

ESTUDO DO EFEITO DA QUANTIDADE DE ÓXIDO DE FERRO EM CINZAS PESADAS DE CARVÃO MINERAL NA OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICOS

Cláudia Terezinha Kniess*, Nivaldo Cabral Kuhnen e Humberto Gracher Riella

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Etney Neves, Cristina Doneda Gomes de Borba

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Recebido em 27/7/01; aceito em 4/2/02

STUDY OF IRON OXIDE QUANTITY ON BOTTOM ASHES FROM MINERAL COAL TO GLASS CERAMIC PRODUCTION. Bottom ash has been used as raw material to glass and glass ceramic production because it is a source of SiO_2 and Al_2O_3 . However, the high concentration of iron (about 10% wt.) difficulty the control of the nucleation and the crystallization processes. The iron content was reduced by magnetic process, where the magnetite phase was mainly removed. In order to compare glass ceramics obtained from original and low iron bottom ashes, microstructural and dilatometric characterizations were performed.

Keywords: bottom ash; glass ceramic; magnetic iron removing.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos, originados a partir da fusão e cristalização de vidros, obtidos de cinzas pesadas de carvão mineral foi um importante passo para a obtenção tecnológica de materiais de elevado valor agregado. Estes materiais constituem opções de uso industrial que diminuem os problemas ambientais e possibilitam a redução dos custos das matérias-primas necessárias ao processo. As cinzas são classificadas como secas (volantes) ou úmidas (pesadas), em função das diferentes zonas de temperatura na caldeira durante o processo de queima do carvão pulverizado nas usinas termelétricas¹. O resíduo finamente dividido resultante da combustão é arrastado pelos gases de exaustão (cinza volante). O material que se aglomera, caindo no fundo da câmara de combustão, denomina-se cinza pesada ou de fundo.

No caso brasileiro, um forte argumento para o uso de cinzas pesadas é a quantidade gerada pela combustão dos carvões nacionais (sub-betuminoso), que pode chegar a mais de 50% em massa¹. Estas cinzas possuem valor de mercado pelo menos quatro vezes menor que muitos minerais comerciais. O custo de produção de um vitrocerâmico pode ser reduzido tanto em função da matéria-prima ser um resíduo de baixo valor, como também pela sua apresentação física, a qual já está na forma granulada².

A obtenção de vidros a partir de cinzas pesadas de carvão mineral da Bacia Carbonífera de Tubarão (Santa Catarina, Brasil) solucionaria problemas causados por sua deposição, porém um dos inconvenientes dos vidros derivados deste resíduo é o seu elevado teor de óxido de ferro, que diminui sua transparência. A falta de transparência limita a sua aplicação tecnológica, além do alto teor de ferro influenciar significativamente nos processos de nucleação e cristalização para obtenção dos materiais vitrocerâmicos³. O estado de oxidação do ferro é um importante fator a ser considerado na composição do vidro e dos vitrocerâmicos, devido à tendência termodinâmica dos óxidos de diminuir sua energia livre através de reações químicas redox. O íon Fe^{2+}

presente em vidros de silicato absorve luz na região do infravermelho, enquanto o Fe^{3+} absorve luz na região do ultravioleta, com uma capacidade de absorção 15 vezes menor na região do visível do que o Fe^{2+} ⁴. Os vidros contendo Fe^{3+} possuem cor amarela, enquanto os contendo Fe^{2+} apresentam coloração marrom. As fases mais importantes de óxidos de ferro existentes na natureza são: FeO (wustita), Fe_3O_4 (magnetita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A hematita apresenta a mesma estrutura do corindum (Al_2O_3), enquanto que os outros três apresentam estruturas muito relacionadas entre si. Assim, as estruturas FeO , Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentam um empacotamento cúbico compacto, no qual os cátions, ferrosos e/ou férricos, ocupam os vazios octaédricos e/ou tetraédricos⁵.

Para obter vidros com menor tendência à fotodegradação é necessário utilizar matérias-primas com um menor teor de ferro ou introduzir agentes modificadores capazes de neutralizar o efeito do ferro, através da conversão de seu íon para uma forma férrica de baixa absorção. O uso destes agentes ocasiona aumento do custo do vidro, sendo válido somente para materiais de alto valor agregado, como vidros ópticos. A diminuição do teor de ferro via mecanismo magnético é um processo facilmente introduzido numa linha produtiva, sendo possível introduzir beneficiamentos posteriores, tais como a flotação, para uma maior eficiência. Além disso, o mecanismo magnético proporciona a retirada do Fe^{2+} , o qual é o principal responsável pela coloração do vidro.

