_x ;
- sulfocálcicos: anidrita (CaSO_4) – produto neoformado resultado da reação entre a cal (CaO), formada pela decomposição térmica da calcita (CaCO_3), e os SO_x ;
- quartzo (SiO_2) - produto não neoformado e herdado do carvão; e
- muscovita ($\text{KS}_6\text{A}_3\text{H}$), provavelmente, também herdada do carvão, pois esta não se decompõe nesta temperatura.

Tassart (1998) também detectou em cinzas sulfatadas, além dos compostos acima citados, a presença de portlandita (Ca(OH)_2), magnetita (Fe_3O_4), periclásio (MgO), microclina (KAS_6), ilita calcinada ($\text{K}_{0,5}\text{A}_{1,5}\text{S}_2\text{H}$) e mulita (A_3S_2). A mulita e hematita foram encontradas em concentrações baixíssimas (traços). A anidrita é, realmente, a fase cristalina majoritária das cinzas sulfatadas.

O trabalho de Ferrand (1998) revelou que este tipo de cinzas, tal qual o tipo sílico-aluminoso, possui também uma fase amorfa. Esta fase é presente em menor proporção e apresenta compostos de natureza diferente dos outros tipos de cinzas. Isto é explicado pela menor temperatura de combustão ($850\text{ }^\circ\text{C}$), ou seja, as transformações térmicas são diferentes. Mas apenas a caulinita se decompõe em meta-caulinita nesta temperatura. As cinzas sulfocálcicas são regidas, essencialmente, pela associação cardinal de cal/meta-caulinita. Como resultado pode ocorrer a formação de silicoaluminatos de cálcio como a anortita (CAS_2) ou a gelenita (C_2AS) e sílica desordenada. A meta-caulinita, gelenita e sílica desordenada desenvolverão uma atividade pozolânica e hidráulica. As proporções destas dependerá da dimensão da caulinita, da quantidade de cal viva e do avanço da reação de neoformação da gelenita. O conhecimento destes 3 parâmetros permitirá prever a reatividade das cinzas volantes.

As reações de formação destes compostos ocorrem da seguinte forma:

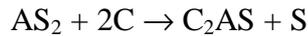
- Meta-caulinita



- Anortita



- Gelenita



O ternário da figura abaixo ilustra este tipo de cinzas.

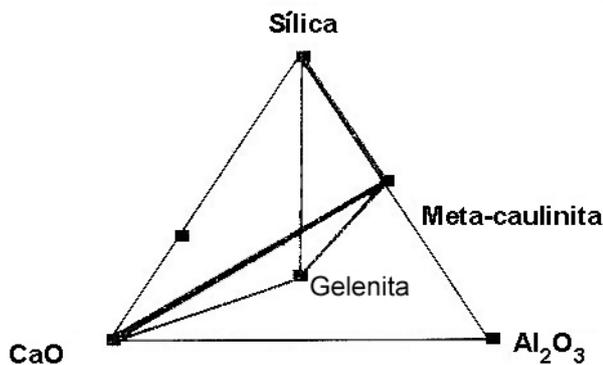


Figura 2.8 – Ternário provável para cinzas sulfatadas (Ferrand, 1998).

Ferrand (1998) estudou ainda o comportamento de cinzas sulfocalcíticas a maiores temperaturas. As cinzas sulfocalcíticas evoluem de um caráter pozolânico para hidráulico com a elevação da temperatura. Acima de 850 °C, estas cinzas podem ser chamadas de sulfocalcíticas “quentes” ou sílico-calcíticas. As entidades reativas dependerão das reações entre os compostos sílico-aluminosos e cálcicos (anidrita e cal).

A composição mineralógica continua a se diferenciar da obtida para cinzas sílico-aluminosas. A elevação da temperatura para 1050 °C só acentua a formação de meta-caulinita. Este composto ao reagir com cal viva produz silicoaluminatos de cálcio (larnita e gelenita). A presença de cálcio no sistema de reação desfavorece a formação da mulita, bastante comum em cinzas sílico-aluminosas, em favor dos silicoaluminatos de cálcio.

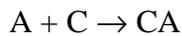
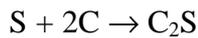
A 1200 °C ocorrem as mesmas reações observadas a 1050 °C com a formação da meta-caulinita seguido da gelenita e larnita. Além disto, a anidrita e quartzo, até então tido como compostos estáveis, participam de reações de neoformação. Ocorre também a formação da meta-muscovita (KA_2S_3) derivado da desidroxilação da muscovita. Esta última se decompõe e reage com o quartzo formando a belita (C_2S), composto usual dos cimentos. A anidrita converte-se em sulfoaluminato de cálcio ($((CA)_3CS)$). Ou seja, a elevação da temperatura:

- desestabiliza progressivamente o sistema de reação;

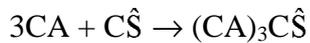
- promove a participação da anidrita e quartzo nas reações de neoformação; e
- gera compostos com caráter hidráulico.

As reações ocorrem da seguinte forma:

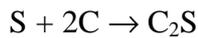
- Decomposição da meta-muscovita



- Em presença de anidrita ($CaSO_4 = C\hat{S}$):



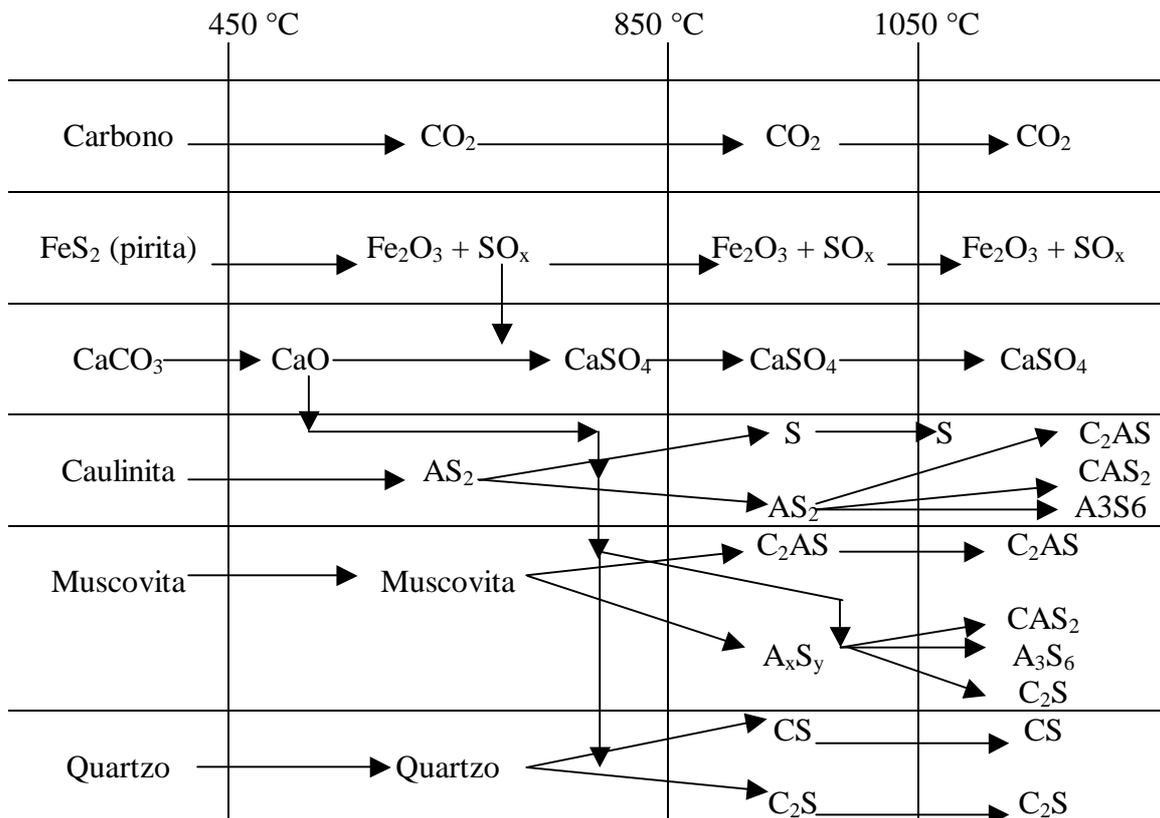
- Reação com o quartzo



Isto confirma que a presença de calcário modifica completamente o sistema de reação. A mulita, por exemplo, não se forma em presença de cálcio independente da temperatura.

Andréani (2002) realizou um trabalho muito interessante sobre as reações de neoformação utilizando minerais modelos; constituintes do carvão, calcário e caulim; com diferentes granulometrias.

Assim, baseado nos seus resultados bem como aqueles obtidos por Adamiec (1998) e Ferrand (1998), pode-se dizer que as transformações dos minerais maiores, decorrentes da elevação da temperatura, podem ser esquematizados da seguinte forma:



Pelas mudanças com a elevação da temperatura pode-se concluir que as características das cinzas vão depender também do ponto de injeção de calcário na caldeira. Ferrand (1998) propõe o esquema a seguir para as espécies encontradas nas cinzas em função da temperatura e ponto de injeção de calcário:

Temperatura

	Linhito	Carvão + calcário	Carvão	Calcário
	Cinzas Sulfocalcíticas "quentes"		Cinzas Sílico-aluminosas	
	<u>Maiores:</u> - $C_2AS + C_2S$ - $CA + C_2S$ - $(CA)_3C\hat{S}$ - $CaSO_4 + CaO$	<u>Maiores:</u> - Mulita + Quartzo - Vidro silicoso - Magnetita - Meta-muscovita - $CaSO_4$	<u>Maiores:</u> - Mulita + Quartzo - Vidro silicoso - Magnetita - Meta-muscovita	
1200 °C	<u>Menores:</u> - Quartzo, Hematita	<u>Menores:</u> - C_2S - $CA + C_2S$ - $(CA)_3C\hat{S}$	Cinzas Sílico-cálcicas "quentes" <u>Maiores:</u> - Mulita + Quartzo - Vidro silicoso - Magnetita - Meta-muscovita - $CaSO_4 + CaO$ <u>Menores:</u> - $CA + C_2S$ - $(CA)_3C\hat{S}$	
	Cálcio combinado elevado	Cálcio combinado médio	Cálcio combinado fraco	
1050 °C				
	Cinzas Sulfocalcíticas "mornas"		Cinzas Sílico-calcíticas "mornas"	
	<u>Maiores:</u> Quartzo+muscovita - Hematita - $C_2AS +$ vidro silicoso - $CaSO_4 + CaO$ <u>Menores:</u> - meta-caulinita	<u>Maiores:</u> -Quartzo+muscovita - Hematita - Meta-caulinita - $CaSO_4 + CaO$ <u>Menores:</u> - $C_2AS +$ vidro silicoso	<u>Maiores:</u> - Mulita + Quartzo - Vidro silicoso - Magnetita - Meta-muscovita - $CaSO_4 + CaO$	
	Cálcio combinado médio	Cálcio combinado fraco	Cálcio combinado muito fraco	
850 °C				

2.10.6 - Morfologia

Quanto à morfologia existem várias classificações. Fisher et al., in Andrade (1985), classificou as partículas em amorfas (opacas ou não), arredondadas, vesicular (opacas ou não), angular opaco, cenosferas, plerosferas, esfera sólida (não opaca), esfera opaca e esfera não opaca com cristais. Já Minoux (1994), Adamiec (1998) e Ferrand (1998) classificam as cinzas volantes em 5 tipos de grãos: esféricos (I), esponjosos (II), metálicos (III), quartzo e coríndon (IV) e incombustos (V).

Os grãos esféricos podem ser ocos, parcialmente preenchidos ou plenos. De acordo com Adamiec (1998), este tipo de partícula tem baixo poder refletor, cor cinza, suas dimensões variam de um a dezenas de microns. Não se polarizam sob luz polarizada, são isotropos ou cúbicos com reflexão interna sem cor característica. São partículas vítreas contendo, normalmente, silício, alumínio e potássio. Adamiec (1998) e Ferrand (1998) realizaram estudos mineralógicos de diferentes carvões submetidos a um tratamento térmico a 450 °C e 850 °C respectivamente. Estas temperaturas não são suficientes para a formação de esferas por fusão das partículas. Entretanto, se observou a presença de esferas. Isto confirma que este tipo de partículas pode ser herdado do carvão.

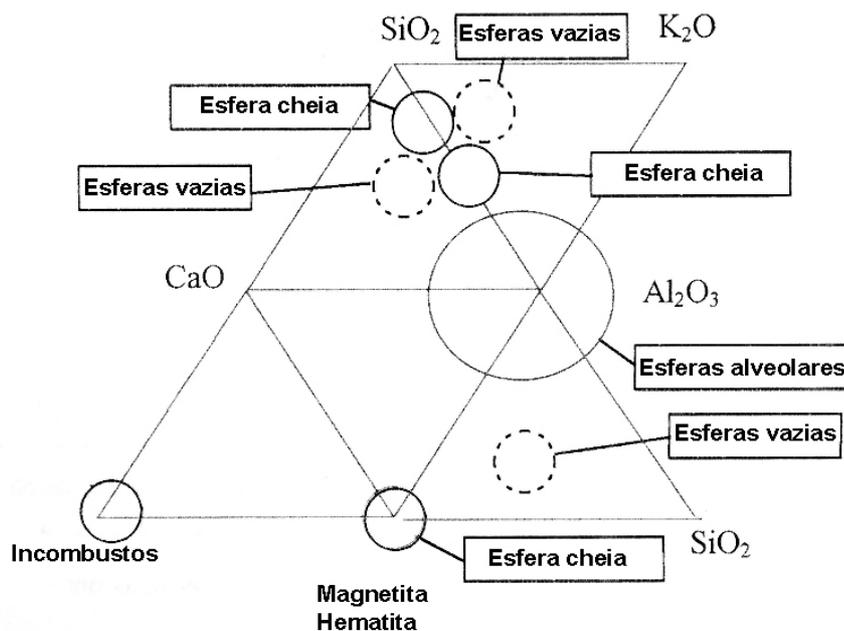


Figura 2.9 – Morfologia de cinzas volantes (Adamiec, 1998).

As partículas esponjosas, constituídas por grãos vesiculares ou alveolares, apresentam número e tamanho variável (alguns micrômetros a centenas de micrômetros), têm baixo poder refletor e são isotrópicos. Este tipo de grão exigiria maior demanda de água sob hidratação. Além do silício, alumínio e potássio, também apresenta carbono em sua composição. Nesta categoria se enquadram os feldspatos como a anortita e gelenita.

Os grãos metálicos têm alto poder refletor, algumas vezes, com reflexões internas avermelhadas. As estruturas lamelar, dentrítica e framboidal, típicas de resfriamento rápido, são bastante comuns. É o caso da magnetita e hematita (cor branca e anisotrópica). Pode se encontrar também outras estruturas contendo ferro como micas pretas (biotitas) ou anfíbolos.

A categoria do quartzo e coríndon caracteriza-se por grãos massivos, contornos relativamente regulares e granulometria superior a 200 μm . Também se pode incluir a mulita nesta classe a qual tem cor cinza, possui baixo poder refletor, mau polimento e uma reflexão interna branca e muito intensa o que mascara a anisotropia. O quartzo apresenta cor cinza e poder refletor baixíssimo. Reflexões internas claras mascaram a fraca anisotropia. O coríndon dado a sua alta dureza apresenta polimento ruim, baixo poder refletor e reflexões internas bastante intensas.

Os incombustos (carbono) se apresentam em estruturas foliares ou vesiculares. Apresentam coloração cinza-escuro, poder refletor mais elevado que os outros tipos e uma anisotropia bastante acentuada. Existem partículas superiores a 200 μm . Estes grãos têm uma forte porosidade interna, sendo superior aos outros tipos de grãos.

Adamiec (1998) analisou a morfologia de várias classes granulométricas de uma cinza sílico-aluminosa. Neste caso, as partículas do tipo I e II (esféricas e alveolares ou esponjosas) são predominantes e, por esta razão, têm maior participação superficial (atividade química) e volumétrica (atividade física). Contudo, todos os tipos de morfologia estão presentes em todas as classes granulométricas. Ou seja, a dimensão não é um critério para classificação morfológica. A incidência de partículas esféricas tende a aumentar com a redução da granulometria. Esta diversidade química e morfológica das cinzas também mostra que este material se trata de um sistema bastante complexo.

2.10.7 - Panorama das cinzas no Mundo

Menos de 25% das cinzas produzidas anualmente no mundo são utilizadas. Os maiores produtores mundiais de subprodutos da combustão do carvão são a China, o EUA e a Rússia em ordem decrescente. A China e os EUA têm níveis de utilização de cerca de 40% e 32% respectivamente.

Na Alemanha, Bélgica, e Holanda mais de 95% das cinzas produzidas foram empregadas em 1996 (Bhattacharjee e Kandpal, 2002). Em 1998, cerca de 50% das cinzas produzidas no Reino Unido foram empregadas.

A Índia gera cerca de 75 a 100 milhões de toneladas de cinzas ao ano das quais apenas 50% são utilizadas. Entretanto, está havendo um aumento crescente da utilização deste material que passa a ser considerado mais um recurso do que um resíduo (Chatterjee, 2000).

Nos Estados Unidos, cerca de 35% da energia provém da combustão de carvão betuminoso, em sua maior parte, com alto teor de enxofre (Kruger, 1995). Com a promulgação do “*Clean air act amendments* de 1990” as especificações para as emissões de SO₂ e NO_x tornaram-se mais rígidas. Isto intensificou a utilização de tecnologias para captura do enxofre. Plantas de combustão de carvão pulverizado, por exemplo, empregam lavadores para dessulfuração dos gases conhecidos por FGD (*Flue gas dessulfurization*). Já em usinas térmicas mais novas, como os leitos fluidizados, faz-se a adição de um sorbente de SO₂, usualmente o calcário, no próprio leito.

Em consequência do aumento da utilização de tecnologias de dessulfuração o volume de resíduos sólidos também sofreu um acréscimo.

De acordo com Graham (1997), os Estados Unidos produz cerca de 80 milhões de toneladas de subprodutos da combustão do carvão (CCBs) na forma de cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias de caldeiras e de lavadores de FGDs. Segundo a *American Coal Ash Association* (ACAA), a proporção de uso em relação ao volume produzido das cinzas volantes, de fundo, escória de caldeira e material de FGDs é de 22%, 30%, 55% e 6% respectivamente. A ACAA, as legislações estaduais e federais estão estimulando o uso destes resíduos para aumentar este percentual de utilização.

2.10.8 - Cinzas: Aplicações e Pesquisas em andamento

2.10.8.1 - No exterior

- Como material de enchimento de minas visando a evitar subsidências e como redutor de acidez do solo (Bland et al, 1995; Lyons, 1995; Meiers et al., 1995).
- Estabilização de resíduos líquidos e gasosos, redução da lixiviação, por exemplo, de drenagem ácidas de minas (Grandjean, 1989; Gupta e Torres, 1998; Scheetz e Earle, 1998; Iyer e Scott, 2001).
- Obtenção de cenosferas, partículas que se caracterizam por sua esfericidade, tamanho uniforme e baixa densidade. As cenosferas são usadas nas indústrias de refratários, polímeros, PVC, selantes, solas de sapato, poliuretano e poliésteres (Kirchen, Engert e Samper, 1995).
- Aplicações de 15 a 70% em massa na indústria civil em gesso, concretos especiais (leves e de alta resistência), cimentos, argamassas etc. (Sersale, 1980; Grandjean, 1989; Love e Viness, 1995; Scheetz e Earle, 1998; Manz, 1999). O gesso obtido pode ser usado como material de enchimento de minas. As cinzas de linhito também podem ser empregadas como “ligante” em construções (Papayianni, 1987).
- Outra aplicação é a confecção de materiais estruturais como postes e vigas para uso em minas (Chugh et al., 1995; Scheetz e Earle, 1998).
- Confecção de cerâmicas, ladrilhos, tijolos e louças a partir de misturas de cinzas volantes e argilas plásticas (Queralt et al., 1995; Barbieri et al., 1999; Iyer e Scott, 2001).
- A universidade estadual de Ohio estudou a utilização dos resíduos de unidades de dessulfuração de gases de combustão (FGD) de usina térmica para corrigir falhas de uma auto-estrada. Após um ano os resultados foram positivos sem alterações no meio ambiente ou águas subterrâneas (Payete et al., 1995; Scheetz e Earle, 1998; Pitance, 2000).
- Estudos realizados na Universidade de Kentucky sugerem que os resíduos dos processos de FGD hidratados podem ser empregados para captura do CO₂. A captura de outros gases como o H₂S e NO_x também é outra possibilidade (Taulbee et al., 1995; Iyer e Scott, 2001).
- Outros estudos apontam para a possibilidade do uso de cinzas volantes, após certos tratamentos, para produzir-se sorbentes para capturar o SO₂ gerado na queima do carvão (Al-Shawabkeh, Matsuda e Hatasani, 1995; Karatepe, Meriçoyu, e Küçükbayrak, 1995 e 1997).
- Outra linha de pesquisa seguida é a obtenção de minerais maiores como alumina, sílica, óxido férrico, gesso e sais sulfáticos (Shcherban, 1995; Iyer e Scott, 2001).

- Existem também estudos de aplicação de cinzas na agricultura visando aumentar a biomassa de plantas graças a sua ação neutralizante de pH, como agente de infiltração, como fonte de nutrientes e de eletrólitos (Venuat, 1981; Grandjean, 1989; Norton, 1995; Stewart e Daniels, 1995; Stout et al, 1995; Wang et al., 1995; Iyer e Scott, 2001).
- Produção de mulita (Iyer e Scott, 2001).
- Uma área de estudos também promissora é a de obtenção de zeolitas a partir de cinzas (Nugteren, Hollman e Jurcovicava, 1995; Querol et al., 1995; Iyer e Scott, 2001; Singh e Kolay, 2001; Rayalu et al., 2001). Trata-se de um material adsorvente que pode ser empregado para limpeza de um fluxo gasoso, substituição do fósforo em detergentes, tratamento de resíduos de água, resíduos radiativos, como regulador de aterros e ainda na forma de uma camada protetora sob o solo em regiões industriais.
- As cinzas também podem ser utilizadas como material de preenchimento em estradas, em camadas de fundação, tratamento de lamas ácidas etc. (Venuat, 1981; Grandjean, 1989).

2.10.8.2 - No Brasil

- Normalmente as cinzas de fundo, bem como a escória, são encaminhadas para aterros (Rissato, 1985). Na Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (CIENTEC) foram realizadas algumas pesquisas visando o aproveitamento deste material em misturas com cinzas volantes e cal. O objetivo era o de controlar a plasticidade destas massas a fim de produzir tijolos cerâmicos ou outros materiais. Os resultados foram positivos.
- Um trabalho a ser destacado foi o de Gobetti e Scarrone, in Rissato (1985), que estudaram a utilização das cinzas volantes da usina termelétrica de Charqueadas (RS) como insumo do cimento Portland. Concluiu-se que a adição de 20 a 30% deste material melhora o trabalho com a massa e a resistência do concreto obtido se mantém por mais tempo em relação ao material convencional.
- Já Albretch, in Rissato (1985), estudou a utilização deste material para confecção de aglomerados leves em geral a partir da expansão das argilas e a sinterização das cinzas volantes do Rio Grande do Sul.
- Souza, in Rissato (1985), também estudou a viabilidade de obtenção de agregados leves a partir da pelotização e posterior sinterização das cinzas volantes.
- A CIENTEC, através do projeto CICASOL, verificou experimentalmente a viabilidade técnica da utilização de cinzas e cal como estabilizante de solos bem como a possibilidade da construção de um pavimento semi-rígido (Rissato, 1985).

- Ceratti, in Rissato (1985), utilizou cinzas volantes provenientes de Candiota (RS) e cal dolomítica comercial a fim de analisar a ação das cinzas em um solo residual compactado. Concluiu-se que a utilização desta mistura como material para base de pavimentos foi viável. A resistência à compressão foi superior à especificada por bibliografia.
- Silva, in Rissato (1985), na linha de pesquisa de material para estabilização de solos testou misturas de areia de duna de praia e do rio Guaíba, cal dolomítica e cinzas volantes de Charqueadas e de Candiota. Existem também estudos da aplicação de cinzas volantes e de fundo: como fonte de silício, em misturas com cal, como fonte de hidróxido de cálcio, para confecção de tijolos e blocos os quais apresentam boa resistência, são mais leves e adequados para construção de paredes de alvenaria.
- Mais recentemente alguns pesquisadores (Fonseca, Nascimento e Brumati; 1995) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro desenvolveram um trabalho de confecção de espumas cerâmicas. Foram utilizados xisto, resina epóxi e microesferas de cinzas de carvão que foram comparadas com o material vítreo tradicionais. As espumas poliméricas sintáticas obtidas apresentaram melhores propriedades mecânicas, menor densidade e boa homogeneidade dimensional. Assim, se minimizou um antigo problema de deformação observado quando confeccionava espumas cerâmicas apenas com xisto.

Warpechowski et al. (1999) realizaram um trabalho de caracterização das cinzas da usina termelétrica de Candiota para aproveitamento cerâmico obtendo resultados promissores. Existe também um projeto para criação de um pólo cerâmico na região da Campanha. Assim, seriam produzidos telhas, azulejos, ladrilhos e blocos pré-moldados contendo e as cinzas da usina de Candiota seriam usadas para sua confecção (Anon, 2001).

2.11 - APLICAÇÃO DE CINZAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL – ARGAMASSA, CIMENTO E CONCRETO

2.11.1 - Cimento: definições e constituição

O clínquer é o material obtido pelo cozimento de uma mistura homogênea constituída de calcário (80%) e argila (20%) a 1450 °C. Joseph Aspdin, em 1824, patenteou esta mistura sintética de cimento Portland (Lea, 2001). Depois de preparado e moído, este material é misturado com gesso a fim de produzir o cimento Portland Artificial. De forma simplificada o

cimento pode ser definido como um material ligante utilizado na construção civil. Trata-se de um pó finamente moído que misturado com água sofre hidratação e endurece. Devido a esta propriedade de hidratação os cimentos são chamados de cimentos hidráulicos sendo que o mais importante destes é o Portland.

Basicamente o cimento é composto por 4 óxidos: CaO (60 a 66%), SiO₂ (19 a 25%), Al₂O₃ (3 a 8%) e Fe₂O₃ (1 a 5%). O CaO provém de materiais contendo cálcio (calcários, giz, corais etc.) e os outros óxidos derivam de materiais argilosos (argilas, folhelhos, ardósias etc.). Podem ser também utilizados outros materiais como areia, Fe₂O₃ e bauxita para ajuste de composição. O teor de alguns compostos como fluoretos, fosfatos, óxidos metálicos, sulfetos e álcalis devem ser controlados. Os teores de MgO e enxofre devem ser inferiores a 4% e 3% respectivamente. O gesso também é um material essencial adicionado (5%) durante a etapa de moagem do clínquer a fim de controlar o tempo de cura do cimento.

Os sólidos constituintes do cimento podem ainda ser classificados em três tipos de acordo com a reatividade, dimensão e superfície: hidráulicos, pozolânicos e inertes (Benezet, 1997).

A - Sólidos Inertes

São materiais inertes face às reações pozolânicas. Tratam-se de estruturas cristalinas cuja inércia deve-se, provavelmente, a um número superior de ligações e a uma estrutura e organização atômica particulares.

B - Sólidos Hidráulicos

A reatividade hidráulica pode ser definida como a aptidão que certos hidratos têm de conferir rigidez a um material sem a necessidade de adição de cal. Pode-se dizer que estes hidratos obtidos têm virtudes coesivas e ligantes (Ferrand, 1998).

Os quatros principais componentes do cimento são hidráulicos: o silicato tricálcico ou alita ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$), o silicato bicálcico β ou belita ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \beta\text{C}_2\text{S}$), o aluminato tricálcico ou celita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$) e a aluminoferrita tetracálcica ou milenita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$). Os dois primeiros são os constituintes hidráulicos mais

importantes. Sob hidratação obtêm-se silicatos de cálcio hidratados ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{CSH}$) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CH}$). Os CSH são responsáveis pela resistência do cimento. Nesta categoria também se enquadram silicoaluminatos de cálcio como a gelenita e anortita, presentes em cinzas sulfatadas.

C - Sólidos Pozolânicos

Os sólidos pozolânicos são materiais silicosos, aluminosos ou ferruginosos que não possuem, em si, nenhuma propriedade ligante. Mas estes materiais, sob temperatura e pressão normais e apresentando certos estados de cristalinidade e de estrutura, podem reagir em presença de água e cal. A reação pozolânica é uma reação de dissolução-precipitação contendo parâmetros múltiplos e interdependentes. Como resultado, obtêm-se hidratos insolúveis, sílico-cálcicos ou alumino-cálcicos, possuindo propriedades ligantes. De acordo com Pichon, in Benezet (1997), pode-se atribuir um índice de pozolanicidade a estes compostos em função de seu comportamento mecânico (“potencialidade mecânica”), de sua capacidade de consumir a cal e do aparecimento de novas espécies hidratadas (“potencialidade química”). Segundo Benezet (1997), a reação pozolânica pode ser decomposta nas seguintes etapas:

- hidratação e dissolução da cal: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
- dissolução do sólido pozolânico por ataque hidroxílico dos íons OH^- liberados pela dissolução da cal;
- supersaturação da solução em íons silicato e cálcio em relação ao silicato de cálcio hidratado e
- germinação de silicatos de cálcio hidratados (CSH) no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

A figura seguinte ilustra estas etapas:

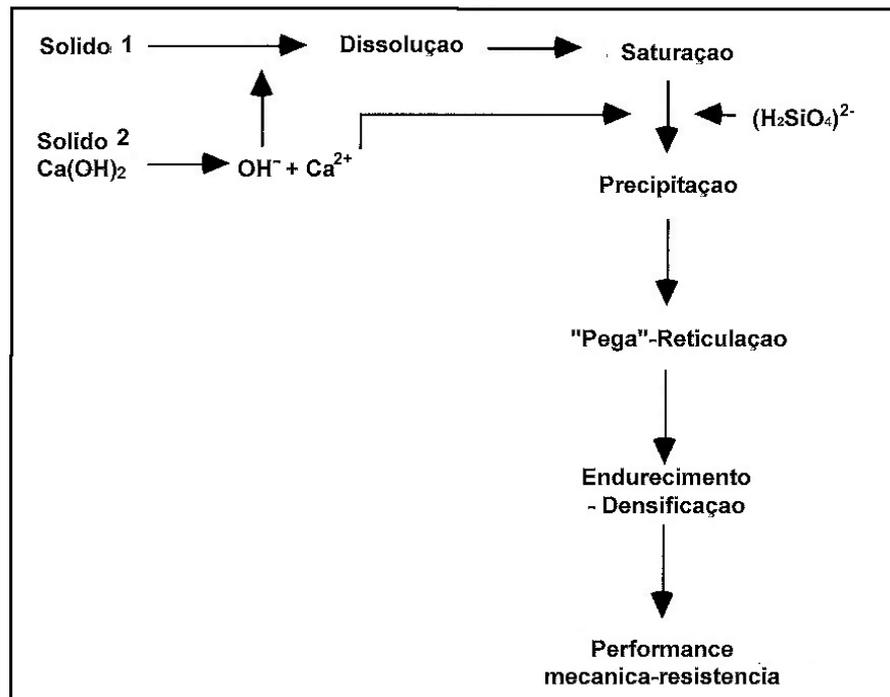


Figura 2.10 – Representação esquemática do desenvolvimento da reação pozolânica (Benezet, 1997).

Os subprodutos silicosos com propriedades pozolânicas têm o potencial de aumentar a durabilidade do cimento Portland hidratado. Como consequência da reação pozolânica ocorre o desenvolvimento de uma microestrutura densa, que reduz a agressividade e acesso do meio externo aos canais de poros do material. Além disto, a reação pozolânica reduz os níveis de alcalinidade e de Ca(OH)_2 . Assim, a probabilidade da ocorrência de reações álcali-agregados (ASR) e da formação de etringita secundária também é diminuída (Guerrero, Hernández e Goñi, 2000).

O tamanho das partículas é importante para a reação pozolânica. Os hidratos neoformados (CSH) formam uma película protetora que reduz a velocidade de reação pozolânica e isola o grão da solução. As partículas mais finas não são afetadas e são totalmente consumidas. Entretanto, os grãos maiores sofrem maiores problemas de barreira difusional. Daí a importância da dimensão das partículas sobre o avanço da reação. A temperatura também é importante, pois sua elevação promove um aumento da difusão das espécies reagentes na película de CSH.

Portanto, a reação pozolânica é parcial e os parâmetros cinéticos serão determinantes para seu desenvolvimento. Num primeiro momento, o meio reacional (razão mássica CaO/SiO_2 – condição hidrodinâmica) controla a reação. Em seguida, a camada neoformada (CSH) passa a controlar a reação. Neste caso, a espessura desta película domina a difusão.

Logo, a reação pode ser bloqueada por esta película ou ainda pelo desaparecimento da água do meio estático.

2.11.2 - Cenário atual do mercado de cimento no Brasil

O Departamento Nacional de Produção Mineral (2001) fez, em sua edição do Sumário Mineral de 2001, um interessante levantamento sobre o cimento, seu mercado e perspectivas.

Segundo este órgão, o Brasil tem uma participação mundial de 2,30% em produção de cimento ocupando a 6ª posição no mundo. Perdemos para a China com produção, em 2000, de 576 milhões de toneladas (33,84%), Índia (5,58%), Estados Unidos (5,42%), Japão (4,55%) e Coréia do Sul (2,94%).

O cimento é produzido em 21 estados do Brasil, Minas Gerais detém a maior produção (21%) seguido de São Paulo (19,7%), Paraná (9,7%), Rio de Janeiro (7,4%), Distrito Federal (4,8%), Sergipe (4,8%), Rio Grande do Sul (4,5%) e demais estados (39,21%). Em ordem decrescente de produção, por região, o Sudeste concentra 53,51% seguido do Nordeste (18,56%), Sul (14,97%), Centro Oeste (10,02%) e Norte (2,95%). Foram produzidos 39,2 milhões de toneladas de cimento em 2000.

As principais empresas produtoras de cimento são: Grupo Votorantin (41,87%), Grupo João Santos (11,42%), Grupo Cimpor (9,03%), Grupo Holdercim (8,93%), Lafarge (8,32%), Grupo Camargo Correia (8,07%), Grupo Tupi (3,66%), Soeicom (2,96%), Itembé (2,21%), Ciplan (1,76%), Ribeirão Grande (1,70%) e Cibrex (0,05%).

As importações foram baixas em 2000 (157,3 mil t) sendo 99,2% de cimento Portland comum e 0,80% de cimentos brancos. O cimento Portland comum foi importado da Venezuela e México enquanto o cimento branco veio do México, Colômbia, França, Bélgica, Dinamarca e Estados Unidos.

As exportações, em 2000, alcançaram a cifra de 185,7 mil toneladas o que corresponde a 0,47% da produção nacional. Em relação a 1999, houve um decréscimo de 34,54% nas exportações. Os Países consumidores foram a Argentina (43,27%), Paraguai (40,18%), Venezuela (6,99%), Bolívia (5,95%), Peru (2,35%), e Colômbia (1,29%).

2.12 - VANTAGENS DO EMPREGO DE POZOLANAS EM ARGAMASSAS, CIMENTOS E CONCRETOS

Foi o francês Foilloux, em 1951, que patenteou a idéia da utilização de cinzas na fabricação de cimentos.

As vantagens para a indústria cimenteira são que as cinzas, diferentes da argila, não precisam ser secas e moídas, são fáceis de transportar, amostrar e dosar. Por isto, muitas fábricas de cimento abandonaram a extração de argila na França (Venuat, 1981).

Na etapa de moagem do cimento é necessário obter-se um produto bastante fino (3000 – 5000 cm^2/g). As cinzas podem ser empregadas para reduzir mais ainda a granulometria do cimento, desenvolver maior reatividade e obter uma mistura homogênea. O rendimento dos moinhos também aumenta, em 5 a 10%, pois as cinzas acabam tendo uma ação como agente de moagem. Outra vantagem é que o acréscimo de 1 tonelada de cinzas permite uma economia de 100 kg de combustível. As cinzas fundidas também podem ser adicionadas na moagem.

Assim, os cimentos chamados pozolânicos são misturas de cimentos Portland e material pozolânico natural ou artificial.

Pozolanas são materiais contendo sílica e alumina em formas reativas capazes de se combinar com cal em presença de água para gerar compostos com propriedades “cimentosas”. As pozolanas naturais são materiais de origem vulcânica e algumas terras diatomáceas. Entre as pozolanas artificiais figuram as cinzas volantes, microsílica, argilas e folhelhos, escórias e meta-caulim (Costa, 2000). O emprego deste tipo de pozolanas, em cimentos proporciona a obtenção de um material com maior resistência, maior durabilidade, melhor aparência e menor permeabilidade. Como conseqüência se desenvolve uma melhor a resistência ao ataque de sulfatos e cloretos (Shayan, Diggins e Ivanusec, 1996; Cao et al., 1997; Rajkumar, 2001).

Outro aspecto importante é que o emprego de subprodutos como matéria-prima, ao invés de resíduos, tem um caráter ecológico. A utilização de cinzas, ou de outras pozolanas artificiais, permite resolver o problema de sua disposição final. Ao mesmo tempo há uma redução do consumo de recursos naturais, de energia de fabricação de cimentos e de emissões de CO_2 (John e Zordan, 2001; Rajkumar, 2001; Sabir, Wild e Bai, 2001; Bhattacharjee e Kandpal, 2002). Ocorre, portanto, a economia do consumo de terra, água e calcário. As cinzas utilizadas para fabricação de tijolos e construção de aterros para auto-estradas permitem poupar terra. A água que seria empregada na disposição de cinzas também é economizada. A

produção de cimento contendo cinzas também requer um consumo menor de energia e, portanto, de carvão.

Calcário é empregado na fabricação do clínquer que, por sua vez, é utilizado na fabricação dos cimentos. Entretanto, os cimentos Portland pozolânicos requerem uma quantidade menor de clínquer. Por consequência, há uma redução do consumo de calcário. A redução dos consumos de calcário e carvão também contribui para diminuição da geração de CO₂.

2.13 - PERSPECTIVAS PARA O CRESCIMENTO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA E O EMPREGO DE CINZAS NESTE SETOR

Fonseca, Nascimento e Brumati (1995) previam, para o ano 2000 no Brasil, a geração de cerca de 9 milhões de toneladas por ano de cinzas. As previsões foram bem próximas da realidade. De acordo com anuário mineral de 2000 do DNPM, neste ano foram consumidos 17 milhões de toneladas de carvão metalúrgico (62%) e energético (33%). Ou seja, se considerarmos um teor médio de 40% em cinzas, foi gerado um montante de cinzas de quase 7 milhões de toneladas. Segundo Warpechowski et al. (1999), somente a usina termelétrica Presidente Médici, de Candiota, produz um milhão de toneladas de cinzas por ano sendo das quais 80% volantes. Neste mesmo município há uma extração de argila (50 mil toneladas ao mês) para recomposição topográfica sem o devido aproveitamento do seu potencial econômico. Por esta razão pretende-se criar um pólo cerâmico na região da Campanha (Anon, 2001). As cinzas (30%) e argilas (70%) serão usadas como matéria-prima para confecção de telhas, azulejos, utilidades domésticas, ladrilhos e blocos pré-moldados. O projeto, iniciado em 1996, é uma parceria com o Instituto de Pesquisa Cerâmica de Shigaraki, da província japonesa de Shiga – co-irmã do RS.

De acordo com o DNPM (2001), a Camargo Correia Cimentos (CCC) investirá R\$ 270 milhões em uma nova unidade em Ijaci (MG) que deve operar a partir de 2002. Na fábrica de Pedro Leopoldo, segunda no Brasil, investiu-se R\$ 40 milhões para a produção de cimento branco. A CCC disputará este segmento, calculado em 60 mil t/ano, com o Grupo Votorantim o qual produz cimento branco em Irajá (SP).

Um investimento de R\$ 270 milhões está sendo aplicado pelo Grupo CIMPOR para instalação de duas fábricas de cimento no Estado da Paraíba que devem produzir 1,7 milhão de toneladas de cimento por ano. A previsão de partida das fábricas é para 2003.

Três fábricas de médio porte com capacidade entre 600 mil e 700 mil t/ano estão sendo construídas nos Estados do Pará (município de Itaituba), no Piauí (município de Fronteiras) e na Bahia (município de Ituaçu) pelo Grupo João Santos.

O Grupo Lafarge investiu R\$ 2 milhões em marketing a fim de aumentar as vendas em 3,0% para o mercado de Minas Gerais e 2,0% para o Rio de Janeiro.

O Setor de pavimentação de estradas também deve passar por um aumento de utilização de concreto. Atualmente este material é utilizado em 3% da pavimentação de pistas, mas há uma previsão de uso em 20% das rodovias para os próximos 10 anos. A Universidade Federal de Ouro preto, junto com a ABCP-MG, está desenvolvendo um curso de pós-graduação para o uso de cimento em rodovias.

Daí a importância do desenvolvimento de pesquisas que comprovem os benefícios da utilização de cinzas para fabricação de cimentos e concretos. O aumento da produtividade deste setor será acompanhado do incremento do emprego de cinzas para esta aplicação.

Além disto, é preciso considerar que o crescimento econômico requer suporte energético e não se podem ignorar as reservas de carvão existentes. Mas é necessário utilizar este combustível de forma responsável, ambientalmente aceitável. As restrições às emissões sulfurosas impõem a captura de enxofre. Mas não basta transferir o poluente que seria emitido na atmosfera para as cinzas. É necessário estudá-las e valorizá-las, pois o que não faltam é aplicações como as mencionadas anteriormente. Entretanto, em função da oscilação da composição do carvão, dos agentes desulfurantes (calcários) e técnicas de processamento as características das cinzas, material de FGD e escória de fornalhas variam significativamente de uma planta para outra. Ou seja, cada caso é particular e requer um estudo aprofundado. É preciso parar de olhar as cinzas como um resíduo problemático que precisa ser disposto em aterros. Várias pesquisas já provaram que este material pode ser convertido em uma fonte de renda sem prejuízos ao meio ambiente. É necessário que estas pesquisas sejam incentivadas e intensificadas no nosso país.

O fato que a valorização comercial dos resíduos sólidos possa constituir em uma receita importante para unidades termelétricas permitirá ao carvão ser mais competitivo frente às outras fontes de energia. Os ganhos obtidos poderiam ser utilizados, por exemplo, para reduzir o custo do MW.

2.14 - CASOS APLICADOS DE UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM CIMENTOS, ARGAMASSAS E CONCRETOS: BENEFÍCIOS RESULTANTES

2.14.1 - Meta-caulim

O meta-caulim também tem sido empregado em cimentos, concretos e argamassas dado as várias melhorias que proporciona (Brooks e Megat Johari, 2001; Gruber et al., 2001; Moulin, Blanc e Sorrentino, 2001; Péra, 2001; Vu, Stroeven e Bui, 2001). A taxa de avanço da reação deste composto com cal em água, a longo prazo, é uma função linear decrescente do índice de aglomeração. A curto prazo, a velocidade de reação é proporcional à superfície externa do meta-caulim (Garcia-Diaz, 1995). Os principais benefícios são: maior resistência compressiva a longo prazo, menor calor de hidratação, menor permeabilidade, melhor trabalhabilidade, redução dos coeficientes de difusão (menor porosidade) e maior resistência a sulfatos, cloretos e ácidos orgânicos e inorgânicos. Além disto, previne ou minimiza o risco de reações álcali-agregados (AAR) e reduz o fenômeno da eflorescência em consequência de perda de água estrutural. Teores de utilização maiores (acima de 10%) também reduz o encolhimento autógeno e químico (Rajkumar, 2001; Sabir, Wild e Bai, 2001). Ao contrário das cinzas, o meta-caulim promove um desenvolvimento de resistência desde os estágios iniciais. Isto ocorre devido à combinação de um efeito de preenchimento de poros, hidratação e reação pozolânica que se desenvolvem rapidamente (Sabir, Wild e Bai, 2001). Este conjunto de benefícios sugere a utilização de meta-caulins para a imobilização de resíduos perigosos e metais tóxicos como o cromo, cádmio e chumbo. Níveis de substituição de meta-caulim de 20% parecem ser eficazes para cumprir esta função.

Ambroise, Martin-Calle e Péra (1992) estudaram o comportamento térmico e pozolânico de misturas de caulim e cal. Depois de calcinado o caulim desenvolve propriedades pozolânicas o que permite sua utilização em cimentos. Estes pesquisadores constataram que o caráter pozolânico é mais acentuado em caulins contendo 90% de caulinita. Entretanto, caulins contendo 20 a 30% de caulinita podem também ser convertidos em pozolanas através de um tratamento térmico e moagem adequados. Mesmo estes caulins de menor qualidade podem substituir satisfatoriamente 30% de cimento Portland.

2.14.2 - Cinzas

As cinzas se encaixam na categoria de pozolanas, pois podem substituir a argila já que contêm Si, Al e Fe. A estrutura vítrea (amorfa) das cinzas confere as propriedades pozolânicas a este material. Entretanto, em ensaios com sílica cristalizada, Benezet (1997) constatou que a reação pozolânica não é ligada somente a estrutura vítrea. Segundo este pesquisador, a estrutura cristalina das partículas não impede a reatividade.

Lecuyer et al. (1996) caracterizaram cinzas sulfatadas provenientes de leito pulverizado e leito fluidizado circulante. Observou-se que a adição de sorbentes (calcários, cal etc.) promove um efeito de diluição sobre a maioria dos elementos-traço. Estes agentes dessulfurantes podem inclusive capturar durante a combustão elementos mais voláteis tais como As e Cd. Os elementos-traço das cinzas provenientes do leito fluidizado, ao contrário do sistema pulverizado, se distribuem de forma uniforme nas partículas, independente de seu tamanho. Constatou-se que, devido a sua alta alcalinidade e grande quantidade de sais solúveis, principalmente de CaSO_4 e Ca(OH)_2 , o impacto ambiental do lixiviado de cinzas sulfatadas é menor do que aquele de cinzas sílico-aluminosas. Com exceção do cromo, o caráter alcalino das cinzas sulfatadas evita a solubilização de vários elementos-traço como o As e Se. Estes dois elementos também são retidos na estrutura cristalina da etringita, gerada pela hidratação de cinzas sulfatadas obtidas em leito fixo. As cinzas obtidas em leito circulante não se comportaram da mesma forma, provavelmente, devido ao menor teor de cal livre. Mesmo assim, o teor de Se no lixiviado deste tipo de cinzas foi menor.

