UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

O ESTUDO MINERALÓGICO DAS CINZAS VOLANTES
BRASILEIRAS: ORIGEM, CARACTERÍSTICAS E QUALIDADE

Yushiro Kihara

Orientador: Prof. Dr. José Moacyr Vianna Coutinho

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome	ass.
Presidente:	<u>Dr. José M.V.Coutinho</u>	<u>[Signature]</u>
Examinadores:	<u>Dr. Eduardo C.Damasceno</u>	<u>[Signature]</u>
	<u>Dr. José V.Valarelli</u>	<u>[Signature]</u>
	<u>Dr. Evaristo Ribeiro Filho</u>	<u>[Signature]</u>
	<u>Dr. Marcos A.F.Oliveira</u>	<u>[Signature]</u>

São Paulo
1983

"O homem que não é posto
à prova não se instrui"

Goethe

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de pesquisa é produto da integração de conhecimentos científicos e tecnológicos, somado à prática de uma mineralogia aplicada às cinzas volantes brasileiras. As dificuldades decorrentes da inexistência de especialistas e de estudos sistemáticos sobre as cinzas brasileiras foram compensadas pelo estímulo, apoio e compreensão de inúmeras pessoas que contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Meus agradecimentos aos geólogos, engenheiros, bibliotecárias, químicos, laboratoristas, secretárias e estagiários da Associação Brasileira de Cimento Portland, com especial atenção àqueles do Departamento de Físico-Química, cujo apoio analítico e técnico nas diferentes etapas do trabalho tornaram possível a concretização deste estudo.

Agradeço também aos professores e funcionários do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo que estimularam e permitiram a conclusão e a impressão desta tese.

Agradecimentos especiais ao prof.Dr. José Moacyr Vianna Coutinho, orientador desta tese e ao Dr. Engº Hiroshi Uchikawa, da Onoda Cement, pelas sugestões e contribuição científica e analítica (microscopia eletrônica e de varredura e microsonda eletrônica) prestada ao autor. Além das pessoas que diretamente acompanharam esta pesquisa, agradeço aos inúmeros técnicos e instituições, em particular do Rio Grande do Sul que, indiretamente, colaboraram com informações técnicas, análises químicas e amostragem de cinzas.

Finalmente, agradeço a Associação Brasileira de Cimento Portland, que promoveu as condições necessárias para a realização desta pesquisa.

KIHARA, Yushiro. *O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade*. São Paulo, 1983. 223 p.

As cinzas volantes são resíduos fundamentalmente sílico-aluminosos, finamente divididos, provenientes da combustão do carvão mineral pulverizado, utilizado em usinas termelétricas. São considerados materiais pozolânicos, à semelhança das cinzas vulcânicas ácidas, por apresentarem capacidade de reação com a cal, em presença de água, originando a formação de compostos novos com propriedades aglomerantes.

Estudaram-se 31 amostras de cinzas volantes das cinco principais termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral, envolvendo o emprego de diversas técnicas analíticas como análises químicas por gravimetria, complexometria e fotometria de chamas, difratometria de raios X, análise termodiferencial, análise termogravimétrica, microscopia de luz transmitida e refletida, microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

As cinzas brasileiras apresentam composição sílico-aluminosa com constituição secundária de ferro, cálcio, magnésio e álcalis. Componentes como TiO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_3 , SrO_2 , V_2O_5 , Li_2O , terras raras e outros estão presentes na forma de traços. O padrão de distribuição dos elementos químicos mais comuns (Si, Al, Fe, Ca, K e Ti), observados por microsonda eletrônica nas cinzas das três principais termelétricas: Jorge Lacerda (SC), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS), apresentam semelhanças entre si, com alguns grãos podendo apresentar concentrações maiores de um ou mais elementos.

As cinzas volantes das diferentes termelétricas brasileiras são constituídas mineralogicamente por uma fase vítrea principal, de natureza sílico-aluminosa, e secundariamente, por mulita, quartzo, hematita e magnetita. Associada aos grãos de cinzas é comum a ocorrência de carbono amorfo. Apresentam composições mineralógicas e feições morfológicas semelhantes, diferindo na proporção de seus constituintes e na frequência das distintas feições morfológicas e microestruturais.

A formação da fase vítrea sílico-aluminosa está relacionada à frequência de argilominerais presentes e às condições de combustão das partículas de carvão. A fase vítrea é o componente principal dos grãos não opacos de formas arredondadas de aspecto esponjoso e esféricas. As cinzas da Termelétrica de Jorge Lacerda são as que apresentam o maior conteúdo de fase vítrea e a maior frequência de esferólitos vítreos.