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência da retirada magnética dos óxidos de ferro presentes nas cinzas pesadas de carvão mineral sobre o processo de obtenção de materiais obtidos a partir deste resíduo. Para tanto, foram caracterizadas amostras de vidros e vitrocerâmicos obtidas a partir de cinza pesada bruta e cinza pesada desferrizada. As técnicas de caracterização empregadas foram as seguintes: dilatação térmica linear (DIL), análise térmica diferencial (ATD), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção dos materiais

Os lotes de cinzas pesadas de carvão foram submetidos à seca-

*e-mail: kniess@enq.ufsc.br

gem em estufa a 100 °C durante 24 h. Em seguida, a fração com teores de materiais carbonosos detectáveis macroscopicamente foi removida, pois o carbono gera gases que podem permanecer presos, dificultando a homogeneidade da amostra. A parcela resultante foi moída em moinho de bolas, por aproximadamente 1 h.

A retirada magnética dos óxidos de ferro presentes foi realizada através da submissão a um campo magnético de 1000 Gauss. Adicionaram-se 6% de Al_2O_3 e 2% TiO_2 , na forma de rutilo comercial, à cinza desferrizada originando a cinza pesada corrigida.

Os materiais vítreos foram denominados: VT1, material obtido a partir de cinza pesada bruta e VT2, material obtido a partir da cinza pesada corrigida. Estes foram obtidos através da fusão de misturas de composição igual a 85% de cinza pesada com a adição de 15% de Li_2CO_3 (em massa). As misturas foram calcinadas em mufla a 800 °C durante 4 h. As fusões foram realizadas em cadinhos de ZAS (zircônia-alumina-sílica). Este tipo de cadinho foi considerado o mais adequado para o sistema em estudo, devido às reações corrosivas provocadas pela massa vítrea nas paredes do recipiente⁶.

As composições em estudo foram fundidas, em forno Bottom Loading (Schaly), sob ciclos térmicos que apresentam, para o vidro VT1, um patamar a 1310 °C por 30 min, onde ocorre a decomposição do carbonato de lítio e um patamar a 1400 °C, visando a homogeneização da massa vítrea. Para o vidro VT2, a programação de temperatura difere-se da utilizada no vidro VT1, pois o óxido de ferro está presente em menor quantidade, o que influencia fortemente na viscosidade da massa vítrea. O Fe_2O_3 atua como fundente, o que explica que seja necessária uma maior temperatura de fusão para a composição VT2. Para VT2, a fusão abrange um patamar a 1310 °C por 30 min, onde ocorre a decomposição do carbonato de lítio e um patamar a 1550 °C, visando a homogeneização da massa vítrea.

Os tratamentos térmicos de nucleação e cristalização foram realizados em forno modelo Lab 0.36/TB-1300 °C marca Schaly. Os valores de temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização, obtidos através de ATD, foram utilizados como critério para a escolha das temperaturas de tratamento térmico.

Para obtenção do material VCR1, vitrocerâmico derivado da cinza pesada bruta, foi aplicado um ciclo térmico de 15 min na temperatura de máxima taxa de nucleação determinada (720 °C), seguidos de 20 min na temperatura de cristalização (830 °C) no vidro de origem VT1. Para VCR2, a permanência do vidro VT2 na temperatura de máxima taxa de nucleação (730 °C) foi de 15 min, seguidos de 30 min a 870 °C.

Caracterização dos materiais

Os ensaios de dilatação térmica linear foram realizados num equipamento BP, modelo RB 300, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. As dimensões das amostras eram aproximadamente 3 x 3 x 15 mm. Os vidros e os vitrocerâmicos tiveram seu comportamento dilatométrico analisado, de modo a avaliar o coeficiente linear de expansão térmica (α_{25-325}), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_w). A técnica de difratometria de raios-X foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases cristalinas resultantes da cristalização dos materiais vítreos em estudo. As amostras monofásicas foram analisadas num difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel.

As amostras tratadas termicamente foram embutidas em resina acrílica e atacadas com solução de HF 1% por 60 seg. A análise microestrutural foi realizada através de MEV, utilizando um equipamento Philips XL30 para verificar a morfologia e o tamanho dos cristais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização e desferrização da cinza pesada

As análises químicas da cinza pesada bruta, coletada na termelétrica e após o processo de desferrização, estão apresentadas na Tabela 1.