Weinberg e Hemmings (1997) destacam o uso das cinzas como substituto parcial do cimento e como carga visando a construção de unidades de baixa densidade. Estes pesquisadores realizaram ensaios de hidratação de misturas de cimento com cinzas volantes de combustores pulverizados e fluidizados (ricas em cálcio). Neste caso, realizou-se uma monitoração do material durante 5 anos. Os produtos iniciais de hidratação foram o gesso, a etringita, silicatos de cálcio hidratados (CSH) e outros minerais. Observou-se um desenvolvimento mais lento de resistência. Na verdade, o efeito pozolânico de cimentos contendo cinzas é mais lento que os cimentos puros. Mas é possível acelerar este efeito através de uma moagem mais fina, aceleração da “cura”. Os aceleradores químicos são álcalis ou sulfatos. Os primeiros quebram as fases vítreas (amorfas) e aceleram a reação. Os últimos baseiam-se na capacidade dos sulfatos em reagir com o óxido de alumínio, presente na fase

vítrea das cinzas, e produzir etringita primária (AFt) que contribui para resistência inicial do cimento.

Sebök, Šimoník e Kulísek (2001) acompanharam a hidratação e a variação da resistência compressiva de misturas de clínquer e cinzas volantes imersas em água durante 2 anos. O grau de expansão linear e formação de etringita se reduziu com o a adição de NaCl na solução de imersão. Após este período de endurecimento também se observou um aumento da resistência compressiva com a elevação do teor de calcita e etringita. Constatou-se comportamento oposto com o aumento dos teores de portlandita e gesso.

Iribane et al. (2001) também observaram que a hidratação prévia de cinzas sulfocálcicas é favorável e até necessária para prevenir a desintegração e inchamento durante o período de cura.

Shayan, Diggins e Ivanusec (1996) também confeccionaram corpos de prova a partir de misturas de cimento e cinzas volantes e observaram seu comportamento expansivo durante um período de 6 anos. Foi constatado que a eficiência das cinzas volantes em evitar as reações nocivas AAR depende do teor de álcalis dos concretos. Quando esta concentração é muita elevada (equivalência de 12,5 kg de $\text{Na}_2\text{O}/\text{m}^3$) as cinzas apresentam um efeito retardatório à expansão de vários anos. O tempo de retardo depende da temperatura de cura e da reatividade dos agregados utilizados. Para teores menores de alcalinidade os efeitos deletérios das reações AAR são eliminados e a temperatura não tem papel significativo.

A presença de magnésio no cimento também pode ser danosa. O cálcio das formas hidratadas (CSH) tende a ser substituído formando-se silicatos de magnésio hidratados (MSH). Diferente dos CSH os MSH não tem propriedades ligantes. Entretanto, é possível utilizar aditivos no cimento a fim de mitigar o ataque do magnésio (Santhanam, Cohen e Olek, 2001). Segundo Shayan, Diggins e Ivanusec (1996), a formação de brucita nas superfícies externas pode constituir uma proteção benéfica.

Shehata e Thomas (2000) também estudaram durante 2 anos a capacidade de cinzas volantes, com diferentes proporções de CaO ($20 < \% \leq 8$), em prevenir as reações entre álcalis e agregados (AAR). Comparadas ao concreto de controle constatou-se que as misturas com todos tipos de cinzas e para todos níveis de substituição no cimento (0 a 60%) reduziram a expansão. Entretanto, cinzas com alto teor de cálcio ($> 20\%$) necessitam ser empregadas com maiores teores de substituição (40 a 50%) se comparadas às cinzas com baixo teor de cálcio (25%).

Outra forma de acelerar a reação pozolânica é através do emprego de misturas de cinzas com outras pozolanas o que será discutido mais adiante.

2.14.3 - Escórias

Na China as escórias produzidas têm sido utilizadas quase que integralmente nas indústrias de cimento e concreto. Entretanto, algumas pesquisas indicam que as cinzas são mais baratas como material complementar e proporcionam maior resistência e menor porosidade, se comparado com um cimento Portland tradicional (Dongxu et al., 2000). Malhotra e Hemmings (1995) e Wong et al. (1999) também relataram benefícios, como o aumento da resistência e durabilidade, pela utilização de cinzas em cimentos e concretos.

2.14.4 - Misturas Pozolânicas

Aquino, Lange e Olek (2001) comentam que o emprego de misturas pozolânicas pode minimizar os efeitos nocivos das reações álcali-agregados (AAR) em concretos. Estes pesquisadores afirmam ainda, que estas misturas pozolânicas devem desenvolver resistência às reações AAR pela redução da difusividade dos íons para dentro do concreto e através do consumo de Ca(OH)_2 . No processo de hidratação os cimentos Portland modernos geram 20 a 25% deste hidróxido e as pozolanas, como as cinzas volantes, consomem parte do Ca(OH)_2 . Como consequência, pode haver uma ligeira redução de pH diminuindo a susceptibilidade dos agregados às substâncias alcalinas (Glasser, 1996b).

Além disto, o Ca(OH)_2 pode causar a formação de uma crosta na superfície de cimentos e concretos. Este fenômeno é conhecido como eflorescência e seu efeito sobre a textura dos materiais é indesejável. Portanto, os compostos pozolânicos ao consumirem Ca(OH)_2 reduzem o problema da eflorescência, minimizam as reações AAR e aumentam a resistência e durabilidade dos materiais cimentosos (Rajkumar, 2001; Sabir, Wild e Bai, 2001).

Iribarne et al. (2001) afirmam que também pode ser interessante o emprego no cimento de misturas de cinzas oriundas de sistemas pulverizados e fluidizados. As primeiras teriam uma contribuição pozolânica, enquanto que as segundas teriam um caráter sulfo-

pozolânico devido à presença de cal e anidrita. Concluiu-se que houve um aumento da resistência com redução da razão água/concreto e com incremento do teor de meta-caulim. Estes pesquisadores acompanharam a hidratação de uma argamassa contendo uma mistura cinzas dos sistemas pulverizado e fluidizado durante um período de 2 a 3 anos. Concluiu-se que, provavelmente, ocorra a redução da lixiviação dos elementos-traço que ficariam retidos nos hidratos formados. Comenta-se também que é razoável pressupor que os metais pesados, de tais cinzas aplicadas na construção civil, permaneçam “contidos” na matriz endurecida. Foram testadas várias composições, constatando-se que as amostras com maior resistência compressiva sempre continham etringita primária.

Tishmack et al. (1995) estudaram cinzas provenientes de diferentes sistemas de combustão (pulverizado, FGD e fluidizado). As propriedades de engenharia, a formação de etringita e o potencial solidificação/estabilização foram analisados. Após 91 dias de “cura” observou-se, além do desenvolvimento de uma boa resistência compressiva, uma correlação positiva entre a quantidade de etringita formada e a resistência à lixiviação de Se e B. Sabe-se que a etringita pode incorporar oxí-ânions em sua estrutura e, provavelmente, os elementos-traço são imobilizados nesta forma.

Dehuai e Zhaoyuan (1997) também crêem que misturas pozolânicas de cinzas e escórias podem melhorar a resistência compressiva de cimentos e argamassas. Glasser (1996b) afirma que misturas destas pozolanas e cimento preenchem mais eficazmente os vazios e, assim, a porosidade é reduzida.

É interessante ressaltar que as cinzas possuem uma superfície específica relativamente pequena (300-400 m²/kg) e, por esta razão, a reação pozolânica se desenvolve mais lentamente. É por isto que o “ganho” de resistência inicial de sistemas que contenham cinzas é mais lento. Daí, a combinação de propriedades de outras pozolanas artificiais pode ser bastante interessante. A microsílca e meta-caulim, por exemplo, apresentam superfícies específicas até 50 vezes maiores que as das cinzas o que proporciona uma rápida aquisição de resistência. Enquanto as cinzas têm um efeito de retração sobre o sistema, o meta-caulim apresenta um efeito expansivo. Por outro lado, a maior incidência de partículas esféricas nas cinzas proporciona melhores propriedades de fluidez ao concreto. Tudo isto justifica a composição de misturas pozolânicas a fim de melhor aproveitar as características de cada material. Aquino, Lange e Olek (2001) concluíram que a inserção de meta-caulim e/ou microsílca em cimentos reduz a expansão devido às reações álcali-agregados. Conforme Sabir, Wild e Bai (2001) este tipo de mistura deve proporcionar materiais com maior

durabilidade. Boddy, Hooton e Gruber (2001) confeccionaram concretos com diferentes teores de meta-caulim de alta reatividade e também obtiveram bons resultados.

Há várias explicações, físico-químicas e microestruturais, para a eficiência dos compostos pozolânicos (cinzas, microsílica, meta-caulim, etc.) em prevenir as reações AAR quando empregados em misturas com cimento. Uma explicação é que há uma redução da permeabilidade da massa e, por conseqüência, da difusão de íons e água. Tenoutasse e Marion, in Shayan, Diggins e Ivanusec (1996), atribuem esta eficiência à formação de fases cristalinas hidratadas estáveis (hexagonais), capazes de reter grandes quantidades de álcalis. Bhatti e Greening, in Shayan, Diggins e Ivanusec (1996), sugerem que as pozolanas adicionadas consomem o Ca(OH)_2 formado pela hidratação do cimento. Como produto de reação se obtêm silicatos de cálcio hidratados (CSH) com uma razão Ca/Si menor do que a obtida com cimento isento de pozolanas artificiais. Estes hidratos com menor razão Ca/Si são capazes de reter maior quantidade de álcalis.

Shehata e Thomas (2000) também afirmam que as cinzas volantes são capazes de reduzir a concentração dos íons hidroxila na solução porosa das massas de cimento. As cinzas que reduzem a concentração destes íons para 0,60 mol/l são, geralmente, capazes de reduzir a expansão para menos de 0,04% em 2 anos. Cinzas com alto teor de cálcio também reduzem a alcalinidade da solução porosa e a expansão quando comparadas à massa de controle. Contudo, as reduções não são suficientes para prevenir danos devido à expansão.

Shehata e Thomas (2000) acreditam ainda que as cinzas volantes previnem as reações AAR pela redução da disponibilidade de cálcio no sistema. Estes pesquisadores salientam que, nesta linha de pesquisa, o mais importante não é descobrir se um tipo particular de cinzas é mais adequado ou não. A questão que precisa ser respondida é “Qual é a quantidade de uma cinza particular necessária para limitar o risco de expansão a um nível aceitável?”. A quantidade vai depender da natureza do agregado, da disponibilidade de álcalis no concreto (ou cimento) e da composição das cinzas. Na verdade, a composição química das cinzas pode ser utilizada como um indicativo de performance, mas não pode ser empregada para prever a expansão ou determinar o nível mínimo de substituição necessário.

A confecção de prismas de concreto, que necessitam um longo tempo de observação, ou de barras de argamassa contendo aceleradores tem se mostrado confiável como indicador de performance.

2.15 - PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS E CINZAS: ASPECTOS GERAIS

Existem diversos produtos da hidratação de cimentos e cinzas. Contudo, a natureza dos compostos gerados dependerá da composição química do clínquer e pozolanas, quando inseridas no processo. Assim, a hidratação de cinzas tradicionais (sílico-aluminosas) produzirá produtos completamente distintos daqueles obtidos a partir de cinzas sulfatadas, ricas em enxofre e cálcio. O mecanismo de hidratação para todos materiais vítreos (cinzas, escória, vidros etc.) é acelerado em soluções alcalinas, pois o estágio inicial requer hidrólise. As ligações do tipo Si-O-Si são quebradas pelos íons OH⁻. Uma vez que a rede amorfa é rompida a reação entre componentes sólidos ocorre (Glasser, 1996b). Sob hidratação se formam vários produtos, mas os principais são os silicatos de cálcio hidratados (CSH) e a etringita (C₆A₃H₂₆), que pode ser primária ou secundária. As reações álcali-agregados (AAR) ou álcali-sílica (ASR) também são de interesse devido aos problemas de expansão a estas associadas. Por esta razão, será discutida neste capítulo a formação dos CSH, da etringita e reações AAR. Além disto, serão citados alguns estudos específicos de cinzas sulfatadas onde outros produtos de hidratação são mencionados. Cabe salientar que tanto a etringita como os silicatos de cálcio hidratados (CSH) também foram identificados nos ensaios de hidratação desenvolvidos neste trabalho.

2.15.1 - Formação dos Silicatos de Cálcio Hidratados (CSH)

De acordo com Diamond e Bonen, in Richardson (1999), o clínquer hidratado é constituído por uma rocha básica e “*phenogrãos*”. Estes últimos apresentariam diâmetro inferior a 10 µm e estariam incrustados na rocha básica. Os “*phenogrãos*” seriam compostos por várias classes de materiais: grãos de clínquer superficialmente, parcialmente ou completamente hidratados e cristais de hidróxido de cálcio (CH). A rocha básica seria definida como silicatos de cálcio hidratados (CSH) esqueletais ou amórficos incrustados em poros inter cruzados. A parte sólida da rocha básica seria composta de CSH, CH e pequenas quantias de monosulfoaluminato hidratado, etringita e outras fases.

Os CSH são produtos de hidratação importantes do cimento que controlam o desenvolvimento da resistência da massa (Cong e Kirkpatrick, 1996). Eles são formados pela hidratação da alita (C₃S - silicato tricálcico) e belita (CS - silicato de cálcio ou larnita).

Também podem ser formados pela precipitação de sais e silicatos de cálcio presentes em solução aquosa. Os CSH são uma fase dinâmica cuja composição pode variar em função da presença de pozolanas.

Os CSH presentes nos grãos maiores de cimento Portland são finos e apresentam uma morfologia uniforme com poros inferiores a 10 nm. Já, os produtos hidratados de pequenas partículas, sejam do cimento Portland, escória ou cinzas volantes, contêm um produto menos denso com maior porosidade circundado por uma zona relativamente densa de CSH.

Segundo Young (1998), o comprimento da cadeia de silicatos hidratados aumenta com o desenvolvimento de reações pozolânicas. A razão Ca/Si (ou $\text{CaO/SiO}_2 = \text{C/S}$) dos CSH em cimento Portland ordinário (OPC) varia de 0,6 a 2,3 (Cong e Kirkpatrick, 1996; Richardson, 1999). Em sistemas contendo cimento e escória a razão $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ oscila de 0,7 a 2,4. O Al substitui o Si dos CSH apenas em misturas de cimento contendo escória, cinzas volantes e caulim. A ligação dos CSH com outros produtos de hidratação é geralmente boa. A razão molar $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$ dos CSH formados por hidratação oscila entre 1 e 1,4 enquanto para aqueles obtidos por precipitação varia de 0,5 a 2,5. A concentração típica de água em C_3S completamente reagido é de 20-24% o que corresponde à composição seguinte: $\text{C}_{1,7}\text{SH}_{1,5}$. Silicatos de cálcio hidratados (CSH) de massas de OPC saturadas em água (42%) apresentam a composição de $\text{C}_{1,7}\text{SH}_4$. Taylor, in Cong e Kirkpatrick (1996), também destaca outros tipos de CSH, classificados por ele como tipo I ($\text{C/S} < 1,5$), similar a tobermorita ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$), e tipo II ($\text{C/S} > 1,5$), semelhante a jenita ($\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$).

Damidot e Glasser (1995), in Tassart (1998), definiram os domínios de estabilidade destes CSH da seguinte forma:

- o CSH (I) é uma forma pobre em cálcio apresentando uma razão $\text{C/S} = 1,1$. Esta forma é estável em uma solução saturada de CaO com concentração inferior a 20 mmol/l;
- o CSH (II) é uma forma mais rica em cálcio e mais estável em uma solução saturada de CaO a mais de 20 mmol/l. Apresenta uma razão C/S igual a 1,8.
- Também se averiguaram outras formas químicas:
 - o gelenita hidratada ou stratlingita (C_2ASH_8) e
 - o dois outros compostos hidrogenados: $\text{C}_3\text{AS}_{0,3}\text{H}_{5,4}$ (HG(I)) e $\text{C}_3\text{AS}_{0,8}\text{H}_{4,4}$ (HG(II)).

Cong e Kirkpatrick (1996) sintetizaram os CSH. A difração X evidenciou algumas fases puras deste composto e outras misturadas com portlandita ($\text{C/S} > 1,56$). Também se observou a presença de sílica amorfa com baixas razões C/S (0,41). Glasser (1996) afirma os

CSH podem apresentar íons de sulfato como constituintes em uma segunda fase oclusa. Estes compostos também podem estar misturados com a etringita primária e secundária.

Outros silicatos de cálcio hidratados que podem ser encontrados no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$ são mostrados na figura 2.11.

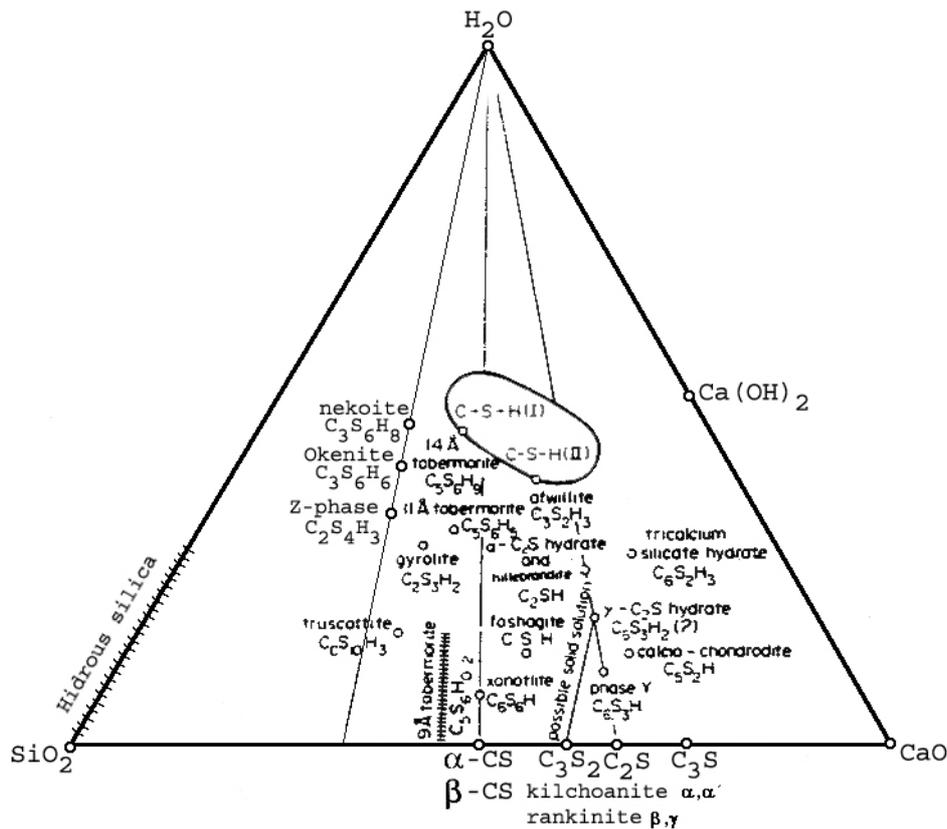


Figura 2.11 - Diagrama do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$ (Benezet, 1997).

Benezet (1997) ilustra a variação da composição dos CSH em função da concentração de óxido de cálcio presente na solução como mostra a figura a seguir.

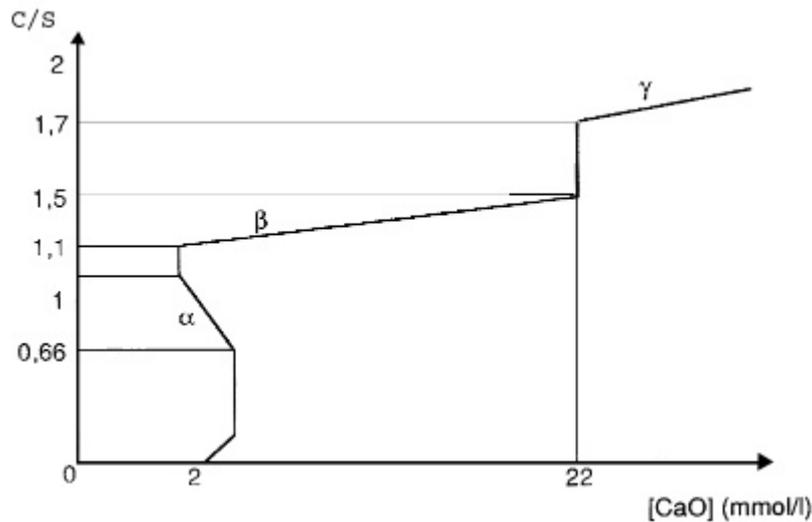


Figura 2.12 – Variação estequiométrica da razão C/S em função da concentração de óxido de cálcio [CaO] a 20 °C (Benezet, 1997).

De acordo com Lecoq (1993), in Benezet (1997), podem ser distinguidas três fases:

α - CSH com $0,66 < C/S < 1$ para $[CaO] \approx 2$ mmol/l

β - CSH com $1 < C/S < 1,5$ para $2 \text{ mmol/l} < [CaO] < 22$ mmol/l

γ - CSH com $1,5 < C/S < 2$ para $[CaO] > 22$ mmol/l

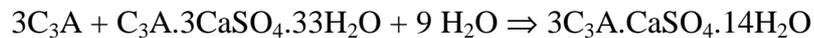
2.15.2 - Etringita e Reações Álcali-Agregados (AAR): Prós e Contras

A etringita ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 26H_2O$ ou $33 H_2O$ conforme a referência) é um dos produtos de hidratação do cimento e concreto bastante polêmico já que, em função de seu caráter expansivo, pode causar fissuras. De fato, as opiniões são bastante controversas, alguns crêem que a etringita tem um papel importante na expansão de cimentos e de concretos (Yang, Zhongzi e Mingshu, 1996, 1997). Entretanto, a ocorrência deste efeito negativo é polêmica, pois a etringita pode se formar desde os primeiros estágios de hidratação. Neste caso, este composto agrega um rápido ganho de resistência (Blondin, Akman e Anthony, 1995a e b; Mather, 1997).

Na verdade, a etringita pode ser classificada como primária e secundária. A primária forma-se logo no começo da hidratação e é instável acima de $70^\circ C$, podendo perdurar até $90^\circ C$ em presença suficiente de sulfatos. Mas acima disto, os íons de sulfato presentes na

etringita dissolvem-se. Então, após a cura e resfriamento do cimento, a forma secundária pode cristalizar-se. Esta última é tida como responsável por fissuras ocasionadas em concretos e cimentos.

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é adicionado ao cimento para controlar seu tempo de “cura” (endurecimento). Em reação com o aluminato tricálcico (C_3A), um dos constituintes do cimento, ocorre a formação de uma camada de etringita em torno dos cristais de C_3A . Nos cimentos Portland a razão $\text{SO}_3/\text{C}_3\text{A}$ varia de 0,7 a 1,2 e, neste caso, o produto final da hidratação seria o monossulfato ou hemi-sulfato de cálcio hidratado (Kuzel, 1996). As reações que culminam na formação do monossulfato ($3\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) ocorrem como segue:



O problema é que, um excesso de gesso ou a presença de águas ou contaminantes sulfatados, pode levar a formação de etringita secundária (DEF). Ou seja, após a produção de monossulfato pode haver ainda uma recristalização da etringita em condições favoráveis. Como esta última possui um volume molar maior, pode gerar a formação de fissuras no cimento. A reação pode ocorrer da seguinte forma:



Mas, segundo Taylor, Famy e Scrivner (2001), existem outros mecanismos de expansão na massa que provocam fissuras nas interfaces dos agregados e na pasta em si e o mecanismo como isto ocorre é apresentado na figura 2.13.

Segundo este esquema a etringita e portlandita se cristalizariam em fissuras sem gerar expansões significativas.

Concentrações mais elevadas de CO_2 (> 0,5%), ou calcários, aceleram a hidratação do silicato tricálcico (C_3S), outro constituinte do cimento, e altera a razão Ca/Si dos silicatos de cálcio obtidos (CSH).

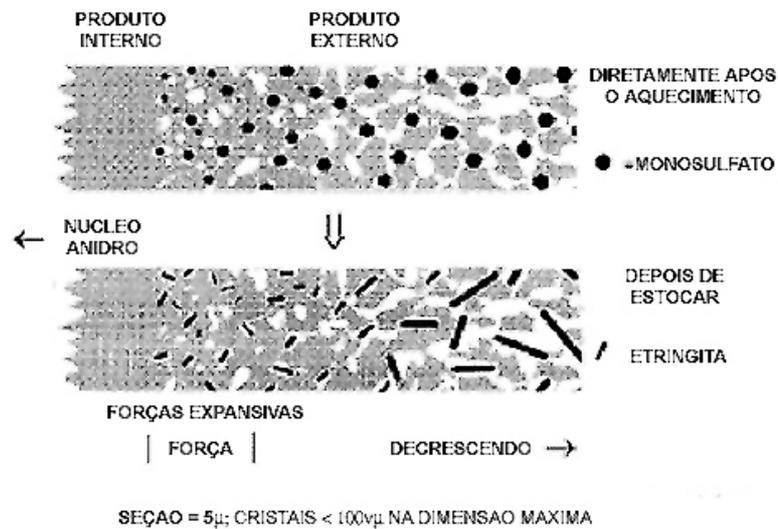
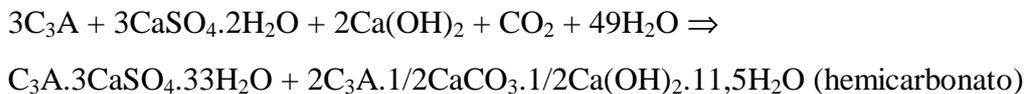
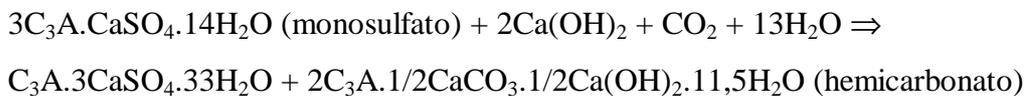


Figura 2.13 – Desenvolvimento de etringita em canais porosos (Taylor, Famy e Scrivner; 2001).

De acordo com Kuzel (1996), para cimentos com razões molares SO_3/C_3A inferiores a 1, as vias de reação seriam as seguintes:



ou ainda:



Concentrações mais elevadas de CO_2 favorecem a substituição parcial ou total do hemicarbonato pelo monocarbonato ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$). A portlandita ($Ca(OH)_2$) é fornecida pela hidratação da alita (C_3S - silicato tricálcico) e belita (CS - silicato de cálcio ou larnita), outros constituintes do cimento.

Se a razão molar SO_3/C_3A no cimento será maior que 1 a formação da etringita será favorecida e menos CO_2 é necessário para formação de hemicarbonato.

Alguns pesquisadores (Péra, Husson e Guilhot, 1999) afirmam que para altas concentrações de CO_2 os íons SO_4^{2-} da etringita podem ser substituídos por CO_3^{2-} . Além disto, em presença de CaCO_3 , foram detectados outros hidratos como o carboaluminato e o carbosilicato de cálcio hidratados. Aliás, o calcário é empregado como carga para confecção de cimentos especiais resistentes à água do mar e a sulfatos. Isto é muito comum em algumas regiões da França como Marselha, Nice e Albi, onde o calcário (na maioria dolomítico) é explorado para utilização como agregado em concretos. Obtêm-se concretos de alta resistência e baixo coeficiente expansão térmica a partir de calcários de alta e média dureza e baixa absorção de água. Entretanto, nestes casos, alguns danos atribuídos à etringita podem ser causados pela formação da thaumasita ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ – Deloye, 1989; Poitevin, 1999).

Segundo Kuzel (1996), os cimentos e concretos ordinários dificilmente contêm menos de 0,5% de CO_2 , ou seja, a formação de hemicarbonato deve ser favorecida nestes casos. A não ser que o material seja curado a mais de 80 °C que é a temperatura limite de estabilidade da etringita. Este mesmo pesquisador afirma que o cimento Portland deve conter algum carbonato de cálcio reativo a fim de evitar a formação de monossulfato e, por conseqüência, de etringita secundária.

A etringita primária desaparece a baixas temperaturas devido à competição pelo sulfato, exercida pelos silicatos de cálcio hidratados (CSH) e pelas soluções porosas da massa. Este fenômeno se acentua com o aumento do pH. Assim, para argamassas e concretos com temperatura interna inferior a 70 °C a formação de etringita secundária (DEF), e conseqüente expansão, não deve se desenvolver (Kelham, 1996; Young, 1998). À temperatura ambiente é provável que a etringita (primária) se apresente finamente misturada com os CSH e, neste caso, a mistura parece ser estável (Yang, Lawrence e Sharp, 1996).

O aumento da temperatura, além de 100°C, em presença de alta concentração de substâncias alcalinas, também pode induzir ao desaparecimento da etringita devido ao aumento da solubilidade.

A DEF é favorecida não só pela temperatura adequada como pela presença de uma fonte externa de sulfatos. A exposição de cimentos ou concretos à água sulfatada, por exemplo, pode levar a formação de etringita secundária, thaumasita e gesso. Sob expansão estes compostos podem provocar fissuras em cimentos e concretos.

As reações que envolvem a formação destes compostos fazem parte do que se chama “ataque sulfático” o que, em geral, consiste na deterioração da matriz de concreto por soluções sulfatadas. Outras reações incluídas nesta categoria, geralmente omitidas, são a descalcificação de silicatos de cálcio hidratados (CSH) em presença de sulfato de magnésio e a deterioração do concreto pelo ácido sulfúrico ou soluções de sulfato de amônio (Skalny, Odler e Young, 2000).

A thaumasita é um composto iso-estrutural com a etringita e se forma facilmente em laboratório e a baixa temperatura. Entretanto, Santhanam, Cohen e Olek (2001) alertam que o mecanismo e grau de ataque sulfático depende do cátion associado ao sulfato (Ca, Na, Mg e Fe). A taxa e quantidade de etringita devem variar de um cimento para outro em função de sua composição. A resistência de cimentos e concretos às soluções sulfatadas depende, além da composição, do pH do ambiente. Um cimento Portland com baixo teor de C_3A e C_3S deve apresentar maior resistência ao ataque de sulfatos.

Segundo Glasser (1996), a quantidade de sulfatos dos cimentos modernos tem aumentado nas últimas décadas. Isto ocorre porque se tem empregado mais sulfato, principalmente o gesso, a fim de controlar o tempo de “cura” de clínqueres ricos em alita e desenvolver maior resistência inicial. Também se utilizam sulfoaluminatos de cálcio como aditivos para aumentar o teor de etringita primária. Neste caso, a tendência expansiva inicial deste composto pode compensar a contração normal do cimento fresco, ou seja, a etringita primária pode ter um efeito positivo para o desenvolvimento da resistência inicial (Glasser, 1996; Odler e Colán-Subauste, 1999).

Além do aspecto químico, Taylor, Famy e Scrivner (2001) afirmam que a taxa e grau de extensão da formação da etringita dependem de mais 2 fatores: microestrutura da massa, que determina o stress produzido durante a formação da etringita e da microestrutura do concreto ou argamassa, que estabelece a resposta do material ao stress.

Na verdade, a hidratação contínua de uma massa “fresca” não é prejudicial, o que ocorre é que a “cura” modifica a natureza das barreiras de difusão inibindo a migração da água para o clínquer residual. Assim se, eventualmente um ambiente úmido promove a re-hidratação em um gel já endurecido o risco de expansão é maior e daí, a etringita não é a causa do fenômeno. Kelham (1996) diz que a expansão aumenta com a redução da granulometria do cimento, com o teor de álcalis, com os teores de C_3A , C_3S e MgO .

Outros pesquisadores (Shayan e Ivanusec, 1996; Tong e Tang, 1999) crêem que as reações entre álcalis e agregados (AAR ou ASR), normalmente areia, são a principal causa

das expansões e que, sob certas condições, a etringita secundária pode ter alguma contribuição. Este é o caso quando coexistem certas condições durante a mistura do cimento: agregados reativos, “cura” a alta temperatura e concentrações elevadas de álcalis e gesso. Shayan, in Shayan e Ivanusec (1996), observou em laboratório a presença de fissuras em concretos causada por AAR sem DEF. As reações AAR dão-se entre íons OH^- , presentes nos poros do cimento, e os agregados gerando-se um gel argiloso expansivo, considerado por alguns o principal causador de fissuras (Wieker et al, in Diamond, 1997). Salienta-se também que a simples observação de etringita recristalizada em vazios e fissuras de concreto não significa que esta tenha sido a principal causa de expansão. Os experimentos de Shayan e Ivanusec (1996) indicaram que, na ausência de um agregado reativo e com baixa concentração de álcalis, a etringita secundária, se formada, não causa expansão. Stark et al., in Taylor, Famy e Scrivner (2001), concluíram que a presença de grandes cristais de etringita em fissuras é a consequência e não a causa das mesmas.

Skalny, Odler e Young (2000) também sustentam que a expansão causada pela etringita não é uma regra e que este composto em si não tem um caráter expansivo. O que é mais importante são as condições físico-químicas nas quais a etringita é obtida, isto depende da temperatura, umidade e suas variações. Também são importantes as espécies químicas, suas concentrações e solubilidades, espaço poroso total e sua distribuição, etc. De qualquer forma, sabe-se que não existe uma simples correlação linear entre a concentração de etringita formada e expansão causada. Em alguns sistemas de cimento, mesmo quantidades expressivas de etringita causam expansões insignificantes. Odler e Colán-Subauste (1999) observaram, em seus experimentos com cimentos contendo diferentes espécies como fonte de Al, que a capacidade de expansão da etringita não é uniforme. No caso em que o sulfato de alumínio foi empregado observou-se mesmo a ausência de expansão. Isto, provavelmente, é decorrência da alta solubilidade deste composto que favorece a precipitação randômica da etringita ao invés de um processo topoquímico. Outra explicação é a formação da etringita antes do período de endurecimento (“cura”). Isto evidencia bem a importância das espécies químicas presentes.

Por outro lado, Diamond (1996, 1997) defende que a etringita secundária é mais nociva que as reações entre álcalis e agregados (AAR). Brown e Bothe, in Diamond (1996), sugerem que a formação da etringita é retardada em altas concentrações de álcalis. Como as AAR reduzem a concentrações de álcalis, isto pode induzir a formação de etringita.

Existem pelos menos duas hipóteses sobre o mecanismo de expansão da etringita (Dron e Brivot, 1989; Taylor, Famy e Scrivner, 2001). Uma teoria prega a expansão como

consequência das propriedades coloidais da etringita a qual incharia como uma esponja no momento hidratação. A outra explicação é que a expansão é provocada pelo crescimento dos cristais (“agulhas”) de etringita (Diamond, 1996). De qualquer forma, a expansão de volume só se manifesta quando o grau de avanço da reação de obtenção da etringita atinge um determinado valor e daí em diante a dilatação é proporcional à sua formação. A expansão se torna significativa após poucos meses e se completa em 1 ou 2 anos.

Segundo Glasser (1996), a prevenção da expansão pode ser feita utilizando-se cimentos com baixo teor de álcalis e ou que liberem lentamente estes compostos. Além disto, deve ser empregada a menor temperatura de cura possível. Shayan e Ivanusec (1996), reforçam que se a cura for realizada a 40 °C e 100% de umidade relativa mesmo com a presença de agregados reativos, álcalis e gesso não há expansão. Há um aumento de etringita primária que não é danoso.

Segundo Tassart (1998), é preciso evitar o inchamento de materiais contendo cinzas devido à presença de cal livre (CaO). Tassart (1998) sugere ainda que uma etapa prévia de valorização das cinzas que é justamente “extinguir” a cal de maneira seletiva sem diminuir seu potencial hidráulico ou pozolânico. As cinzas sulfatadas obtidas em sistemas pulverizados modificam a reatividade da cal livre e, por esta razão, a cinética de hidratação é bastante lenta. O processo de extinção das cinzas pode requerer mais de 6 meses. Esta pesquisadora estudou a hidratação de escórias e cinzas volantes e de fundo. Assim, vários parâmetros foram estudados como a moagem prévia das cinzas e sua hidratação. Isto foi conduzido em diferentes condições de temperatura, pressão e, às vezes, na presença de um acelerador deste processo (CaCl₂). O método de hidratação adotado foi desenvolvido pelo Centre d’Études et Recherches sur le Charbon (CERCHAR) em 1990 (Blondin, Akman e Anthony, 1995a e b). Este processo permite o uso de até 15% do produto hidratado como substituto do cimento Portland.

Neste caso, Tassart (1998) constatou que a extinção das cinzas promove um desenvolvimento maior das frações finas em detrimento das frações grosseiras. A superfície externa pouco se modifica com a hidratação, mas a superfície total se desenvolve mais. Ou seja, há um desenvolvimento de uma porosidade devido à conversão de CaO em Ca(OH)₂. Este tratamento de hidratação induz ao aparecimento de apenas uma fase hidratada: o Ca(OH)₂. Isto garante a conservação das eventuais propriedades pozolânicas e hidráulicas das cinzas.

Johansen et al., in Diamond (1996), acreditam mesmo que a deposição de etringita em fissuras e vazios é benigna causando uma expansão homogênea na massa.

Nagataki e Gomi (1998) destacam duas propriedades inerentes dos concretos: encolhimento devido à secagem e resistência à tensão menor que à da compressão. Logo, é inevitável que a estrutura do concreto sofra uma fissuração devido à secagem. Para compensar esta tendência alguns estudos têm sido realizados a fim de aproveitar as propriedades expansivas da etringita. Baseado neste princípio, misturas expansivas para concretos tem sido amplamente produzidas no Japão. Em 1995, se produziram 70 mil toneladas métricas destas misturas neste país. Isto significa 1,7 milhões de metros cúbicos de cimento expansivo utilizados ao ano. De acordo com Glasser (1996), uma proporção adequada de resíduos pozolânicos, de gesso e cimento pode gerar o sulfoaluminato de cálcio ($4\text{CaO} \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{SO}_3$). Este composto junto com a belita ajuda a prevenir o encolhimento de materiais cimentosos. Por esta razão, cimentos contendo o sulfoaluminato de cálcio tem sido empregados na Europa e China para evitar esta tendência de retração.

Misturas especiais podem ser empregadas para reduzir o calor de hidratação do cimento e o *stress* térmico.

2.16 - CARACTERÍSTICAS DE SISTEMAS SULFATADOS

De acordo com Weinberg e Hemmings (1997), cinzas volantes com alto teor de cálcio e reatividade química, provenientes de combustores fluidizados, têm alto potencial para aplicação em cimentos. As cinzas ricas em cálcio possuem fases cristalinas abundantes em C_3A , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, CS e CaO . É justamente isto que torna este tipo de cinzas adequado para a obtenção de cimentos de alta resistência (Manz, 1999). As partículas esféricas das cinzas (cenoosferas) conferem maior fluidez, mais impermeabilidade e maior empacotamento (massa mais densa). As cinzas oriundas de carvão betuminoso (tipo F) apresentam, normalmente, baixa cristalização e são utilizadas na proporção de 15 a 25% nos cimentos. Por outro lado, cinzas ricas em cálcio são empregadas em maior proporção (25 a 75%), conforme a aplicação desejada. A imposição da redução das emissões de SO_x e NO_x nos EUA (*Clean air acts* de 1990) e no mundo todo induz ao aumento do emprego de um dos insumos mais baratos para captura do enxofre: os calcários. Como consequência a produção de cinzas ricas em cálcio deve aumentar.

Armesto e Merino (1999) destacam que o sistema fluidizado, além das vantagens inerentes, opera a menor temperatura (850 °C) resultando em menor fusão de cinzas. Estes pesquisadores estudaram as características físico-químicas de cinzas provenientes de diferentes sistemas de combustão (fluidizado circulante, fluidizado pressurizado e pulverizado). Utilizou-se calcário como agente dessulfurante nos sistemas fluidizados. Nestes sistemas as principais fases químicas detectadas foram os seguintes: CaSO_4 , CaO e CaCO_3 . A calcita está presente em maior proporção no equipamento pressurizado, pois não se decompõe facilmente neste caso.

Tassart (1998) sugere uma representação ternária de um sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ sob hidratação:

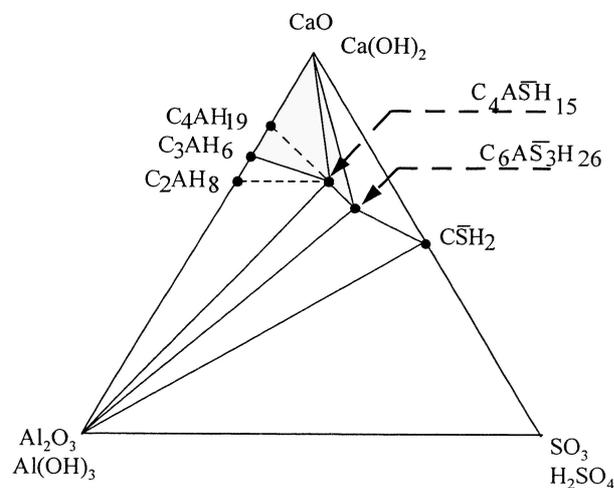


Figura 2.14 - Representação esquemática de um sistema ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (notação cimenteira) segundo Tassart (1998).

Damidot e Glasser (1993), in Tassart (1998), propõem um outro cenário onde as fases estáveis dependem da concentração de sulfatos $[\text{SO}_4^{2-}]$ da seguinte forma:

Concentração de sulfatos em mmol/l	Fases estáveis (notação cimenteira)
$0 < [\text{SO}_4^{2-}] < 0,015$	AH_3 , C_3AH_6 e CH
$0,015 \leq [\text{SO}_4^{2-}] \leq 0,03$	AH_3 , C_3AH_6 , CH e etringita ($\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{26}$)
$0,03 \leq [\text{SO}_4^{2-}] \leq 11,4$	AH_3 , CH e etringita
$[\text{SO}_4^{2-}] = 11,4$	AH_3 , CH , etringita e gesso
$11,4 \leq [\text{SO}_4^{2-}] \leq 15$	AH_3 , etringita e gesso
$15 \leq [\text{SO}_4^{2-}] \leq 15,12$	AH_3 e gesso
$15,12 \leq [\text{SO}_4^{2-}] \leq 15,2$	Gesso ($\text{C}\hat{\text{S}}$)

Isto indica que há uma transformação direta do monosulfoaluminato de cálcio hidratado em C_3AH_6 nos domínios de baixa concentração de sulfatos. Assim, o diagrama de hidratação sistema acima mencionado proposto por Damidot e Glasser pode ser representado:

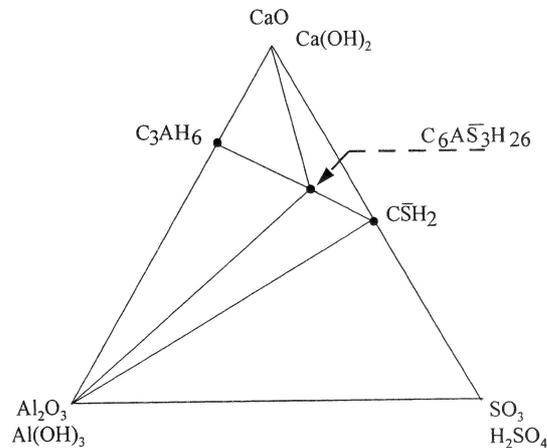


Figura 2.15 - Representação esquemática de um sistema ternário $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ de acordo com Damidot e Glasser (notação cimenteira), in Tassart (1998).

Os sistemas que comportam misturas de cimento e cinzas são ainda mais complexos podendo haver, pelo menos, 2 sistemas quaternários: $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ e $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. A superposição destes quaternários pode mascarar os produtos de hidratação obtidos.

Carles-Gibergues (1978) estudou as propriedades hidráulicas de cinzas de carvão da região do Gardanne. Tratam-se de cinzas ricas em cal livre (CaO) e anidrita ($CaSO_4$) associadas a partículas amorfas sílico-aluminosas. Sob hidratação observou-se inicialmente a formação da portlandita ($Ca(OH)_2$) e da etringita. Para um tempo maior de hidratação constatou-se a formação de silicatos de cálcio hidratados (CSH) e gelenita. Em massas puras de cimentos a expansão da etringita provocou a fissuração do material endurecido. Em compensação em argamassas contendo cinzas e cascalho observou-se um reforço da resistência e coesão.

Weinberg e Hemmings (1997) também observaram a presença de thaumasita ($Ca_6Si_2(CO_3)(SO_4)_2(OH)_{12}.24H_2O$) em cinzas volantes hidratadas ricas em cálcio provenientes de leitos fluidizados. Este composto tem uma estrutura similar a etringita com sílica e carbonato substituídos por alumina e sulfato. Mas seus cristais são mais curtos e grossos. A formação deste composto nos últimos estágios de hidratação, tal como a etringita

secundária, também pode afetar a integridade do cimento. Os CSH parecem competir com a thaumasita pela sílica disponível. Por esta razão, os pesquisadores salientam a importância em reduzir o teor de carbonato e que haja sílica reativa suficiente na fase inicial de desenvolvimento do cimento. Destaca-se também que a formação dos CSH e a prevenção da obtenção de thaumasita são fatores importantes para o controle da resistência final e permeabilidade do cimento. Também são aspectos relevantes para o aproveitamento das cinzas em cimentos.

Tishmack et al. (2001), destacam que, além das análises química e mineralógica, é preciso levar em conta que cinzas de mesma composição podem apresentar disponibilidades diferentes de cálcio, enxofre e alumínio. O comportamento das cinzas sob hidratação depende da solubilidade das frações cristalina e amorfa. Estes pesquisadores monitoraram a composição química e mineralógica de cinzas ricas em cálcio sob hidratação em diferentes períodos de tempo (10 minutos, 28 e 90 dias). Também foi controlada a composição das soluções dos poros a fim de melhor compreender o comportamento das cinzas. As cinzas antes da hidratação apresentavam C_3A e quartzo cujas concentrações oscilaram de 4 a 8%. Cal (CaO), anidrita ($CaSO_4$) e sulfoaluminato de cálcio ou stratlingita também foram encontrados variando de 1 a 2,5%. Periclásio (MgO) também estava presente (1,5 a 3,1%).

No produto hidratado, além da etringita e monossulfato, detectou-se a formação de stratlingita (C_2ASH_8). Observou-se que a concentração de sulfatos (SO_4^{2-}) nos poros elevou-se ligeiramente nos primeiros 7 dias de hidratação. Neste caso, a anidrita, stratlingita e álcalis sulfatados são as prováveis fontes deste ânion já que reagem rapidamente com a água.

Posteriormente (7-90 dias) a concentração de sulfatos elevou consideravelmente (1/3 do total liberado) e, neste caso, é provável que os sulfatos tenham sido liberados da fase vítrea das cinzas através de reações pozolânicas. A formação de stratlingita (C_2ASH_8), mais acentuada no período de 28 a 90 dias, é um indício disto. O mais interessante é que o incremento de etringita foi modesto nos primeiros 90 dias e insignificante aos 180 dias. Ou seja, é provável que a liberação de sulfatos em cinzas é um fenômeno de curto prazo não resultando na formação de etringita secundária. É importante monitorar a liberação de sulfatos decorrentes das reações pozolânicas bem como sua disponibilidade. Isto pode ser determinante na formação indesejada de etringita secundária.