A mulita origina-se, principalmente, da caulinita por reações de mulitização durante a combustão do carvão e encontra-se sob a forma de inclusões na fase vítrea. Ocorre com frequência nas cinzas das Termelétricas de Jorge Lacerda (SC), São Jerônimo (RS), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS). Nas cinzas da termelétrica de Figueiras (PR) foi detectada em baixas proporções, com teores menores que 5%.

O quartzo tem sua frequência diminuída na cinza, em função da temperatura de calcinação e finura do carvão, participando na formação da fase vítrea e transformando-se parcialmente em cristobalita, em condições particulares de alta temperatura. Ocorre como grãos irregulares individualizados associados a partículas carbonosas e como inclusões na fase vítrea. Os teores mais altos de quartzo foram determinados nas cinzas das Termelétricas de Presidente Médici (RS) e Charqueadas (RS).

A hematita e magnetita ocorrem com baixa frequência em todas as cinzas estudadas e provêm da decomposição e oxidação de pirita, marcassita e pirrotita dos carvões. Os teores mais altos foram observados nas cinzas das Termelétricas de Figueiras (PR) e São Jerônimo (RS).

A composição química, conteúdo de carbono, finura, mineralogia e características microestruturais e morfológicas dos grãos de cinzas volantes são condicionados pelas características do carvão mineral utilizado, pelas condições de combustão e pelo sistema de coleta, constituindo parâmetros que influem no comportamento das cinzas volantes como materiais pozolânicos. A avaliação potencial da qualidade das cinzas, fundamentada nesses parâmetros, mostra que as cinzas volantes da Termelétrica Jorge Lacerda são as que apresentam as melhores características para o desenvolvimento das propriedades pozolânicas. Despontam, a seguir, as cinzas das Termelétricas de Presidente Médici e Charqueadas. Por outro lado, as cinzas das Termelétricas de Figueiras e São Jerônimo, apresentam-se potencialmente desfavoráveis, com características inadequadas para uso como pozolanas.

A aplicação dos conhecimentos e procedimentos de investigação da Mineralogia, no estudo das cinzas volantes brasileiras, concomitantemente ao estudo de modificações mineralógicas das fases presentes no material de partida (carvão mineral), constituem condições necessárias e primordiais a uma melhor compreensão dos processos de formação, caracterização e avaliação da qualidade das cinzas como material pozolânico.

Palavras-chave: Mineralogia; Cinzas volantes.

ABSTRACT

Fly ashes are fine-grained silica-aluminous residues produced by the burning of pulverized mineral coal in thermoelectric plants. Like acid volcanic ashes, fly ashes are regarded as pozzolanic materials as they react with lime in the presence of water to give rise to new binder compounds.

Thirty-one fly ash samples from the five main Brazilian coal-powered thermoelectric plants were subjected to gravimetric chemical analysis, complexometry, flame photometry, X-ray diffractometry, thermodifferential and thermogravimetric analysis, transmitted and reflected light microscopy, electron microprobe analysis and transmitted and scanning electron microscopy.

Brazilian fly ashes are essentially silica - aluminous in composition with lesser amounts of Fe, Ca, Mg and alkalis. Furthermore, they contain Ti, P, Mn, Sr, V, Li as trace elements. Similar distribution patterns of common elements (Si, Al, Fe, Ca, K and Ti) were observed by microprobe analysis in ashes from the three main power plants: Jorge Lacerda (SC), Charqueadas (RS) and Presidente Médici (RS); however some grains show higher concentrations of one or more of these elements.

Mineralogically, the analysed ashes are made up principally, of a vitreous silica-aluminous phase accompanied by lesser mullite, quartz, hematite, magnetite and amorphous carbon. They exhibit homogeneous morphologic and mineralogic features, differing only in the proportion of their constituents and in the frequency of distinct features.

The development of Si-Al glass is conditioned by the amount of clay minerals in the coal particles as well as by the attendant burning conditions. This vitreous phase is the main component of the rounded, "spongy" and spherical, non-opaque granules. The ashes at the Jorge Lacerda plant show the highest con

tent of both the vitreous phase and glass spherulites.

Mullite occurs as inclusions in the glasses and is produced mainly from kaolinite by way of "mullitization" reactions which take place during the coal burning. It is a commonly occurring phase in the Jorge Lacerda, São Jerônimo, Charqueadas and Presidente Medice plants; it has been detected only in minor quantities (less than 5%) in ashes from the Figueiras plant.