Através da Tabela 1 observa-se que, do total de 9,96% de óxidos de ferro presentes na cinza pesada bruta, retirou-se cerca de 54%. Neste processo também são retiradas quantidades minoritárias de outros constituintes da cinza, como SiO_2 e Al_2O_3 . Além dos componentes majoritários, as cinzas apresentam teores significativos de CaO e K_2O , os quais agem como fundentes, favorecendo a diminuição da viscosidade do sistema durante a fusão^{7,8}. O TiO_2 presente em teores em torno de 1% atua como um agente nucleante intrínseco do sistema, favorecendo o aparecimento dos germes cristalinos durante o processo de tratamento térmico de cristalização.

Tabela 1. Análise química da cinza pesada bruta e da cinza pesada desferrizada, em óxidos (% em peso)

Óxido	Cinza pesada bruta	Cinza pesada desferrizada
SiO_2	54,34	56,48
Al_2O_3	22,82	23,21
Fe_2O_3	9,96	5,36
CaO	1,55	1,36
Na_2O	0,17	0,16
K_2O	2,40	2,39
MgO	0,03	0,51
TiO_2	1,07	1,05
MnO	0,52	0,03
P_2O_5	0,06	0,06
Perda ao fogo	7,07	9,41

A análise do difratograma apresentado na Figura 1 mostra que a cinza pesada bruta (CPB) é constituída por duas fases cristalinas majoritárias: quartzo (SiO_2 - JCPDS 5-490)⁹ e mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - JCPDS 15-776), e por duas fases minoritárias: magnetita (Fe_3O_4 - JCPDS 19-629)⁹ e hematita (Fe_2O_3 - JCPDS 13-534)⁹, associadas ao elevado teor de óxido de ferro presente em sua composição.

Na Figura 1 pode-se observar que, após o processo de desferrificação, a cinza pesada apresenta as fases quartzo, mulita e hematita e que os picos referentes à fase magnetita diminuíram a intensidade após o processo. A análise do material magnético retirado mostra a

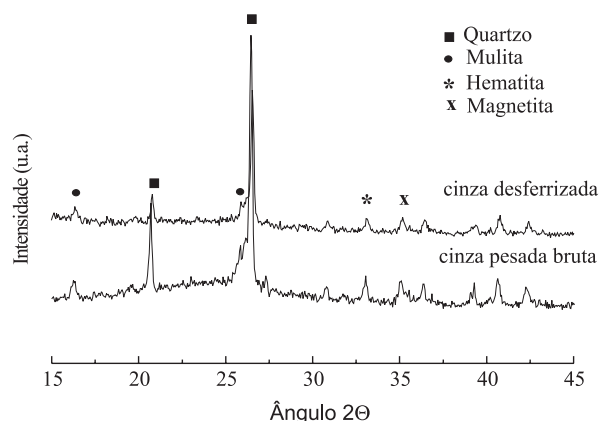


Figura 1. Difratogramas de raios-X da cinza pesada bruta (curva inferior) e da cinza pesada desferrizada (curva superior)

presença das fases quartzo (SiO_2), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e magnetita (Fe_3O_4), o que evidencia que a retirada do material magnético privilegia somente a magnetita, o que está de acordo com estudos anteriores¹⁰.

Obtenção e caracterização dos vidros e dos vitrocerâmicos

A etapa de obtenção dos vidros mostrou que a escolha das matérias-primas e o estudo das condições de tempo e temperatura de fusão são fatores preponderantes para o controle da viscosidade e homogeneidade da massa vítrea. Composições com viscosidade muito baixa tendem a apresentar fervura durante o processo de fusão, provocando reações com o cadinho. Uma possível solução para tal problema seria o abaixamento da temperatura de fusão, porém isto implica numa massa vítrea não homogênea e o equilíbrio $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ não é atingido. Como consequência, a cada processo de fusão são obtidos vidros de diferentes colorações. Desta forma, parâmetros como a temperatura e o tempo de fusão foram otimizados através do controle da viscosidade de envase e da homogeneidade do vidro obtido.

Os vidros obtidos a partir da cinza pesada bruta apresentaram coloração marrom escura, enquanto os vidros obtidos a partir da cinza pesada desferrizada apresentaram coloração amarelada.