Kula et al. (2001) estudaram as propriedades mecânicas de várias de misturas de cimento e resíduos como cinzas volantes e de fundo. Os autores observam que, com moagem adequada, as cinzas de fundo podem desenvolver maior atividade pozolânica e serem

utilizadas como um substituinte de baixo custo da areia no concreto. Em geral, constatou-se também que as misturas contendo cinzas, de fundo ou volante, mostraram maior resistência compressiva que o material sem aditivos após 28 dias de cura. O mesmo foi observado após 90 dias de cura.

2.16.1 - Cinzas Sílico-calcíticas

De acordo com Carles-Gibergues e Delsol, in Ferrand (1998), as cinzas sílico-calcíticas, sob hidratação, caracterizam-se por:

- maior teor em cal livre o que permite um enrijecimento já nos estágios iniciais do endurecimento;
- o ganho de resistência é assegurado pela formação da etringita, de aluminatos tetracálcicos hidratados e de silicatos de cálcio hidratados (CSH);
- não ocasionar expansão já que ocorre a extinção rápida da cal viva e a geração da etringita antes da “pega”.

2.16.2 - Cinzas Sulfocalcíticas

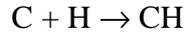
Já as cinzas sulfocalcíticas, geradas em combustor do tipo fluidizado, apresentam um teor mais elevado de cálcio. Assim, ocorre uma formação suplementar de silicatos de cálcio hidratados (CSH) sob hidratação. Estes compostos melhoram as propriedades mecânicas de cimentos e de concretos. Segundo Glasser e Damidot, in Ferrand (1998), os hidratos formados são do tipo: C_2ASH_8 (gelenita hidratada), CH e CSH para uma razão CH/AS₂ oscilando de 0,4 a 6.

2.16.3 - Mecanismos de hidratação de cinzas sulfatadas

Segundo Tassart (1998), a hidratação de cinzas sulfatadas evolui no sistema quaternário CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃-H₂O da seguinte forma:

Entre 0 e 7 dias:

- 1 - Extinção da cal, ou formação da portlandita, em até 48 horas,



- 2 - Dissolução da pozolana, precipitação da etringita e de géis sílico-cálcicos hidratados:

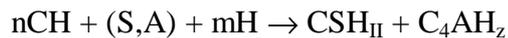


Após 7 dias a anidrita é completamente consumida. A presença de carboaluminatos estabiliza a etringita primária não ocorrendo sua conversão em monosulfo aluminato de cálcio. Do contrário ocorreria a formação deste último composto que pode posteriormente converter-se a etringita secundária.

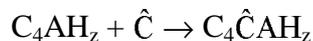
A hidratação prossegue, então, no sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O.

Entre 7 e 90 dias

- 3 - Precipitação de géis sílico-cálcicos e de aluminatos de cálcio hidratados;



- 4 - Carbonatação dos aluminatos de cálcio hidratados



Após 90 dias a cal é totalmente consumida.

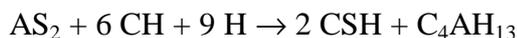
2.16.4 - Mecanismos de hidratação de sistemas contendo cal, anidrita e meta-caulim

Alguns pesquisadores (De Silva e Glasser, 1992, in Tassart, 1998) afirmam que as cinzas sulfatadas, em termos de reatividade, se aproximam do comportamento do meta-caulim. Sabir, Wild e Bai (2001) afirmam ainda que sistemas contendo meta-caulim sob hidratação geram hidratos (C_2ASH_8 e C_4AH_{13}) que reduzem o encolhimento autógeno e químico. A cal viva (CaO) teria o importante papel de estimulador de atividade pelo seu efeito exotérmico importante e suas propriedades básicas. De Silva e Glasser (1992), in Tassart (1998), observa que:

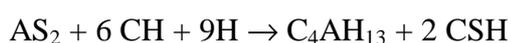
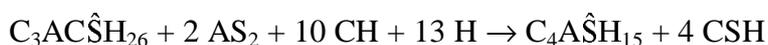
- a hidratação da anidrita desenvolverá uma reatividade gipsítica;
- a hidratação das frações sílico-aluminosas (como a meta-caulinita) e sílico-alumino-cálcica (como a gelenita ou anortita) vai desenvolver a reatividade hidráulica e pozolânica respectivamente;
- os compostos sulfocálcicos e sílico-aluminosos devem se combinar e promover uma reatividade etringítica.

Assim, o processo de hidratação de sistemas contendo meta-caulim pode ser decomposto nas seguintes etapas:

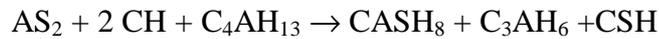
1 – Formação de etringita ($C_3A_3C\hat{S}H_{26}$), CSH e C_4AH_{13}



2 – Quando a solução se torna deficiente em anidrita ($C\hat{S}$) ocorre a dissolução da etringita em favor do monosulfo aluminato de cálcio hidratado ($C_4A\hat{S}H_{15}$).

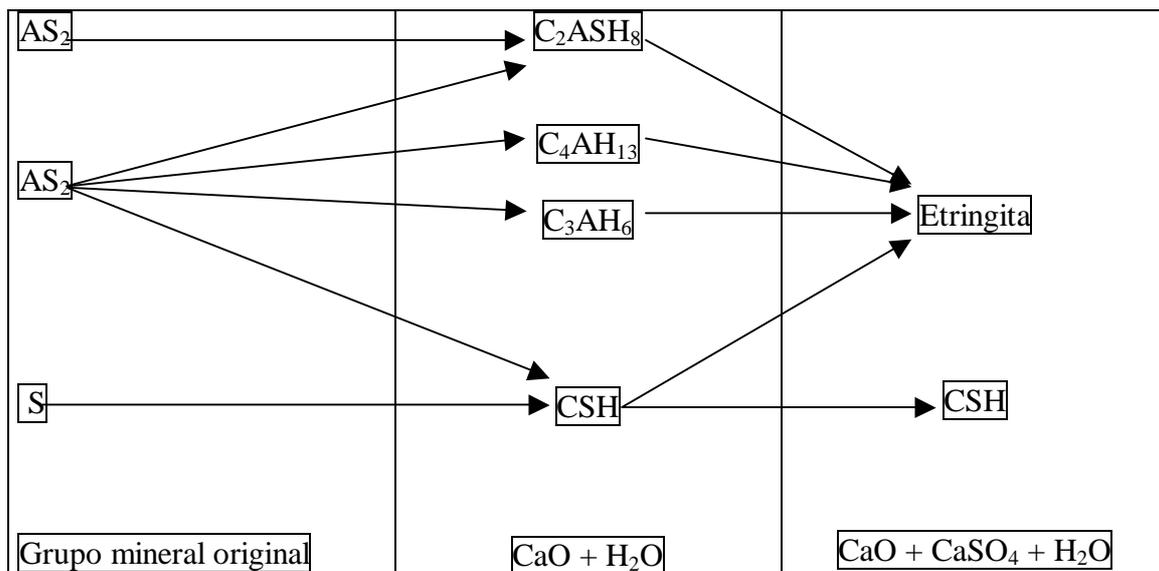


3 – Quando a solução fica saturada em cal ocorre a formação da gellenita hidratada ($CASH_8$) e da fase cúbica C_3AH_6



A partir de 28 dias de hidratação não foi possível detectar mais nenhum composto sulfatado. Supõe-se que o monossulfo aluminato de cálcio hidratado fica preso na rede cristalina de CSH e nas soluções sólidas de C_4AH_{13} .

Este modelo depende das razões C/AS_2 e SO_3/A as quais podem variar de população para população. Ou seja, é necessária a reconstrução mineralógica das cinzas e das subpopulações a fim de conhecer sua reatividade. Segundo Ferrand (1998), este modelo de hidratação pode ser esquematizado da seguinte forma:



Tassart (1998) observou o mesmo mecanismo citado por De Silva e Glasser (1992) com misturas de cinzas sulfatadas e meta-caulim. Entretanto, ensaios de hidratação com misturas de meta-caulim, cinzas sílico-aluminosas e sulfatadas mostraram que, ao fim de 180 dias, o equilíbrio termodinâmico não foi alcançado e a cal não foi inteiramente consumida. Contudo, a presença de CSH, C_2ASH_8 e monossulfo aluminato de cálcio hidratado também foi constatada.

Segundo Tassart (1998), misturas com baixa concentração de anidrita apresentam, sob hidratação, a formação rápida de etringita primária. Em sistemas com teores elevados de anidrita ocorre a formação prolongada da etringita (secundária) que pode acarretar problemas de fissurações em matrizes já endurecidas.

Uma alternativa é a realização de um tratamento seletivo prévio de extinção da cal das cinzas. Ou seja, somente a cal presente nas cinzas é hidratada e convertida a portlandita. Isto permite que o consumo da cal extinta pela pozolana (meta-caulim) seja mais rápido e, assim, o efeito pozolânico tem uma performance melhor.

Sadr Momtazi (1991), in Tassart (1998), estudou a hidratação de uma mistura de meta-caulim e cinzas sílico-calcíticas que passaram por este tratamento prévio de hidratação. Aos 90 dias de hidratação foi identificado, além da etringita e da gelenita hidratada, o gesso e a portlandita.

Tassart (1998) também estudou as propriedades mecânicas de misturas de cinzas sulfocalcíticas ou sílico-calcíticas, previamente hidratadas, com cimento Portland. Averiguou-se que estas misturas apresentaram sempre teores de água superiores ao cimento Portland comum. Também foi verificado que nestes corpos de prova que:

- a etringita formada constitui um verdadeiro ligante que participa do desenvolvimento das resistências;
- a cal das cinzas sulfocalcíticas é ativa face a uma pozolana;
- estas cinzas apresentam propriedades pozolânicas;
- a expansão volumétrica é uma combinação da cinética de hidratação, da quantidade de etringita formada e da presença de cal viva. O tratamento de extinção prévia da cal viva é indispensável para a valorização dos resíduos cálcicos.

Esta pesquisadora afirma que as cinzas sulfocalcíticas, em função de seu alto teor de sulfatos e das restrições normativas, não poderiam ser utilizadas em concretos. Porém, os estudos de hidratação de misturas deste tipo de cinzas e C_3A mostraram que os produtos são termodinamicamente estáveis. Os cimentos que contêm cinzas sulfocalcíticas apresentam um tempo de “pega” maior. Mas não são estas cinzas em si que modificam este parâmetro, mas sim a menor proporção de aluminatos do tipo C_3A , C_4AF e formas ativas de silicatos de cálcio (C_3S e C_2S).

Existem outros experimentos onde misturas de cimento, cinzas e anidrita ou gipsita se mostraram promissores.

Xu e Sarkar, in Poon et al. (2001), constataram que a adição de 3% a 6% de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em massas de cimento, contendo 30 a 60% de cinzas volantes com baixo teor de cálcio, promoveu um aumento de resistência.

Poon et al. (2001) observaram que a adição de anidrita em mistura de cimento e cinzas volantes promoveu a formação de grandes quantidades de etringita primária (AFt). Como resultado obteve-se maior resistência compressiva inicial e estrutura mais fina quando comparado a cimentos comuns. Gesso também pode ser utilizado para a mesma finalidade, mas a anidrita, utilizada na mesma proporção mássica, mostrou-se mais efetiva.

Poon et al. (2001) testaram a anidrita como ativador químico. Constatou-se que após 3 dias a adição de 10% de anidrita em uma argamassa, contendo 55% de cinzas volantes, desenvolveu-se 70% da resistência compressiva. Também se observou um aumento desta resistência com o decorrer do tempo. Isto foi alcançado em um curto período de cura inicial a uma temperatura elevada (65 °C). Este efeito ativador da anidrita é menos pronunciado para argamassas com baixo teor de cinzas volantes. A anidrita também provocou redução de poros em quantidade e tamanho.

Segundo Tishmack et al. (2001), é provável que a liberação de sulfatos em cinzas é um fenômeno de curto prazo não resultando na formação de etringita secundária. Mas é importante monitorar a liberação de sulfatos decorrentes das reações pozolânicas bem como sua disponibilidade. Isto pode ser determinante na formação indesejada de etringita secundária.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais analisados foram um carvão, caulim, dois calcários (calcítico e dolomítico) e amostras calcinadas obtidas a partir destes.

O carvão provém da mina de Candiota situada no município de mesmo nome localizado no estado do Rio Grande do Sul (RS). O caulim foi cedido pela empresa Olivério Ribeiro S.A. localizada no município de Pantano Grande (RS). Também provém deste município o calcário dolomítico cedido pela empresa Unical. O calcário calcítico foi doado pela empresa Cimbagé estabelecida em Bagé.

O carvão e o calcário calcítico foram cedidos na forma de fragmentos de rocha e tiveram de ser cominuídos. Posteriormente serão apresentados mais detalhes sobre as metodologias de britagem e moagem empregadas. O caulim e o calcário dolomítico já vieram na forma de pó não necessitando redução granulométrica.

Foram várias as técnicas de análise empregadas, tais como: fluorescência de raios X, difração de raios X, método da adição padrão, densidade, microscopia ótica, microscopia eletrônica, termogravimetria, calcimetria, análise granulométrica e de superfície (granulométrica, Blaine, BET). Em geral, os ensaios foram feitos em triplicatas a fim de garantir a confiabilidade dos resultados. Os métodos e equipamentos empregados serão discutidos a seguir.

3.1 - ETAPA DE COMINUIÇÃO

3.1.1 - Britador Cônico

Este tipo de britador foi utilizado para cominuição do calcário calcítico, recebido na forma de pedras. O sistema, baseado no cisalhamento dos materiais, possui dois cones: um externo e outro interno, móvel e coaxial ao primeiro. A regulagem da granulometria é feita em função do distanciamento entre os 2 cones, ajustado segundo um eixo vertical. A figura 3.1 mostra o sistema utilizado.

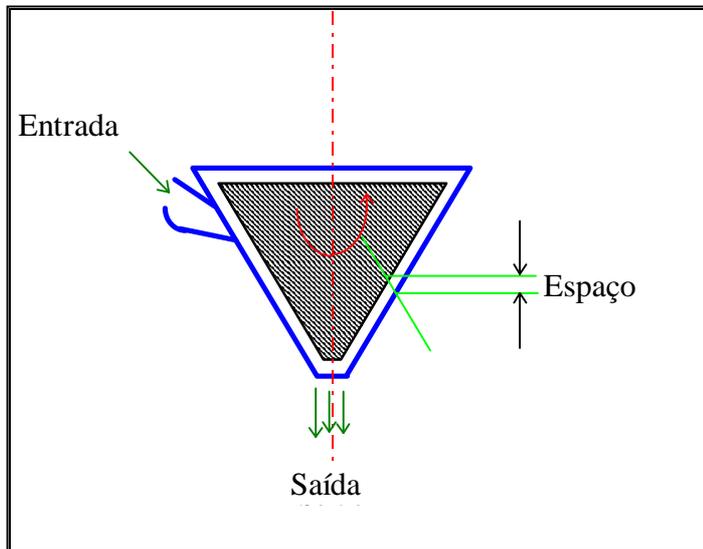


Figura 3.1 – Esquema de um Britador cônico (Garcia, 1999).

3.1.2 - Moinho a jato de ar

Este sistema pode ser utilizado para moagem ou seleção de faixas granulométricas específicas. No presente caso, foi empregado para seleção do calcário calcítico de forma a obter-se um material predominantemente inferior a 100 μm . Esta tecnologia utiliza a energia cinética transmitida por jatos de ar comprimidos. O objetivo é acelerar as partículas e projetá-las ou contra si ou em direção a um alvo específico. Este tipo de equipamento é muito utilizado nas indústrias de cargas minerais, de produtos farmacêuticos e agroalimentar. Existem vários modelos: os que operam com jatos em câmara circular, com jatos opostos, com jatos opostos e leitos fluidizados, moinhos com alvos etc. (Garcia, 1999).

O equipamento empregado foi um moinho ALPINE AFG100-50ATP (Figura 3.2) de escala laboratorial e que apresenta jatos de ar opostos com um leito fluidizado. Este é combinado a um microselecionador Turboplex 50 ATP, o qual permite trabalhar em regime fechado. Este último é constituído de uma “gaiola” em rotação com velocidade variável. Um esquema do equipamento é apresentado na figura a seguir:

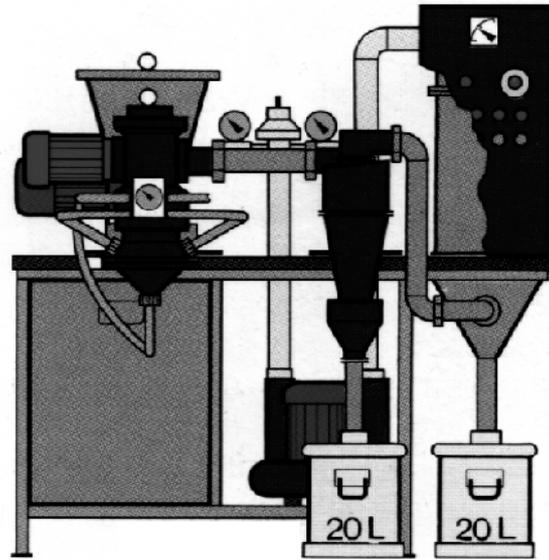


Figura 3.2 – Esquema geral do moinho ALPINE AFG100-50ATP (Garcia, 1999).

A amostra é alimentada na câmara de moagem, através de uma rosca helicoidal com uma taxa de ajuste regulável. A fluidização se dá graças a tubos de ar comprimidos opostos. As partículas da amostra são projetadas umas contra as outras na zona de intersecção dos jatos de ar. Assim, a moagem é obtida por impacto autógeno. A corrente ascendente que se forma na câmara de moagem arrasta as partículas em direção ao seletor. As partículas superiores ao limite de separação voltam a cair na câmara de moagem. A fração mais fina é evacuada em direção a um ciclone que permite recuperar os finos e ultrafinos em tambores de 20 litros. A figura 3.3 deixa um pouco mais clara a explicação anterior.

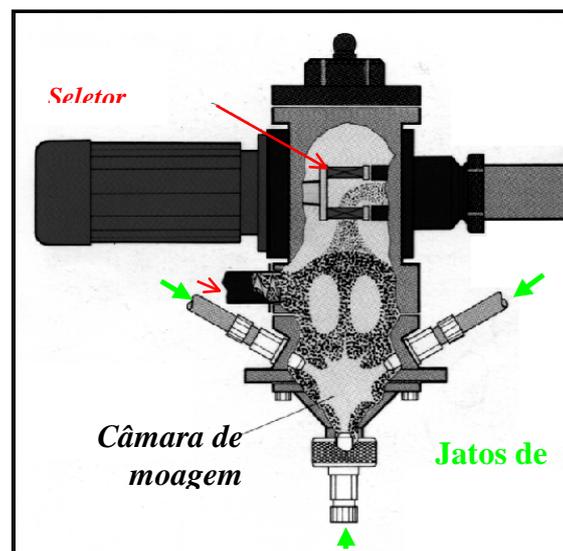


Figura 3.3 – Detalhes da câmara de moagem do moinho ALPINE AFG100-50ATP (Garcia, 1999).

3.1.3 - Moinho de Bolas

Empregou-se um sistema fechado para moagem do carvão, onde a amostra e bolas de aço são inseridas em um tambor fechado que, sob rotação, provoca a cominuição do material. A moagem é resultante da combinação de 3 fatores: cisalhamento, compressão e impacto. Os principais parâmetros de regulação são:

- o preenchimento do tambor;
- a proporção carga de moagem/amostra;
- a forma e a composição da carga de moagem;
- a velocidade de rotação do tambor;
- a duração da moagem e
- a inserção eventual de mais amostra.

O tambor foi preenchido com uma carga de moagem e amostra com cerca de 1/3 de seu volume. A proporção carga de moagem/amostra empregada foi de 1,5. A carga de moagem foi composta por bolas, aproximadamente esféricas, das quais 8,3 kg de 30 mm de diâmetro e 6,3 kg de 50 mm de diâmetro. A duração da moagem foi efetuada em 4 horas e não houve nova inserção de amostra. A moagem foi realizada em regime “catarata”, isto é, a rotação rápida faz com que a carga caia sobre si mesma adicionando uma componente de impacto, além do cisalhamento e compressão já existentes. A figura abaixo ilustra o regime empregado:

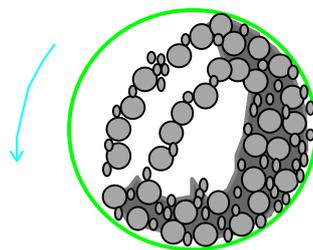


Figura 3.4 – Esquema de um moinho de bolas sob regime “catarata” (Garcia, 1999).

3.2 - DETERMINAÇÃO DA UMIDADE SUPERFICIAL

Esta é a medida da água livre da amostra, ou seja, a água que não é ligada à composição mineralógica do material. O ensaio, de acordo com procedimento do laboratório francês, consiste em submeter cerca de 10 gramas de amostra a 105 °C em estufa por, pelo menos, 8 horas. A perda de peso determinada equivale ao desprendimento da água ou umidade superficial.

3.3 - ENSAIOS DE CALCINAÇÃO

As amostras calcinadas, que compreendem os materiais individuais e misturas, foram obtidas pela queima em forno tipo mufla. Normalmente, o aquecimento foi programado da temperatura ambiente até a almejada (450, 850 ou 1050 °C) a uma taxa de 10 °C/minuto. O forno permaneceu no patamar pretendido durante 8 horas e depois a temperatura decresceu a uma taxa de 10 °C/minuto. Abaixo de 100 °C, a amostra resta em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Depois disto, a amostra pode ser analisada pelas metodologias citadas neste capítulo. A perda ao fogo é um caso particular de calcinação abaixo detalhado.

3.4 - ENSAIO DE PERDA AO FOGO

A perda ao fogo é um dado necessário para fabricação posterior das pérolas utilizadas nas medidas de fluorescência de raios X. Este ensaio visa a determinação da perda de massa de um material submetido a 1050 °C durante 3 horas. Adotou-se a metodologia usualmente empregada no laboratório francês. A amostra, previamente seca em estufa a 105 °C, provinda do dessecador e pesada, é colocada no forno durante 3 horas a 1050 °C. A perda de massa medida corresponde à perda ao fogo.

3.5 - ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO DAS CINZAS

As cinzas sílico-aluminosas e sulfatadas, sulfocalcíticas, sulfocalcocaulínicas e sulfodolomíticas passaram por um processo de hidratação, a fim de analisar os produtos de hidratação obtidos. Foram preparadas 3 porções hidratadas a partir da amostra original. As amostras foram misturas em recipientes plásticos com água destilada na razão de 1:1.

Em seguida, os recipientes tampados foram colocados em uma sala continuamente climatizada a uma temperatura de cerca de 24 °C. As análises mineralógicas foram efetuadas em períodos de 2, 28 e 90 dias, daí a razão do preparo de 3 proporções hidratadas para cada amostra. Assim, as amostras foram recolhidas nestes intervalos de tempo e secas sob pressão, com o auxílio de um papel filtro. Então, as amostras puderam ser dispostas nos corpos de prova e analisadas pela difração de raios X.

3.6 - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Esta técnica é utilizada para determinação da composição química das amostras. A medida é efetuada em pastilhas ou pérolas. As análises realizadas em pastilhas têm menor precisão e exigem uma amostragem precisa com dimensão e compacidade equivalente (Ferrand, 1998). As pastilhas são obtidas a partir de uma mistura de amostra e ligante (cera Hoescht tipo C) compactada a 20 toneladas de pressão. A análise de pastilhas é mais rápida, mas depende da granulometria das partículas e dos elementos medidos (Garcia, 1999).

A análise em pérolas permite uma medida quantitativa mais precisa, estas são produzidas através da fusão (550 °C) e posterior vitrificação de uma mistura de amostra e fundente. É possível identificar e quantificar quase todos elementos da tabela periódica. Exceção é feita para o H, He e Li. Também é difícil a detecção do Be, B, C, N e O presentes na amostra em baixa concentração. Mas, em geral, a facilidade de detecção é proporcional ao número atômico (Z). O limite de detecção é de algumas dezenas de ppm (em massa) ou de alguns ppms para elementos de número atômico superior a 14. Para elementos mais leves ($8 < Z < 14$) o limite oscila de alguns ppms a algumas dezenas de ppm. Entretanto, se a amostra é enriquecida com o constituinte de interesse ou se empregam montagens particulares com reflexão total é possível diminuir o limite de detecção.

O espectrômetro de raios X empregado é da marca Philips, modelo PW 1400.

3.7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Esta metodologia é empregada para caracterização mineralógica das amostras. Cada fase cristalizada apresenta um difratograma único. Assim, a identificação de fases consiste em comparar o diagrama da amostra desconhecida com aquele dos materiais de referência até então catalogados. A amostra é ligeiramente compactada e nivelada pela altura do suporte com o auxílio de uma placa de vidro. O suporte é constituído de alumínio ou vidro. O aparelho empregado foi um Philips PW 1729 com uma varredura de 3 a 63 graus (2θ). As medidas requeriam cerca de 30 minutos.

Deve-se observar que esta técnica tem limitações sendo difícil, senão impossível, a identificação de fases nos seguintes casos:

- substâncias amorfas;
- componentes presentes com concentração inferior a 5% pois neste caso os sinais de difração são muito fracos;
- aparição de estruturas desordenadas que deformem a malha elementar;
- deformação da rede cristalina por contaminantes;
- presença de compostos não estequiométricos ocasionando deslocamentos das posições dos elementos da rede cristalina;
- a fase em questão não está catalogada.

3.8 - MÉTODO DA ADIÇÃO PADRÃO

A análise de materiais particulados necessita a eliminação ou compensação dos efeitos de matriz (Hoenig, 1998). Este método permite eliminar, além dos efeitos interelementos e de matriz, interferências espectrais (Agudo et al., 1995; Luan et al., 1995). Esta técnica baseia-se na adição de quantidades sucessivas do constituinte de interesse sobre a amostra original. Isto permite estabelecer uma relação linear entre a massa adicionada e o sinal obtido (cromatografia, difração X, fluorescência X etc.). Os resultados são confiáveis se o intervalo de medição é linear, ou seja, se existe uma correlação linear significativa. Em algumas condições específicas mesmo intervalos não lineares podem ser aceitáveis (Kościelniak, 1999). A intersecção da reta como eixo das abscissas possibilita quantificar a concentração do

constituente de interesse. Ferrand (1998) obteve resultados positivos com esta técnica para determinação de sílica em cinzas volantes.

O método da adição padrão foi conjugado à fluorescência de raios X para determinação de enxofre nas cinzas e no carvão. Tendo em vista o caráter volátil do enxofre, a fusão, empregada para fabricação de pérolas de análise, não é viável. Portanto, foi necessário adaptar o método de fluorescência X em particulados e compensar a heterogeneidade dos materiais composta por vários fatores : o granulométrico, o mineralógico, o suporte e os efeitos interelementos.

- O efeito granulométrico foi drasticamente reduzido graças à moagem da mistura destinada à análise e a otimização de alguns parâmetros : modo (moinho de anel) e tempo de moagem (1 minuto e 30 segundos).
- O efeito mineralógico foi reduzido graças à escolha de minerais padrões particularmente adaptados e a constituição dos suportes próximos da matriz real:
 - o Carvão e pirita para a dosagem de enxofre no carvão;
 - o Dolomita e pirita para a dosagem de enxofre nos calcários;
 - o Carvão e dolomita para o acompanhamento da reação de dessulfuração;
 - o Obtenção de cinzas através da combustão de carvão em leito fixo e calcinação a 850 °C ;
 - o Cinzas e anidrita (CaSO₄).

As misturas carvão-pirita e cinzas-anidrita foram cuidadosamente moídas e misturadas. A pirita e anidrita foram escolhidas já que esta é a forma preponderante de enxofre presente no carvão e cinzas respectivamente. As diferentes pastilhas foram preparadas com diferentes teores de enxofre, 0,5 a 12% para misturas de carvão-pirita e 0,5 a 10% para as misturas cinzas-anidrita. Os sinais de fluorescência X de cada pastilha foram relacionados ao seu teor de enxofre. Os resultados passaram por uma regressão linear, os resultados permitem determinar o teor de enxofre do presente no carvão e cinzas e, por consequência, estimar a eficiência de dessulfuração.

A exemplo de Ferrand (1998), esta técnica foi utilizada também para determinação da sílica no calcário dolomítico. Neste caso, o método da adição padrão foi conjugado à difração de raios X. A amostra sofreu adições sucessivas de sílica (2 a 24%) e estas concentrações foram associadas com a altura do pico principal da sílica ($2\theta = 26,63$). Obteve-se um

coeficiente de correlação linear igual a 1. Portanto, a sílica presente neste calcário foi determinada por extrapolação.

O efeito de suporte e os efeitos interelementos foram ocultados graças à utilização deste método.

3.9 - VALIDAÇÃO CRUZADA DO MÉTODO DA ADIÇÃO PADRÃO (MAD) ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADA (ICP)

O método da adição padrão tem uma aplicação muito abrangente podendo ser utilizado para a determinação de vários elementos (cloro, manganês, cobalto, cromo, sílica, amido, arsênico etc.).

A fim de verificar os resultados, adotou-se uma outra técnica: a espectrometria de emissão ICP.

Inicialmente, o enxofre das cinzas geradas foi isolado seguindo-se a norma ISO 334 (6 - 1992). Esta norma serve para dosagem de enxofre total em combustíveis minerais sólidos e é constituída pelas etapas seguintes:

- combustão do mineral em contato com uma mistura alcalina (eschka : $MgO + Na_2CO_3$ ou K_2CO_3): o enxofre é fixado como sulfato;
- extração do enxofre das cinzas com ácido clorídrico (HCl);
- determinação gravimétrica do enxofre por precipitação com cloreto de bário.

Foi seguida somente a etapa de extração, a qual consiste em realizar a dissolução do enxofre das cinzas com HCl aquecido e sob agitação durante 5 minutos. Em seguida, após a filtração da solução, se recuperou o filtrado que continha o enxofre. O filtrado foi diluído a um volume dado (250 mL neste caso). Posteriormente, esta solução foi analisada através da espectrometria de emissão ICP, segundo as normas usuais. Os resultados de concentração de enxofre (C_{sicp}) são expressos em mg/L e são relacionados diretamente à massa original das cinzas conforme a equação a seguir :

$$T_{sicp} = \frac{C_{sicp} \cdot V_f}{M_c \cdot 10000} \quad \text{onde,}$$

- T_{sicp} – teor de enxofre nas cinzas determinado por ICP (%) ;

- C_{sicp} – teor de enxofre nas cinzas determinado por ICP (mg/L) ;
- V_f – volume do balão volumétrico empregado na diluição (mL) e
- M_c – massa de cinzas analisadas (gramas).

Assim, os resultados de ambos métodos puderam ser comparados.

3.10 - DENSIDADE

A medida de densidade foi efetuada com picnômetro Micromeritics-Multivolume 1305. O gás empregado foi o hélio com uma pressão de alimentação de 2 bar. Este aparelho mede a diferença de pressão de um volume de hélio dado inserido simultaneamente em 2 reservatórios: um de referência e o outro que contém a amostra. Conhecidos a massa de amostra analisada, o volume do reservatório e a diferença de pressão é possível calcular a massa específica. Logo, esta variável depende da acessibilidade dos poros inter e intraparticulares da amostra. É importante que a amostra esteja bem seca antes da medida, por esta razão, as amostras foram secas em estufa previamente a 105 °C nas 24 horas precedentes.

3.11 - MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA

A observação microscópica permite apreciar vários aspectos da amostra: relevo, granulometria, estrutura granular e forma dos grãos. A amostra é fixada em um corpo de prova (suporte ou *plot*) ou através de uma resina ou com fita adesiva dupla face. A fixação da amostra com resina, seguida de polimento, permite observar “cortes” de partículas, ou seja, seções transversais. Este tipo de observação pode ser interessante, por exemplo, para visualizar o grau de avanço de uma reação gás/sólido, da periferia ao centro de uma partícula.

Foi utilizado um microscópio dotado de luz polarizada Orthoplan. Para observação de lâminas utilizou-se um microscópio com luz transmitida da Leitz.

A identificação de algumas espécies mineralógicas foi realizada pela observação comportamento ótico de partículas sob luz polarizada e/ou transmitida em microscópio ótico. Assim, certas partículas de cada amostra foram “marcadas” através de uma objetiva com ponta de diamante que permite a confecção de uma circunferência ao redor da área de interesse. Em seguida, a confirmação das espécies mineralógicas se deu pela identificação dos

elementos constituintes dos supostos minerais através da microanálise via microscopia eletrônica.

O microscópio eletrônico utilizado foi um Jeol JSM – 35 CF com um sistema de microanálise por dispersão de energia (EDX). O sistema de microanálise é o Kevex Delta Quantum. Este sistema é equipado com um detector SiLi e uma janela de nitreto de boro com 145 eV de resolução em relação a uma amostra de Mn analisada a 15 kV e 1000 contagens por segundo. A condição usual de trabalho e sob calibração é de 1200 contagens por segundo. A correção da análise quantitativa é feita por ZAF, ASAP ou XPP. A distância de trabalho sob análise é de 39 mm.

O cruzamento dos resultados de difração de raios X, microscopia ótica, microscopia eletrônica e das microanálises permitiu identificar a maior parte das espécies mineralógicas. Contudo, cabe frisar que esta técnica foi de grande valia, mas seu caráter foi complementar validando os demais resultados.

Tanto o microscópio ótico como o eletrônico possuíam um sistema de aquisição de imagens. Ou seja, as imagens puderam ser armazenadas e, posteriormente, tratadas digitalmente.

3.12 - TERMOGRAVIMETRIA

Esta técnica permite medir as variações térmicas características das transformações ou mudanças de fases de uma amostra. As reações de absorção (endotérmica) ou de exalação (exotérmica) de calor contribuem para caracterizar as fases mineralógicas. As perdas de massa deduzidas pelas curvas de análise termogravimétrica (ATG) e diferencial térmica (DTG) permitem determinar os compostos presentes. O equipamento utilizado foi da marca NETZSCH STA 409. Vários parâmetros podem ser estipulados pelo operador, tais como: taxa de aquecimento, patamar térmico, atmosfera gasosa, taxa de passagem de gases, etc.

Esta metodologia foi empregada principalmente na caracterização dos calcários e caulins utilizados. Em geral, empregou-se ar nos ensaios com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, o patamar final oscilou entre 850 °C e 1200 °C.

3.13 - CALCIMETRIA

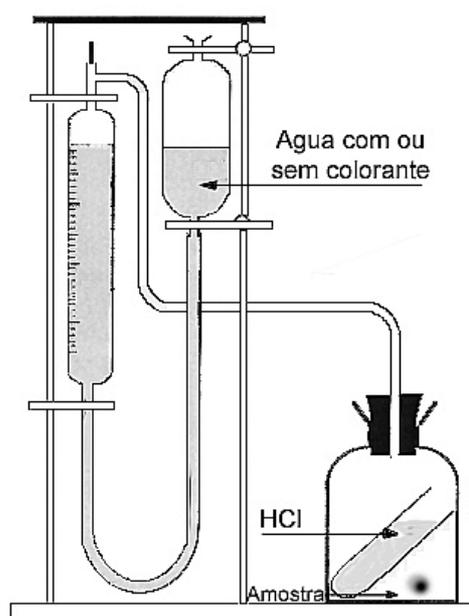
Esta metodologia se aplica a rochas carbonatadas, concretos e argamassas. Uma amostra de massa conhecida é inserida em um frasco. Este frasco também contém um pequeno tubo de ensaios contendo HCl concentrado. A tampa do frasco apresenta um tubo de vidro interligado a um sistema fechado contendo água. Este sistema de vidro, em U, apresenta uma graduação de volume. Assim, tão logo o sistema esteja conectado o frasco com amostra e HCl é agitado. Como consequência da reação destes compostos, algumas das possíveis reações são:



Ou seja, o CO₂ desprendido desloca a coluna de água do equilíbrio inicial. Logo, o volume deste gás, equivalente ao volume de água deslocado, pode ser mensurado pela graduação da vidraria. Por estequiometria, o volume de CO₂ pode ser relacionado aos teores de carbonatos de cálcio e magnésio da amostra.

Esta técnica foi empregada para validar os resultados obtidos pela reconstrução mineralógica.

A figura a seguir ilustra o arranjo esquemático desta metodologia.



▷ Calcimetro DIETRICH FROEHLING

Figura 3.5 – Aparato utilizado para realização da calcimetria.

Mais detalhes são descritos na norma francesa NF P94 048 de outubro de 1996.

3.14 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para análise granulométrica foi empregado um granulômetro a laser, marca Coulter, modelo LS230. Alguns experimentos foram feitos em via seca, mas a maioria foi realizada em via úmida sendo etanol o líquido portador. A representação gráfica pode ser expressa em volume e em distribuição diferencial. Os resultados são apresentados em diâmetros de esfera equivalente. A faixa de medição convencional do equipamento oscila entre 0,3 μm e 2 mm. Entretanto, através do uso de luz branca polarizada é possível medir até 40 nm, mas este recurso não foi empregado.

Existem dois modelos óticos utilizados pelos granulômetros para interpretar a interação feixe laser/partícula: o de Fraunhofer e o de Mie. O modelo de Fraunhofer considera apenas a componente de difração do raio luminoso (geometria da partícula). De outro lado, o modelo de Mie pondera os componentes de difração e refração (propriedades óticas do sólido) e, por esta razão, é necessário determinar o índice de refração do material.

O limite dimensional inferior de validade do modelo de Fraunhofer é estimado como sendo duas vezes o comprimento de onda incidente para materiais opacos (Garcia, 1999). Com o comprimento de onda de 750 nm deste aparelho, o limite inferior teórico é de 1,5 μm . Este valor é suficiente para as amostras analisadas. Assim sendo, adotou-se este modelo simples em todas as medidas.

A análise exige a fluidização da amostra, via úmida ou seca, a fim de obter um escoamento laminar de forma que apresente uma extinção do raio laser suficiente. A análise via úmida requer a determinação de um protocolo experimental composto por parâmetros como: escolha do líquido portador, velocidade da bomba, aplicação de ultra-som por um tempo e potência determinados, tempo de espera antes da análise e duração da mesma.

No presente estudo, as análises foram efetuadas sem ultra-som e sob ultra-som, sendo o etanol o líquido portador. O ultra-som pode ser empregado com uma intensidade que varia de 0 a 10. Constatou-se que a intensidade 4 era suficiente para desagregar as partículas nos ensaios sob ultra-som. Em todos casos, a potência da bomba em uso foi de 30% de sua capacidade. O tempo de análise para as medidas realizadas sem ultra-som foi de 30 segundos.

Nas análises realizadas com ultra-som, este foi utilizado durante a carga da amostra e antes da medida. Os tempos de ultra-som e de análise foram de 180 e 30 segundos respectivamente. Este conjunto de parâmetros foi adotado depois de vários testes e se mostrou satisfatório para dispersão das amostras.

3.15 - ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

3.15.1 - Granulométrica

O granulômetro calcula uma superfície específica equivalente à área superficial de partículas esféricas homogêneas de massa específica conhecida, as quais compõem a distribuição granulométrica. Os fabricantes empregam o termo “área mássica” ou “superfície geométrica” para designar este tipo de superfície. Entretanto, se adotou a terminologia “superfície específica granulométrica (SEG)” empregada por Garcia (1999). A nomenclatura da superfície específica pode variar em função do veículo portador da amostra como, por exemplo: aquo-granulométrica (água - SEAG) e aero-granulométrica (ar - SEAG). No presente caso, a maior parte dos ensaios foi realizada por via úmida sendo o etanol o líquido portador. Assim sendo, a expressão “superfície específica etano-granulométrica (SEEG)” será freqüentemente mencionada.

Esta superfície pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$S_{AG} = \varphi_{\%} \times \frac{S_v}{\rho} \text{ onde a superfície volumétrica é } S_v = \frac{4\pi d^2/4}{4/3 \times \pi d^3/8} = \frac{6}{d}$$

Sendo $\varphi_{\%}$ a freqüência volumétrica da classe de diâmetro médio d e ρ a densidade do material analisado.

Portanto, esta medida de superfície se relaciona diretamente à distribuição granulométrica.

3.15.1.1 - Índice de Aglomeração (Ia)

Este também é um conceito adotado por Garcia (1999) cuja finalidade era de identificar o grau de aglomeração de uma dada amostra. Como foi mencionado anteriormente, um dos parâmetros de operação do granulômetro é o ultra-som cuja intensidade e tempo de

aplicação podem ser variados. Assim, o índice de aglomeração é definido como a diferença percentual relativa entre as medidas de superfícies específicas granulométricas, com e sem ultra-som, obtidas em um mesmo período de tempo de análise. Logo, um índice de aglomeração 4 (Ia_{us04}), pode ser definido, em termos matemáticos da seguinte forma:

$$Ia_{us04} = \frac{SEEG_{us4} - SEEG_{us0}}{SEEG_{us0}}$$

Onde,

Ia_{us04} – índice de aglomeração relativo para duas 2 medidas de superfície sob ultra-som 0 e 4 (intensidades);

$SEEG_{us0}$ – Superfície específica etano-granulométrica obtida sem ultra-som (cm^2/g);

$SEEG_{us4}$ – Superfície específica etano-granulométrica obtida sob ultra-som intensidade 4 (cm^2/g).

Esta medida é relativa e poderia ser uma comparação com ultra-som em uma potência superior ou inferior. Entretanto, no presente caso, concluiu-se que a medida obtida sob ultra-som com intensidade 4 foi suficiente para dispersar as amostras analisadas.

As medidas de superfície específica e índice de aglomeração são importantes, pois estas se relacionam à natureza das fases mineralógicas neoformadas bem como ao seu caráter de hidratação e reológico. Por sua vez, estes fatores são ligados às esperanças químicas e reológicas do material analisado, daí a relevância da determinação destas medidas.

3.15.2 - Blaine

Esta medida normalizada de superfície é mais usualmente empregada no meio cimenteiro. O método consiste em cronometrar o tempo de escoamento de um volume de ar fixo, sob uma diferença de pressão variável, através de um leito de partículas de massa específica conhecida (Garcia, 1999). Assim, se trata de um método de medida de tortuosidade da porosidade de um leito de partículas. A porosidade é regida pela lei de Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi D^4 \Delta P}{128 \eta L}, \text{ sendo}$$

Q- vazão em $\frac{cm^3}{s}$;

D- diâmetro do capilar cilíndrico em cm;

L – comprimento do capilar cilíndrico em cm;

η - viscosidade do fluido em $\frac{g}{cm.s}$ e

ΔP – diferença de pressão entre as duas extremidades do capilar em bars.

Isto só é válido nas seguintes condições:

- escoamento de um fluido em um capilar cilíndrico cujo diâmetro exceda em 10 vezes o percurso médio das moléculas de fluido;
- ausência de fenômenos de difusão ou adsorção; e
- escoamento do tipo viscoso.

Kozeny e Carman, in Garcia (1999), estudaram as relações entre a permeabilidade e porosidade de materiais particulados. Estes parâmetros foram associados a um grupo de canais cilíndricos paralelos de diâmetro hidráulico médio definido. Este diâmetro é igual a razão entre o volume do fluido, ou seja, a porosidade da amostra e a superfície Assim, a superfície interna total (S_v) dos canais cilíndricos é igual a:

$$S_v = \sqrt{\frac{\epsilon^3 \cdot g \cdot \Delta P \cdot A}{(1-\epsilon)^2 K \cdot L \cdot \rho \cdot \eta}} \text{ sendo } \epsilon = 1 - \frac{m}{\rho \cdot A \cdot L}$$

onde,

m – massa de material,

L – espessura do leito;

A – área de seção reta do leito;

G – acelerador de gravidade;

K – número de Kozeny-Carman (próximo a 5);

d – taxa de ar;

ρ - massa específica do leito;

ε - porosidade do leito; e

η - viscosidade do gás.

Esta equação é válida nas seguintes condições:

- inexistência de poros bloqueados;
- distribuição aleatória de poros;
- fraca dispersão dimensional dos poros;
- porosidade baixa (aplicação da lei de Poiseuille); e
- ausência de interações (adsorção) entre o gás e o sólido particulado.

Na prática, a medida de superfície Blaine é frequentemente realizada fora destas condições de validade. Considera-se que esta medida é válida entre 1.000 e 10.000 cm²/g.

A permeabilidade é uma medida indireta da tortuosidade da porosidade do leito de partículas, logo, do empilhamento de grãos. Este último depende da acomodação do leito (redução do volume) e, por conseqüência, da massa de amostra. Ou seja, a superfície Blaine depende da massa da amostra.

Normalmente, este tipo de medida é efetuado repetidas vezes e sob massa constante. Entretanto, as medidas foram efetuadas sob volume de acomodação constante, conforme Garcia (1999). Neste caso, a amostra é inserida na célula e deve ficar acomodada dentro de um volume demarcado por uma marca do pistão, que deve coincidir com a borda da célula. É o peso do próprio pistão, sem qualquer pressão externa, que deve acomodar a amostra neste volume. Esta variação de medida da superfície Blaine foi desenvolvida por Garcia (1999) para minimizar as disparidades de medida de uma mesma amostra, mas com frações diferentes (ultrafinas a grossas). Os desenhos a seguir ilustram mais detalhes da célula e pistão:

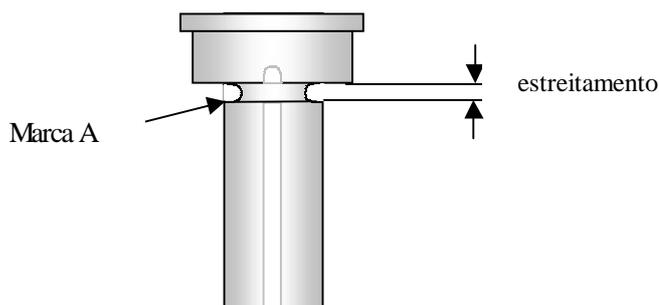


Figura 3.6 - Marcas de penetração do pistão (Garcia, 1999).

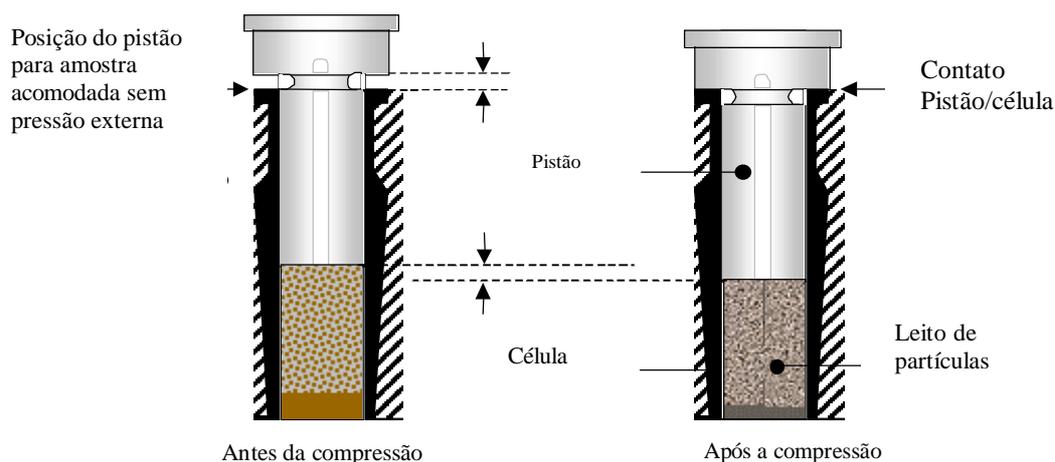


Figura 3.7 – Pistão e célula: esquema do procedimento de volume acomodado equivalente (Garcia, 1999).