O fato dos vitrocerâmicos terem resistido a tratamentos térmicos de nucleação e cristalização, sem que houvessem ocorrido trincas ou deformações das amostras, indica que o tratamento ocasionou um aumento de refratariedade em relação ao vidro original, explicado na literatura^{11,12} em função da presença dos núcleos cristalinos no interior das peças.

Os difratogramas dos vitrocerâmicos VCR1 e VCR2 estão apresentados na Figura 2, indicando que os tratamentos térmicos realizados favoreceram a formação das fases cristalinas termodinamicamente previstas no diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, de acordo com as composições estudadas.

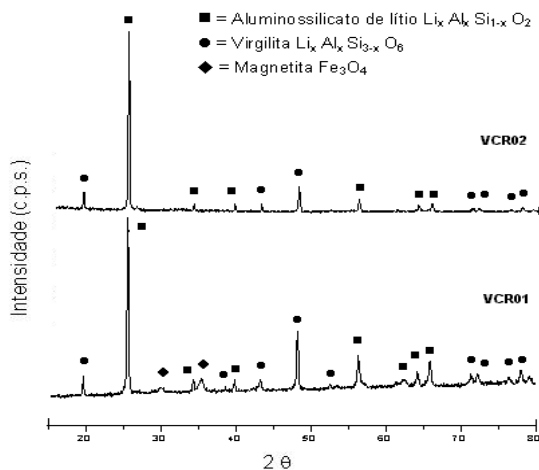


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos vitrocerâmicos VCR1, obtidos a partir de cinza bruta, e VCR2, obtidos a partir de cinza desferrizada

Em relação ao VCR1 constata-se a presença das fases cristalinas aluminossilicato de lítio $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ (JCPDS 15-527)⁹ e virgilita $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ (JCPDS 21-503)⁹, juntamente com magnetita Fe_3O_4 (JCPDS 19-629)⁹ justificada pelo elevado percentual de óxido de ferro presente na cinza pesada.

No material derivado da cinza pesada corrigida e desferrizada (VCR2) observa-se, além das fases de aluminossilicato de lítio e

virgilita, o não aparecimento da fase magnetita, evidenciando a validade do método de desferrização executado.

A Tabela 2 apresenta os valores de α_{25-325} e T_w para os vitrocerâmicos obtidos.

Tabela 2. Valores de $\alpha_{(25-300)}$, $\alpha_{(25-600)}$ e T_w dos vidros e dos vitrocerâmicos

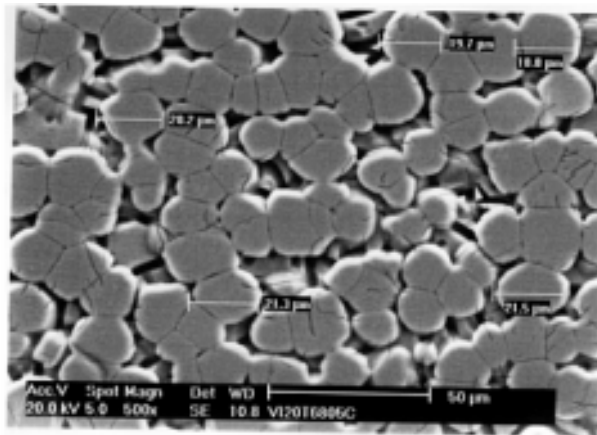
	VT1	VT2	VCR1	VCR2
T_g (°C)	639,0	642,0	-	-
$\alpha_{(25-300)}$ ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	30,1	51,9	-17,2	-23,4
$\alpha_{(25-600)}$ ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	67,6	56,7	5,5	2,2
T_w (°C)	669	686	971	978

O aumento dos valores do ponto de amolecimento (T_w) dos vitrocerâmicos VCR1 e VCR2 em relação aos vidros de origem, ressalta a característica do material de suportar temperaturas de trabalho até em torno de 970 °C, sem deformação dimensional. Os materiais VCR1 e VCR2 apresentaram coeficientes de expansão térmica condizentes com os valores encontrados na literatura para fases vitrocerâmicas derivadas do diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ¹³.