Mais detalhes e procedimentos da metodologia são apresentados na norma Brasileira NBR: NM00076 (01/98) ou na norma Francesa NF – P15-442 (03/87).

3.15.3 - BET

O nome da superfície B.E.T. deriva de seus inventores Brunauer, Emmet e Teller. A medida se baseia na determinação da quantidade de gás necessário para formar uma camada monomolecular adsorvida na superfície de cada partícula. As equações de Freundlich e Langmuir permitem determinar esta quantidade em função da pressão do gás no equilíbrio e constantes intrínsecas ao gás e sólido empregados. De acordo com os inventores da medida BET, a superfície ocupada por cada molécula de gás é a projeção ortogonal do volume esférico da molécula calculada a partir da densidade no estado líquido do corpo adsorvido. Assim, graças a esta hipótese é possível deduzir a área superficial recoberta.

O aparelho utilizado foi um Coulter SA 3100 e o gás empregado foi o nitrogênio. A amostra passa por uma etapa de degaseificação sob vácuo e temperatura precisa antes da análise. Normalmente, a degaseificação foi conduzida sob vácuo a 30 °C de temperatura. Esta etapa é necessária a fim de evitar erros de medida devido à presença de umidade na amostra.

A medida é considerada válida para uma superfície ao menos igual a $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Para dimensões muito pequenas de partículas ou porosidades finas, o tamanho das moléculas gasosas é que é discriminante.

O cruzamento da superfície BET com a superfície específica granulométrica (SEG) permite caracterizar de forma comparativa a aglomeração de um pó. A medida da SEG é sensível à aglomeração em função das condições de dispersão. A medida da superfície BET independe disto.

A grosso modo se pode dizer que a SEG é uma medida mais superficial, ou seja, do invólucro da partícula. A superfície Blaine leva em conta a porosidade e tortuosidade de um leito de partículas, isto é, superfície externa e interparticular. A superfície BET permite acessar ainda a porosidade intraparticular.

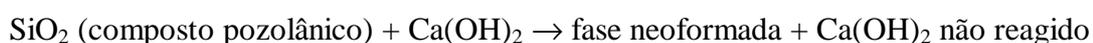
3.16 - ENSAIO CHAPELLE

Este é um método que visa a determinação da atividade pozolânica, de um modo relativamente rápido, se comparado aos ensaios com a confecção de corpos de prova de argamassa (como exemplo as NBR 5751 e 5752).

O método pode ser dividido em 3 etapas: reação pozolânica entre a cal e a amostra pozolânica, solubilização da cal em excesso e, finalmente, sua dosagem complexométrica com EDTA.

Este ensaio consiste em determinar a quantidade de cal viva (CaO) consumida por uma pozolana (reação pozolânica) após 16 horas em ebulição. Assim, a mistura é constituída por 1 grama de pozolana; cinzas no presente caso; 0,76 gramas de CaO; equivalente a 1 grama de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; e de 200 ml de água (sistema fechado e agitado). A quantidade de cal consumida é um indicativo de pozolanicidade. Este método é muito empregado no meio cimenteiro (Benezet, 1997).

De modo simplificado, pode-se dizer que a reação pozolânica se dá assim:



Decorrido o tempo de reação, a solução é filtrada separando-se o produto neoformado (sólido) do filtrado.

Então, na etapa de solubilização, a cal não reagida, presente no filtrado, é complexada com sacarose, obtendo-se sacarato de cálcio, conforme a reação abaixo:



Finalmente, na fase da dosagem, o sacarato pode ser determinado através de complexometria com ácido etileno diamino-tetracético (EDTA) 0,05 M. Utiliza-se dietilamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) para tamponar a solução em torno de um pH de 12,5. Utiliza-se 5 gotas de calcon ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$) como indicador. No ponto de viragem a solução (rósea) passa para coloração azul-clara.

Assim, esta é uma medida indireta na qual calcula-se o cálcio que reagiu com a pozolana pela diferença entre as massas de Ca(OH)_2 inicial (1 grama) e a determinada por complexometria. Logo, a massa de Ca(OH)_2 combinada com a pozolana pode ser calculada através da seguinte equação:

$$m = 1 - \frac{M_1 V_3 V_1 M_{EDTA}}{V_2}, \text{ sendo}$$

V_1 – volume de diluição do filtrado (2 litros);

V_2 – volume do filtrado utilizado para a dosagem (0,2 litros);

V_3 – volume de EDTA no equilíbrio (litros);

M_{EDTA} – molaridade do EDTA (0,05 M);

M_1 – massa molar do $\text{Ca(OH)}_2 = 74$ gramas.

Mais detalhes específicos sobre os procedimentos de análise são comentados por Benezet (1997). A figura abaixo mostra o aparato empregado:

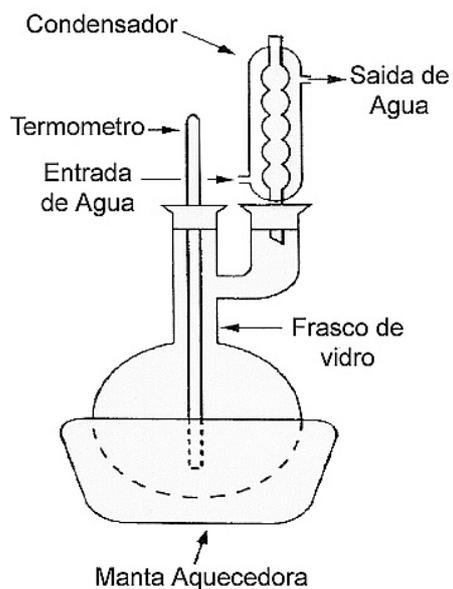


Figura 3.8 – Aparato utilizado para o ensaio Chapelle.

A NBR 5753 apresenta alguma semelhança com neste método, mas o objetivo é determinar se a amostra apresenta ou não pozolanicidade em função da alcalinidade. Contudo, o ensaio Chapelle foi utilizado por uma questão de praticidade já que esta técnica tinha sido observada na França.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção será apresentada uma parte introdutória onde a relevância do trabalho e alguns conceitos serão discutidos antes da seção experimental.

Assim, nesta primeira parte constará uma análise global do estudo realizado, reações de dessulfuração envolvidas, o esquema de um sistema de combustão fluidizada e um diagrama de causa/efeito.

A seção experimental é dividida em três partes, cada qual contendo gráficos, comentários e conclusões parciais.

Na primeira etapa, aborda-se a caracterização dos materiais empregados para obtenção das cinzas (carvão, calcários e caulim).

Em seguida, descreveu-se a caracterização das cinzas sílico-aluminosas, sulfodolomíticas, sulfocalcíticas e sulfocalcocaulínicas.

Na última parte, fez-se um estudo mais sucinto de hidratação de cinzas sílico-aluminosas, sulfocalcíticas e sulfocalcocaulínicas.

4.1 - Análise Global do estudo desenvolvido

O crescimento demográfico e industrial é acompanhado do aumento da necessidade de gerar energia. Por esta razão, há uma tendência mundial de diversificar as fontes de energia empregadas. Assim, deve-se explorar mais os potenciais energéticos (eólico, solar, etc.) de cada região.

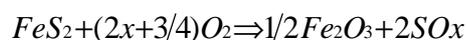
A região sul do Brasil concentra mais de 90% das jazidas de carvões brasileiros e também não se pode ignorar este recurso natural. Mas é importante utilizar o carvão responsabilmente, sem maiores impactos ambientais. A emissão de gases como o SO_x , NO_x e o volume gerado de cinzas são as maiores preocupações decorrentes da combustão do carvão. As cinzas são parcialmente aproveitadas pelas cimenteiras e o restante é depositado em aterros. Entretanto, os gases se convertem em chuva ácida se lançados na atmosfera. Portanto, é necessário minimizar a emissão destes gases, principalmente os óxidos de enxofre.

A solução clássica consiste em capturar os SO_x pela injeção de calcita na câmara de combustão. Como produto da reação destes compostos obtém-se o sulfato de cálcio ($CaSO_4$), o qual é retido nas cinzas. Por um lado, resolve-se o problema das emissões sulfurosas, mas também faz-se a transferência do poluente (enxofre) que ainda necessita ser tratado. Além disto, estas cinzas sulfatadas não podem ser empregadas diretamente devido à presença de CaO e MgO livres. Ou seja, resolvido o problema das emissões faz-se necessário o estudo aprofundado deste novo tipo de cinzas visando sua aplicação.

Logo, este trabalho teve por objetivo a caracterização e valorização de cinzas sulfatadas. Para agregar propriedades pozolânicas e hidráulicas a estas cinzas foi utilizado caulim.

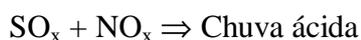
4.2 - Sinopse de reações envolvidas na etapa de dessulfuração

Geração dos óxidos de enxofre a partir da pirita, presente no carvão

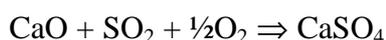


Observação: $SO_x = SO_3 + SO_2$, este último representa mais de 90% do total.

Formação da chuva ácida



Decomposição do carbonato de cálcio e captura do enxofre



A razão molar Ca/S equivale a 1 quando o calcário foi empregado em quantidades estequiométricas em relação ao enxofre envolvido, tal como a última equação. Assim, quando uma razão Ca/S 2 significa que o calcário foi empregado com o dobro da massa

estequiométrica e assim sucessivamente. Usualmente, o calcário é empregado em quantidades superiores à estequiométrica para se obter uma boa eficiência de dessulfuração. É importante que este conceito de razão Ca/S fique bem claro já que este termo será empregado com frequência.

4.3 - Esquema de um sistema combustão do tipo leito fluidizado circulante

O sistema fluidizado circulante e outros com ciclo combinado devem substituir, pouco a pouco, os equipamentos tradicionais de queima de carvão pulverizado. Trata-se de uma questão de melhor aproveitamento térmico e maior facilidade de controle ambiental. Além disto, o sistema fluidizado opera a menor temperatura (850 °C). Isto dificulta a formação dos óxidos de nitrogênio, também nocivos ao meio ambiente.

De qualquer forma, o esquema abaixo serve para ilustrar os pontos de controle necessários para garantir uma dessulfuração adequada.

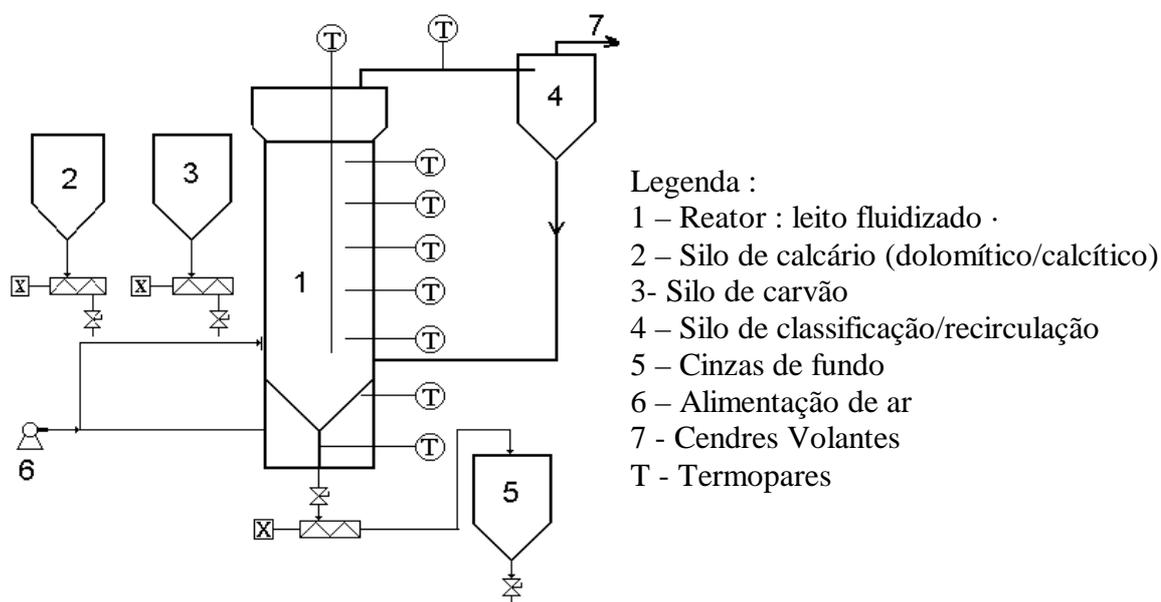


Figura 4.1 - Arranjo esquemático de um sistema de combustão fluidizado.

Como se pode ver existem vários pontos de alimentação e saída que devem ser considerados em um balanço de massas. Assim, faz-se necessária a dosagem do enxofre que entra no sistema, presente no carvão e, eventualmente, no calcário (pontos 2 e 3). Da mesma forma, é importante determinar o teor de enxofre presente nas cinzas volantes e de fundo

(pontos 4 e 5). Isto permite acompanhar o rendimento do processo de dessulfuração e otimizá-lo pela alteração parâmetros como razão molar Ca/S, ponto de alimentação do calcário etc.

4.4 - Diagrama de causa/efeito (Ishikawa)

Este diagrama permite visualizar melhor o conjunto global de ações e objetivos deste projeto.

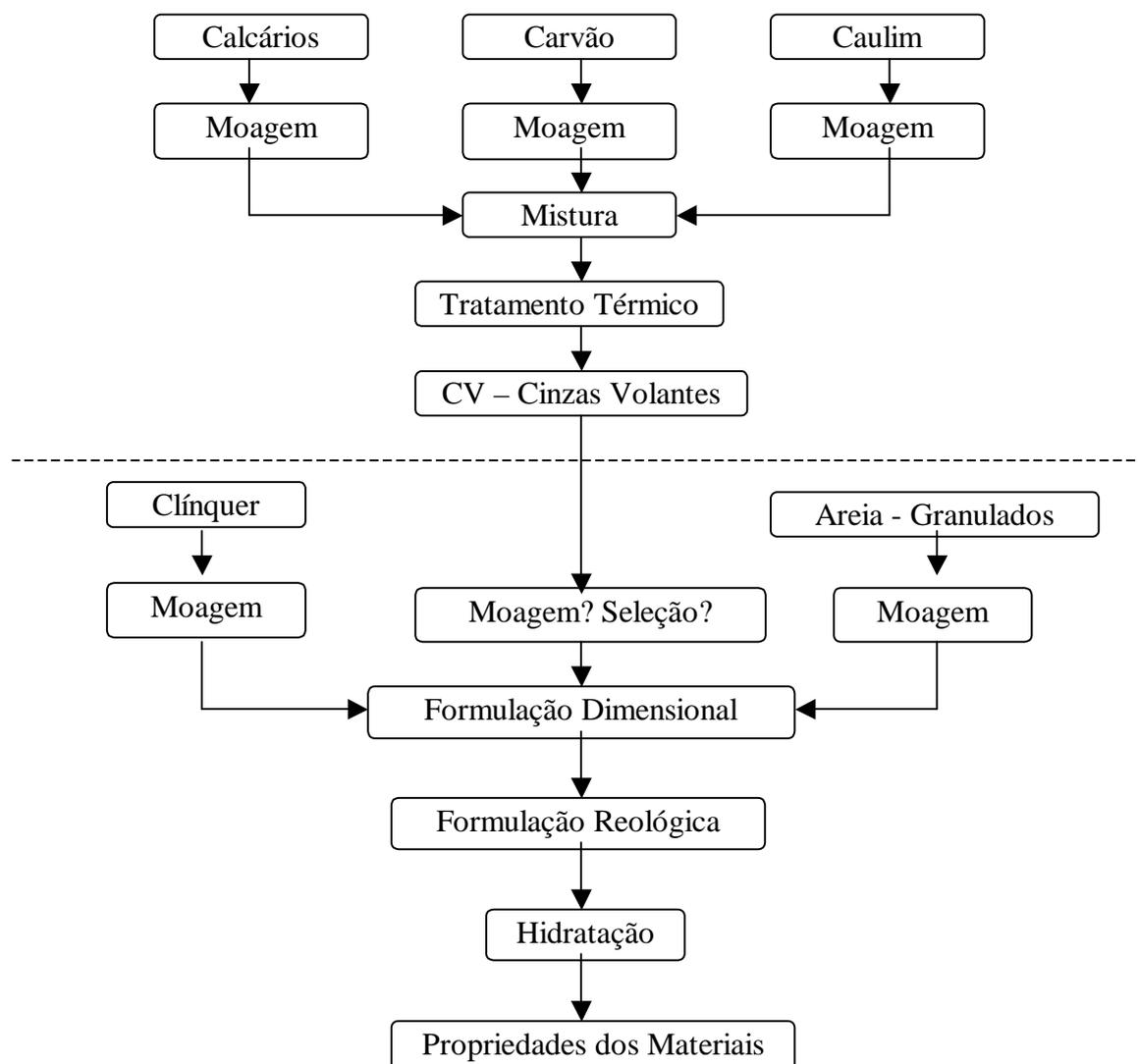


Figura 4.2 – Diagrama de causa/efeito do projeto desenvolvido.

A parte superior do diagrama, acima da linha pontilhada, evidencia que os materiais, calcinados e misturados, sofrem uma transformação decorrente do tratamento térmico.

A parte inferior mostra que estas cinzas podem ser empregadas como matéria-prima no meio cimenteiro. Entretanto, esta fase prescinde que as cinzas sejam bem caracterizadas na etapa anterior do diagrama. Principalmente se estas cinzas são distintas das tradicionais (sílico-aluminosas). É necessário ainda uma análise da formulação (reológica e dimensional), hidratação e estudo das propriedades dos materiais obtidos.

Na verdade, devido à complexidade dos materiais envolvidos, o trabalho concentrou-se na etapa de caracterização das cinzas sulfatadas como mencionado anteriormente. Esta etapa é morosa sendo importante que fiquem claros os conceitos de natureza e espaço dos sólidos em questão. A natureza do sólido trata da composição deste, do número de fases químicas que o compõem. O espaço dos sólidos diz respeito a sua repartição granular, ou seja, ao número de subpopulações granulométricas do qual o sólido é composto. Assim na figura abaixo, por exemplo, por deconvolução conclui-se que o carvão é constituído por 5 subpopulações granulométricas com diferentes contribuições. Ou seja, coexistem 5 espaços cuja natureza não é obrigatoriamente idêntica.

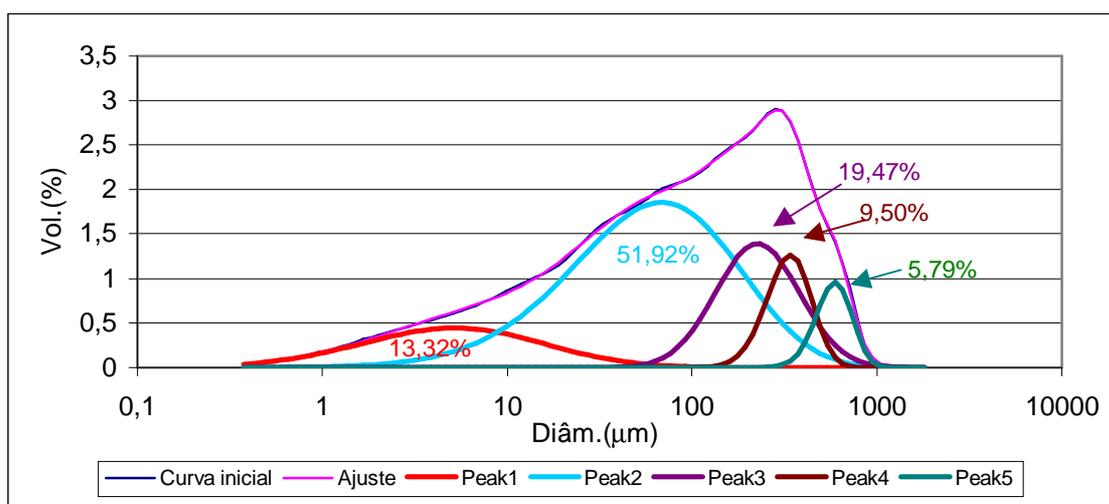
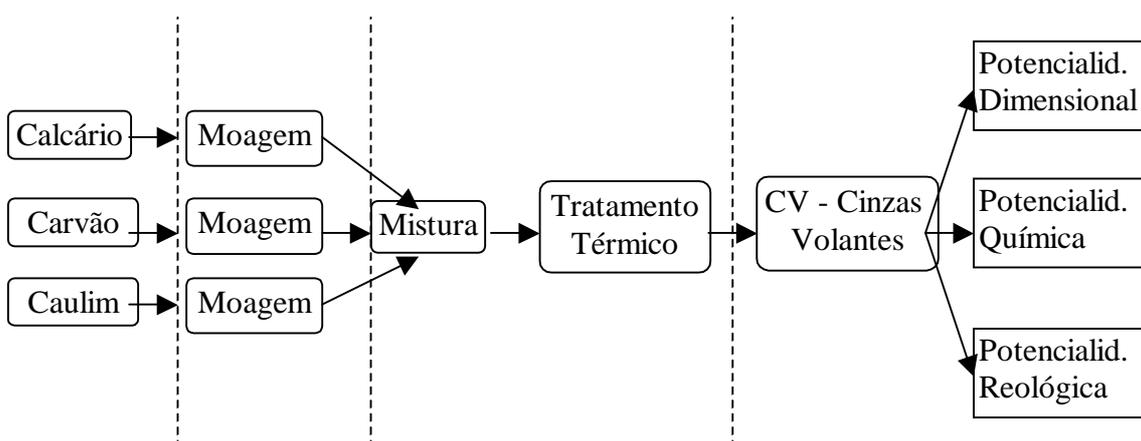


Figura 4.3 – Subpopulações granulométricas do carvão empregado.

Logo, a natureza de um sólido, antes de sofrer qualquer tratamento, é definida por fases químicas como o CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , etc. Depois de uma cominuição qualquer (britagem, moagem), o sólido se reparte no espaço e passa a ser constituído por várias subpopulações. Um tratamento térmico pode induzir a uma modificação da proporção das subpopulações devido a fenômenos como a decrepitação, fragmentação ou sinterização. Em ambos casos, cominuição e tratamento térmico, deve-se considerar a natureza das fases que compõe cada subpopulação. A natureza e o espaço dos sólidos relacionam-se com as

potencialidades química, reológica e dimensional das partículas. Ou seja, a natureza e o espaço são ligados ao potencial de aplicação do material, cinzas volantes neste caso.

O esquema a seguir ilustra a parte do diagrama na qual se insere este trabalho e o exposto anteriormente sobre a natureza e espaço dos sólidos.



	Espaço dos sólidos	Espaço dos sólidos	Espaço do sólido
	Repartição dos subespaços	Repartição dos subespaços	Potencialidade dimensional
Natureza dos sólidos	Natureza dos sólidos	Natureza dos sólidos	Potencialidade Química Fases ligantes
Variância de Gibbs	variância de Gibbs	Sólidos neoformados?	Potencialidade Reológica
Repartição dos compostos dos sólidos	Repartição dos compostos dos sólidos		

Figura 4.4 – Esquema do estudo desenvolvido, natureza e espaço dos sólidos.

Cabe salientar que se trabalhou com um número de amostras considerável. As amostras analisadas compreenderam o carvão, o caulim, os calcários e as cinzas destes materiais obtidas a diferentes temperaturas. As cinzas obtidas a partir da misturas dos materiais anteriormente citados, a diferentes temperaturas, também fazem parte das amostras avaliadas. As amostras podem ser classificadas da seguinte maneira:

- Minerais não calcinados (carvão, dolomita, calcita e caulim);
- Minerais calcinados a 450 °C, 850 °C e 1050 °C;
- Cinzas sulfocalcíticas com diferentes razões Ca/S (2, 3 e 4);
- Cinzas sulfodolomíticas com diferentes razões Ca/S (2, 3 e 4);
- Cinzas sulfocalcocaulínicas caulim – razão Ca/S (2 e 3);
- Cinzas provenientes da termelétrica de Candiota.

Assim, o conjunto de amostras chega a 22 unidades no total. Estas estão inseridas em sistemas complexos do tipo n-ário (10 fases no mínimo), como será apresentado na seção experimental. Isto se dá devido ao grande número de elementos químicos e mineralógicos presentes e ao fato de que cada amostra, em termos de espaço ou subpopulação, é constituída por sistemas n-modais. Já foram realizadas várias pesquisas anteriormente visando à compreensão deste tipo de sistemas (Adamiec, 1998; Benezet, 1997; Garcia-Diaz, 1995; Ferrand, 1998; Garcia, 1999; Minoux, 1994; Tassart, 1998, etc.). Atualmente também se estuda a interação de minerais modelos a fim de facilitar a compreensão da interação entre minerais de diferentes dimensões sob tratamento térmico (Andréani, 2002). Tendo isto tudo em vista, optou-se por um estudo global da interação carvão/calcário/caulim.

4.5 - Carvão

Análise Química e Mineralógica

A análise química foi efetuada através da fluorescência de raios X e do método da adição padrão (enxofre).

A tabela 4.1 mostra a composição química bem como a umidade e perda ao fogo do carvão.

Tabela 4.1 - Umidade, perda ao fogo e composição química do carvão.

Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%
SiO ₂	30,95	MgO	0,40	Na ₂ O	0,38	P ₂ O ₅	0,03
Al ₂ O ₃	9,43	MnO	0,04	K ₂ O	0,97	Cr ₂ O ₃	0,01
Fe ₂ O ₃	2,97	CaO	0,43	TiO ₂	0,40	Total	46,01
S pirítico*	1,15	Umidade	1	Perda ao Fogo	54		

*Obtido pelo método da adição padrão o qual será mencionado posteriormente.

A figura abaixo apresenta os minerais determinados no carvão através da difração de raios X.

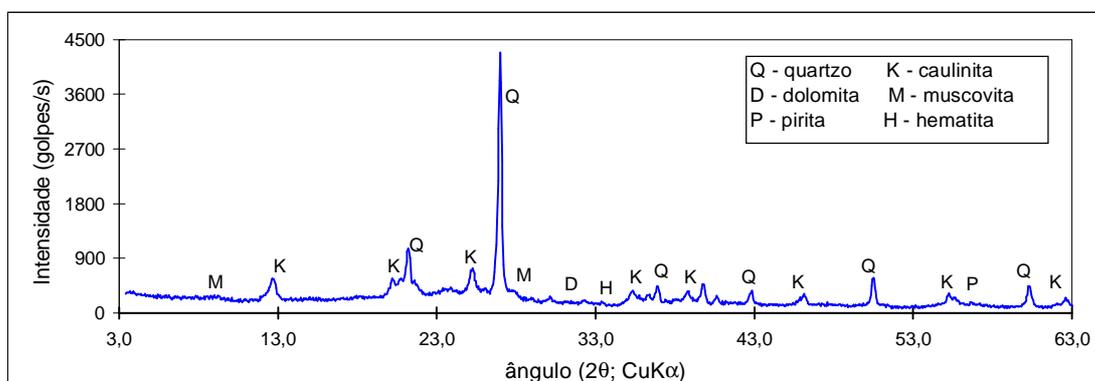


Figura 4.5 - Análise mineralógica do carvão (difração de raios X).

Este carvão também foi calcinado a 450 °C a fim de eliminar a fração carbonosa sem alterar a composição mineral. Os picos de difração X do quartzo, caulinita e muscovita (ou illita) e o domo amorfo foram confirmados e ficaram mais evidentes.

De posse dos resultados, químicos e mineralógicos, pode-se dizer que o carvão situa-se em um sistema de ternários do seguinte modo:

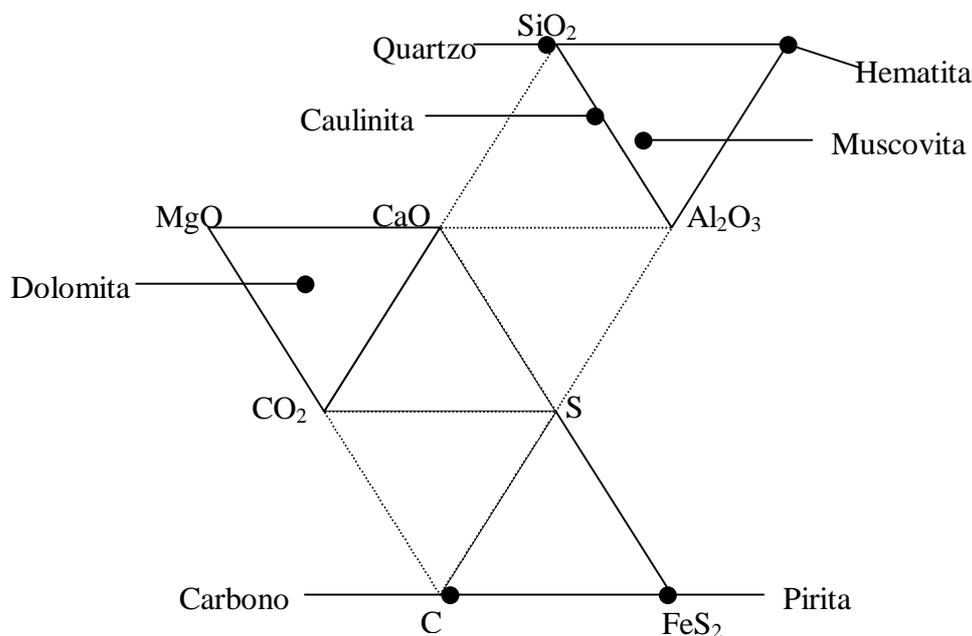


Figura 4.6 - Conjunto de ternários nos quais o carvão se insere.

4.6 - Caulim

Análise Química e Mineralógica

A composição química também foi determinada através fluorescência de raios X. Também foram determinadas a umidade e perda ao fogo. A tabela abaixo mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.2 - Umidade, perda ao fogo e composição química do caulim.

Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%
SiO ₂	46,72	MgO	0,31	Na ₂ O	0,80	P ₂ O ₅	0,01
Al ₂ O ₃	37,04	MnO	0,03	K ₂ O	1,18	Cr ₂ O ₃	0,00
Fe ₂ O ₃	1,19	CaO	0,73	TiO ₂	0,08	Total	88,10
Umidade	0,48	Perda ao fogo (%)	11,91				

A análise mineralógica também foi determinada através da difração de raios X, como mostra a figura 4.7.

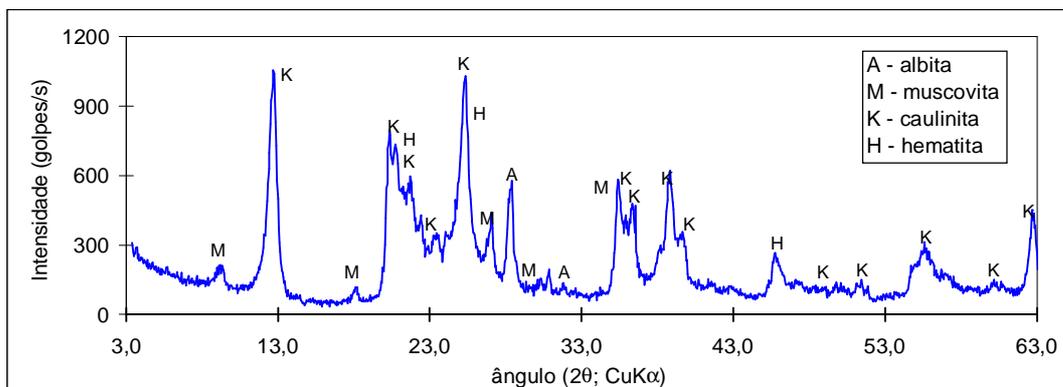


Figura 4.7 - Análise mineralógica do caulim (difração de raios X).

Assim, pode-se dizer que a amostra de caulim empregada se apresenta em um ternário simplificado como mostra a figura abaixo:

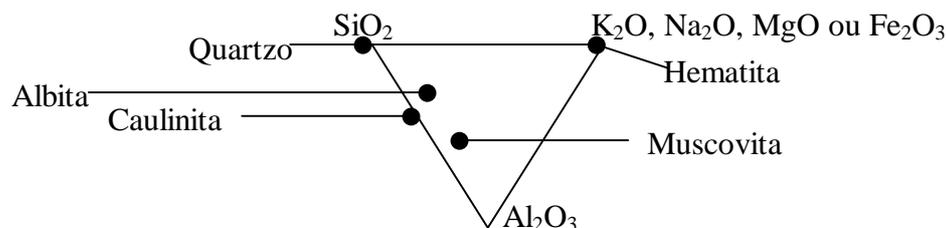


Figura 4.8 - Ternário no qual o caulim se insere.

4.7 - Calcário calcítico

A tabela 4.3 mostra a composição química determinada por fluorescência de raios X bem como os resultados de umidade e perda ao fogo.

Tabela 4.3 - Umidade, perda ao fogo e composição química do calcário calcítico (fluorescência de raios X).

Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%
SiO ₂	4,11	MgO	3,41	Na ₂ O	0,04	P ₂ O ₅	0,05
Al ₂ O ₃	0,43	MnO	0,02	K ₂ O	0,05	Cr ₂ O ₃	0
Fe ₂ O ₃	0,28	CaO	49,63	TiO ₂	0,03	Total	58,6
Umidade	0,15	Perda ao fogo (%)	40,91				

A análise mineralógica é apresentada na figura 4.9:

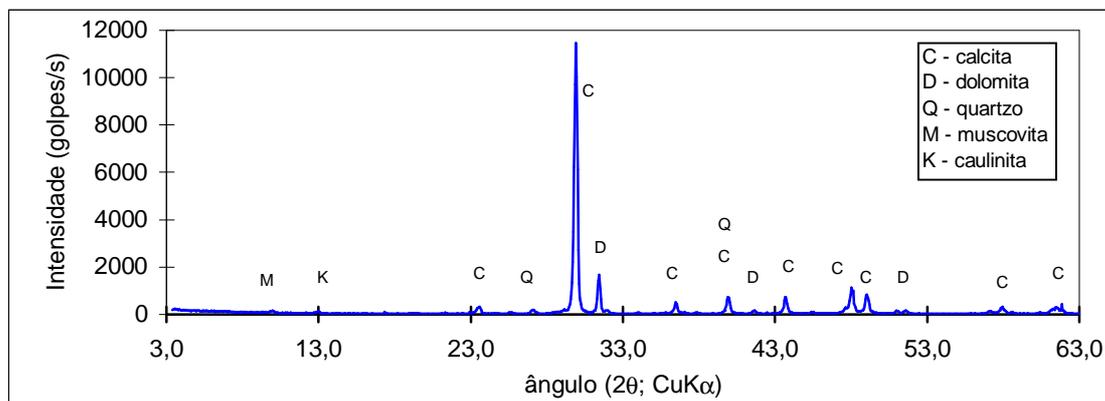


Figura 4.9 - Análise mineralógica do calcário calcítico (difração de raios X).

Os resultados químicos e mineralógicos, anteriormente apresentados, indicam que este calcário se distribui no seguinte sistema de ternários.

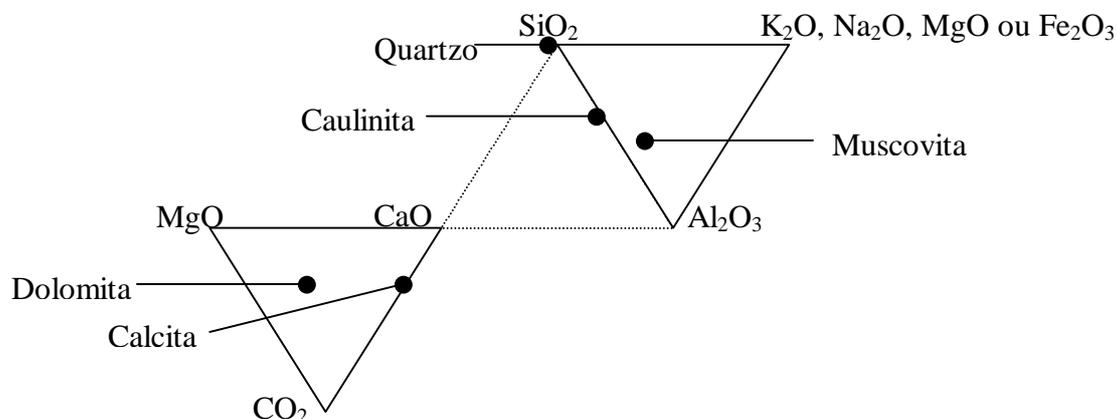


Figura 4.10 - Conjunto de ternários nos quais o calcário calcítico se insere.

4.8 - Calcário dolomítico

A tabela abaixo exibe a composição química determinada através da fluorescência de raios X. A umidade e perda ao fogo também são apresentadas na mesma tabela.

Tabela 4.4 - Umidade, perda ao fogo e composição química do calcário dolomítico.

Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%	Constituinte	%
SiO ₂	17,76	MgO	24,16	Na ₂ O	0,06	P ₂ O ₅	0,02
Al ₂ O ₃	1,09	MnO	0,03	K ₂ O	0,34	Cr ₂ O ₃	0
Fe ₂ O ₃	1,01	CaO	25,36	TiO ₂	0,06	Total	69,90
Umidade	3,42	Perda ao fogo (%)	29,05				

A análise mineralógica é apresentada na figura 4.11:

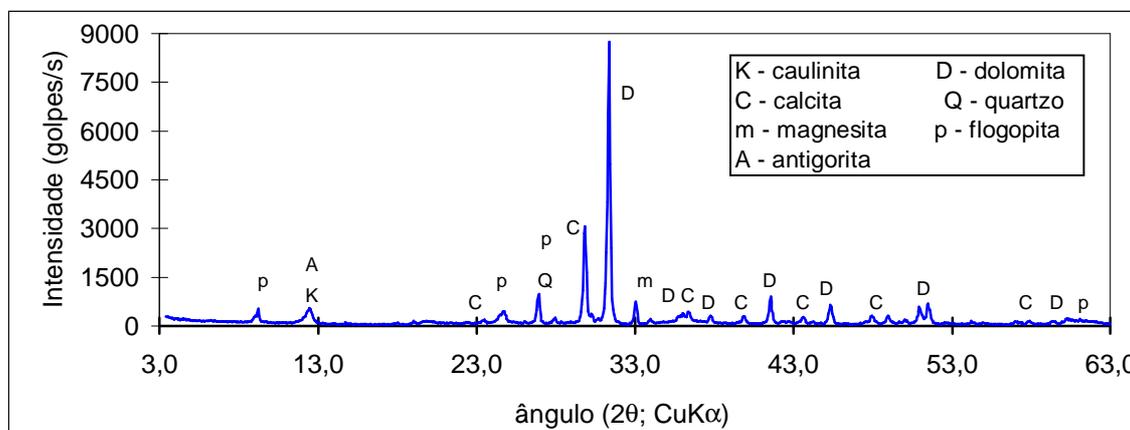


Figura 4.11 - Análise mineralógica do calcário dolomítico (difração de raios X).

Portanto, este calcário poderia ser representado em um sistema de ternários da seguinte forma:

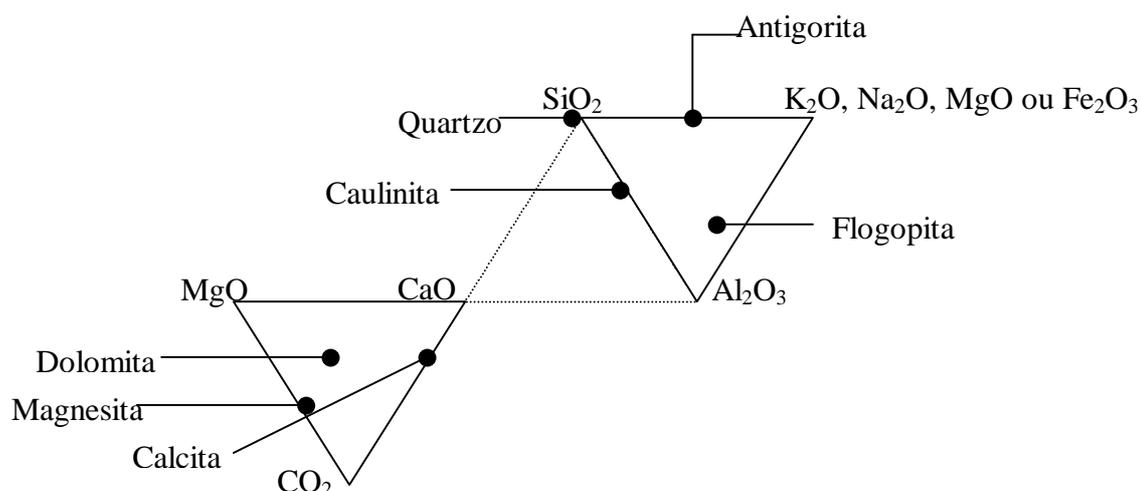


Figura 4.12 - Conjunto de ternários nos quais o calcário dolomítico se insere.

Então, reunindo-se todos materiais e configurações respectivas nos sistemas de ternários, estes podem ser representados em apenas um conjunto como mostra a figura 4.13.

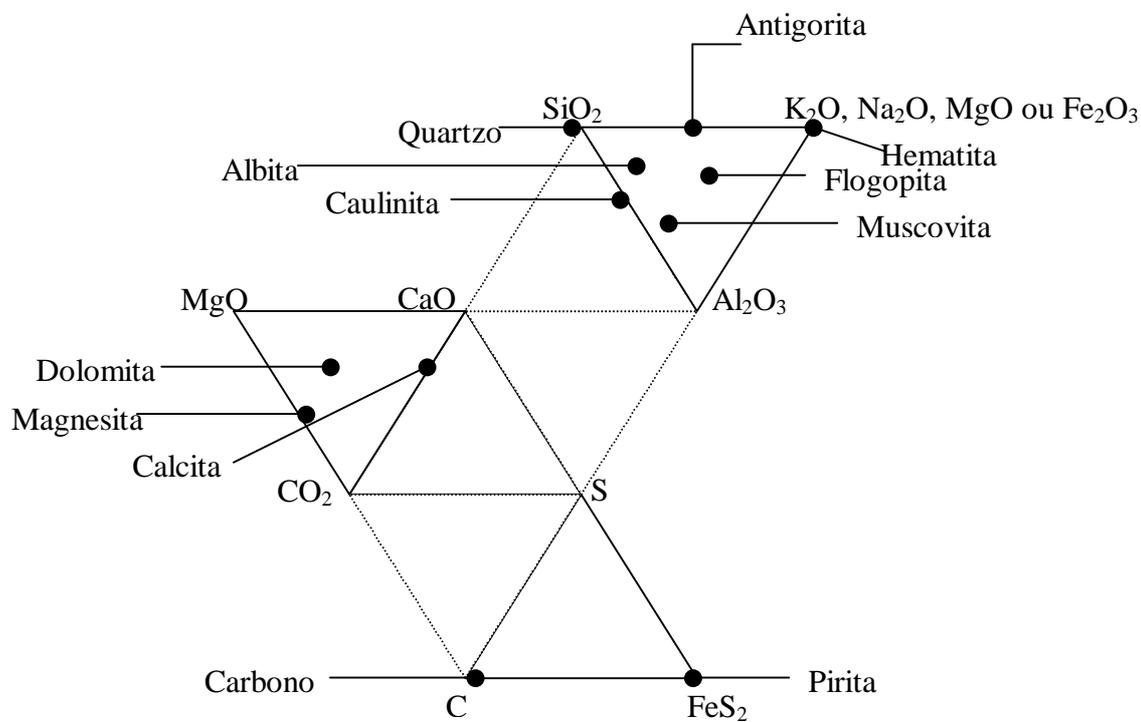


Figura 4.13 - Conjunto de ternários do sistema carvão/caulim/calcário estudado.

O número de variáveis independentes, também conhecido como o número de graus de liberdade ou variância de Gibbs (v), é dado pela seguinte relação:

$$v = n + 2 - \varphi, \text{ sendo:}$$

v – variância de Gibbs;

n – número de componentes do(s) sistema(s) ternário e

φ - número de fases presentes.

Neste caso, o sistema de ternários anteriormente ilustrado apresenta 13 componentes ($n = 13$). Isto basta para denotar a complexidade do sistema carvão/caulim/calcários.

4.9 - Reconstrução Mineralógica

4.9.1 – Carvão: reconstrução, microscopia e granulometria

Esta etapa, tal como as demais que envolvem reconstrução mineralógica, é realizada graças à combinação de estequiometria e de metodologias de análise (fluorescência e difração de raios X, etc.). Ou seja, foi realizado o cruzamento das composições química e mineralógica. Além disto, a microscopia, ótica e eletrônica, também foi uma excelente ferramenta complementando e ratificando os resultados obtidos.

Assim, o potássio, por exemplo, foi atribuído à muscovita ($K_2O(SiO_2)_6(Al_2O_3)_3.H_2O$) e o SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O correspondentes foram calculados por estequiometria. Em seguida, o CaO foi associado à dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) o que permitiu determinar os teores de MgO e CO_2 respectivos. O Al_2O_3 restante foi imputado à caulinita e, logo, o SiO_2 e H_2O respectivos foram estimados, mais uma vez, por estequiometria. O enxofre pirítico (1,15%) foi determinado pelo método da adição padrão o que serviu, por sua vez, para o cálculo da pirita (FeS_2) equivalente. A hematita (Fe_2O_3), foi determinada por diferença, bastou subtrair do total (indicado pela fluorescência) o Fe_2O_3 teórico resultante da oxidação da pirita. Finalmente, após a determinação dos constituintes mineralógicos anteriores, o SiO_2 restante (quartzo) foi determinado também por diferença. A figura abaixo mostra os resultados obtidos na reconstrução do carvão:

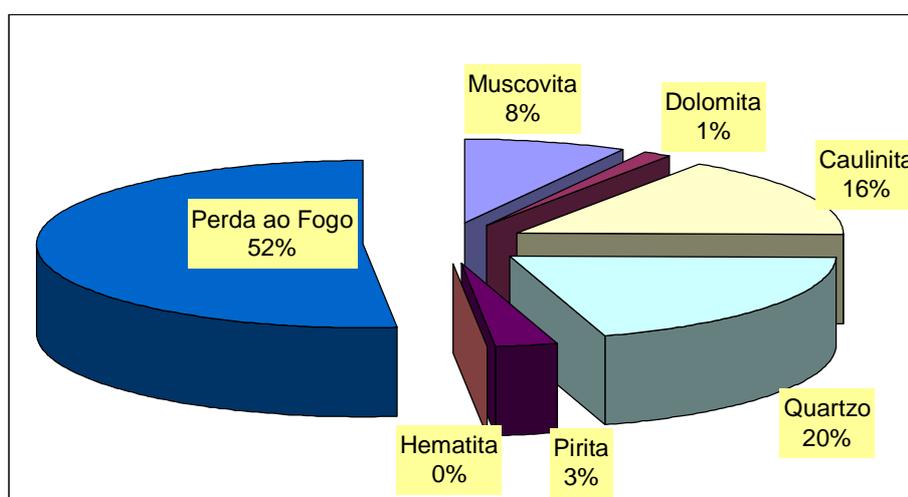
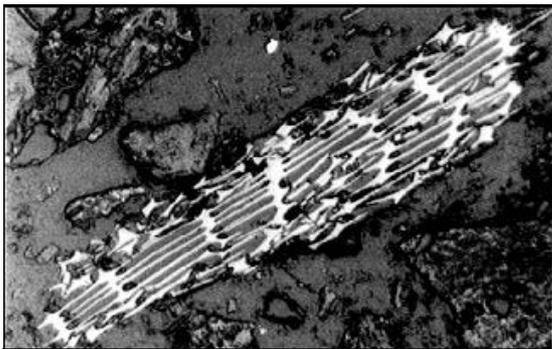


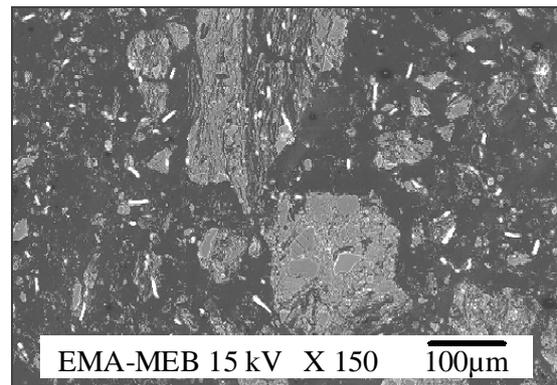
Figura 4.14 – Constituição mineralógica do carvão obtida por reconstrução.

Algumas partículas do carvão foram identificadas por microscopia ótica e eletrônica:



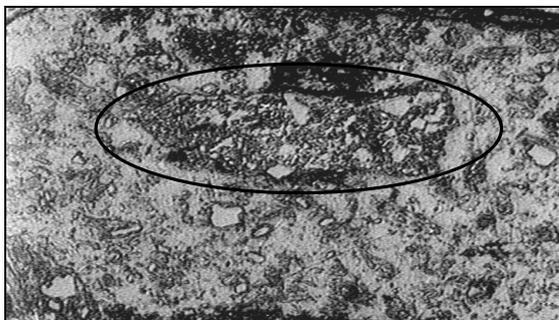
EMA-MOP X 160 1 cm = 62,5 μ m

Figura 4.15 – Matéria orgânica contendo carbono.



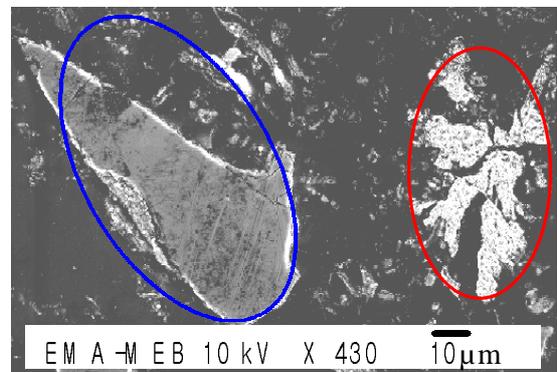
EMA-MEB 15 kV X 150 100 μ m

Figura 4.16 - Muscovita identificada nos traços claros da foto.



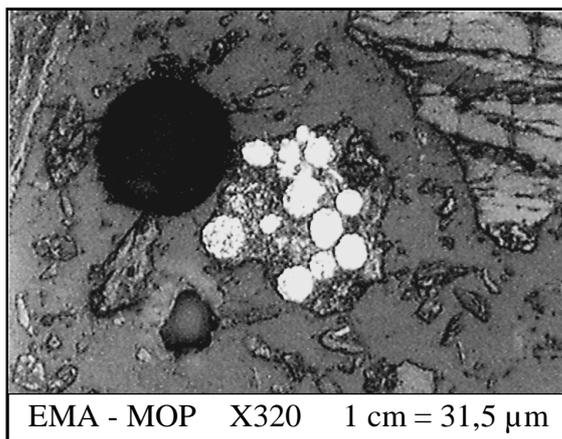
EMA - MOP X 160 1 cm = 62,5 μ m

Figura 4.17 – Caulinita.



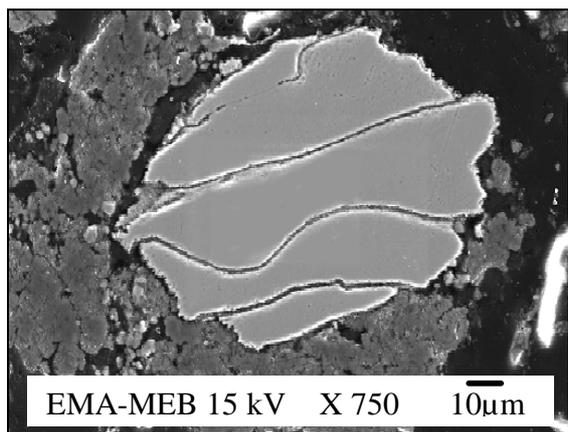
EMA-MEB 10 kV X 430 10 μ m

(ferro e oxigênio).



EMA - MOP X 320 1 cm = 31,5 μ m

Figura 4.19 – 2 fotos de pirita framboidal.



EMA-MEB 15 kV X 750 10 μ m

Análise Granulométrica

A análise granulométrica revelou, como esperado, que as partículas menores concentram maior superfície específica. Pode-se ver que há uma grande dispersão das partículas, mas a análise também revelou que 90% das partículas são inferiores a 470 μm . A figura abaixo mostra o resultado encontrado.

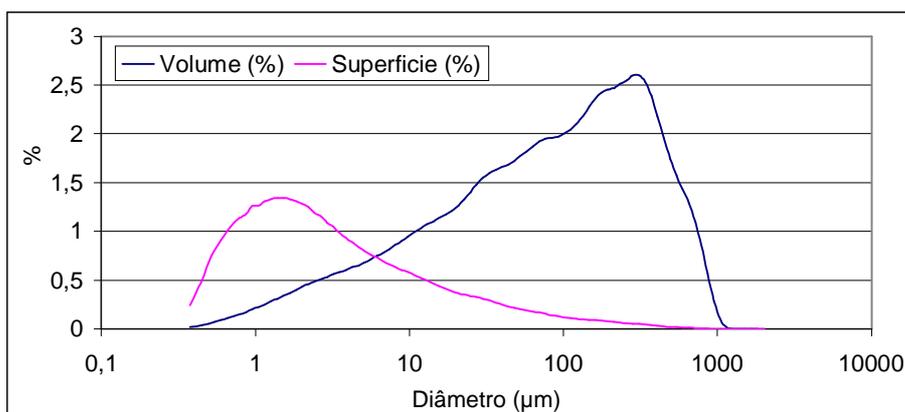


Figura 4.20 – Análise Granulométrica do carvão.

Dados complementares da análise granulométrica (em μm):

Média: 176,2

Mediana: 94,67

d10: 6,101

d50: 94,67

d90: 470,4

4.9.2 – Caulim: reconstrução, termogravimetria, microscopia e granulometria

A reconstrução do caulim foi, como mencionado antes, também resultante da combinação de estequiometria, fluorescência e difração de raios X. O Na_2O foi atribuído à albita ($1/2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$) e, assim, os teores de SiO_2 e Al_2O_3 correspondentes foram determinados. Da mesma forma, o potássio foi associado à muscovita ($\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o que permitiu estimar as concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O equivalentes. O Fe_2O_3 foi integralmente associado à hematita. O SiO_2 restante foi imputado à caulinita e o Al_2O_3 estequiométrico quase coincidiu com a fração restante, sobrando 0,02

pontos percentuais. Esta diferença é praticamente insignificante e, muito provavelmente, decorre dos erros experimentais cumulativos dos métodos empregados. A figura abaixo mostra o resultado obtido.

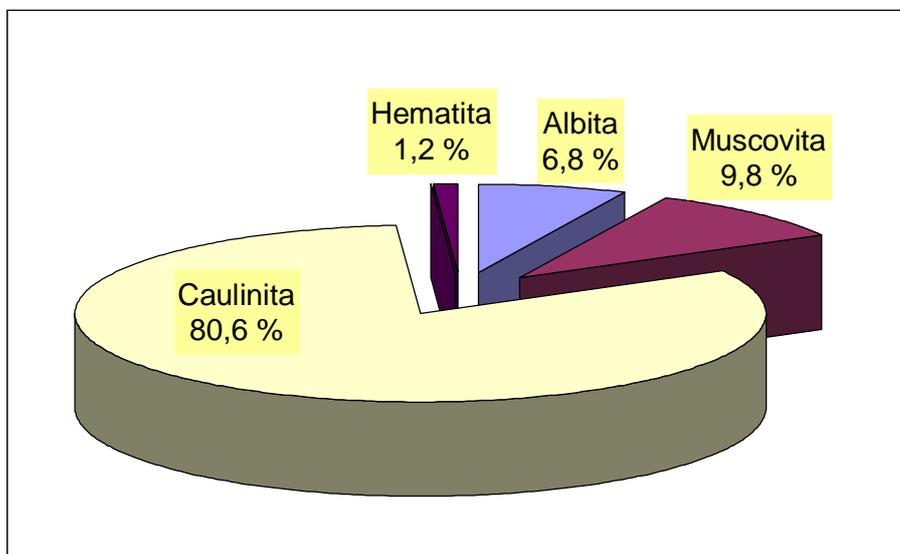


Figura 4.21 – Constituição mineralógica do caulim obtida por reconstrução.

Para complementar os resultados, o caulim também foi analisado através da termogravimetria, conforme mostra a figura a seguir. Como esperado, o gráfico indica que há uma perda de massa com a elevação da temperatura (curva vermelha). Esta perda (10,5%) corresponde à umidade e água de ligação do material. Conforme ilustra a curva azul, foi possível identificar um pico endotérmico (525 °C) que corresponde à liberação das hidroxilas estruturais, conforme a reação abaixo:



Caulinita: Meta-caulinita:

sólido cristalizado sólido desordenado

Outro pico, exotérmico (995 °C), característico da caulinita indica a recristalização da caulinita à alta temperatura:



Meta-caulinita Mulita Cristobalita

O gráfico a seguir mostra as transformações mencionadas:

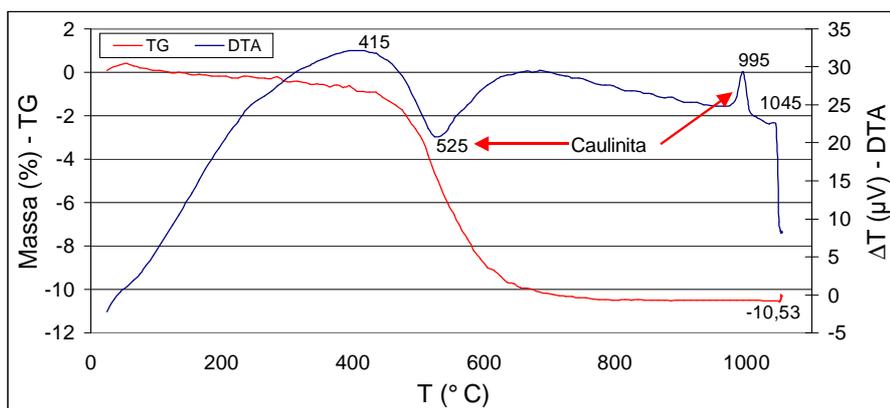


Figura 4.22 – Análise térmica/diferencial do caulim.

As figuras abaixo, observadas no microscópio ótico (MOP) e analisadas no microscópio eletrônico, complementam os resultados encontrados:

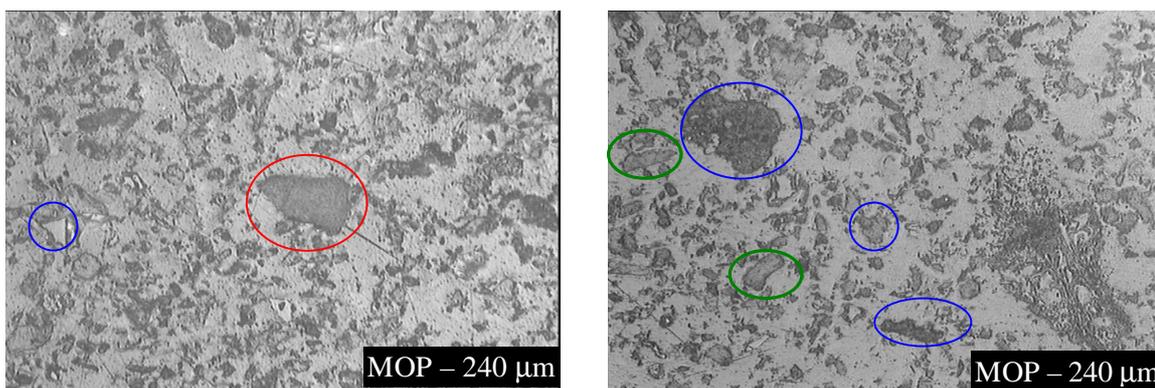


Figura 4.23 – Identificação de algumas espécies mineralógicas do caulim: hematita, muscovita e caulinita.

Análise Granulométrica

Neste caso, também se constata maior superfície específica para partículas mais finas. Não há uma dispersão tão acentuada, como no caso do carvão, e a curva é constituída de um número menor de subpopulações tendo quase uma aparência monomodal. Constata-se também que 90% das partículas são inferiores a 34,81 μm . A figura a seguir mostra a curva obtida.

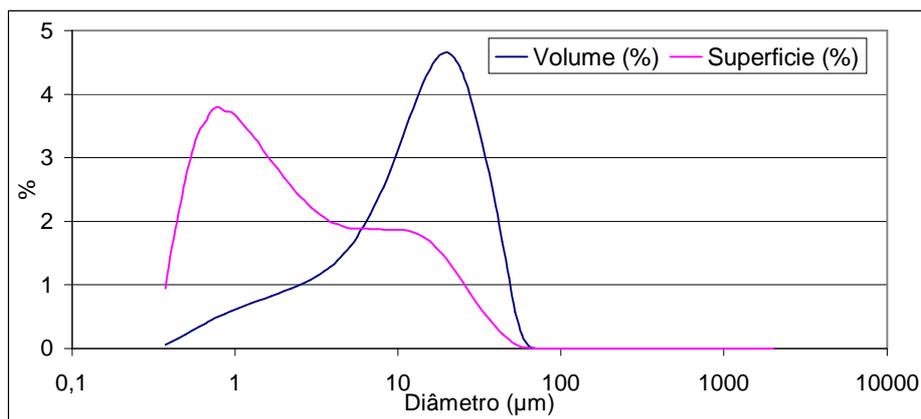


Figura 4.24 – Análise Granulométrica do caulim.

Dados complementares da análise granulométrica (em μm):

Média:	16,77
Mediana:	14,49
d10:	2,262
d50:	14,49
d90:	34,81

4.9.3 - Calcário Dolomítico: reconstrução, microscopia, calcimetria e granulometria

A combinação de estequiometria, de fluorescência, difração de raios X e demais técnicas permitiu reconstituir este material. É um “quebra-cabeça” mineralógico que exige paciência.

A curva da análise termogravimétrica (ATG/ATD) obtida, não apresentada aqui, revelou o pico endotérmico característico da magnesita (MgCO_3), em torno de $615\text{ }^\circ\text{C}$ (Smykatz-Kloss, 1974). A perda de massa então registrada foi de 6,1% a qual é atribuída ao CO_2 liberado devido à decomposição do MgCO_3 . Por conseqüência, o MgO associado a este mineral pôde ser determinado.

Em seguida, o potássio presente só poderia ser associado à flogopita ($3\text{SiO}_2.1/2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{MgO}.1/2\text{K}_2\text{O}. \text{H}_2\text{O}$) o que permitiu, por estequiometria, determinar a proporção de seus demais constituintes. O SiO_2 presente na forma de sílica foi dosado pelo método da adição padrão conforme descrito no item 3.8.

O Al_2O_3 foi associado ao caulim e, por estequiometria, o SiO_2 correspondente foi determinado. O SiO_2 , MgO e CaO , restantes e nesta ordem, somente podem ser atribuídos,

respectivamente, a antigotira ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e calcita (CaCO_3).

Como se vê, este calcário revelou uma composição bastante diversificada, a figura 4.25 apresenta os resultados encontrados:

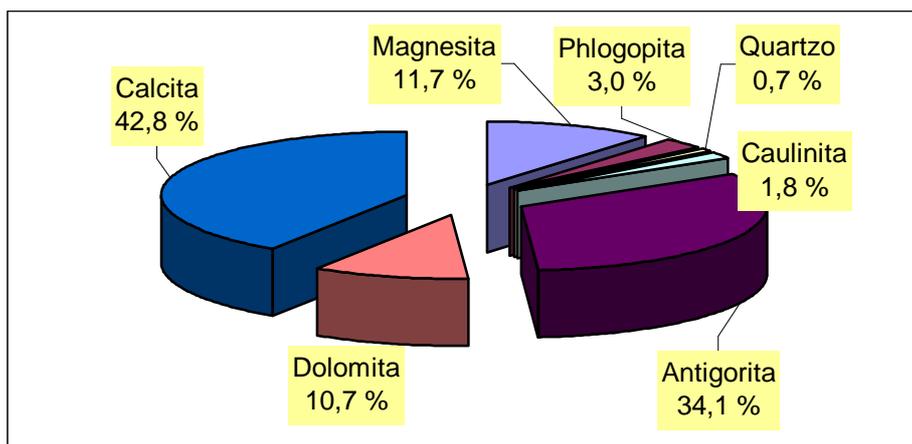


Figura 4.25 – Constituição mineralógica do calcário dolomítico obtido por reconstrução.

Foram feitas algumas fotos de lâminas desta amostra em um microscópio ótico com luz transmitida (MOP). A identificação química de algumas fases foi realizada através de microanálise (EDS) em microscópio eletrônico. Pôde-se verificar uma estrutura típica dos calcários, com grãos bem intrincados. Além disto, identifica-se claramente as maclas, “traços” também característicos dos calcários.

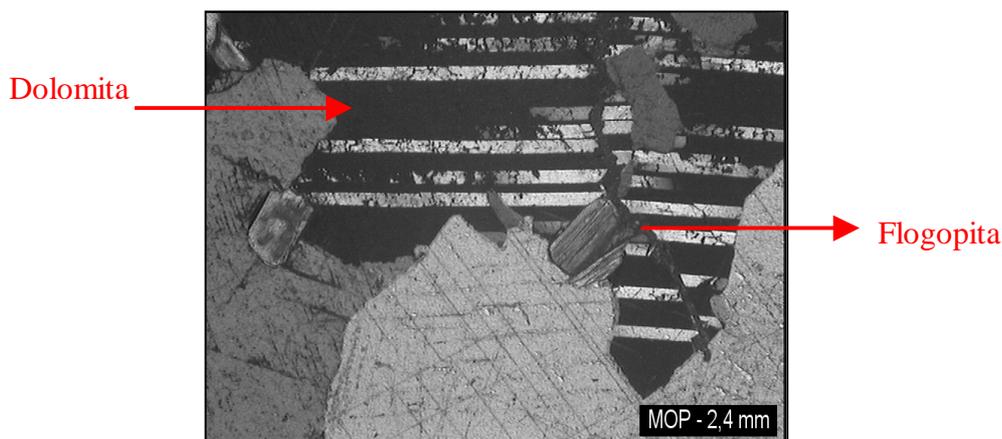


Figura 4.26 – Lâmina de rocha de calcário dolomítico analisada sob luz transmitida.

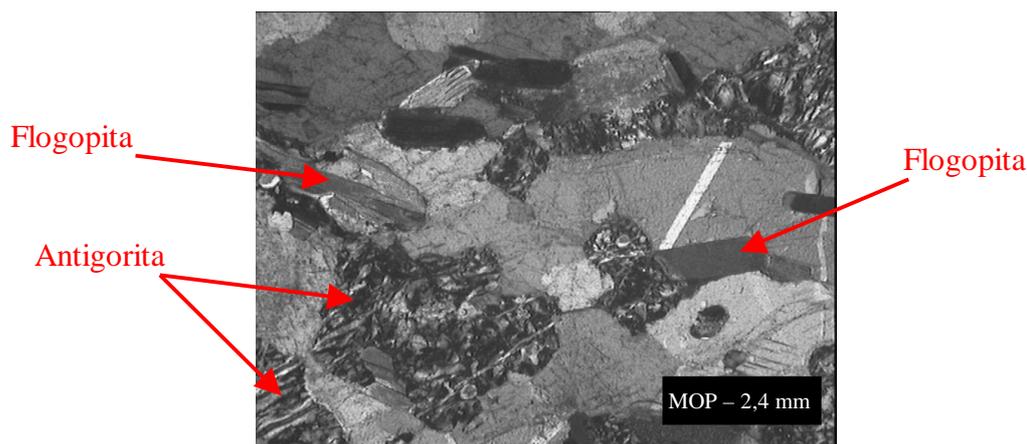


Figura 4.27 – Lâmina de rocha de calcário dolomítico analisada sob luz transmitida.

Calcimetria

Esta técnica, já descrita no capítulo de “Materiais e Métodos”, consiste em determinar o volume de CO_2 desprendido de uma amostra de calcário sob ataque ácido (HCl). Esta medida indireta permite verificar se o CO_2 estimado pela reconstrução, a partir dos carbonatos presentes, é coerente. Foram realizados 3 ensaios de calcimetria com 0,82 grama de amostra equivalente a um volume médio de CO_2 liberado de 142,30 ml. Este volume, em relação à amostra original, corresponde a um teor de CO_2 de 34%. Este valor é muito próximo daquele previsto através da reconstrução mineralógica (31%). Assim, esta técnica serviu para ratificar os resultados obtidos e validar a metodologia de reconstrução.

Análise Granulométrica

Mais uma vez, esta análise evidenciou a maior superfície específica das partículas menores. A faixa granulométrica global também é mais limitada que a do carvão. Consta-se ainda que 90% das partículas são inferiores a 34,55 μm . A figura a seguir mostra o resultado encontrado.

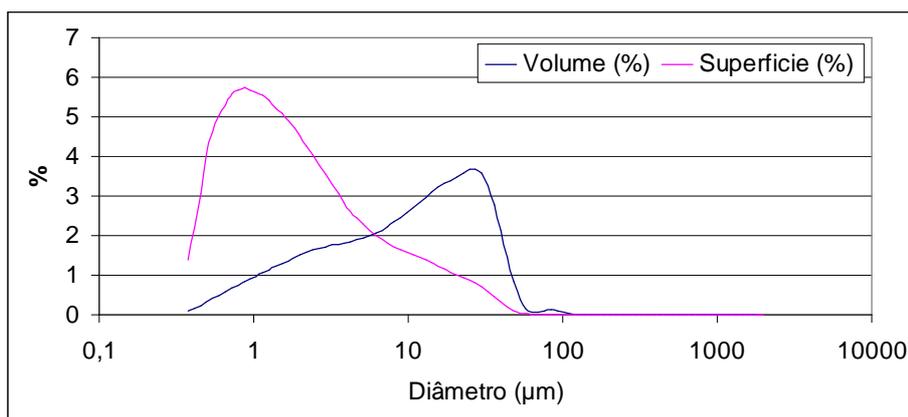


Figura 4.28 – Análise Granulométrica da dolomita.

Dados complementares da análise granulométrica (em μm):

Média:	15,13
Mediana:	11,22
d10:	1,540
d50:	11,22
d90:	34,55

4.9.4 - Calcário calcítico: reconstrução, microscopia, calcimetria e granulometria

Mais uma vez a reconstrução mineralógica resultou da combinação da estequiometria, fluorescência e difração de raios X. Assim, o MgO foi relacionado à dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) permitindo a determinação do CaO e CO_2 correspondentes. Atribuiu-se o CaO remanescente à calcita (CaCO_3), como consequência o restante de CO_2 pôde ser estimado. Em seguida, relacionou-se o potássio medido à muscovita ($\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e, assim, os teores de SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O equivalentes foram calculados. O Al_2O_3 foi associado à caulinita, determinando-se o SiO_2 e H_2O correspondentes. Por fim, o SiO_2 restante pôde ser relacionado ao quartzo. Como mostra a figura 4.29, este calcário apresentou uma composição menos variada que o anterior e uma predominância da calcita sobre os demais minerais.

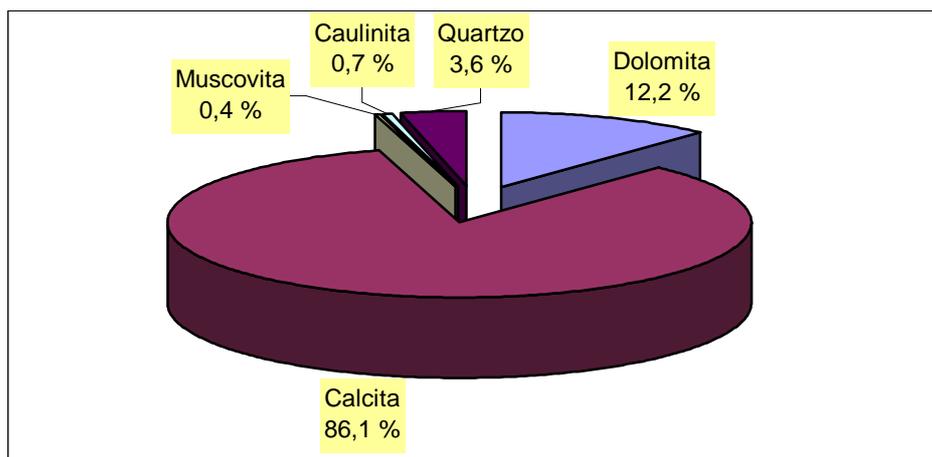


Figura 4.29 – Constituição mineralógica do calcário calcítico obtida por reconstrução.

Também foram feitas algumas fotos de lâminas deste calcário em um microscópio ótico com luz transmitida (MOP). A identificação química através de microanálise (EDS) em microscópio eletrônico também revelou a predominância de calcita como mostra a figura abaixo. Os grãos também são bem intrincados, mas de menor granulometria. Isto pode ser verificado uma vez que as fotos dos 2 calcários foram obtidas na mesma escala. Do mesmo modo, identifica-se facilmente as maclas, características dos calcários.

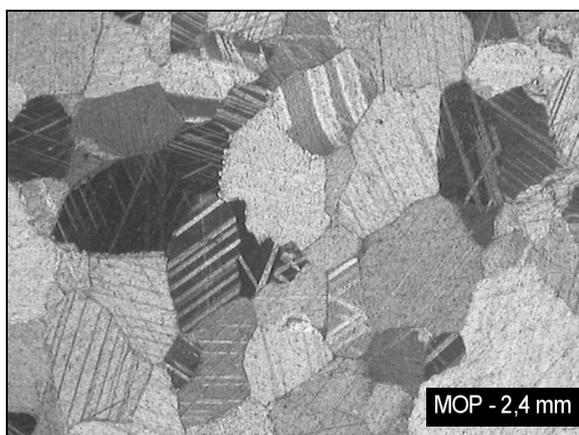


Figura 4.30 – Lâmina de rocha de calcário calcítico analisada sob luz transmitida.

Calcimetria

Neste caso, foram realizados 4 ensaios com 0,60 grama de amostra. Observou-se um desprendimento de CO_2 com volume médio de 129,6 ml. Este teor de gás corresponde a

42,3%, o qual se aproxima do valor obtido pela construção mineralógica (45,3%). Assim, mais uma vez a validade da reconstrução é ratificada.

Análise Granulométrica

A análise granulométrica mostrou que este calcário também se distribui em uma faixa granulométrica mais estreita que o carvão. Verificou-se ainda que 90% das partículas são inferiores a 84,64 μm .

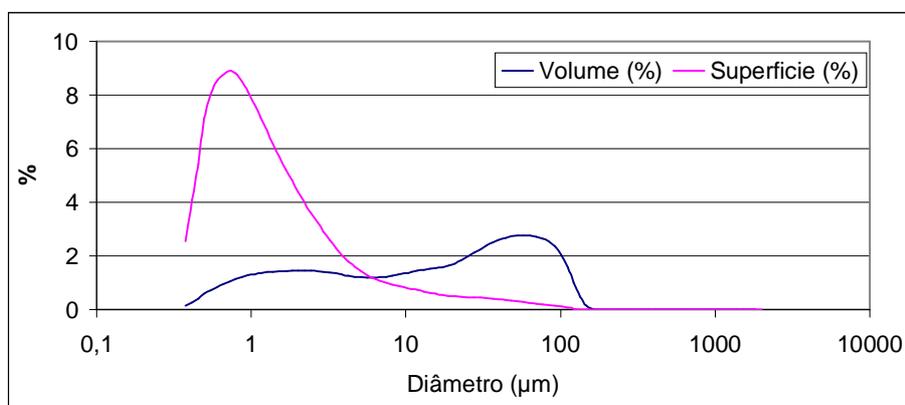


Figura 4.31 – Análise Granulométrica da calcita.

Dados complementares da análise granulométrica (em μm):

Média:	31,15
Mediana:	17,21
d10:	1,144
d50:	17,21
d90:	84,64

Observações e Conclusões Parciais

- O cruzamento das análises de difração e fluorescência de raios X mostrou-se eficaz para a reconstrução mineralógica dos materiais utilizados para produção de cinzas (carvão, calcários e caulim).
- As outras técnicas utilizadas consolidaram a validade dos resultados de todos materiais:

- A microscopia, ótica e eletrônica, foi empregada para complementar as análises do carvão;
 - No caso do caulim, a termogravimetria evidenciou os picos característicos da caulinita, constituinte maior do caulim empregado;
 - A calcimetria e a microscopia, ótica e eletrônica, foram ferramentas importantes para ratificar a reconstrução e identificação mineralógica dos calcários.
- A análise granulométrica também foi muito importante. Os gráficos evidenciam para todos materiais, com maior ou menor intensidade, o aumento da superfície com a redução da granulometria. Da mesma forma, pôde-se ver que os materiais são de natureza multimodal. Ou seja, os materiais empregados apresentam mais de uma população granulométrica.

4.10 - Caracterização das cinzas

4.10.1 - Cinzas Sílico-aluminosas

A difração de raios X permitiu distinguir as cinzas sulfatadas das tradicionais sílico-aluminosas. Isto é, os produtos resultantes das reações sólido-gás e sólido-sólido (produtos neoformados) comuns e distintos.

A análise mineralógica das cinzas sílico-aluminosas, resultantes da queima de carvão puro, revelou apenas o quartzo e a hematita como indica a figura abaixo:

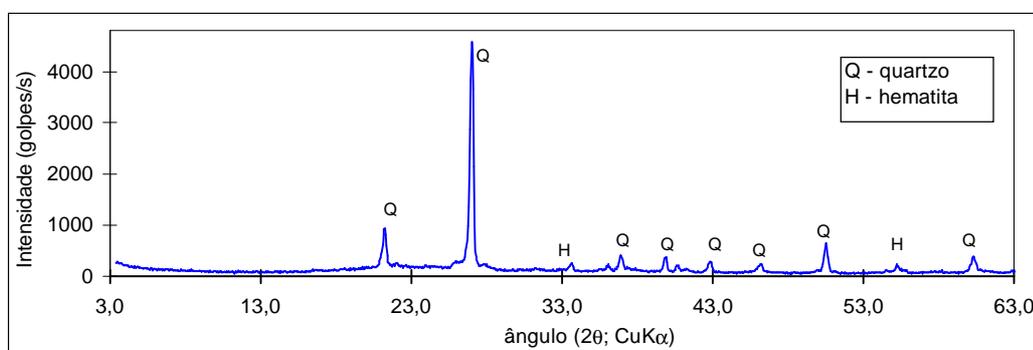
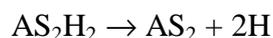


Figura 4.32 - Análise mineralógica das cinzas sílico-aluminosas (difração de raios X).

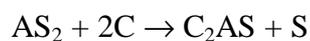
4.10.2 - Cinzas Sulfatadas

As cinzas sulfatadas apresentaram um perfil completamente diferente da amostra anterior, identificando-se, além dos 2 minerais anteriormente citados, a muscovita, anidrita, cal, periclásio e gelenita. A muscovita é “herdada” do carvão e seu pico ficou mais evidente neste tipo de cinzas. A anidrita era um produto previsto decorrente da dessulfuração. A cal provém da decomposição térmica de carbonatos contendo cálcio (dolomita e calcita). A periclásio foi mais facilmente identificada nas cinzas sulfodolomíticas. Isto era esperado, tendo em vista, neste caso, o teor maior de magnésio (principalmente dolomita e magnesita) do calcário dolomítico empregado.

A associação da cal (C) e meta-caulinita (AS₂) pode levar a formação de silicoaluminatos de cálcio. A caulinita (AS₂H₂), originalmente presente no carvão, dolomita, calcita e caulim empregados, sob calcinação, acima de 550 °C, decompõe-se gerando a meta-caulinita de acordo com a seguinte reação:



A meta-caulinita em presença de cal pode reagir, gerando alguns silicoaluminatos de cálcio como a anortita (CAS₂) e a gelenita (C₂AS). Neste caso, a gelenita é que foi detectada, a reação de formação é a seguinte:



No presente caso, a formação de meta-caulinita é certa tendo em vista a presença de caulinita em todas amostras empregadas. A adição de caulim reforça mais ainda a formação deste composto nas cinzas. Os calcários (dolomita e calcita) disponibilizam cal, como conseqüência, a formação da gelenita, é favorecida. Assim sendo, os potenciais pozolânico e hidráulico das cinzas aumentam com a presença da meta-caulinita e gelenita respectivamente. A muscovita, freqüentemente encontrada como impureza no caulim, é ativada pelo tratamento térmico.

Assim, durante a hidratação em misturas com cimento, muito potássio é liberado o qual acelera o estágio inicial de reação (Glasser, 1996b).

Os gráficos abaixo mostram as fases cristalinas anteriormente citadas:

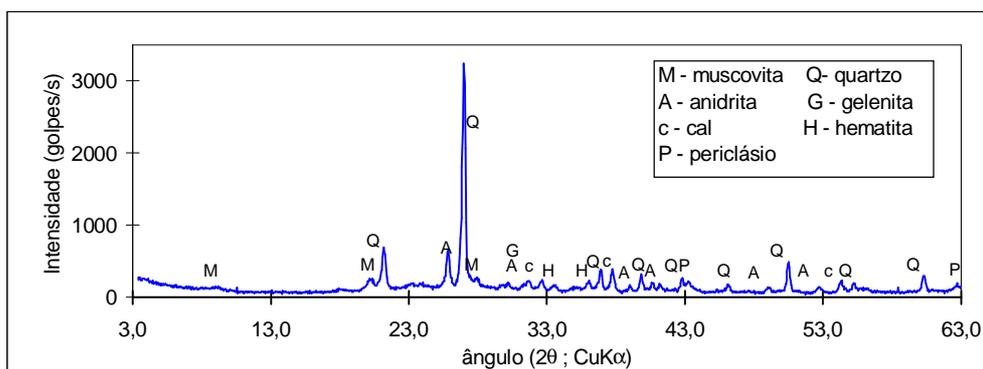


Figura 4.33 - Análise mineralógica das cinzas sulfodolomíticas (difração de raios X).

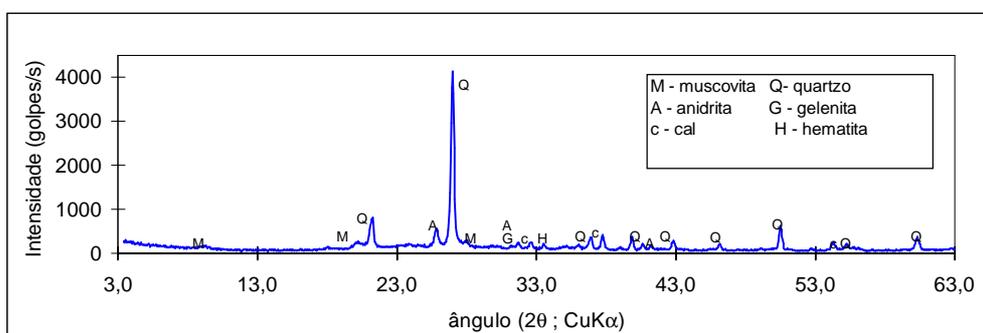


Figura 4.34 - Análise mineralógica das cinzas sulfocalcíticas (difração de raios X).

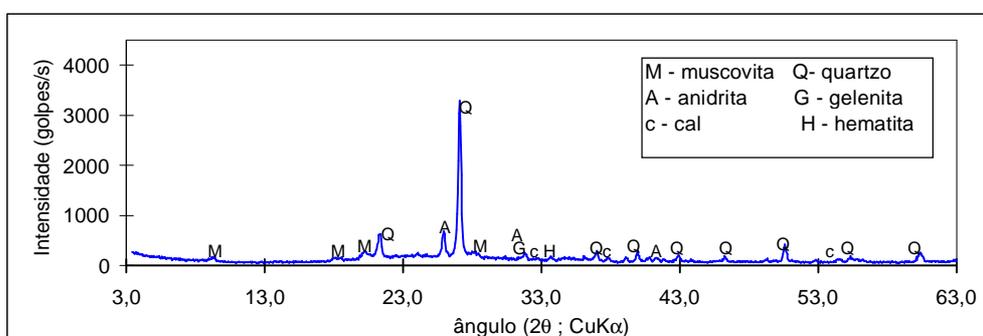


Figura 4.35 - Análise mineralógica das cinzas sulfocalcocalcálicas (difração de raios X).

Outros pesquisadores (Tassart, 1998; Armesto e Merino, 1999) também detectaram estas fases mineralógicas em cinzas sulfatadas. De acordo com Ferrand (1998), os ensaios de calcinação laboratoriais, a 850 °C, em não reproduzem exatamente as mesmas condições de um leito fluidizado. Entretanto, este pesquisador observou que os resultados obtidos para cinzas destes 2 tipos de leito não foram diferentes. Ou seja, o mais importante é o aspecto termodinâmico, a identificação das fases mineralógicas presentes e seu potencial químico para posterior utilização. As figuras abaixo ratificam algumas das fases verificadas através da microscopia ótica e eletrônica:

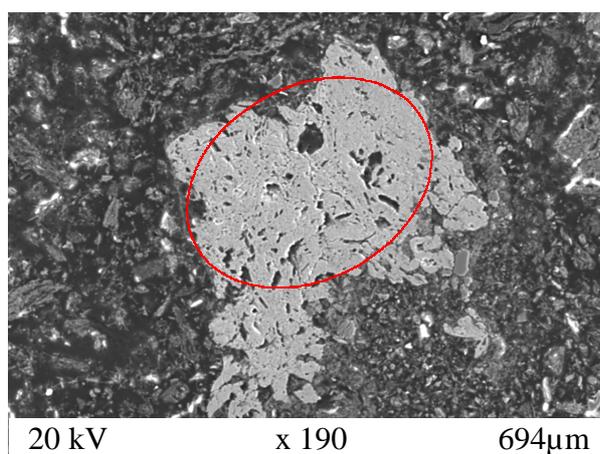


Figura 4.36 – Detalhe de cinzas sulfodolomíticas realizada com microscópio eletrônico: hematita.

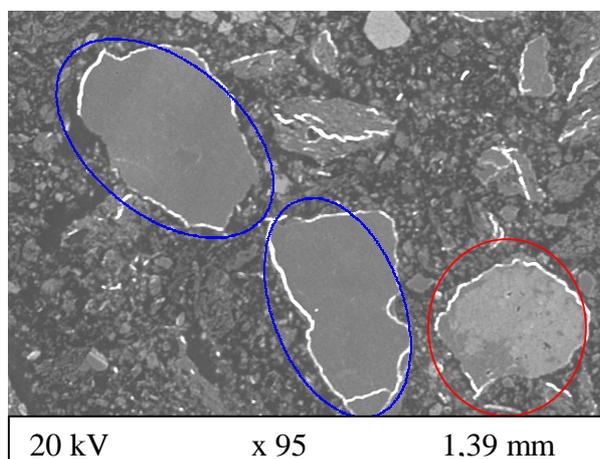


Figura 4.37 – Detalhe de cinzas sulfocalcíticas realizada com microscópio eletrônico: meta-caulinita, hematita.

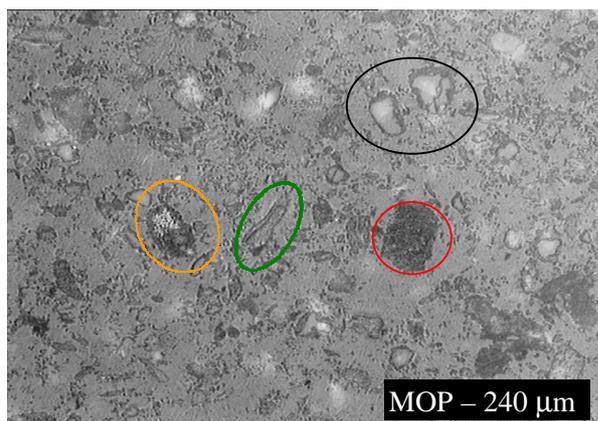


Figura 4.38 – Foto de cinzas sulfocalcaulínicas realizada com microscópio ótico sob luz polarizada e analisada com microscópio eletrônico: hematita, muscovita, quartzo e gelenita.

4.10.3 - Reconstrução das cinzas

Esta etapa também foi desenvolvida através da combinação de resultados de fluorescência, difração de raios X e proporção estequiométrica. A anidrita foi determinada pelo método da adição padrão o qual será discutido mais profundamente no item 4.12. Além disto, a cal livre presente nas cinzas foi determinada pelo método de etileno-glicol de acordo com a norma ABNT-NBR 7227/89.

A difração de raios X das cinzas sílico-aluminosas mostra apenas a presença de quartzo e hematita. Contudo, o carvão é composto pelos seguintes minerais: muscovita, dolomita, caulinita, quartzo, pirita e hematita. Assim, considerando a temperatura do tratamento térmico (850 °C) é possível concluir que as cinzas sílico-aluminosas são constituídas por muscovita, anidrita, periclásio, cal, meta-caulinita e quartzo mesmo que a difração não revele todos estes componentes. A figura 4.39 mostra a reconstrução deste tipo de cinza:

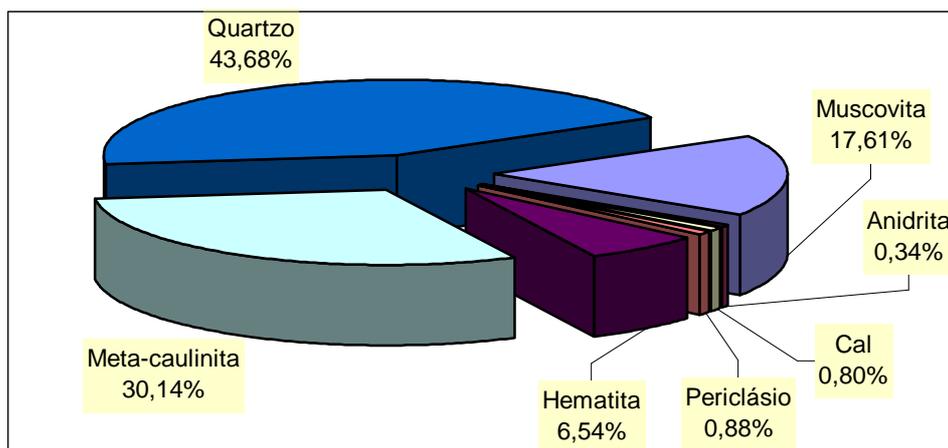


Figura 4.39 – Constituição mineralógica de cinzas sílico-aluminosas.

As cinzas sulfatadas diferenciam-se das sílico-aluminosas pela presença da gelenita a qual tem um caráter hidráulico. Parte da meta-caulinita gerada na combustão já é consumida para geração da gelenita. Mesmo assim, a meta-caulinita está sempre presente preservando a natureza pozolânica destas cinzas. Assim, estas cinzas caracterizam-se pelo seu potencial hidráulico e pozolânico. O teor de meta-caulinita depende do quanto é consumido na produção de gelenita. As cinzas sulfocalcocaulínicas têm uma capacidade pozolânica mais acentuada conferida pela caulinita empregada na sua obtenção.

De qualquer sorte, a determinação da composição mineralógica das cinzas sulfatadas, tal como as reconstruções anteriores, também deriva da combinação de técnicas de análise.

Assim, o teor de anidrita (CaSO_4) foi determinado pelo método da adição padrão, mencionado nos itens 3.8 e 4.12, e o CaO correspondente foi calculado por estequiometria. O CaO livre foi determinado pelo método do etileno-glicol. Esta metodologia não foi descrita anteriormente já que estas análises foram realizadas pela CIENTEC segundo a ABNT-NBR 7227/89. O óxido de cálcio restante foi imputado à gelenita ($2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). O Al_2O_3 remanescente, ou seja, o total descontado o presente na muscovita e gelenita foi associado à meta-caulinita. Da mesma forma, o quartzo foi determinado pela diferença do total indicado pela fluorescência de raios X e o SiO_2 presente na muscovita, gelenita e meta-caulinita. Finalmente, o potássio, o magnésio e o ferro foram associados, respectivamente à muscovita ($\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), periclásio (MgO) e hematita (Fe_2O_3).

Portanto, adotou-se esta mesma linha de raciocínio para reconstrução mineralógica das demais cinzas sulfatadas. Contudo, apenas as cinzas sulfodolomíticas apresentaram a periclásio (MgO) por motivos inerentes ao calcário dolomítico que teve, neste caso, maior contribuição na formação deste material. Pelas mesmas razões, esta fase mineralógica não foi

identificada em proporções significativas nas cinzas obtidas com calcário calcítico e caulim (sulfocalcíticas e sulfocalcocalúnicas).

Entretanto, todos materiais que originaram as cinzas sulfatadas (carvão, caulim e calcários) apresentam magnésio em maior ou menor proporção. A difração de raios X não evidenciou a presença de periclásio ou de silicoaluminatos contendo magnésio nas cinzas sulfocalcíticas e sulfocalcocalúnicas. Ou estes compostos se apresentam em uma forma não cristalina ou o pico de difração não é significativo para teores mais insignificantes de MgO. Conforme discutido no item 3.7, estas são limitações inerentes à técnica de difração de raios X. Assim, por uma questão de simplificação, foi considerada a presença de periclásio em todas cinzas sulfatadas no momento da reconstrução mineralógica. De qualquer forma, fica evidente que a meta-caulinita e gelenita têm uma participação significativa em todas cinzas o que indica um potencial pozolânico intrínseco.