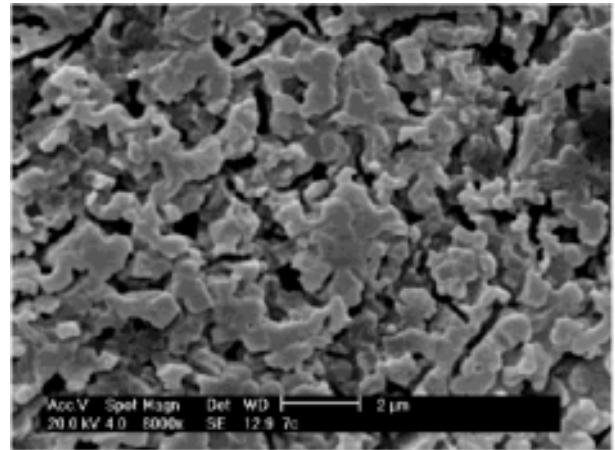
Um fato importante a ser observado na Tabela 2 é a diferença significativa dos valores do coeficiente de expansão térmica entre os vitrocerâmicos e os vidros que deram origem. Este fato evidencia que as fases cristalinas virgilita e aluminossilicato de lítio são as responsáveis pelo controle desta propriedade no material. Esta relação reforça a importância do controle das etapas de nucleação e crescimento, onde serão determinadas a quantidade destas fases cristalinas e a sua distribuição na matriz vítrea¹³. Os vidros contendo diferentes elementos minoritários que podem atuar como agentes nucleantes, como o VT1, apresentam uma tendência a uma alta cinética de cristalização, o que, se por um lado favorece a obtenção de vitrocerâmicos com alta cristalinidade, por outro, dificulta o controle microestrutural⁶. Estes componentes minoritários (TiO_2 , P_2O_5 , MnO) agem como agentes nucleantes, porém de forma a sobrepor vários mecanismos simultâneos de nucleação, dificultando o controle do crescimento das fases cristalinas.

A análise microestrutural de VCR1, obtido a partir de cinza bruta (Figura 3a), confirma o crescimento cristalino desordenado, originando uma morfologia de poucos grãos com tamanho médio de 20,3 μm de diâmetro. Após 15 min na temperatura de cristalização (Figura 3b), observa-se o coalescimento dos grãos da amostra VCR1, até formar um esqueleto cristalino contínuo com regiões residuais de fase vítrea, com formato e tamanho desuniformes ao longo da amostra. Estas características conferem ao material VCR1 uma menor resistência ao desgaste, menor resistência mecânica juntamente com uma diminuição do apelo visual⁸. A análise microestrutural da amostra VCR1 mostra a dificuldade do controle da cristalização do vidro VT1, o que está relacionado com a quantidade de óxidos minoritários presentes na sua composição.

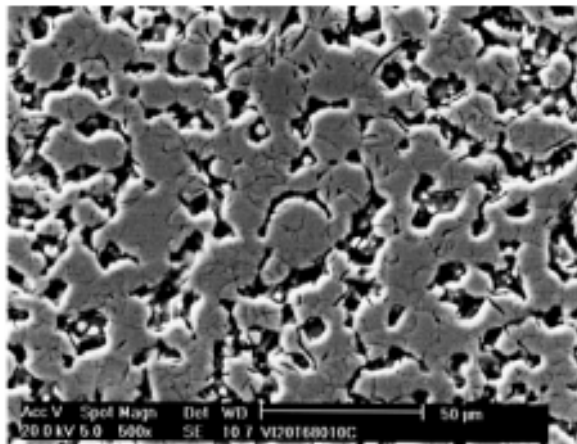
A amostra VCR2 foi submetida ao crescimento cristalino isolado por 7 min a 870 °C. A Figura 4a expõe a tendência ao crescimento cristalino volumétrico apresentado pelo material, o que foi confirmado pois nenhuma frente de cristalização a partir da superfície foi verificada. Este comportamento também foi verificado para VCR1. Observa-se que o material vitrocerâmico VCR2 apresenta, comparativamente a VCR1, melhores características, ou seja, grãos definidos distribuídos aleatoriamente, juntamente com uma microestrutura mais refinada, com grãos com diâmetro médio de 1,70 μm . Os grãos apresentam tendência à forma esférica, concordando com estudos descritos na literatura¹⁴. Observou-se um aumento na densificação dos grãos da amostra VCR2 em relação a VCR1, além do refino



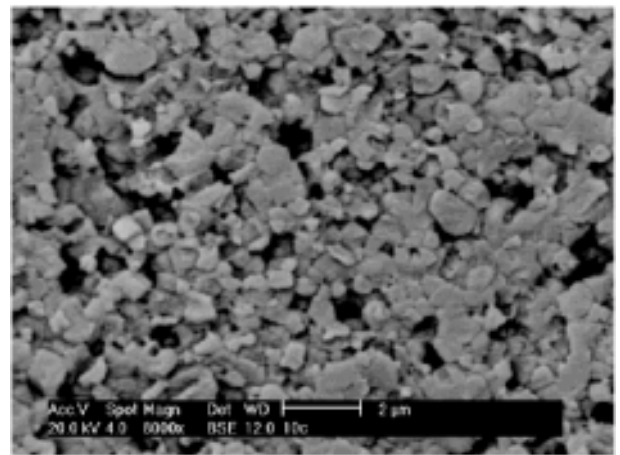
(a)