Resta salientar que, por uma questão de disponibilidade de amostra para realização dos últimos ensaios, foram reconstruídas apenas as cinzas sulfodolomíticas, sulfocalcíticas e sulfocalcocalúnicas com uma razão molar Ca/S 4, 2 e 2, respectivamente. Mesmo assim, se tem uma idéia dos potenciais pozolânico e hidráulico deste material em função da meta-caulinita e gelenita presentes. As figuras a seguir ilustram os resultados encontrados:

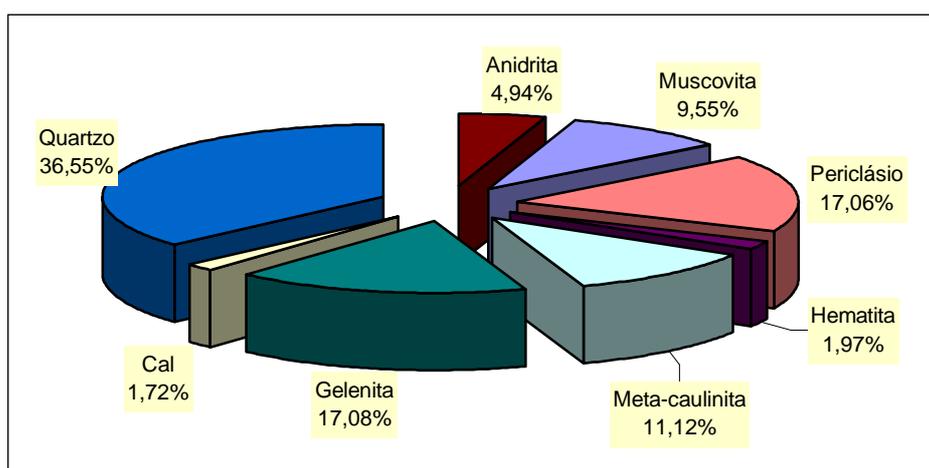


Figura 4.40 – Constituição mineralógica de cinzas sulfodolomíticas com Ca/S 4.

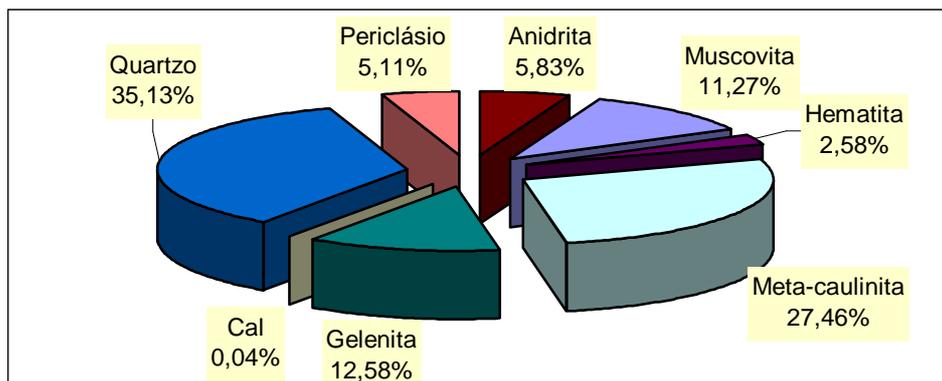


Figura 4.41 – Constituição mineralógica de cinzas sulfocalcíticas com Ca/S 2.

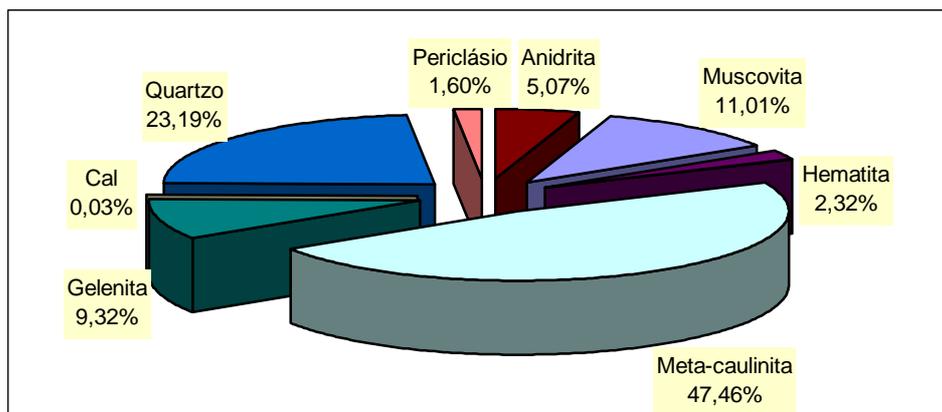


Figura 4.42 – Constituição mineralógica de cinzas sulfocalcocalcálicas com Ca/S 2.

4.11 - Sistemas de ternários envolvidos

O sistema ternário convencional no qual se enquadram cimentos, pozolanas, escórias, cinzas (CV) e basaltos é apresentado na figura abaixo:

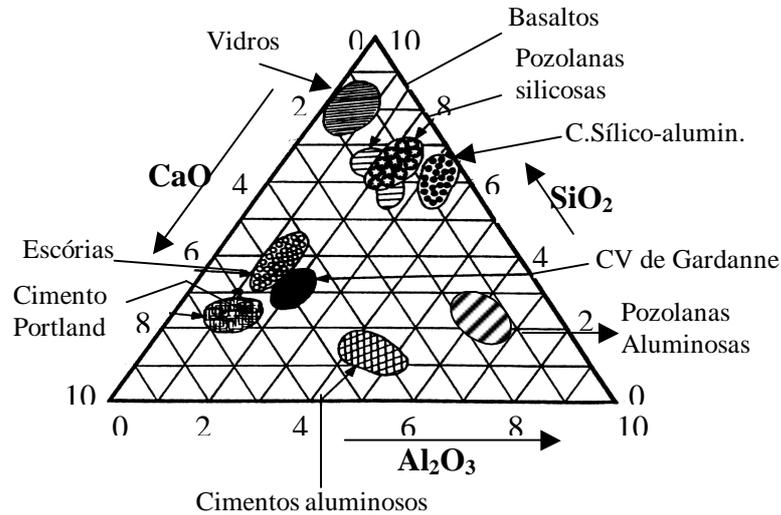


Figura 4.43 – Sistema ternário convencional SiO_2 - Al_2O_3 - CaO .

Em um sistema de ternário simplificado os diferentes tipos de cinzas se distribuiriam da seguinte maneira:

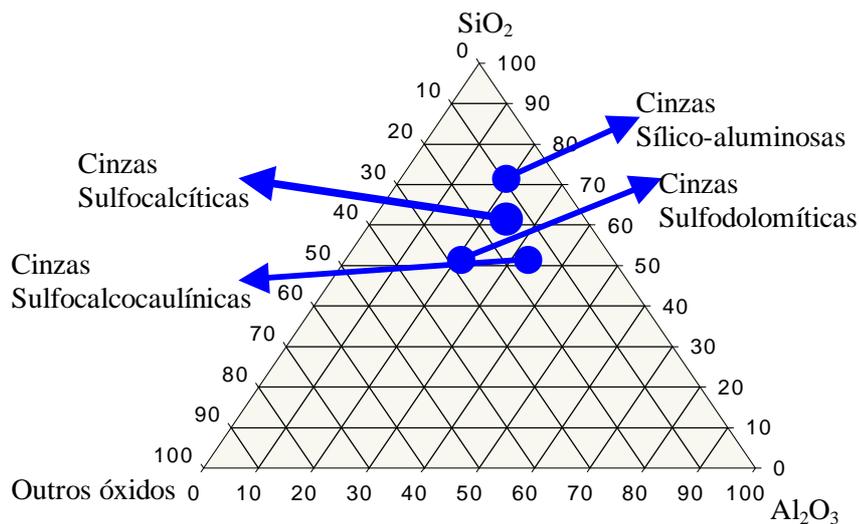


Figura 4.44 – Posição das cinzas em um sistema ternário simplificado.

Contudo, as análises efetuadas demonstram que o sistema real de ternários apresenta uma configuração mais complexa. Assim, as cinzas sílico-aluminosas poderiam ser representadas da seguinte maneira:

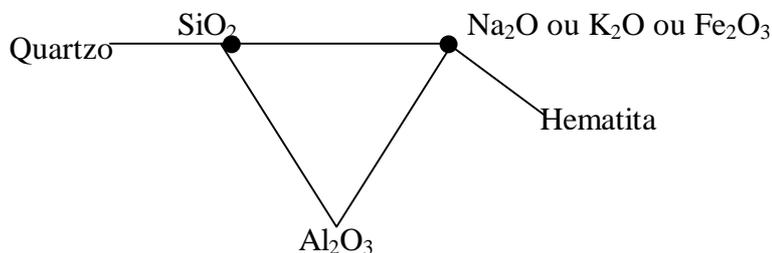


Figura 4.45 – Ternário das cinzas sílico-aluminosas.

Já, as cinzas sulfodolomíticas apresentam um caráter mineralógico mais amplo. Por conseguinte, sua representação se desdobra em vários ternários, como mostra a figura 4.42:

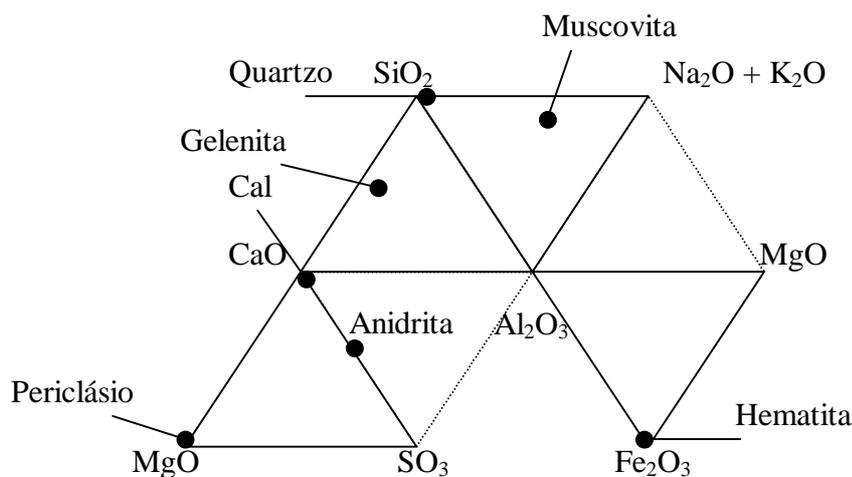


Figura 4.46 – Conjunto de ternários de cinzas sulfodolomíticas.

Da mesma forma, as cinzas sulfocalcíticas e sulfocalcaulínicas, pela sua diversidade mineralógica, também podem ser apresentadas no esquema da figura 4.47:

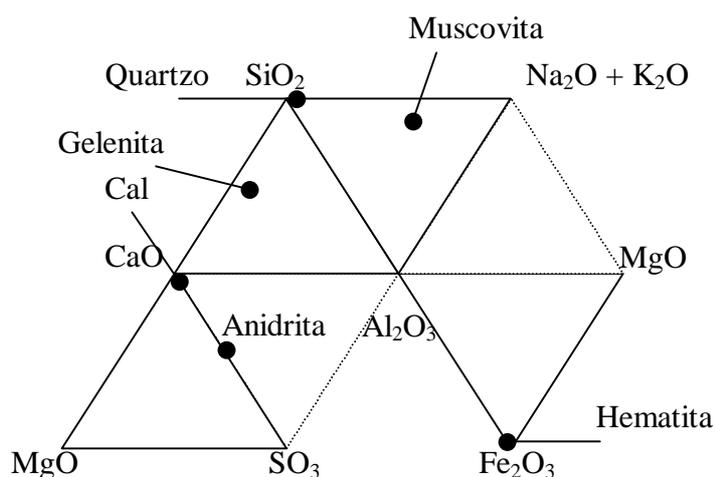


Figura 4.47 – Conjunto de ternários de cinzas sulfocalcíticas e sulfocalcoaulínicas.

Percebe-se claramente que o sistema de ternários das cinzas sulfatadas é mais complexo que aqueles das cinzas tradicionais. Há um número maior de produtos neoformados e componentes dos ternários (9). Considerando-se mais uma vez a regra das fases de Gibbs e o número de componentes em questão, revela-se mais uma vez um sistema bastante complexo contendo muitas variáveis independentes.

4.12 - Dosagem do enxofre no carvão e nas cinzas

Como mencionado anteriormente, é necessário realizar uma dosagem do enxofre que entra, presente no carvão, e daquele que sai do sistema, contido nas cinzas volantes e de fundo. É justamente isto que permitirá encontrar a melhor combinação carvão/calcário bem como os parâmetros de regulação do combustor mais apropriados à dessulfuração. Entretanto, para a análise de material particulado é necessário evitar os efeitos de matriz e de interelementos.

Por esta razão, utilizou-se o método da adição padrão, descrito no capítulo de “Materiais e Métodos”, para determinação do enxofre no carvão e nas cinzas. O elemento de interesse, enxofre, foi analisado na sua forma predominante. Ou seja, no carvão a forma de interesse é a pirita (FeS_2), enquanto nas cinzas é a anidrita (CaSO_4).

Para determinação da pirita utilizou-se o próprio carvão como matriz.

Na dosagem de anidrita nas cinzas, as matrizes utilizadas foram as cinzas de carvão puro e de misturas de carvão e caulim. As primeiras foram utilizadas para análise de cinzas sulfocalcíticas e sulfodolomíticas, enquanto que as últimas foram empregadas para cinzas sulfocalcocalúnicas.

Assim, foram preparadas diversas amostras padrões constituídas da matriz (carvão ou cinzas) e diferentes teores de enxofre (pirita ou anidrita). Cada padrão foi relacionado a um sinal de fluorescência X o que permitiu traçar curvas de regressão linear. Por consequência, foi possível determinar o teor de enxofre no carvão e nas cinzas obtidas com diferentes razões molares Ca/S.

Os resultados foram bastante positivos, apresentando uma correlação sempre superior a 0,9 tanto para o carvão como para as cinzas.

4.12.1 - Carvão e Pirita

Neste caso, adicionou-se pirita, em diferentes proporções, ao carvão. A partir daí foram confeccionadas pastilhas e realizadas as respectivas medidas de fluorescência de raios X. A curva resultante deste processo pode ser visualizada na figura 4.48:

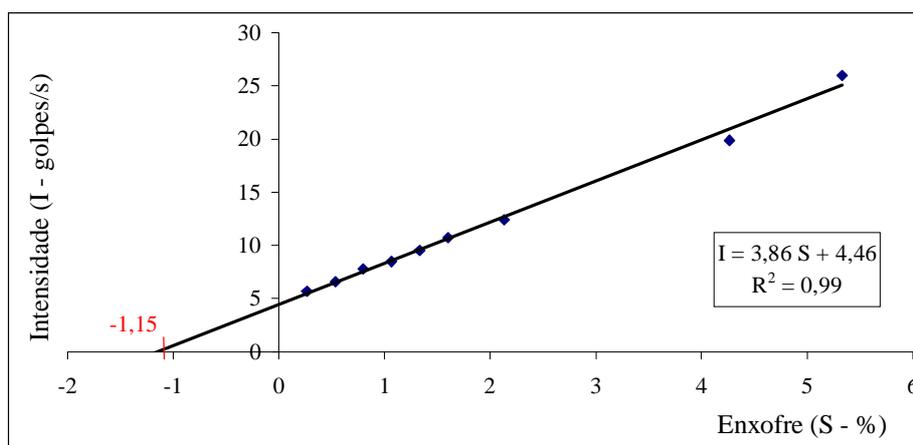


Figura 4.48 – Curva de regressão linear para dosagem de enxofre no carvão.

Matriz: carvão.

Se a amostra original não contivesse nada de pirita, acréscimos sucessivos deste mineral também proporcionariam a obtenção de uma reta. Mas, neste caso, a reta passaria pela origem (0;0) das coordenadas do gráfico. Assim, o desvio da curva da origem corresponde ao teor de enxofre pirítico presente no carvão (1,15%).

4.12.2 - Cinzas sílico-aluminosas e anidrita

Desta vez, foram preparadas pastilhas padrões de cinzas sílico-aluminosas “dopadas” de diferentes concentrações de anidrita. Como consequência, obteve-se a curva seguinte:

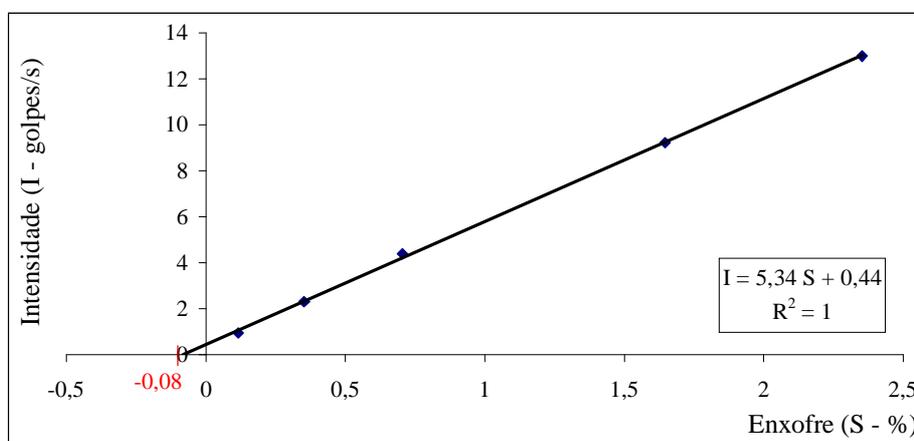


Figura 4.49 – Curva de regressão linear para dosagem de enxofre em cinzas sulfocalcíticas e sulfodolomíticas.

Matriz: cinzas de carvão puro.

Também neste caso, constata-se uma regressão linear com alta correlação. Pode-se dizer que as cinzas contêm, naturalmente, um teor de enxofre sulfático de 0,08%. A equação da regressão linear exibida no gráfico permite determinar o teor de enxofre de cinzas sulfodolomíticas e sulfocalcíticas com diferentes razões Ca/S.

4.12.3 - Cinzas Sílico-aluminosas, caulim e anidrita

Nesta circunstância, as pastilhas contêm misturas de carvão, caulim e anidrita. Foram feitos 2 ensaios com teores distintos de caulim, 17% e 25% em relação à massa de carvão, com o objetivo de potencializar o caráter hidráulico e pozolânico das cinzas. Ou seja, a

intenção é valorizar as cinzas e saber se estas mantêm sua capacidade em reter o enxofre como almejado.

As figuras abaixo apresentam os resultados obtidos.

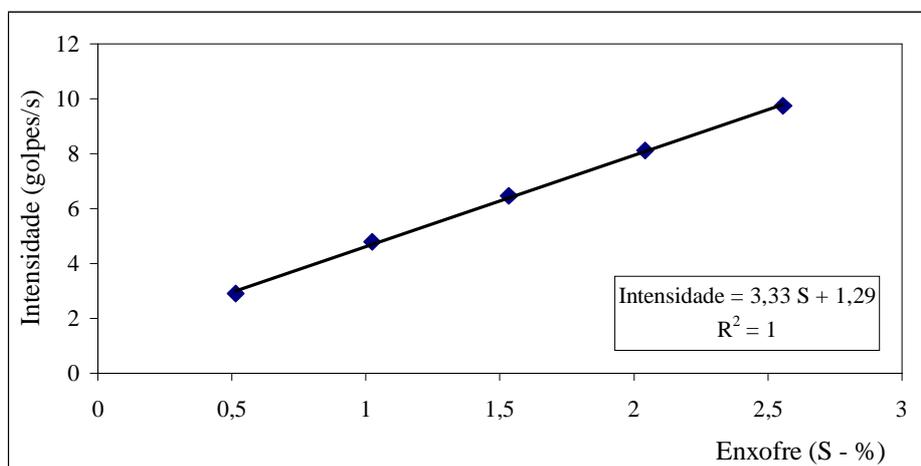


Figura 4.50 - Curva de regressão linear para dosagem de enxofre em cinzas sulfococaulínicas.

Matriz: cinzas de mistura carvão e caulim (17% da massa de carvão).

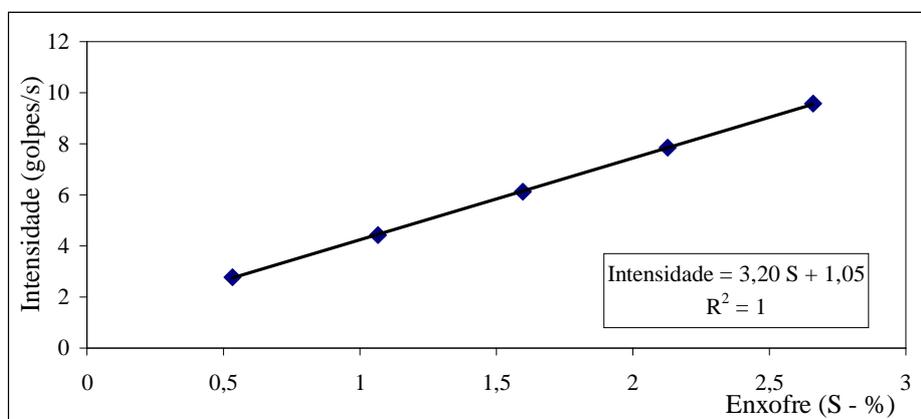


Figura 4.51 - Curva de regressão linear para dosagem de enxofre em cinzas sulfococaulínicas.

Matriz: cinzas de mistura carvão e caulim (25% da massa de carvão).

Mais uma vez, os resultados apresentaram altas correlações lineares. As equações exibidas nos gráficos permitiram determinar o teor de enxofre retido por estas cinzas com diferentes razões Ca/S.

Assim, o conhecimento do enxofre presente inicialmente no carvão e daquele retido nas cinzas possibilita o cálculo da eficiência de dessulfuração dos calcários, dolomítico e calcítico, na presença ou não de caulim. A figura a seguir representa as eficiências de

dessulfuração encontradas com os diferentes tipos de cinzas sulfatadas em função da razão Ca/S.

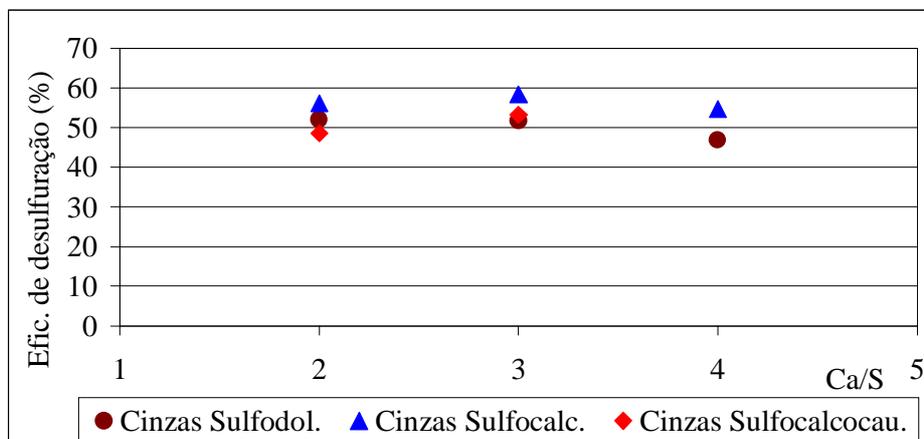


Figura 4.52 – Eficiência de dessulfuração em função da razão Ca/S.

Como se vê, os calcários dolomítico e calcítico apresentaram performance similar e sem muita variação com o aumento da razão Ca/S. Além disto, a presença de caulim praticamente não interferiu na eficiência de dessulfuração. Estas observações coincidem com as de Brady et al. (1994), onde também se observou que o caulim em nada afeta o processo de dessulfuração.

Cabe observar, baseado em experimentos anteriores, que a eficiência de dessulfuração em um leito fluidizado, devido a maior superfície exposta, é maior em 20 a 30 pontos percentuais. Isto é suficiente para restringir as emissões aos limites que a legislação impõe (2 a 5 mg/kcal). Contudo, o propósito do experimento é mostrar que nas mesmas condições os resultados foram similares, com ou sem caulim.

4.12.4 - Validação cruzada do Método da adição padrão (MAD) através da Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP)

Como citado no capítulo de “Materiais e Métodos”, o método da adição padrão foi confrontado com a espectrometria de plasma indutivamente acoplada (ICP). Os resultados apresentaram uma boa correlação, validando o MAD como técnica para dosagem do enxofre. Desta forma foi possível corroborar a validade do método empregado. Os resultados obtidos pelas duas técnicas, MAD et ICP, são mostrados na figura a seguir:

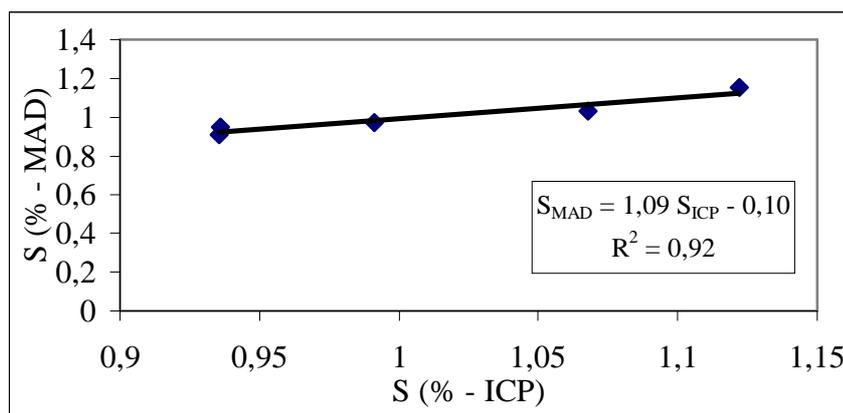


Figura 4.53 – Correlação entre os resultados obtidos pelo MAD e ICP.

É sempre importante desenvolver técnicas alternativas a fim de aproveitar os recursos disponíveis de cada instituição ou laboratório. Assim, pode-se dosar o enxofre em cinzas utilizando-se a norma ISO 334 (6), o MAD ou o ICP.

Entretanto, o MAD permite acompanhar o avanço da reação de dessulfuração evitando a dissolução da amostra, a preparação de soluções de amostragem e a fusão de pérolas para as medidas por fluorescência X.

Além disto, este método permite reduzir o efeito de suporte e os efeitos interelementos. A excelente correlação dos resultados se deve também aos procedimentos de moagem e à escolha de minerais. O êxito dos ensaios é fruto da combinação de todos estes elementos, que minimizaram os efeitos de granulometria, de mineralogia, de suportes e interelementos.

As correlações obtidas (enxofre em função sinais F.X ; MAD em função do ICP) reforçaram a confiabilidade do MAD para a dosagem de enxofre nas cinzas. Portanto, o MAD é um método reprodutível, rápido, mais barato e quase normalizado graças à confecção de padrões adaptados aos materiais utilizados.

4.13 - Análise Granulométrica

4.13.1 - Análise dos materiais em função da temperatura

4.13.1.1 - Carvão e cinzas sílico-aluminosas

A análise granulométrica do carvão revela que o produto calcinado ou semicalcinado apresenta uma granulometria inferior em relação à amostra original. Todavia, com a elevação da temperatura concorrem, pelo menos, dois fenômenos opostos: a decrepitação e a sinterização.

A redução das partículas devido à liberação de gases (CO_2 , H_2O etc.) provoca o aumento da pressão interna, isto é, a decrepitação. Como consequência, ocorre a fragmentação dos grãos e enriquecimento das populações mais finas.

Em contrapartida, a elevação da temperatura também pode provocar o amolecimento e aglomeração de algumas partículas devidos a condições físico-químicas locais. Isto é a sinterização a qual contribui para o incremento das frações de grossos.

A figura abaixo ilustra os fenômenos mencionados anteriormente:

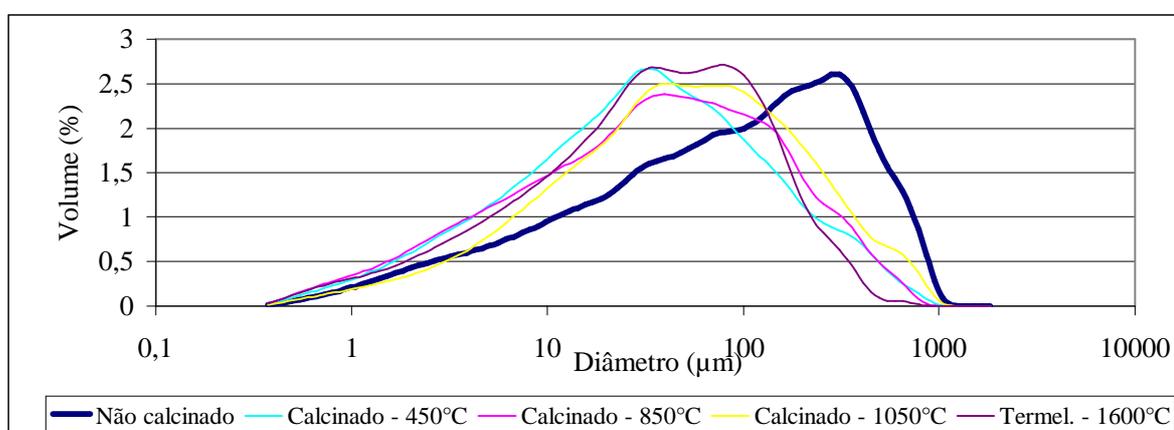


Figura 4.54 – Variação da granulometria do carvão em função da temperatura.

A tabela abaixo ratifica as observações anteriores. Observa-se que o diâmetro médio dos produtos calcinados é sempre inferior ao do carvão. Nota-se também que o diâmetro médio se eleva com a temperatura na faixa de 450 a 1050 °C. Provavelmente, neste intervalo de temperatura a sinterização prevalece sobre a decrepitação. Contudo, as análises das cinzas da termelétrica, calcinadas entre 1200 a 1600 °C, revelam um diâmetro médio menor. Neste caso, é possível que a decrepitação tenha sido predominante. Mas, é possível que outros fenômenos de fragmentação como o atrito, por exemplo, tenham também acentuado o efeito de redução de granulometria.

Tabela 4.5 – Dados complementares da análise granulométrica do carvão em função da temperatura (em μm).

Amostra	Não calcinado	Temperatura de Calcinação			
		450 °C	850 °C	1050 °C	1600 °C
Média	176,2	77,45	84,07	109,4	66,83
Mediana	94,67	32,94	38,31	51,45	37,65
d10	6,101	3,892	3,578	6,316	4,18
d50	94,67	32,94	38,31	51,45	37,65
d90	470,4	204,3	224,2	285,6	163,7

Um exemplo de produto sinterizado ou aglomerado decorrente do tratamento térmico pode ser visto na figura 4.55:

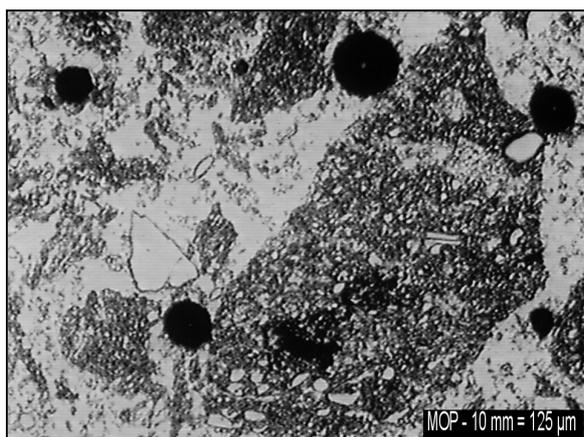


Figura 4.55 – Foto em luz polarizada de seção polida de cinzas sílico-aluminosas.

4.13.1.2 - Caulim

A análise granulométrica do caulim indicou pouca alteração com a elevação da temperatura. Como mostra a figura abaixo, ocorre um ligeiro predomínio da sinterização sobre a decrepitação com o aumento da temperatura. Além disto, as curvas, a 850 °C e 1050 °C, são praticamente idênticas.

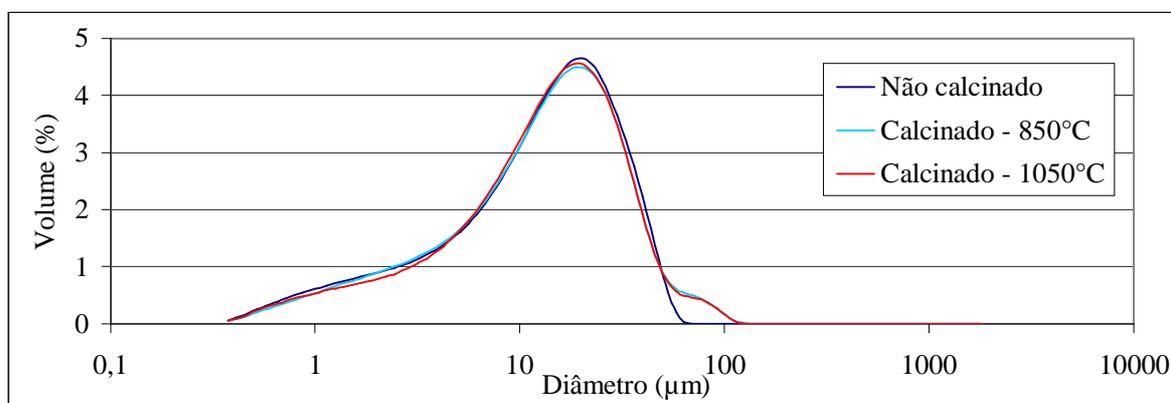


Figura 4.56 – Variação da granulometria do caulim em função da temperatura.

A tabela a seguir ratifica as observações anteriores.

Tabela 4.6 – Dados complementares da análise granulométrica do caulim em função da temperatura (em µm).

Amostra	Não calcinado	Temperatura de Calcinação	
		850 °C	1050 °C
Média	16,77	18,23	18,26
Mediana	14,49	14,66	14,76
d10	2,269	2,471	2,577
d50	14,49	14,66	14,77
d90	34,81	36,98	36,77

4.13.1.3 - Calcário Dolomítico

Neste caso, observa-se a 850 °C que, em relação ao produto não calcinado, há uma ligeira redução da fração de finos e de grossos, sendo esta última mais acentuada. Portanto, percebe-se a ocorrência da sinterização e decrepitação, embora esta última pareça prevalecente.

Entretanto, a 1050 °C ocorre o inverso e a sinterização passa a predominar sobre a decrepitação. A figura e a tabela abaixo ilustram os resultados obtidos:

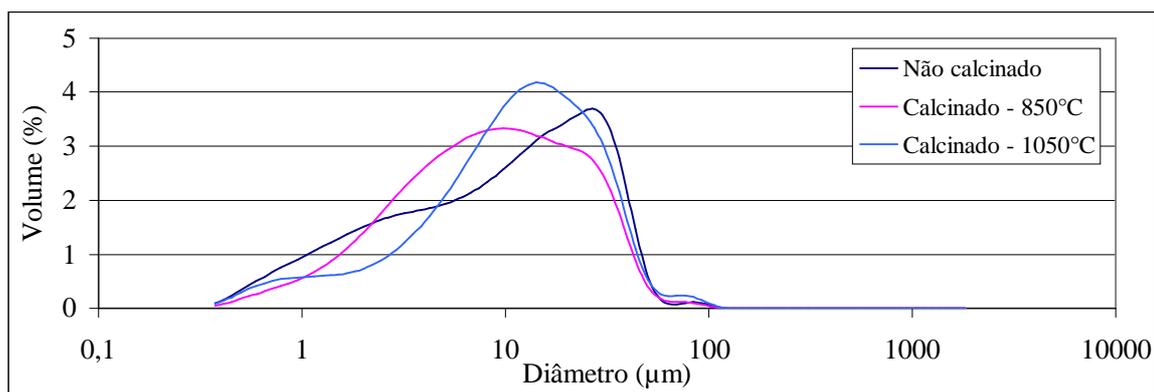


Figura 4.57 – Variação da granulometria da dolomita em função da temperatura.

Tabela 4.7 – Dados complementares da análise granulométrica da dolomita em função da temperatura (em µm).

Amostra	Não calcinado	Temperatura de Calcinação	
		850 °C	1050 °C
Média	15,13	13,23	15,85
Mediana	11,22	9,114	12,43
d10	1,54	2,122	2,43
d50	11,22	9,114	12,43
d90	34,55	30,31	33,02

4.13.1.4 - Calcário Calcítico

O calcário calcítico apresentou um comportamento distinto do dolomítico. Observa-se, a 850 e 1050 °C, que a sinterização é mais acentuada que a decrepitação. Contudo, a 1050 °C a decrepitação é mais significativa que a 850 °C. A figura e tabela a seguir mostram os resultados encontrados:

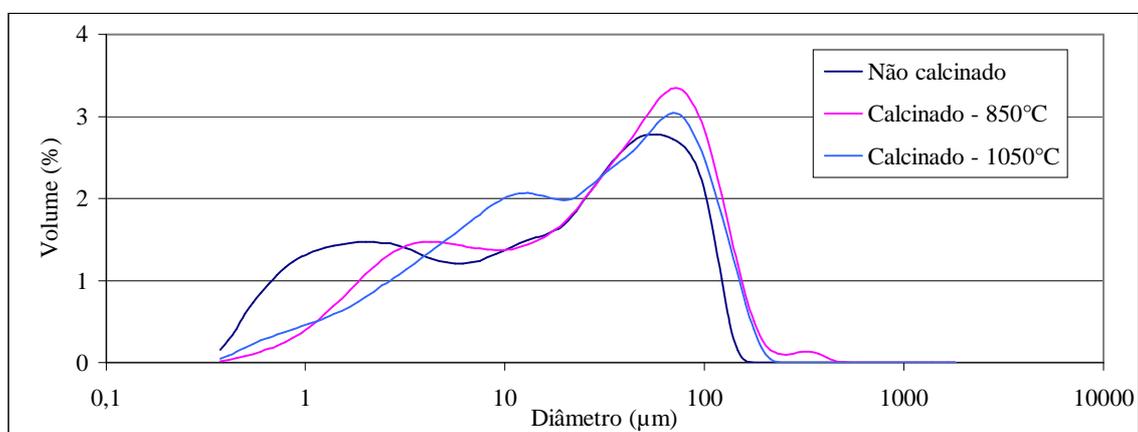


Figura 4.58 – Variação da granulometria da calcita em função da temperatura.

Tabela 4.8 – Dados complementares da análise granulométrica da calcita em função da temperatura (em μm).

Amostra	Não calcinado	Temperatura de Calcinação	
		850 °C	1050 °C
Média	31,15	46,34	40,38
Mediana	17,21	30,75	24,54
d10	1,144	2,645	2,767
d50	17,21	30,75	24,54
d90	84,64	110,6	102,2

Um produto da sinterização pode ser visto na figura abaixo:

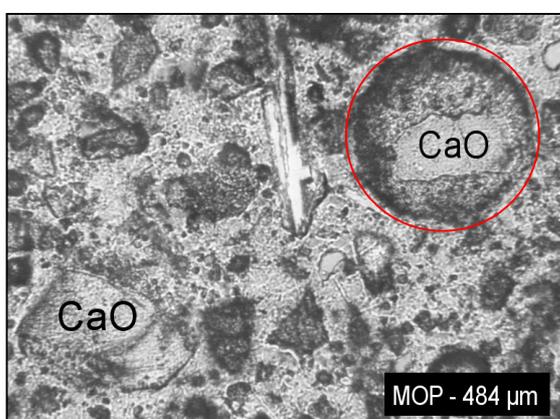


Figura 4.59 – Seção polida de “calcita” calcinada a 850 °C.

4.13.2 - Conclusões Parciais

- A elevação da temperatura provoca os fenômenos de decrepitação e sinterização em todos materiais empregados, com menor ou maior intensidade;
- As cinzas, em geral, apresentam granulometria inferior a do produto não calcinado;
- Globalmente, com o aumento da temperatura a sinterização tende a predominar sobre a decrepitação.

4.14 - Análise Granulométrica das cinzas

É interessante comparar as cinzas sulfatadas às sílico-aluminosas, obtidas a 850 °C, e observar como o acréscimo dos calcários e caulim interfere sobre a granulometria.

De uma forma geral, pode-se dizer que todas cinzas sulfatadas apresentaram granulometria inferior a das sílico-aluminosas. Com o aumento da razão Ca/S há também uma tendência de enriquecimento da fração de finos. Individualmente, o calcário calcítico e o caulim, este último com menos intensidade, apresentaram uma propensão de aumento da granulometria a 850 °C. O calcário dolomítico apresentou comportamento oposto, tendendo a uma redução da granulometria nesta temperatura.

Deve-se considerar que os calcários e o caulim continuam com granulometria inferior ao carvão independente do grau de sinterização e decrepitação sob calcinação, e, portanto, contribuem para o aumento das frações finas das cinzas originadas. Assim sendo, o comportamento observado era esperado. As figuras e tabela a seguir apresentam os resultados obtidos:

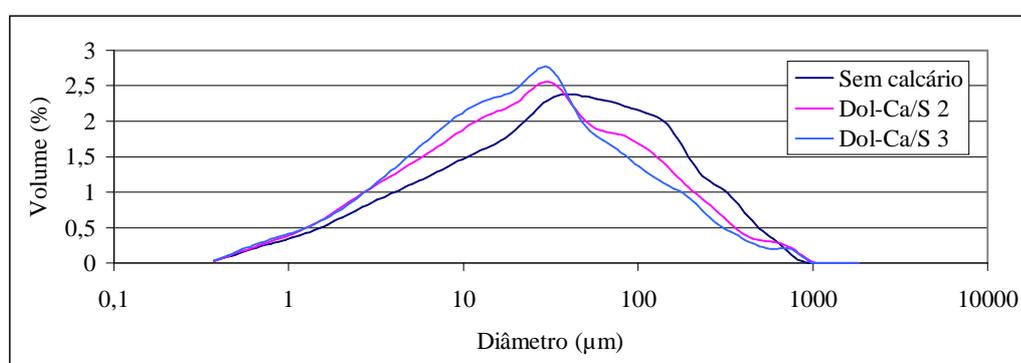


Figura 4.60 – Comparação granulométrica entre as cinzas sílico-aluminosas e sulfodolomíticas.

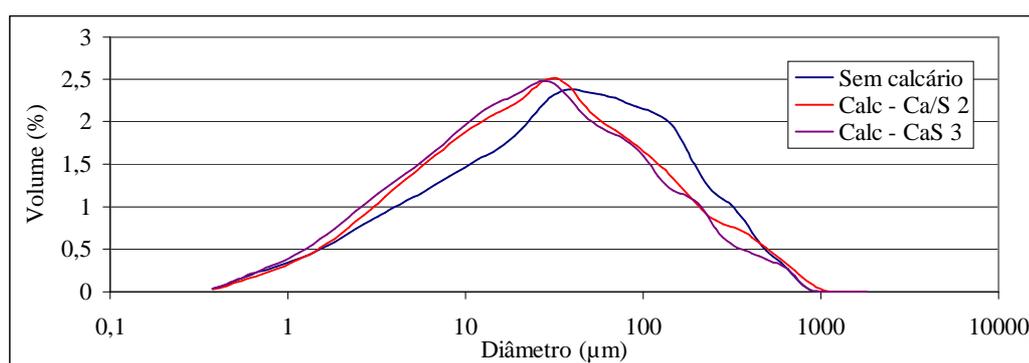


Figura 4.61 – Comparação granulométrica entre as cinzas sílico-aluminosas e sulfocalcíticas.

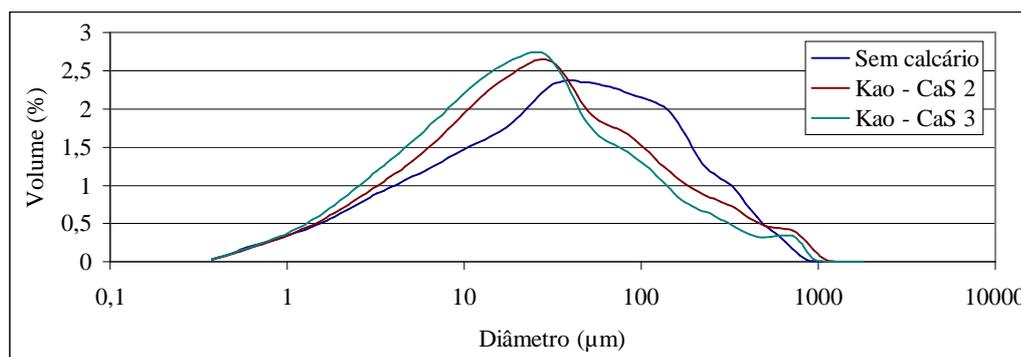


Figura 4.62 – Comparação granulométrica entre as cinzas sílico-aluminosas e sulfocalcocaulínicas.

Tabela 4.9 – Dados complementares da análise granulométrica das cinzas sílico-aluminosas e sulfatadas (em µm).

Amostra de cinzas	Sílico-Aluminosas	Sulfodolomíticas		Sulfocalcíticas		Sulfocalcocaulínicas	
		2	3	2	3	2	3
Ca/S	0	2	3	2	3	2	3
Média	84,07	67,58	58,05	74,53	64,16	77,6	60,52
Mediana	38,31	25,67	22,15	27,62	24,10	26,08	20,84
d10	3,578	3,003	2,973	3,442	2,972	3,419	3,027
d50	38,31	25,67	22,15	27,62	24,10	26,08	20,84
d90	224,2	175,1	148,9	198,8	170,2	205,5	146,2

Vários pesquisadores (Andrade, 1985; Adamiec, 1998; Ferrand, 1998) comentam que a distribuição granulométrica das cinzas depende do tipo e dimensões do carvão, sistema de combustão, vazão do ar, tempo de residência das partículas, friabilidade do material, geometria dos sistemas de abatimento de particulados e métodos de análise. Isto dificulta a comparação com outros trabalhos.

Além disto, deve-se considerar que, neste caso, o caulim e calcários tem sua influência.

O carvão também foi trabalhado com uma granulometria mais grosseira para que a liberação do enxofre se desse mais lentamente. Foi a forma encontrada para que a performance dos calcários não distasse tanto dos resultados obtidos em leito fluidizado. Portanto, é normal que um carvão mais grosseiro gere cinza mais grosseiras.

A figura 4.63 mostra alguns dos produtos sinterizados observados:

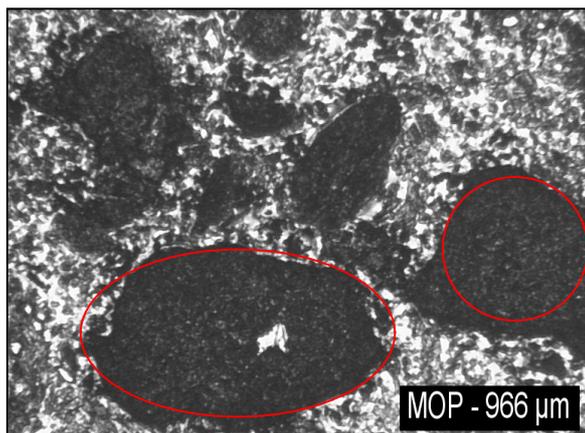


Figura 4.63 - Cinzas sulfocalcíticas obtidas da mistura carvão/calcita – Ca/S 2.