(a)



(b)



(b)

Figura 3. Micrografias, obtidas em MEV da amostra VCR1 tratada a: a) 7 min na temperatura de cristalização, revelando grãos distribuídos na matriz vítrea, com dimensões em média de 20,3 µm de diâmetro e b) 15 min na temperatura de cristalização

microestrutural deste material, obtendo ganhos em relação a propriedades como resistência mecânica e química. Além disso, os grãos estão dispostos aleatoriamente no volume, o que favorece a melhora de propriedades mecânicas relacionadas com tenacidade e propagação de trincas.

CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho, objetivando a produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos, demonstrou a possibilidade de reciclar o subproduto cinza pesada, obtendo-se materiais sólidos de caráter vítreo e vitrocerâmico, agregando-se até 85% de cinza pesada na composição destes materiais. A matéria-prima cinza pesada constitui uma atraente fonte de SiO_2 e Al_2O_3 para a obtenção de materiais vítreos, mesmo contendo consideráveis teores de óxido de ferro, pois é possível converter este percentual em teores admissíveis através do processo de desferrificação. Os vidros derivados da cinza pesada desferrificada, baseados no sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O , apresentaram viscosidade adequada durante a fusão, em temperatura em tor-

Figura 4. Micrografias, obtidas em MEV da amostra VCR2: a) 7 min na temperatura de cristalização e b) 10 min na temperatura de cristalização, mostrando a densificação dos grãos distribuídos na matriz vítrea

no de 1550 °C, o que é tecnologicamente viável. A coloração escura dos vidros, oriunda principalmente dos elementos da cinza, é consequência principalmente do óxido de ferro. Os tratamentos térmicos aplicados para a obtenção dos materiais vitrocerâmicos foram adequados para a formação das fases cristalinas aluminossilicato de lítio e virgilita. Ambos os vitrocerâmicos apresentaram um coeficiente de dilatação térmica condizente com o sistema adotado, no entanto, o material VCR2 apresentou melhores resultados, com o menor coeficiente de dilatação térmica no intervalo 25 a 300 °C. Como vantagem da introdução da etapa de desferrificação tem-se a melhora das características microestruturais e propriedades do vitrocerâmico VCR2, em relação ao vitrocerâmico VCR1. Além disso a etapa de desferrificação é responsável pela retirada do Fe^{2+} , que é o principal responsável pela fotodegradação dos vidros e pela coloração dos mesmos.

REFERÊNCIAS

1. Marques, M. C.; Fonseca, M. V. A.; *Cerâmica* **1996**, *42*, 669.

2. Eileen, J. D.; Risbud, S. H.; *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 1760.
3. Kniess, C. T.; Neves, E.; Kuhnen, N. C.; Riella, H. G.; *14° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de São Pedro, Brasil, 2000.
4. Volf, M. B. Em *Chemical Approach to Glass*; Works Kavalier: Sázava, Czechoslovakia, 1984.
5. Amors, A. L.; Beltran, V. P. Em *Introducción al Estudio de los Diagramas de Equilibrio*; Instituto de Tecnología Cerámica: Espanha, 1990.
6. Davies, M. W.; *J. Iron Steel Inst.* **1970**, *april*, 348.
7. Navarro, J. M. F. Em *El Vidrio*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 1985.
8. Varshenya, A. K. Em *Fundamentals of Inorganic Glasses*; Academic Press, Inc.: New York, 1994.
9. *JCPDS (Powder diffraction file search manual)*; International Centre for Diffraction Data: Pennsylvania, 1981.
10. Neves, E.; Poffo, E.; Riella, H. G.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 232.
11. Rouse, C. G.; Toffoli, S. M.; *Cerâmica* **1985**, *31*, 105.
12. Toffoli, S. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1991.
13. Strnad, Z. Em *Glass-ceramic Materials: Glass Science and Technology*; Elsevier Science Publishing Company: New York, 1986, vol. 8, p. 268.
14. Jaccodine, J. R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *10*, 472.