4.15 - Medidas de superfície dos materiais que originaram as cinzas em função da temperatura

Conforme mencionado no capítulo de “Materiais e Métodos”, foram empregadas três tipos de medida de superfície: específica etano-granulométrica (SEEG), Blaine e BET. Estas medidas atingem diferentes níveis de alcance externo e interno (superficial, inter e intraparticular). Por esta razão, existe uma diferença de grandeza bem evidente nos gráficos. As medidas de SEEG apresentadas são aquelas obtidas sob ultra-som 4, condição que se mostrou suficiente para dispersão das amostras.

Para o cálculo das superfícies específicas etano-granulométricas foi necessário a determinação da densidade das amostras. Para cinzas sílico-aluminosas obtidas no forno tipo mufla, entre 450 e 1050°C, se obteve uma densidade variando de 2,8 a 3 g/cm³. Foram maiores os valores obtidos para cinzas sulfocalcíticas (2,95-3,13 g/cm³), sulfodolomíticas (3,06-3,28 g/cm³) e sulfocalcocaulínicas (3,12-3,19 g/cm³). Mas isto era esperado, já que a densidade dos calcários (2,8-3,3 g/cm³) e caulim (2,88-2,96 g/cm³) utilizados também teve sua contribuição. Densidades mais elevadas (2,8 g/cm³) são atribuídas a maior participação do ferro na forma de hematita e magnetita. Já as cenosferas e plerosferas têm baixa densidade inferior a 1 g/cm³ (Andrade, 1985).

A densidade dos materiais, medida através de um picnômetro, é apresentada na tabela 4.10:

Tabela 4.10 – Relação de densidades das amostras analisadas (cc – temperatura de calcinação).

Amostra	d (g/cm ³)	Amostra	d (g/cm ³)
Calc.dolomit.	3,05	Cinzas de carvão cc 850°C	3,00
Calc.dolomit. cc 850°C	3,34	Cinzas de carvão cc 1050°C	2,97
Calc.dolomit. cc 1050°C	3,68	Cinzas da termelétrica (1200-1600°C)	2,10
Calc.calcit.	3,04	Cinzas Sulfocalcit. Ca/S 2 cc 850°C	3,14
Calc.calcit. cc 850°C	2,79	Cinzas Sulfocalcit. Ca/S 3 cc 850°C	3,06
Calc.calcit. cc 1050°C	2,13	Cinzas Sulfocalcit. Ca/S 4 cc 850°C	2,96
Caulim	2,90	Cinzas Sulfodol. Ca/S 2 cc 850°C	3,75
Caulim cc 850°C	2,88	Cinzas Sulfodol. Ca/S 3 cc 850°C	3,75
Caulim cc 1050°C	2,96	Cinzas Sulfodol. Ca/S 4 cc 850°C	3,06
Carvão	1,82	Cinzas Sulfocalcocal. Ca/S 2	3,19
Cinzas de carvão cc 450°C	2,87	Cinzas Sulfocalcocal. Ca/S 3	3,12

As medidas de superfície para o carvão foram realizadas para um intervalo oscilando da temperatura ambiente até 1500 °C. Na verdade, este limite superior é utilizado para efeito de demonstração no gráfico. Esta temperatura (1500 °C) é uma referência para as cinzas obtidas na termelétrica (1200-1600 °C).

Para os demais materiais as medidas foram efetuadas da temperatura ambiente até 1050 °C, temperatura do ensaio de perda ao fogo.

4.15.1 - Carvão

Observou-se que o carvão não apresentou variação significativa de SEEG até 850 °C, apenas a 1050 °C houve um decréscimo mais acentuado. Entretanto, as cinzas da termelétrica, calcinadas a maior temperatura (1200-1600 °C), apresentaram uma SEEG maior. Este comportamento é condizente com análise granulométrica do carvão em função da temperatura. Provavelmente, no caso das cinzas da termelétrica, houveram outros fenômenos de fragmentação que contribuíram para redução granulométrica e aumento da SEEG. Warpechowski et al. (1999) realizaram um trabalho de caracterização das cinzas sílico-aluminosas da usina termelétrica de Candiota para aproveitamento cerâmico e também obtiveram maiores valores de superfície (2500-3500 cm²/g).

A superfície Blaine apresentou um certo desenvolvimento a 450 °C e a partir de então houve um decréscimo contínuo com a elevação da temperatura. Como será visto mais adiante,

maiores superfícies Blaine foram observadas para as cinzas sulfatadas. A medida de superfície Blaine baseia-se na permeabilidade do material à passagem do ar. A superfície é calculada de acordo com o tempo de passagem de um dado volume de ar em uma coluna de amostra. Embora este método seja bastante usual no meio cimenteiro, os resultados não são satisfatórios para tempos de passagem muito longos ou muito curtos (Benezet, 1997).

Observou-se que a superfície BET sofre uma redução contínua durante todo intervalo de temperatura (25-1500 °C). Esta diminuição da SEEG e BET é um reflexo do aumento da sinterização, ou seja, da aglomeração com o decorrer do tratamento térmico. Andrade (1985) também estudou as cinzas da mesma termelétrica obtendo uma superfície BET de 4185 cm²/g. Isto foi similar à medida obtida com a amostra provinda da termelétrica (4380 cm²/g). Contudo, esta medida de superfície foi bem maior para todos tipos de cinzas calcinadas em mufla a 850 °C. As cinzas sílico-aluminosas apresentaram uma superfície BET de 39570 cm²/g. Entretanto, observaram-se resultados bem mais expressivos para as cinzas sulfatadas, como se verá posteriormente (127 a 152 mil cm²/g).

A figura abaixo mostra os resultados obtidos:

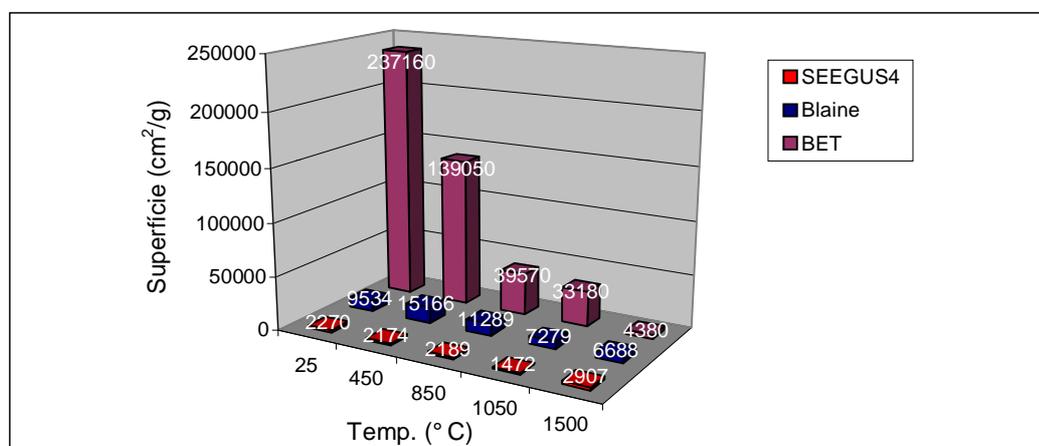


Figura 4.64 – Comparação de medidas de superfície do carvão em função da temperatura.

4.15.2 - Calcário Dolomítico

O calcário dolomítico apresentou uma redução contínua da SEEG e BET com o aumento da temperatura. A superfície Blaine sofreu elevação a 850 °C e decréscimo a 1050 °C. O gráfico a seguir mostra os resultados observados:

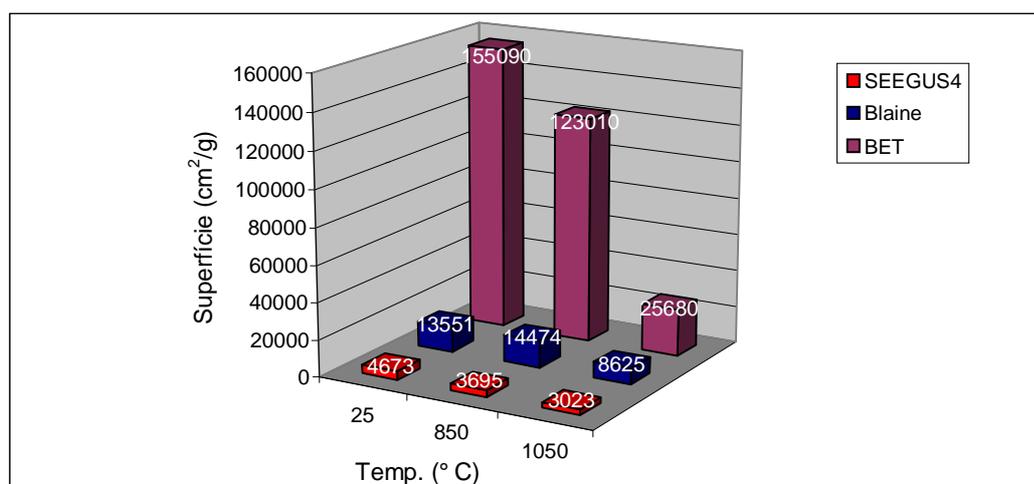


Figura 4.65 – Comparação de medidas de superfície do calcário dolomítico em função da temperatura.

4.15.3 - Calcário Calcítico

Este calcário apresentou um comportamento distinto do anterior. A SEEG passou por uma redução a 850 °C seguido de um incremento a 1050 °C. A superfície Blaine pouco se alterou a 850 °C e reduziu-se a 1050 °C. A superfície BET demonstrou um grande desenvolvimento a 850 °C e um decréscimo da mesma magnitude a 1050 °C. Isto significa, provavelmente, que há uma decrepitação mais acentuada e maior desenvolvimento de poros a 850 °C. Acima disto, a sinterização passa a ter uma participação mais significativa. A figura abaixo demonstra as observações mencionadas anteriormente:

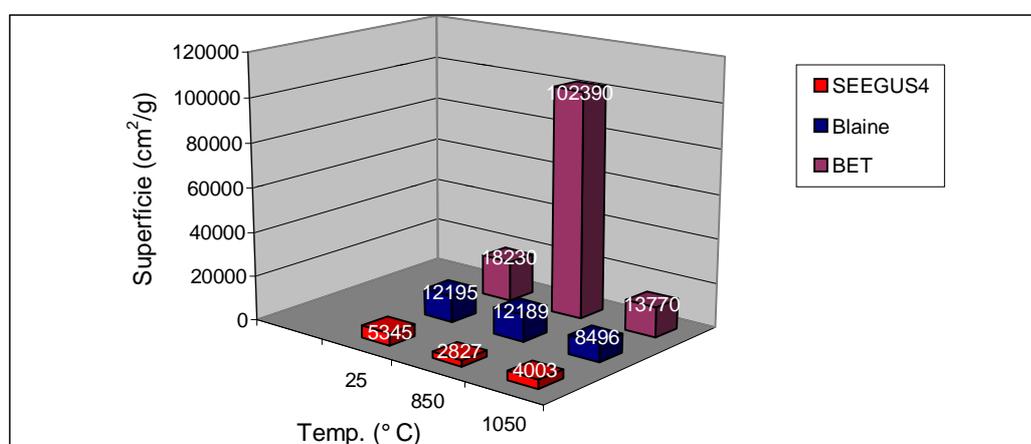


Figura 4.66 – Comparação de medidas de superfície do calcário calcítico em função da temperatura.

4.15.4 - Caulim

As medidas de superfície do caulim acusaram pouca variação com a temperatura. A exceção das superfícies BET e SEEG na temperatura de 1050 °C, na qual percebeu-se um decréscimo mais relevante. O gráfico abaixo apresenta o resultado encontrado:

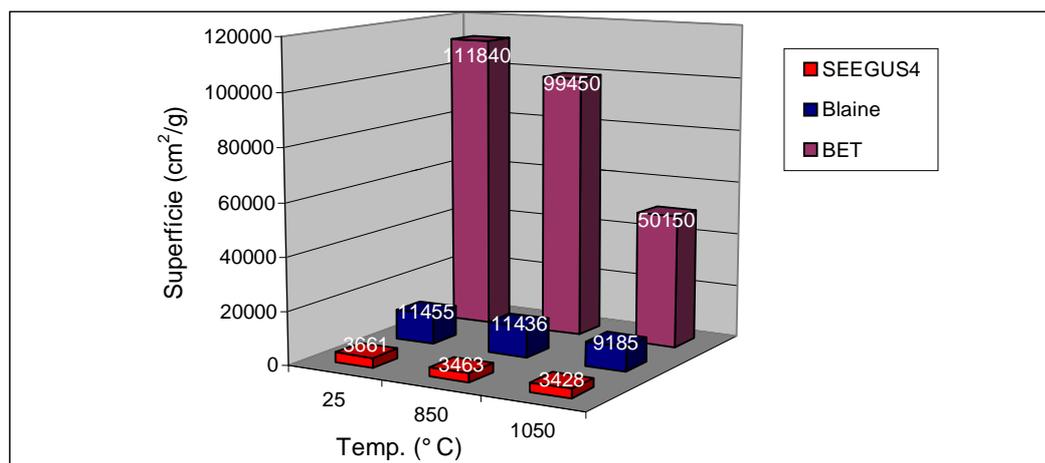


Figura 4.67 – Comparação de medidas de superfície do caulim em função da temperatura.

4.16 - Índice de Aglomeração (Ia) dos materiais empregados em função da temperatura

Como mencionado no capítulo “Materiais e Métodos”, o índice de aglomeração é uma diferença relativa entre as SEEG de uma amostra medidas com e sem a aplicação de ultra-som. O objetivo do ultra-som é separar partículas, cuja natureza de ligação não seja tão intensa, de forma que a maior parte possível de superfície seja exposta.

4.16.1 - Carvão

Observou-se um incremento do índice de aglomeração do carvão a 450 °C, o qual praticamente se manteve estável até 850 °C. A partir daí este índice passou a decair, como mostra a figura a seguir:

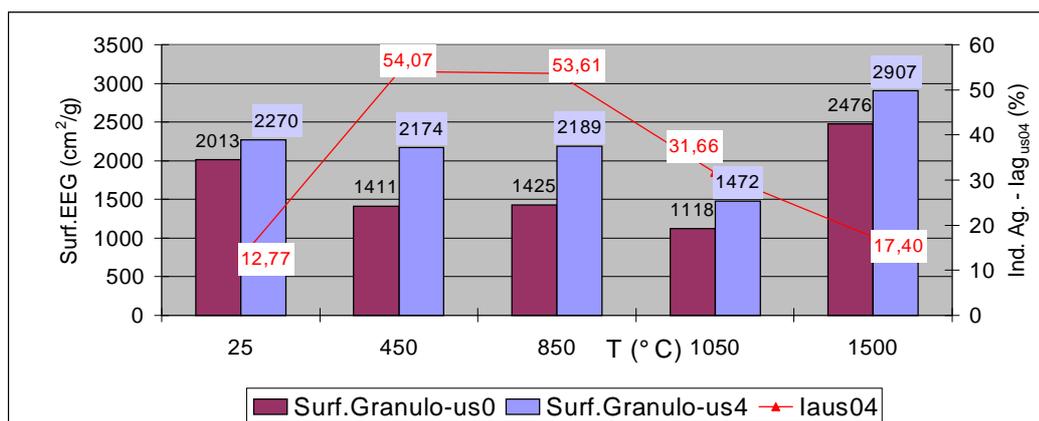


Figura 4.68 – Variação do índice de aglomeração do carvão com a temperatura.

4.16.2 - Calcários dolomítico e calcítico

Observou-se, para os dois calcários utilizados, um aumento crescente do índice de aglomeração com a elevação da temperatura. Em geral, o calcário calcítico apresentou índices de aglomeração mais significativos que o dolomítico. Na temperatura usual de dessulfuração dos sistemas fluidizados (850 °C) constata-se que o Ia do calcário calcítico é superior ao dolomítico em mais de 2 vezes. Em contrapartida, o calcário dolomítico apresenta um Ia superior ao calcítico a 1050 °C. As figuras a seguir mostram os resultados alcançados:

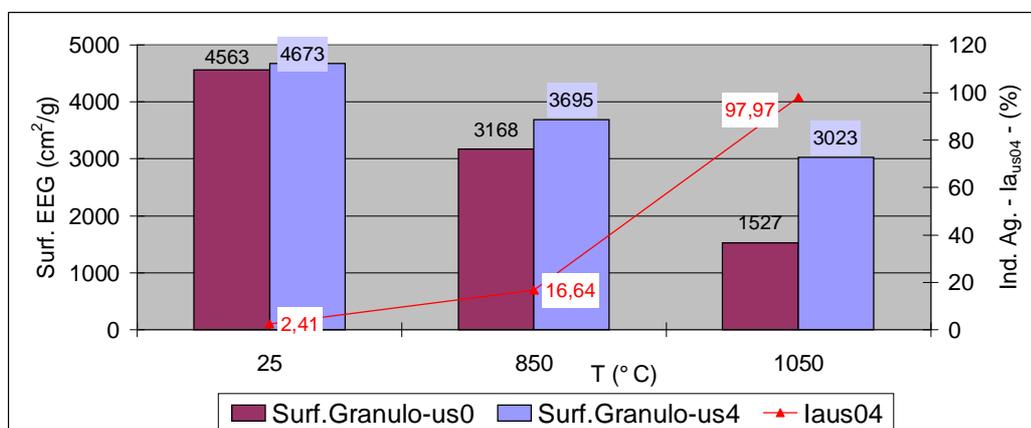


Figura 4.69 – Variação do índice de aglomeração do calcário dolomítico com a temperatura.

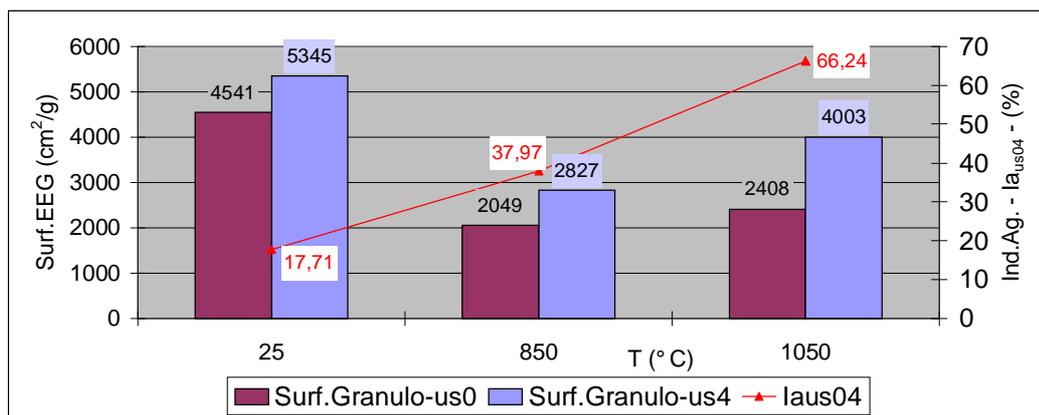


Figura 4.70 – Variação do índice de aglomeração do calcário calcítico com a temperatura.

4.16.3 - Caulim

O índice de aglomeração do caulim sofreu uma queda a 850 °C seguido de uma elevação a 1050 °C. O gráfico abaixo ilustra o resultado obtido:

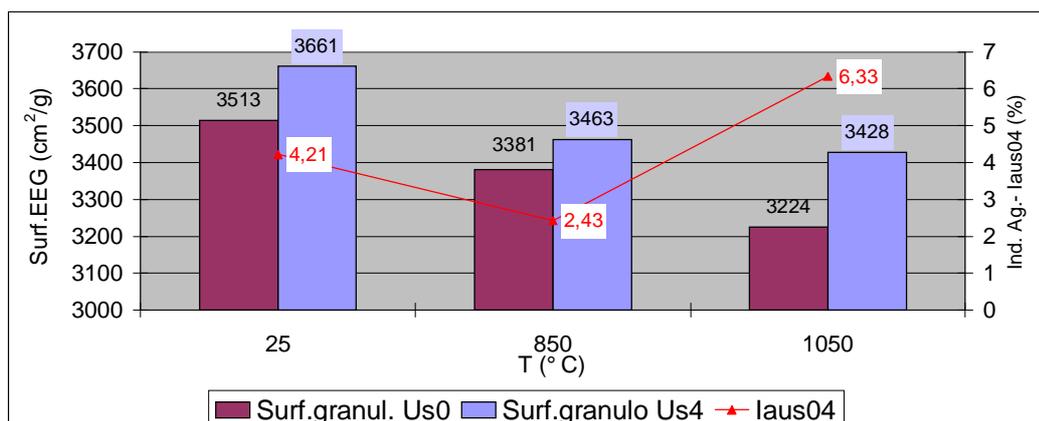


Figura 4.71 – Variação do índice de aglomeração do caulim com a temperatura.

4.16.4 - Análise global dos sólidos

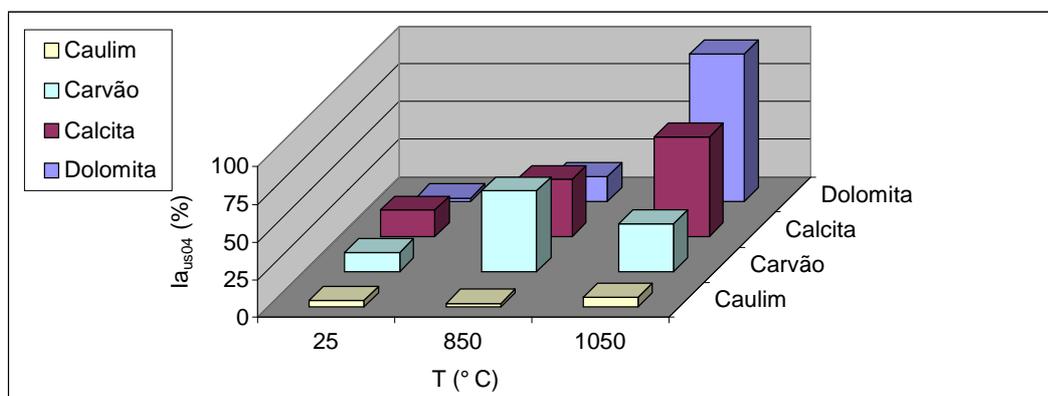


Figura 4.72 – Comparação global dos índices de aglomeração dos materiais empregados.

Como se vê, o caulim apresentou índices de aglomeração insignificantes comparados aos demais materiais. O carvão apresentou valores mais elevados, mas os calcários apresentaram variações mais amplas com a temperatura.

Portanto, observa-se que a elevação da temperatura provoca:

- uma ligeira redução da superfície específica das cinzas do carvão (sílico-aluminosas) com a elevação da temperatura, sendo isto mais acentuado a 1050 °C;
- o índice de aglomeração das cinzas sílico-aluminosas eleva-se a partir de 450 °C e decresce acima de 850 °C;
- a dolomita apresentou uma tendência contínua de redução da superfície específica e elevação do índice de aglomeração com o aumento da temperatura;
- a calcita comporta-se de forma similar à dolomita até 850 °C, a partir de então as variações de superfície e índice de aglomeração são menos acentuadas;
- As oscilações da superfície específica e índice de aglomeração do caulim com a elevação da temperatura não foram significativas.

4.17 - Medidas de superfície das cinzas sulfatadas em função da razão Ca/S

Em todos gráficos, a seguir expostos, são apresentadas as medidas de superfície para uma razão Ca/S igual a zero. Isto corresponde aos valores medidos para as cinzas sílico-aluminosas os quais constam para título de comparação.

Percebeu-se, para todas cinzas sulfatadas, que a superfície específica (SEEG) e Blaine sofrem oscilações pouco significantes.

Mas, em geral, há uma ligeira elevação da SEEG, Blaine e BET com o aumento da razão molar Ca/S. As exceções observadas são as cinzas sulfocalcíticas e sulfodolomíticas à razão Ca/S 3, as quais apresentaram ligeiras reduções da SEEG e BET. Mesmo assim, a superfície BET desenvolvida de todas cinzas sulfatadas sofreu um acréscimo de 3 a 4 vezes de magnitude em relação às cinzas sílico-aluminosas. As figuras a seguir exibem os resultados encontrados:

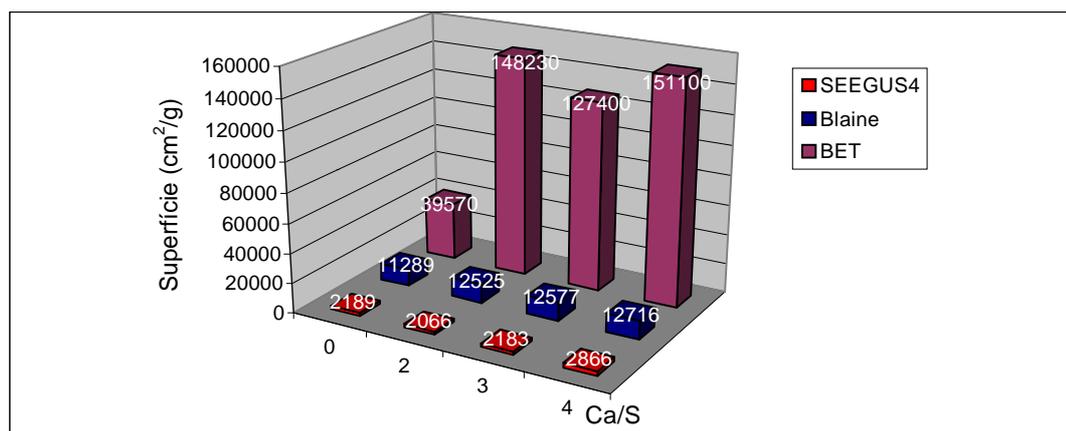


Figura 4.73 – Comparação de medidas de superfície das cinzas sulfodolomíticas em função da razão Ca/S.

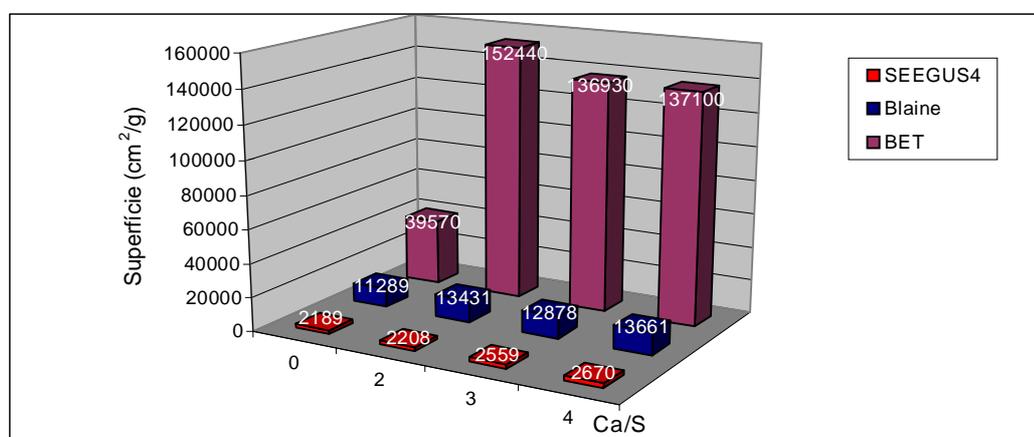


Figura 4.74 – Comparação de medidas de superfície das cinzas sulfocalcíticas em função da razão Ca/S.

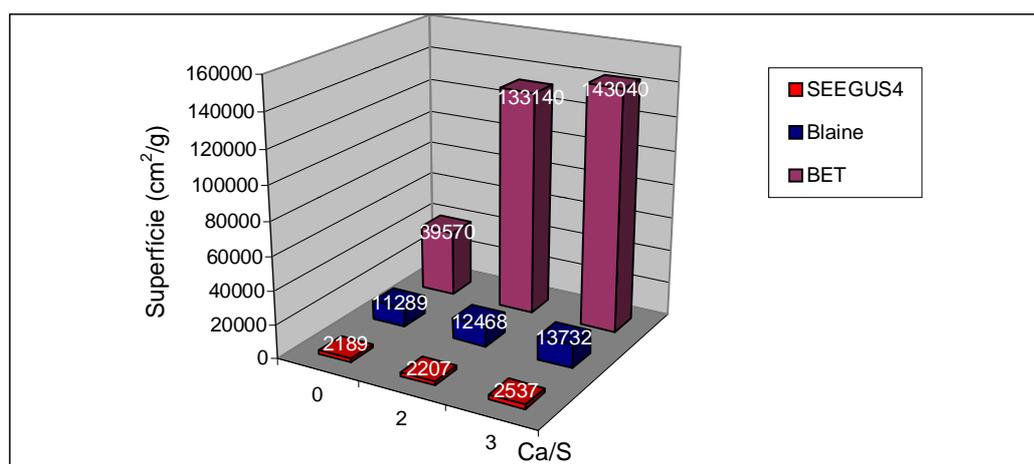


Figura 4.75 – Comparação de medidas de superfície das cinzas sulfocalcocalcinicas em função da razão Ca/S.

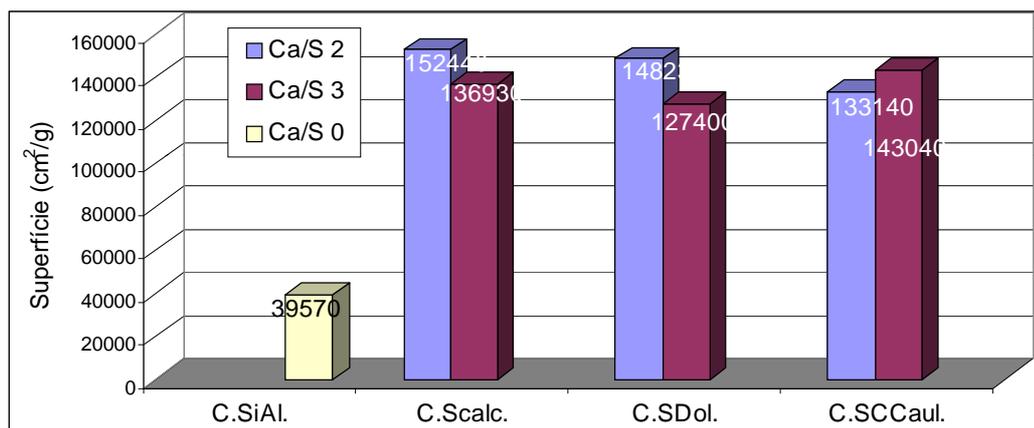


Figura 4.76 – Comparação de medidas de superfície BET das cinzas sulfatadas e sílico-aluminosas.

4.17.1 - Índice de Aglomeração (Ia) das cinzas em função da razão Ca/S

Com exceção das cinzas sulfocalcocalúnicas, os resultados indicaram que a superfície específica e o índice de aglomeração se elevam com o aumento da razão molar Ca/S. Todavia, o índice de aglomeração das cinzas sulfatadas oscilou entre 23 a 55%, ou seja, o valor máximo é da mesma grandeza das cinzas sílico-aluminosas (53,61%). Mais especificamente, as cinzas sulfodolomíticas e sulfocalcíticas, com razão Ca/S igual a 2, apresentaram superfícies específicas e índices de aglomeração de magnitude similar aos obtidos com cinzas sílico-aluminosas.

Entretanto, as cinzas sulfocalcocalúnicas apresentaram índices de aglomeração bem inferiores (23-28%) comparados às demais cinzas. Neste caso, é razoável supor que a participação maior do caulim, 17% em relação ao carvão, agrega parte de suas propriedades às cinzas obtidas. Isto é, conforme visto anteriormente, os efeitos de aglomeração devido ao tratamento térmico (sinterização) sobre o caulim são insignificantes comparados aos demais materiais. Assim, a maior participação mássica do caulim contribui também para redução do índice de aglomeração das cinzas sulfocalcocalúnicas. As figuras a seguir revelam os resultados acima mencionados:

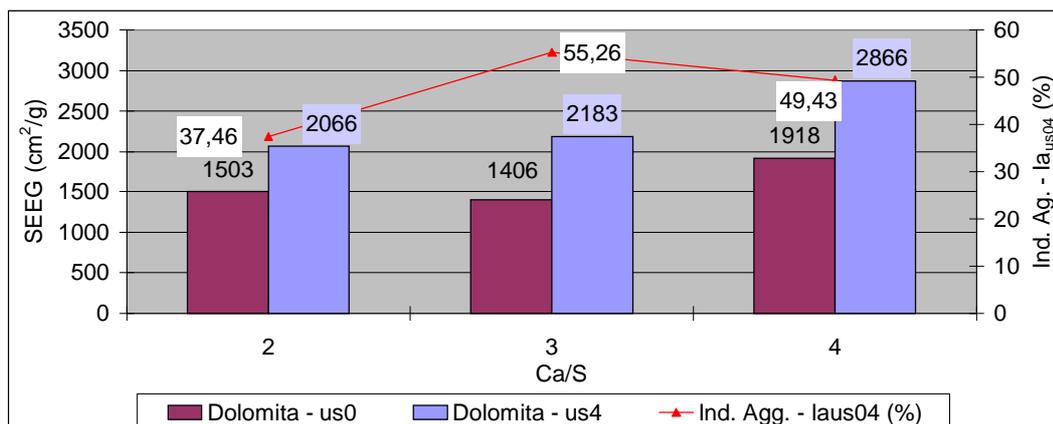


Figura 4.77 – Variação do índice de aglomeração das cinzas sulfodolômicas com a razão molar Ca/S.

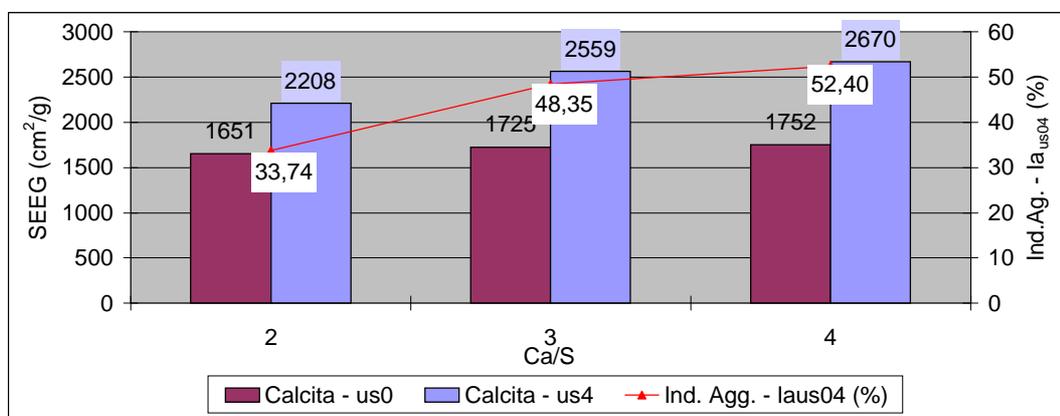


Figura 4.78 – Variação do índice de aglomeração das cinzas sulfocalcíticas com a razão molar Ca/S.

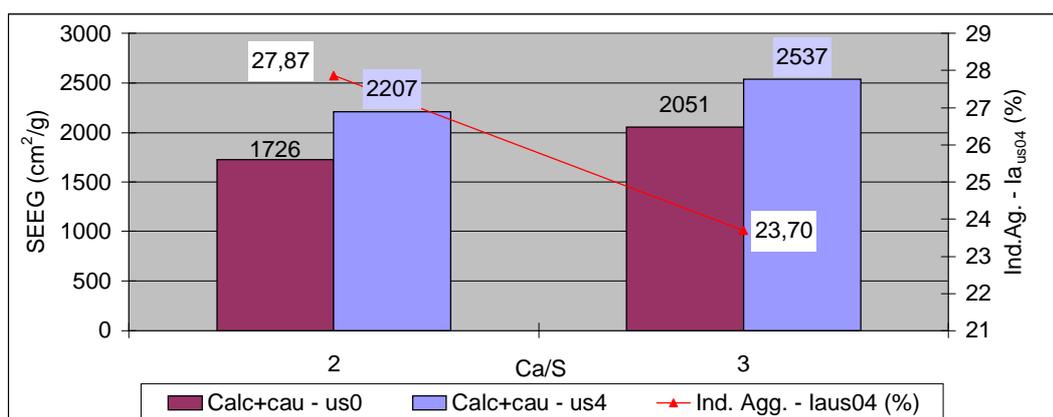


Figura 4.79 – Variação do índice de aglomeração das cinzas sulfocalcocalcúlicas com a razão molar Ca/S.

4.18 - Ensaio Chapelle

Esta etapa visa verificar o potencial das cinzas frente à hidratação. De acordo com Pichon, in Benezet (1997), pode-se atribuir um índice de pozolanicidade de um composto em função da sua capacidade de consumir a cal (“potencialidade química”), do aparecimento de novas espécies hidratadas (“potencialidade química”) e do comportamento mecânico (“potencialidade mecânica”).

O ensaio Chapelle é justamente um indicativo da capacidade de reação de uma pozolana com a cal em presença de água, isto é, a reatividade pozolânica. Os valores apresentados não são absolutos, mas são relativos a quantidade de cal apagada (1 grama) a que foram submetidas as amostras. Ou seja, os resultados permitem comparações entre as amostras e indica qual é a mais reativa nas mesmas condições de ensaio e período de reação.

Se compararmos as cinzas sílico-aluminosas obtidas a 850 °C com as da termelétrica (1200-1600 °C) percebe-se que estas últimas são menos reativas. Isto é coerente com as medidas de superfície do carvão em função da temperatura, apresentadas anteriormente. Embora a superfície específica (SEEG) tenha sofrido um certo acréscimo, as superfícies Blaine e BET reduziram-se consideravelmente com a temperatura. Ou seja, a área interna disponível das partículas da termelétrica deve ser menor. Além disto, a análise mineralógica de cinzas obtidas acima de 1200 °C revela a presença de mulita, cristobalita e quartzo. Assim, é de se esperar que compostos mineralógicos distintos apresentem diferentes reatividades.

O caulim calcinado a 850 °C também foi testado e apresentou uma capacidade de reação bem elevada comparada a todas cinzas.

As cinzas sulfatadas nada mais são do que cinzas sílico-aluminosas que exerceram parte de sua capacidade de reação pozolânica durante a dessulfuração. Mesmo assim, estas cinzas demonstraram ser capazes de reagir com o Ca(OH)_2 . As cinzas sulfocalcocalínicas mostraram-se mais reativas ainda. Ou seja, existe uma capacidade pozolânica ainda latente.

A presença de caulinita calcinada, ou meta-caulinita, favorece a associação com cálcio. A meta-caulinita está presente em todas as cinzas, mas em maior proporção nas sulfocalcocalínicas, onde caulim é adicionado conforme observado no item 4.10.3 relativo a reconstrução das cinzas sulfatadas. Assim, é natural que estas últimas tenham apresentado melhor performance na reação com o Ca(OH)_2 .

A figura abaixo apresenta os resultados encontrados:

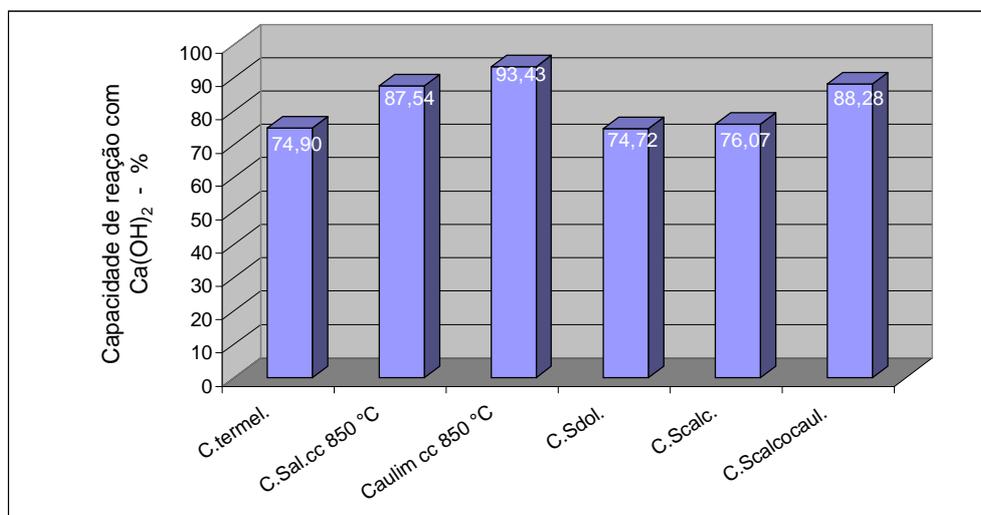


Figura 4.80 – Capacidade pozolânica de cinzas e caulim conforme ensaio Chapelle.

Warpechowski et al. (1999) também avaliaram a capacidade pozolânica das cinzas da termelétrica de Candiota. Concluiu-se que os índices de atividade pozolânica determinados com cimento Portland (NBR 5752/92) e cal hidratada (NBR 5751/92) foram de 61,9% e 60,1 kgf/cm² respectivamente. Assim, estes autores ratificaram o caráter pozolânico das cinzas e afirmaram ser necessários mais estudos com outros materiais, como argilas vermelhas e caulim, para constatar seu aproveitamento. Os ensaios realizados neste estudo comprovaram que as cinzas têm um grande potencial pozolânico e que o caulim promoveu ainda mais este caráter.

4.19 - Hidratação de cinzas sulfatadas

4.19.1 - Cenário de hidratação

O ensaio anterior mostrou que estas cinzas têm um potencial pozolânico interessante. Cabe agora questionar os eventuais produtos em caso de hidratação.

Como os resultados de difração de raios X revelaram, as cinzas sulfatadas apresentam compostos de neoformação distintos dos obtidos com as cinzas sílico-aluminosas. Assim,

deve-se considerar que os produtos de hidratação das cinzas contendo cal, anidrita e meta-caulim também serão diferentes. Alguns compostos resultantes da hidratação possíveis são o hidróxido de cálcio, silicatos de cálcio hidratados (CSH), etringita, gesso e aluminatos de cálcio hidratados ($C_xA_yH_z$). O esquema abaixo mostra 2 sistemas de ternários simplificados, bem como os possíveis produtos de hidratação.

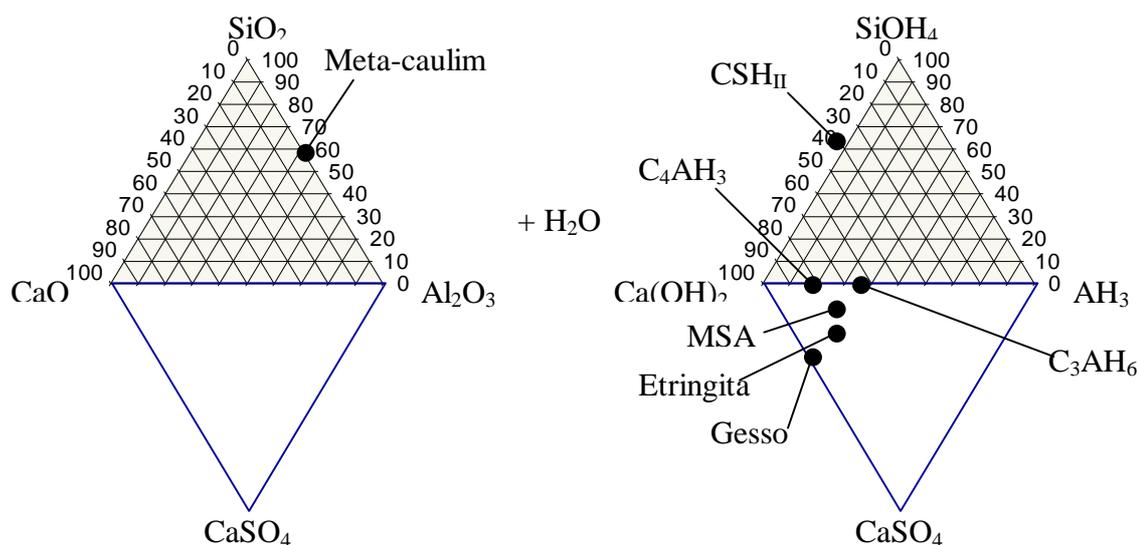


Figura 4.81 – Esquema de hidratação de cinzas sulfatadas.

Prevê-se que após 90 dias a cal deve ser totalmente consumida o que, aliás, se confirmou nos ensaios de hidratação a seguir relatados.

4.19.2 - Análise Cristalográfica das cinzas hidratadas (Difração de raios X)

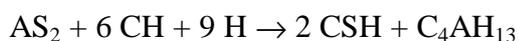
Considerados os produtos de hidratação possíveis, foi necessário realizar alguns ensaios de hidratação com o objetivo de verificar as suposições precedentes. Estes ensaios de hidratação foram bastante limitados e sem grandes pretensões. O objetivo principal foi de analisar o potencial destas cinzas sob hidratação. Estes testes servem como ponto de partida para estudos mais profundos onde corpos de prova, medidas de resistência e análises físico-químicas deverão ser considerados. Como mencionado no capítulo “Materiais e Métodos”, os ensaios foram realizados sobre cinzas sílico-aluminosas, que serviram de referência, e cinzas sulfatadas, sulfocalcíticas, sulfocalcocalcínicas e sulfodolomíticas. Além disto, as leituras de difração de raios X foram realizadas em 3 períodos de hidratação diferentes: 2, 28 e 90 dias.

As cinzas sílico-aluminosas não apresentaram variação de composição mineralógica ao longo do tempo. Contudo, alguns picos da muscovita ficaram um pouco mais visíveis em comparação às cinzas não hidratadas. Tendo em vista esta constância mineralógica apresentou-se apenas uma curva de difração de raios X, que representa bem o período de análise.

Após 2 dias de hidratação de todas cinzas sulfatadas constata-se, além do quartzo, hematita e muscovita antes mencionados, a etringita e silicatos de cálcio hidratado. Estes 2 compostos desenvolvem papéis importantes de resistência nos cimentos, argamassas e concretos. Neste caso particular, a etringita formada com apenas 2 dias de hidratação é do tipo primária. Isto é, este composto forma-se antes da “pega” ou endurecimento do cimento. Assim, ao invés de acarretar problemas de fissuramento, a etringita primária agrega resistência ao material, o que é bastante positivo. Como mencionado na revisão bibliográfica, a formação da etringita e dos CSH no período de 7 dias de hidratação a partir de misturas de pozolanas, anidrita e portlandita deve ocorrer da seguinte maneira:



No caso em que a meta-caulinita é a pozolana em questão, espera-se as seguintes reações:



Com o decorrer do tempo, com a deficiência de anidrita ($\text{C}\hat{\text{S}}$), seria esperado a dissolução da etringita em favor de outros hidratos como o monosulfo aluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{15}$) e C_4AH_{13} . Também se esperava que o consumo da cal pudesse gerar compostos como a gellenita hidratada (CASH_8) e da fase cúbica C_3AH_6

Entretanto, após 28 dias de hidratação observou-se para as cinzas sulfocalcíticas e sulfocalcocalcínicas, que a etringita desapareceu em favor da gipsita (gesso). Também se percebeu, para o mesmo período de hidratação, que a etringita desaparecera das cinzas sulfodolomíticas.

Infelizmente não foi possível identificar compostos de magnésio hidratados através da difração de raios X. Isto sugere, ao menos, 2 possibilidades para estes compostos: seus picos são mascarados pelos de outros compostos da análise cristalográfica ou os produtos obtidos são amorfos e invisíveis para esta técnica.

Pode-se pensar que a etringita teria sido convertida a monossulfato ($C_4A\hat{S}H_{14}$) e que esta, por sua vez, originaria a etringita secundária. Entretanto, seria necessária a presença de C_3A e o desaparecimento do gesso, o que não foi observado.

A etringita primária desaparece a baixas temperaturas, devido à competição pelo sulfato, exercida pelos silicatos de cálcio hidratados (CSH) e pelas soluções porosas da massa. Este fenômeno se acentua com o aumento do pH. Assim, para argamassas e concretos com temperatura interna inferior a 70 °C, a formação de etringita secundária (DEF), e conseqüente expansão, não deve se desenvolver (Kelham, 1996; Young, 1998). De acordo com Yang, Lawrence e Sharp (1996), é provável que a etringita primária se apresente finamente misturada com os CSH à temperatura ambiente. Assim, talvez a etringita primária mesclada aos CSH não possa ser detectada pela difração de raios X.

A conversão de etringita primária em secundária, sob certas condições, indica a susceptibilidade do material ao ataque sulfático, discutido na revisão bibliográfica. Dunstan, in Manz (1999), sugere um fator R de resistência a sulfatos definido pela seguinte relação:

$R = \frac{\%CaO - 5}{\%Fe_2O_3}$. De acordo com este pesquisador, se R é inferior a 1,5 as cinzas devem ser resistentes ao ataque sulfático. Nos experimentos realizados, com os dois tipos de calcários e diversas granulometrias, esta relação sempre foi inferior a 1,5 para razões Ca/S igual a 2 (R = 0,3 a 1,05) e também 3 na maioria dos casos. As cinzas contendo caulim apresentaram um R menor ainda para Ca/S 2 (R = 0,44) e 3 (R = 1,23). Tishmack et al. (2001) crêem que a liberação de sulfatos em cinzas é um fenômeno muito rápido não favorecendo a formação da etringita secundária. Assim, a baixa temperatura de hidratação (24 °C) e este fator R indicam que, neste caso, é muito pouco provável que ocorra a sua formação.

O aspecto das curvas de cinzas sulfocalcíticas e sulfocalcocalínicas é similar a 28 e 90 dias de hidratação e independente da razão Ca/S. Por isto, são apresentadas apenas 2 curvas que representam bem os resultados obtidos. Para as cinzas sulfodolomíticas não se apresentou a curva com 90 dias de hidratação por problemas de medição.

Abaixo são apresentadas as análises mineralógicas:

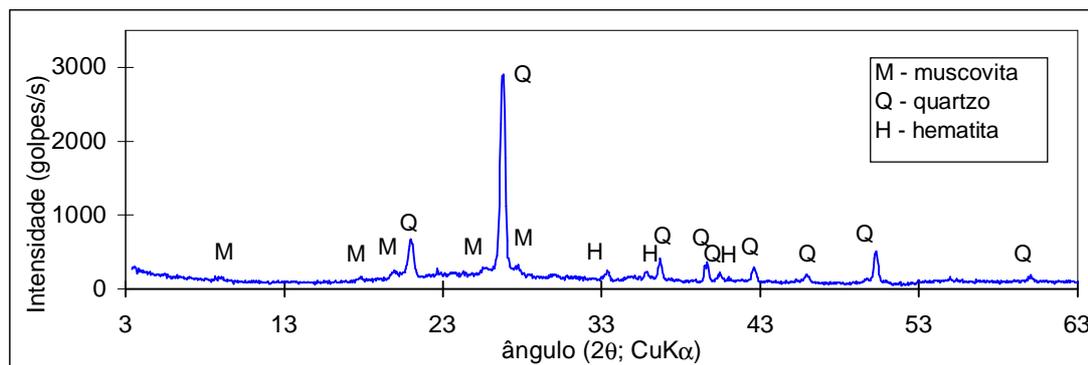


Figura 4.82 – Análise mineralógica de cinzas sílico-aluminosas após 2, 28 ou 90 dias de hidratação.

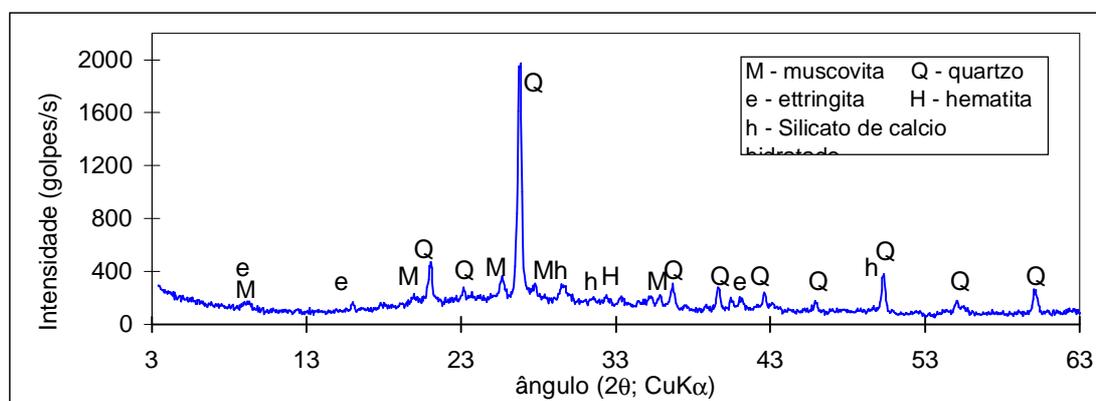


Figura 4.83 – Análise mineralógica de cinzas sulfocalcíticas ou sulfocalcocalcicas após 2 dias de hidratação.

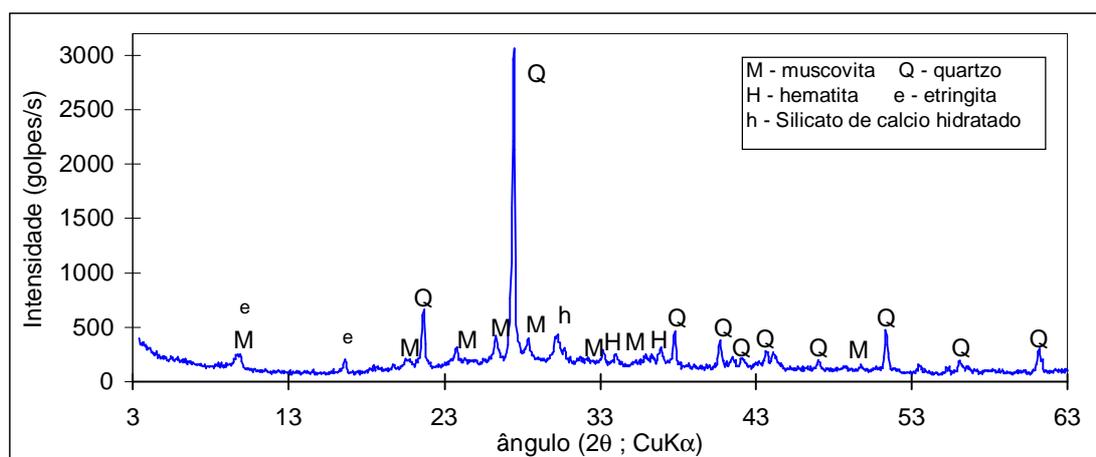


Figura 4.84 – Análise mineralógica de cinzas sulfodolomíticas após 2 dias de hidratação.

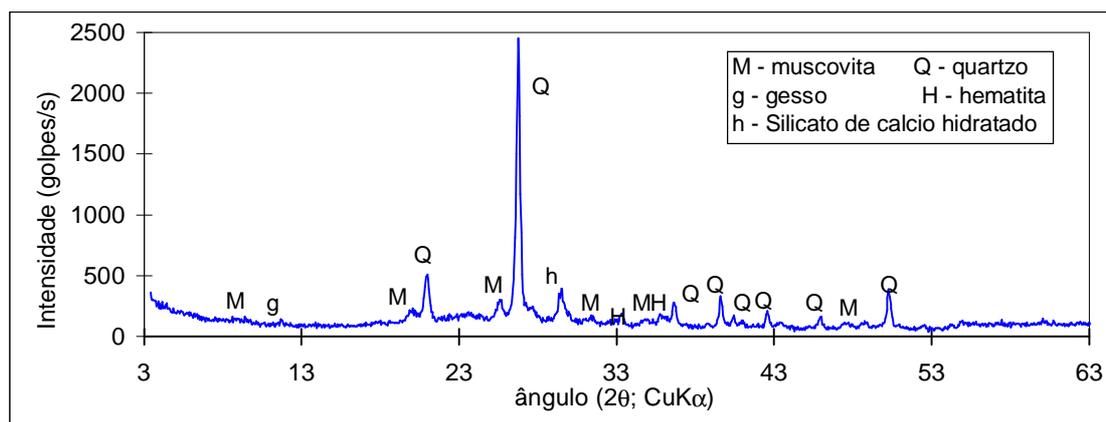


Figura 4.85 – Análise mineralógica de cinzas sulfocalcíticas ou sulfocalcaulínicas após 28 ou 90 dias de hidratação.

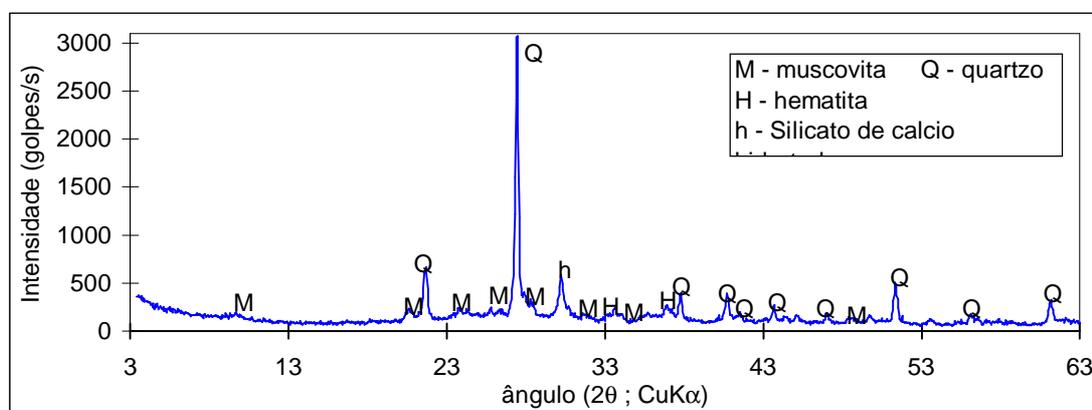


Figura 4.86 – Análise mineralógica de cinzas sulfodolomíticas após 28 dias de hidratação.

Os resultados indicam que estas cinzas hidratadas têm um potencial de aplicação interessante, já que ocorre a formação etringita primária e de CSH, sendo que ambos compostos melhoram as propriedades mecânicas de cimentos, argamassas e concretos. Tassart (1998) também constatou que, apesar da presença de sulfatos e das restrições normativas de cinzas sulfatadas, os estudos de hidratação mostraram que os produtos são termodinamicamente estáveis e têm um potencial de utilização. Mas é importante monitorar a liberação de sulfatos decorrentes das reações pozolânicas bem como sua disponibilidade.

No entanto, é necessário um estudo mais profundo da hidratação destas cinzas, a fim de monitorar a estabilidade termodinâmica dos compostos obtidos e identificar os produtos de magnésio hidratados através de técnicas complementares. O comportamento dos compostos de magnésio sob hidratação deve ser mais estudado, inclusive com minerais modelos, pois este elemento se encontra presente no carvão, caulim e calcários. Deve-se considerar a

existência de aluminossilicatos hidratados contendo magnésio e suas interações com o restante dos compostos.

O meta-caulim é um composto que pode também ser experimentado na fase de formulação da massa. Ou seja, o caulim pode ser calcinado separadamente e depois incrementado aos testes. Portanto, os estudos de caracterização revelaram um potencial de aplicação para as cinzas sulfatadas. Mas são necessários mais estudos de hidratação, formulação, preparação de corpos de prova, etc.

5 - CONCLUSÕES GERAIS

As análises do carvão, caulim e calcários revelaram que estes materiais se situam num conjunto de ternários complexo com mais de 10 componentes. A reconstrução mineralógica destes materiais foi corroborada por outras técnicas como a microscopia eletrônica, ICP, método da adição padrão, termogravimetria e calcimetria.

A análise granulométrica mostrou que todos materiais são multi-modais, isto é, são constituídos por mais de uma população granulométrica. Além disto, com a elevação da temperatura observa-se a ocorrência de 2 fenômenos concorrentes: a sinterização e a decrepitação. O primeiro consiste na aglomeração decorrente do tratamento térmico e, portanto, contribui para o aumento da granulometria. O segundo decorre da liberação de gases (H_2O , CO_2 , etc.) do interior das partículas. Isto promove a ruptura de algumas partículas com conseqüente redução granulométrica. Os 2 fenômenos são observados em todos materiais com menor ou maior intensidade. Por esta razão, houve uma dispersão através de ultra-som antes da análise granulométrica.

A análise das cinzas sulfatadas evidenciou que estas, tal qual os materiais que as originaram, também se distribuem em um conjunto de ternários complexo que, aliás, conta com 9 componentes. Observou-se também que os calcários, calcítico e dolomítico, tiveram performance de dessulfuração similar. Também se concluiu que a presença do caulim em nada interferiu sobre o processo de dessulfuração.

Em geral, houve concordância no que tange a variação da superfície dos materiais com a elevação da temperatura e razão molar Ca/S. As diferenças das medidas de superfície (específica – SEEG, Blaine e BET) são atribuídas às diferentes capacidades de acesso das técnicas empregadas à área interna e externa das partículas. Além disto, a validade destas metodologias são restritas a faixas granulométricas distintas. Ou seja, estas medidas foram mais indicativas de comportamento.

No caso do carvão se observou que até $850^\circ C$ as medidas de superfície, específica (SEEG) e Blaine, sofreram pouca oscilação. A $1050^\circ C$ foram observadas superfícies Blaine e SEEG menores. A amostra de cinzas da termelétrica ($1200 - 1600^\circ C$) também apresentou menor superfície Blaine, mas uma SEEG maior. Para a superfície BET se constatou um decréscimo contínuo com a elevação da temperatura. As diferenças de magnitude são decorrentes das diferentes capacidades de acesso poroso de cada medida. Contudo, com

poucas exceções, as medidas de superfície que ocorre uma redução de superfície com a elevação da temperatura.

O calcário dolomítico apresentou uma redução contínua da SEEG e BET com o aumento da temperatura. A superfície Blaine sofreu elevação a 850 °C e decréscimo a 1050 °C. O calcário calcítico, ao contrário do dolomítico, exibiu um desenvolvimento de superfície BET significativo a 850 °C. Neste caso, a fragmentação decorrente da decrepitação deve ter tido um papel bem mais relevante.

O caulim, quando comparado aos demais materiais, não sofreu oscilações tão expressivas de granulometria, superfície específica, Blaine e BET com o aumento de temperatura até 850 °C. Somente a 1050 °C se observou um decréscimo mais acentuado da SEEG e BET. Mesmo assim, o diâmetro médio (18,26 µm) se elevou ligeiramente em relação à amostra não calcinada (16,77 µm).

A reconstrução das cinzas sulfatadas mostrou que estas possuem um caráter hidráulico, além do pozolânico. As cinzas sulfocalcoaulínicas, obtidas com caulim, apresentam concentrações mais significativas de meta-caulinita o que acentua mais ainda sua pozolanicidade.

O ensaio Chappelle evidenciou o potencial pozolânico das cinzas sulfatadas, sendo que as que se mostraram mais promissoras.

Os ensaios de hidratação revelaram o desenvolvimento de etringita primária e silicatos de cálcio hidratados (CSH). Ambos compostos melhoram as propriedades mecânicas do cimento, concreto e argamassa. A etringita não pôde ser mais identificada após 28 dias de hidratação. A temida conversão deste composto na sua forma secundária não é favorecida no presente caso devido à baixa temperatura de cura (24 °C). Assim, tudo leva a crer que a etringita primária desapareceu devido à competitividade dos CSH pelos íons sulfato. Ou ainda, a etringita primária ficou imiscuída na matriz dos CSH de tal forma que não foi possível detectá-la através da difração de raios X. A presença de compostos de magnésio hidratados não pôde ser confirmada através da difração de raios X. Isto indica que os eventuais produtos de hidratação do magnésio ou estão mascarados por outros picos de difração ou não são cristalinos.

De um modo geral, os ensaios revelaram que as cinzas sulfatadas apresentam maior superfície e maior potencial de utilização frente à hidratação. Contudo, embora os resultados

tenham sido promissores cabe salientar que os ensaios de hidratação foram bastante simples e analisados durante um curto período de tempo.

Portanto, esta é apenas uma primeira etapa e sugere-se, para trabalhos futuros, um estudo mais profundo de hidratação deste tipo de cinzas. Este trabalho deverá compreender a formulação, preparação de corpos de prova, ensaios mecânicos e avaliação do material com maiores tempos de hidratação. As análises, química e mineralógica, revelaram também que o magnésio está presente no carvão, caulim e calcários em diferentes proporções. Contudo, o magnésio foi encontrado em várias formas: dolomita, magnesita, antigorita e flogopita. Portanto, os estudos de hidratação devem levar em conta também a interação destes compostos calcinados com o meta-caulim.

O estudo de caracterização e valorização das cinzas é importante do ponto de vista ambiental, energético e social.

O aumento da demanda energética deve impulsionar cada vez mais o consumo de carvão, por conseqüência, a geração de cinzas também deve aumentar. Assim, o aspecto ambiental envolve a necessidade de minimizar o impacto ambiental das emissões de óxidos de enxofre e do acúmulo de cinzas em aterros.

Quanto ao caráter energético, basta dizer que a produção de energia limpa, a partir do carvão, também é uma necessidade a fim de aproveitar este importante recurso de energia. Isto também torna o carvão mais competitivo em comparação com as outras fontes de energia.

Em termos sociais pode-se dizer que, de um modo geral, assegurar o abastecimento energético e minimizar os danos ambientais implica em maior qualidade de vida. Além disto, o desenvolvimento de novas aplicações para os materiais, como o calcário, caulim e cinzas sulfatadas, também está associado à geração de mais empregos nestes campos.

A dessulfuração do carvão pela adição de calcário já data de longos anos e tem se mostrado como uma alternativa barata e eficaz. Em geral, os calcários são abundantes e baratos, daí o baixo custo de seu emprego. Contudo, em outras regiões do mundo onde se emprega este método de dessulfuração, principalmente na Europa e Estados Unidos, o carvão e calcários, são bem distintos. Isto é, em geral, o carvão possui um grau de carbonificação maior e o calcário é mais rico em calcita. Nosso carvão possui um alto teor de cinzas e baixo poder calorífico e nossos calcários, metamórficos, são compostos de outros carbonatos além da calcita (magnesita, dolomita, etc.).

Mesmo assim, nossas particularidades não se denotaram impeditivas nem à dessulfuração nem à valorização das cinzas sulfatadas. Ficou também evidenciado que o caulim, que pode ser mesmo de baixa qualidade para outras aplicações, é um material que agrega maiores propriedades pozolânicas e hidráulicas às cinzas sulfatadas. Estas cinzas são mais interessantes que as tradicionais, pois uma vez hidratadas geram compostos como a etringita primária e silicatos de cálcio hidratados que agregam maior qualidade às cinzas sulfatadas.

Outra constatação importante, também observada por outros pesquisadores, é que a reatividade das cinzas depende do conhecimento dos materiais que entram no sistema de combustão. Esta depende ainda, da reconstrução mineralógica destes materiais a partir da qual se pode prever suas contribuições físicas, reológicas e químicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMIEC, P. Caractérisation d'une cendre volante silico-alumineuse et sa reconstruction. Corrélation avec les caractéristiques géologiques, gîtologiques et minéralogiques du charbon. Lille, 1998. 219p. Thèse de Doctorat – Université des Sciences et Technologies de Lille.
2. AGUDO, M. ; RÍOS, A. ; VALCÁRCEL, M. Automatic implementation of the method of standard additions in unsegmented flow systems. Analytica Chimica Acta, v.308, n.1-3, p.77-84, 1995.
3. AL-SHAWABKEH, A.; MATSUDA, H.; HASATANI, M. Utilization of highly improved fly ash for SO₂ capture. Journal of Chemical Engineering of Japan, v.28, n.1, p.53-58, 1995.
4. AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. Pozolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin. In: 1992 ISTANBUL CONFERENCE, 1992, Istanbul. Proceedings... Istanbul (Turkey), 1992.
5. ANDRADE, A.C. Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota. Porto Alegre, 1985. 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais da UFRGS.
6. ANDRÉANI, P.A. Modélisation des solides divisés complexes par composition de sous ensembles : Application aux cendres volantes de lits fluidisés circulant. Saint-Étienne, 2002. 219p. Thèse de Doctorat – Université des Sciences et Technologies de Saint-Étienne.
7. ANON: RS articula implantação do pólo de cerâmica. Correio do povo, versão on-line disponível em <http://www.cpovo.net/jornal/a106/n277/html/06rs9art.htm>, 2001.
8. ANON: Petrobrás pesquisa fontes alternativas. Zero Hora, p.17, 12 Jun. 2001b.
9. ANON: Estudo avalia potencial do Estado no uso de ventos para gerar energia. Caderno de Economia – Jornal Zero Hora, p.23, 3 Jun. 2001c.
10. ANON: Fepam analisa potencial para novas usinas na serra gaúcha. Caderno de Economia – Jornal Zero Hora, p.20, 30 Mai. 2001d.

11. AQUINO, W.; LANGE, D.A. e OLEK, J. The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reactions products. Cement & Concrete Composites, v.23, p.485-493, 2001.
12. ARMESTO, L. e MERINO, J.L. Characterization of some coal combustion solid residues. Fuel, v.78, p.613-618, 1999.
13. BARBIERI, L. et al. Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. Fuel, v.78, p.271-276, 1999.
14. BARROS, F.V. O Núcleo do Futuro. Super Interessante, versão on-line disponível em <http://www2.uol.com.br/super/super0197/nucl.html>, jan. 1997.
15. BENEZET, J.C. Réactivité Pouzzolanique dans le Système Quartz - Oxyde de Calcium – Eau. Influence de la Dimension et de la Température. Montpellier, 1997. 181p. Thèse de Doctorat – Université Montpellier II.
16. BHATTACHARJEE, U. ; KANDPAL, T.C. Potential of fly ash utilisation in India. Energy, v.27, n.2, p.151-166, Feb. 2002.
17. BILLI, M. Estado financeiro privatização e inibiu investimento privado. Caderno Especial « Crise de energia » da Folha de São Paulo de 20/5/2001, p.A2, Mai. 2001.
18. BLAND, A.E. et al. Pressurized fluidized combustion ash: Part I. Construction related use options Part II. Soil and Mine Spoil amendment use options. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
19. BLONDIN, J.; AKMAN, S.; ANTHONY, E.J. A New Hydration Process to Improve Qualities of Silico and Sulfocalcic ashes. In: 5th CANMET/ACI INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 1995, Milwaukee. Proceedings... Milwaukee, Wisconsin, 1995a, p.2-16.
20. BLONDIN, J.; AKMAN, S.; ANTHONY, E.J. A Selective Hydration Treatment to Enhance the Utilization of CFBC Ash in Concrete. In: 13th International Conference on FBC, 1995, Orlando. Proceedings... Orlando (USA), 1995b.
21. BODDY, A.; HOOTON, R.D.; GRUBER, K.A. Long-term testing of the chloride penetration resistance of concrete containing high reactivity metakaolin. Cement and Concrete Research, v.31, p. 759-765, 2001.

22. BRADY et al. Aspects of the chemistry of calcium sulfate in coal ash. Fuel, v.73, n.3, p.329-333, Mar. 1994.
23. BRANDÃO, W.; SCHOBENHAUS, C. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 4, parte C, 1997, Brasília, 634p. (p.373-385).
24. BROOKS, J. J.; MEGAT JOHARI, M. A. Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. Cement and Concrete Composites, v.23, n.6, p.495-502, Dec. 2001.
25. CAIXETA, N. A vez da Petrogas. Exame, [wysiwyg://135/http://www2.uol.com.br/exame/ed741/6capa.shl](http://www2.uol.com.br/exame/ed741/6capa.shl), mai. 2001.
26. CAO, H.T. et al. The Effect of Cement Composition and pH of Environment on Sulfate Resistance of Portland Cements and Blended Cements. Cement and Concrete Composites, v.19, p.161-171, 1997.
27. CARELLO, S.A. Avaliação da Reatividade de Materiais Calcários Calcinados como Agente Dessulfurante de Gases de Combustão de Unidades Termoeletricas. Porto Alegre, 1990. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
28. CARLES-GIBERGUES, A. Propriétés hydrauliques des cendres volantes sulfocalciques de Gardanne. Bull.Liaison Labo. P. et Ch., v.93, Janv.-Fév. 1978.
29. CARVALHO, M.L. Dessulfuração dos Gases da Combustão do Carvão Via Adição de Calcário. Porto Alegre, 1993, 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
30. CHATTERJEE, A.K. Performance of blended cements – An Indian perspective. Indian Concrete Journal (ICJ), versão on-line disponível em http://www.icjonline.com/techpapers/2000/July/paper1/july00_1.htm, Jul. 2000.
31. CHEN, C.Y.; LAN, G.S.; TUAN, W.H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. Ceramics International, v.26, n.7, p. 715-720, Aug. 2000.
32. CHERIAF, M.; ROCHA, J.C.; PERA; J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. Cement and Concrete Research, v.29, p.1387-1391, 1999.

33. CHEVALIER, J.M. 2001 ENERGIE – LES DÉFIS À VENIR. Science & Vie, n.214, p.6-43, Mars 2001.
34. CHUGH, Y.P. et al. Lightweight combustion residues-based structural materials for use in mines. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
35. CONG, X. R.; KIRKPATRICK, J. ²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. Advanced Cement Based Materials, v.3, n.3-4, p.144-156, April 1996.
36. COSTA, V.R. Escória de alto-forno vira cimento. Ciência Hoje, p.75, Mar. 2000.
37. DEHUAL, W.; ZHAOYUAN, C. On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and fly ash. Cement and Concrete Research, v.27, n.4, p.487-493, Apr. 1997.
38. DELOYE, F.X. Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liants-granulats au sein du béton. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, v.161, p.41-49, Mai-Jun. 1989.
39. DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. 2001. Sumário Mineral Brasileiro disponível *on-line* em <http://www.dnpm.org.br/sm2001.html>. Brasília, 2001.
40. DIAMOND, S. Delayed Ettringite Formation – Processes and Problems. Cement & Concrete Composites, v.18, n.4, p.205-215, 1996.
41. DIAMOND, S. Alkali Silica Reactions – Some Paradoxes. Cement & Concrete Composites, v.19, n.4, p.391-401, 1997.
42. DIEGUEZ, C. O mundo com fome de energia. Veja, versão *on-line* disponível em http://www2.uol.com.br/veja/230501/p_130.html, Mai. 2001.
43. DIEGUEZ, F. Tecnologia antiapagão. Super Interessante, versão *on-line* disponível em <http://www2.uol.com.br/super/revista/supernov/0601/1651.html>, Jun. 2001b.
44. DONGXU, L. et al. Study of properties on fly ash-slag complex cement. Cement and Concrete Research, v.30, p. 1381-1387, 2000.
45. DRON, R.; BRIVOT, R. Le gonflement ettringitique. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, v.161, p.25-32, Mai-Jun. 1989.
46. ELETROBRÁS. 2001. Usinas à carvão. Documento disponível *on-line* em <http://www.eletronbras.gov.br/provedor/docs/carvao.pdf>, 2001.

47. ESTEVES, B. A energia que vem das ondas. Ciência Hoje on-line, versão disponível em http://www.uol.com.br/ciencia_hoje/chdia/n368.htm, Jun. 2001.
48. FERRAND, D. Cendres volantes, Lits Fluidisés Circulants, Charbons. Cortèges Minéralogiques, traitement thermique et matériaux néoformés. Montpellier, 1998. 273p. Thèse de Doctorat – Université Montpellier II.
49. FERRET, L. S. Dessulfuração de gás de carvão, captura de H₂S via calcário em gaseificador leito fluidizado. Porto Alegre, 1990. 163p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFRGS.
50. FONSECA, M.V.A.; NASCIMENTO, R.S.V.; BRUMATI, P.A. Coal ash utilization for the production of ceramic and polymeric foams. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
51. FONTANA, H. Crise de energia: Brasil e RS. Jornal Zero Hora, p.15, 18 Jun. 2001.
52. GARCIA, E. APPROCHE EXPERIMENTALE ET CORRELATIONS DANS LES SYSTEMES COMPLEXES : MODES DE BROUAGE ET REACTIVITES DU CIMENT ALUMINEUX FONDU. Montpellier, 1999. 286p. Thèse de Doctorat – Université Montpellier II.
53. GARCIA-DIAZ, E. Réactivité Pouzzolanique des métakaolinites: corrélation avec les caractéristiques minéralo – gîtologiques des kaolinites. Grenoble, 1995. 232p. Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de L'Institut National Polytechnique de Grenoble.
54. GEROTTO, M.V. ; CABO, S.S. ; INNOCENTI, M.D.M. e PANDOLFELLI, V.C. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. Cerâmica, v.46, p.200-209, 2000.
55. GLASSER, F.P. The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Formation. Cement & Concrete Composites, v.18, n.3, p.187-193, 1996.
56. GLASSER, F.P. Properties of cement waste composites. Waste Management, v.16, n.1-3, p.159-168, 1996b.
57. GRAHAM, U.M. The utilization of coal fly ash Fuel, v.76, n.8, p.689, Ag. 1997.

58. GRANDJEAN, A. Valorisation des cendres volantes de la Centrale de Gardanne. Industrie Minérale – Mines et Carrières. p.68-71, Mar. 1989.
59. GRUBER, K. A.; RAMLOCHAN, T.; BODDY, A.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. Cement and Concrete Composites, v.23, n.6, p.479-484, Dec.2001.
60. GUERRERO, A. ; HERNÁNDEZ, M.S. ; GOÑI, S. The role of the fly ash pozzolanic activity in simulated sulphate radioactive liquid waste. Waste Management, v.20, n.1, p. 51-58, Feb. 2000.
61. GUPTA, G.; TORRES, N. Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent. Journal of Hazardous Materials, v.57, p.243-248, 1998.
62. HANSEN, P.F.B.; DAM-JOHANSEN, K.; ØESTERGAARD, K. High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone - V.The Effect of Periodically Changing Oxidizing and Reducing Conditions. Chemical Engineering Science, v.48, n.7, p.1325-1341, Apr. 1993.
63. HOENIG, M. Inorganic analysis of solid wastes: an analyst's view-point. Trends in analytical chemistry, v.17, n.5, p.272-276, 1998.
64. HOLZ, M.; DE ROS, L.F. **Geologia do Rio Grande do Sul**Porto Alegre: Michael Holz e Luiz Fernando De Ros, 2000.**445 p.
65. HUFFMAN, G.P.; WENDER, I. Fuel Science in the year 2000: an introduction. Fuel Processing Technology, v.71, n.1-3, p. 1-6, Jun.2001.
66. IRIBARNE, J. et al. Hydration of combustion ashes – a chemical and physical study. Fuel, v.80, p.773-784, 2001.
67. IYER, R. S. e SCOTT, J. A. Power station fly ash - a review of value-added utilization outside of the construction industry. Resources, Conservation and Recycling, v 31, n. 3, p. 217-228, Mar. 2001.
68. JAHANIAN, S. e ROSTAMI, H. Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement. Engineering Structures, v.23, p.736-742, 2001.
69. JOHN, V.M.; ZORDAN, S.E. Research & development methodology for recycling residues as building materials – a proposal. Waste Management, v.21, p. 213-219, 2001.
70. JUNK, K.W.; BROWN, R.C. A model of Coal Combustion Dynamics in a Fluidized Bed Combustor. Combustion and Flame. v. 95, n.8, p. 219-228. Aug. 1993.

71. KARATEPE, N.; MERIÇBOYU, A.E. e KÜÇÜKBAYRAK, S. Production of reactive SO₂ sorbents from fly ash In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
72. KARATEPE, N.; MERIÇBOYU, A.E. e KÜÇÜKBAYRAK, S. Preparation of active SO₂ sorbents from fly ash In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COAL SCIENCE ICCS'97, 1997, *Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1997.*
73. KELHAM, S. The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation. Cement & Concrete Composites, v.18, n.3, p.171-179, 1996.
74. KIRCHEN, G.; ENGERT, H.J.; SAMPER, O. L. Mineral Processing of coal combustion residues and new technologies for the production of innovative products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
75. KOŚCIELNIAK, P. Nonlinear calibration by the standard addition method. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v.47, n.2, p. 275-287, 1999.
76. KULA, I.; OLGUN, A.; ERDOGAN, Y.; SEVINC, V. Effects of colemanite waste, cool bottom ash, and fly ash on the properties of cement. Cement and Concrete Research, v.31, n.3, p.491-494, March 2001.
77. KRUGER, R.A. Fly ash beneficiation - Creating new opportunities in the market place. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
78. KUZEL, H.J. Initial Hydration Reactions and Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cements. Cement and Concrete Composites, v. 18, n. 3, p.195-203, 1996.
79. LAHÓZ, A. e MANO, C. “É aquí que mora o perigo”. Exame, versão *on-line* disponível em <http://www2.uol.com.br/exame/ed741/1capa.shl>, Mai. 2001.
80. LEA, F.M. Cement. Encyclopædia Britannica, versão *on-line* disponível em <http://www.britannica.com/eb/print?eu=114520>, Mai. 2001.

81. LECUYER et al. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND LEACHING OF DESULPHURIZATION COAL FLY ASH. Waste Management & Research, v.14, p. 15-28, 1996.
82. LOVE, J.L.; VINESS, T.L. Building Blocks with fly ash: The market potential for autoclave cellular concrete in the southeast U.S. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
83. LUAN, S.; PANG, H.M.; HOUK, R. S. Application of generalized standard additions method to inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with an echelle spectrometer and segmented-array charge-coupled detectors. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v.50, n. 8, p.791-801, Jul. 1995,
84. LYONS, C. Maryland haulback project: The use of coal combustion by-products to abate acid mine drainage in a Maryland underground mine: A demonstration project. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
85. MAKARYTCHEV, S.V. et al. High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions - a chemical interpretation. Chemical Engineering Science, v.50, n.9, p.1401-1407, May. 1995.
86. MALHOTRA, V.M. e HEMMING, R.T. Blended Cements in North America – A Review. Cement & Concrete Composites, v.17, p.23-35, 1995.
87. MANSUR, A. Ficou caro demais. Veja, versão *on-line* disponível em http://www2.uol.com.br/veja/110899/p_078.html, 1999.
88. MANZ, O.E. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
89. MANZ, O.E. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. Fuel, v.76, n.8, p.691-696, 1997.
90. MANZ, O.E. Coal fly ash: a retrospective and future look. Fuel, v.78, n.2, p.133-136, Jan. 1999.

91. MATHER, B. Discussion of "The Process of Sulfate Attack on Cement Mortars", Advanced Cement Based Materials, v.5, n.3 -4, 5, p.109-110, April 1997.
92. MEIERS, R.J. et al. Fluid Placement of fixated scrubber sludge to reduce surface subsidence and to abate acid mine drainage in abandoned underground coal mines. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
93. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. 2001. Informe Mineral, Brasília, <http://www.dnpm.org.br/im2001.html>.
94. MINOUX, M.A. CENDRES VOLANTES ET MICROCENDRES: PROCÉDES D'OBTENTION, CONSÉQUENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES SUR LE SYSTÈME MICROCENDRES-CIMENTS-EAU. Toulouse, 1994. 225p. Thèse de Doctorat – L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
95. MORAES, F.C. Caracterização geológica dos mármore gaúchos visando seu uso como agente dessulfurante dos gases da combustão de carvão. Porto Alegre, 1996. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
96. MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. Cement and Concrete Composites, v.23, n.6, p.463-469, Dec. 2001.
97. MURAT, M. et al. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. Clay Minerals, n.27, p.119-130, 1992.
98. MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, n.17, p.207-221, 2000.
99. NAGATAKI, S.; GOMI, H. Expansive Admixtures (mainly ettringite). Cement & Concrete Composites, v. 20, p.163-170, 1998.
100. NORTON, L.D. Utilization of desulfurization by-products as electrolyte sources to reduce soil surface sealing. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.

101. NUGTEREN, H.W.; HOLLMAN, G.G.; JURCOVICAVA, M.J. Protection of the Environment by Zeolites made of glassy combustion residues. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
102. ODLER, I.; COLÁN-SUBAUSTE, J. Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. Cement and Concrete Research, v.29, n.5, p.731-735, May 1999.
103. ONAGA, M. Que energia você quer? Exame, versão *on-line* disponível em <http://www2.uol.com.br/exame/ed742/pri14.shl>, Jun. 2001.
104. ORGIS, G. e QUEIROZ, P. A vida no apagão. Veja, versão *on-line* disponível em http://www2.uol.com.br/veja/230501/p_136.html, Mai. 2001.
105. PAPAYIANNI, J. An investigation of the pozzolanicity and hydraulic reactivity of a high-lime fly ash. Magazine of Concrete Research, v.39, n.138, p.19-28, 1987.
106. PAYETE, R. et al. Landslide Remediation on Ohio State Route 83 using clean coal combustion by-products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
107. PÉRA, J.; HUSSON, S.; GUILHOT, B. Influence of finely ground limestone on cement hydration. Cement & Concrete Composites, v. 21, n. 2, p.99-105, April 1999.
108. PÉRA, J. Metakaolin and calcined clays. Cement and Concrete Composites, v.23, n.6, p.iii, Dec.2001.
109. PETTIJOHN, F.J.**Sedimentary Rocks**New York : Harper and Brother, 1957.** 761 p.
110. PIRES, M. JR. Caracterização e modelamento das emissões atmosféricas da Usina Termoeleétrica Jacui I. Porto Alegre, 1990. 192p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
111. PITANCE, G. SODELIF: 10 ans d’exploitation du LFC de Carling. CdF Actualités Mineurs de France, n.143, p. 1-2, Oct. 2000.
112. POITEVIN, P. Limestone aggregate concrete, usefulness and durability. Cement & Concrete Composites, v. 21, n. 2, p.89-97, April 1999.

113. POON, C.S. et al. Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO_4), Cement and Concrete Research, v.31, n.6, p.873-881, May 2001.
114. QUERALT, I. et al. Recycling of coal fly ashes for ceramics: A case study from a Spanish Large Power Station. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
115. QUEROL, X. et al. Synthesis of Na-Zeolites from fly ash. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
116. RAJKUMAR, C. Provisions for cements and mineral admixtures. Indian Concrete Journal (ICJ), versão on-line disponível em http://www.icjonline.com/techpapers/2001/February/paper3/feb01_3.htm, Feb. 2001.
117. RAYALU, S. S.; UDHOJI, J. S.; MUNSHI, K. N.; HASAN, M. Z. Highly crystalline zeolite - a from flyash of bituminous and lignite coal combustion. Journal of Hazardous Materials, v.88, n.1, p.107-121, Nov. 2001.
118. RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. Cement and Concrete Research, v. 29, n. 8, p.1131-1147, Aug. 1999.
119. RISSATO, A. O. e SOUZA, M.L.V.D. Utilização de cinzas de carvão - uma revisão. In: ENCONTRO DE PESQUISADORES DE CARVÃO NO RIO GRANDE DO SUL, 1., 1985, Porto Alegre, RS. Anais.... Porto Alegre, 1985, p.197-206.
120. SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement & Concrete Composites, v.23, p.441-454, Dec. 2001.
121. SANTANA, E.R.R. de Dioxido de enxofre: impacto ambiental e dessulfuração - Caso aplicado aos gases da combustão do carvão recreio em leito fluidizado Porto Alegre, 1996. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
122. SANTHANAM, M.; COHEN, M.D. E OLEK, J. Sulfate attack research – whiter now? Cement and Concrete Research, v.31, p.845-851, 2001.
123. SCHEETZ, B.E. ; EARLE, R. Utilization of fly ash. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v.3, p.510-520, 1998.

124. SCHUBERT, F. Térmicas esbarram em licenças. Caderno de Economia – Jornal Zero Hora, p.20, 7 Jun. 2001.
125. SCHUBERT, F. Carvão é defendido como alternativa no Estado. Caderno de Economia – Jornal Zero Hora, p.20, 18 Mai. 2001b.
126. SEBÖK, T. ; ŠIMONIK, J. e KULISEK, K. The compressive strength of samples containing fly ash with high content of calcium sulfate and calcium oxide. Cement and Concrete Research, v.31, p.1101-1107, 2001.
127. SERGENT, D. Energie: Diversifions Maintenant. Eurêka, p.15-20, Avr. 1999.
128. SERLE, R. Structure et caractérisation des pouzzolanes et des cendres volantes. In: 7^{ème} CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, 1980, Paris. Proceedings... Paris, 1980. Sous-thème IV-1, p.4-15.
129. SFREDO, M. Origem da crise está no modelo de privatização. Caderno de Economia – Jornal Zero Hora, p.20, 27 Mai. 2001.
130. SHAYAN, A.; IVANUSEC, I. An Experimental Clarification of the Association of Delayed Ettringite Formation with Alkali – Aggregate Reaction. Cement & Concrete Composites, v.18, n.3, p.161-170, 1996.
131. SHAYAN, A. ; DIGGINS, R. ; IVANUSEC, I. Effectiveness of fly ash in preventing deleterious expansion due to alkali-aggregate reaction in normal and steam-cured concrete. Cement and Concrete Research, v.26, n.1, p.153-164, Jan.1996.
132. SHCHERBAN, S.A. Alkaline Technologies of coal fly ash processing into metallurgical and silicate chemical products. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
133. SHEHATA, M.H.; THOMAS, M.D.A. The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, v.30, n.7, p. 1063-1072, Jul.2000.
134. SHI, C. e DAY, R.L. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. Cement and Concrete Research, v.31, p. 813-818, 2001.
135. SILVA, L.A. da Caracterização geológica e beneficiamento de caulins da região de Pantano Grande – RS Porto Alegre, 2000. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)

- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
136. SINGH, D. N.; KOLAY, P. K. Simulation of ash-water interaction and its influence on ash characteristics, Progress in Energy and Combustion Science, *In Press, Uncorrected Proof*, Available online in <http://www.sciencedirect.com>, Dec. 2001
137. SKALNY, J; ODLER, I.; YOUNG, F. Discussion of the paper "Sulfate attack," or is it? by W.G. Hime and B. Mather, Cement and Concrete Research, v.30, n.1, p.161-162, Jan.2000.
138. SPEARS, D.A.; MARTINEZ, M.R.; LEE, S. Pyrite in UK coals: its environmental significance. Fuel. v.73, n.7, p. 1051-1055, July. 1994.
139. STEWART, B.; DANIELS, W.L. Beneficial reuse of coal fly ash to improve plant growth on coarse coal refuse. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
140. STOUT, W.L. et al. Agricultural uses of alkaline fluidized combustion ash: case studies. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
141. TASSART, A. VALORISATION EN GENIE CIVIL DE SCORIES L.D. ET DE RESIDUS CALCIQUES ISSUS DES CENTRALES THERMIQUES EQUIPEES DE SYSTEME DE DESULFURATION. Douai, 1998. 239p. Thèse de Doctorat – Université de l'Artois.
142. TAULBEE, D. et al. The removal of CO₂ from multi-component gas streams using dry FGD wastes In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
143. TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. Cement and Concrete Research, v. 31, n. 5, p.683-693, May 2001.
144. TISHMACK, J.K. et al. High-calcium coal combustion by-products: engineering properties, ettringite formation, and potential application in solidification and stabilization of selenium and boron. Cement and Concrete Research, v.25, n.3, p.658-670, Apr.1995.

145. TISHMACK, J.K. et al. Characterization of pore solutions expressed from high-calcium fly-ash - water pastes. Fuel, v.80, p.815-819, 2001.
146. TISSOT, B. Quel avenir pour les combustibles fossiles ? Les avancées scientifiques et technologiques permettront-elles la poursuite d'un développement soutenable avec les énergies carbonées ?; What a future for fossil fuels? Will scientific and technological progresses warrant growth of use in carbon-based fuels? Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, v. 333, n.12, p. 787-796, 31 Dec. 2001.
147. TONG, L. e TANG, M. Expansion mechanism of alkali-dolomite and alkali-magnesite reaction. Cement & Concrete Composites, v.21, p.361-373, 1999.
148. VASSILEV, S.V.; KITANO, K. e VASSILEVA, C.G. Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. Fuel, v.75, n.13, p.1537-1542, 1996.
149. VASSILEV, S.V.; KITANO, K. e VASSILEVA, C.G. Relations between ash yield and chemical compositions of coals. Fuel, v.76, n.1, p.3-8, 1997.
150. VENUAT, M. Les Cendres Volantes Revue Technique du bâtiment et des constructions industrielles, n. 86, p. 125 – 135, set./out. 1981.
151. VU, D. D. ; STROEVEN, P.; BUI, V. B. Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete. Cement and Concrete Composites, v.23, n.6, p.471-478, Dec.2001.
152. WANG, H.L. et al. Amelioration of water repellency in a peat soil using fluidized bed boiler ash. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1995, Lexington. Proceedings... Lexington: University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995.
153. WARPECHOWSKI et al. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. Cerâmica, v.45, n.296, <http://www.scielo.br/>, São Paulo nov./dez., 1999.
154. WEINBERG, A.; HEMMINGS, R. Hydration and weathering reactions in by-products from clean coal technologies: effects on material properties. Fuel, v.76, n.8, p.705-709, June 1997.
155. WONG et al. Properties of fly ash-modified cement mortar-aggregate interfaces. Cement and Concrete Research, v.29, p.1905–1913, 1999.

156. YANG, R.; LAWRENCE, C. D.; SHARP, J. H. Delayed ettringite formation in 4-year old cement pastes. Cement and Concrete Research, v.26, n.11, p.1649-1659, Nov.1996.
157. YANG, S.; ZHONGZI, X.; MINGSHU, T. The Process of Sulfate Attack on Cement Mortars. Advanced Cement Based Materials, v. 4, n.1, p. 1-5, July 1996.
158. YANG, S.; ZHONGZI, X.; MINGSHU, T. A Reply to Discussion by B.Mather of Paper "The Process of Sulfate Attack on Cement Mortars" Advanced Cement Based Materials, v.5, n.3-4, 5, p. 111-112, April 1997.
159. YOUNG, J.F. Cement-based materials. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v.3, p.505-509, 1998.