The amount of quartz in the ashes diminishes with higher calcination temperatures and with coal fineness. Quartz takes part in the formation of the vitreous phase and at higher temperatures partially recrystallizes as cristobalite, it occurs as irregular grains included in glass or associated with carbon particles. The largest amounts of quartz were detected in ashes from the Presidente Medice and Charqueadas plants.

Hematite and magnetite were found in small amounts in all studied ashes. They are obtained from the decomposition and oxidation of pyrite, marcassite and pyrrhotite.

Chemical and mineralogical composition, carbon content, and granularity as well as microstructural and morphological features of fly ash particles depend on the qualities of the mineral coal, burning conditions and the system used for their collection. Together, these constitute parameters which affect the behaviour of fly ashes as pozzolanic materials. An evaluation of the potential qualities of these ashes using these parameters indicates that the best ashes are those from Jorge Lacerda plant followed by those from the Presidente Medice and Charqueadas ashes. On the other hand, the Figueiras and São Jerônimo ashes are poorly suited for use as pozzolanic material.

Application of mineralogical knowledge and investigation procedures in the study of Brazilian fly ashes, together with the study of the mineral phases obtained from the starting substance (mineral coal), is essential for a better understanding of the origin of ashes as well as for their technological appraisal as a pozzolanic material.

LISTA DAS TABELAS

nº	Título	p.
1	Relação das amostras estudadas	4
2	Características de partículas minerais fundidas na chama de gás de carvão	16
3	Análise química de cinzas de carvão	19
4	Termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral	28
5	Variações na composição química de 21 grãos vítreos de cinzas volantes analisadas por microsonda	35
6	Composição química de cinzas volantes sílico-aluminosas	37
7	Composição química de cinzas volantes sulfocálcicas	38
8	Distribuição de elementos químicos em cinzas volantes americanas	39
9	Composição média de alguns elementos menores em cinzas volantes japonesas	40
10	Teor de alguns elementos menores em cinzas volantes brasileiras	41
11	Elementos menores em cinzas dos carvões de Leão - Butiã e Candiota	42
12	Análises químicas de cinzas volantes da termelétrica de Figueiras	44
13	Análise química de cinzas volantes da termelétrica de São Jerônimo	44
14	Análises químicas de cinzas volantes da termelétrica de Jorge Lacerda	45
15	Análises químicas de cinzas volantes da termelétrica de Charqueadas	46
16	Análises químicas de cinzas volantes da termelétrica de Presidente Médici	47

nº	Título	p.
17	Composição mineralógica de cinzas volantes	71
18	Classificação morfológica de cinzas volantes por microscopia	73
19	Classificação morfológica de cinzas volantes por microscopia	74
20	Classificação morfológica de cinzas volantes	77
21	Composição mineralógica por difratometria de raios X de cinzas volantes	81
22	Composição das amostras padrões	82
23	Raias selecionadas de mulita, quartzo e fluorita para a determinação quantitativa	82
24	Teor de quartzo e mulita pelo método da adição	84
25	Teor de quartzo e mulita na amostra 4608 pelos métodos das adições e do padrão interno	87
26	Resultados de quantificação de quartzo e mulita pelo método do padrão interno	87
27	Correlação entre o índice de refração e a coloração de esferólitos	120
28	Resultados de ATD e ATG de cinzas volantes brasileiras	127

LISTA DAS FIGURAS

nº	Título	p.
1	Composição química das pozolanas em relação a outros materiais	7
2	Esquema de combustão de uma termelétrica	11
3	Localização das principais ocorrências e jazidas de carvão do Brasil Meridional	21
4	Posição dos carvões brasileiros na série metamórfica	22
5	Localização das usinas termelétricas no Brasil	28
6	Projeção em diagrama triangular SiO_2 - Al_2O_3 - CaO dos resultados químicos obtidos por microsonda eletrônica em grãos de cinzas volantes de Violaines	35
7	Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Figueiras (PR)	64
8	Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Jorge Lacerda (SC)	65
9	Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Charqueadas (RS)	66
10	Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de São Jerônimo (RS)	67
11	Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Presidente Médici (RS)	68
12	Posição das cinzas volantes brasileiras em relação às cinzas de outros países	69
13	Determinação do teor de mulita, na amostra 4649, pelo método da adição	85
14	Determinação do teor de quartzo, na amostra 4649, pelo método da adição	85
15	Curva de calibração da mulita para o método do padrão interno	86

nº	Título	p.
16	Curva de calibração do quartzo para o método do padrão interno	86
17	Difratograma de carvão mineral natural	131
18	Difratogramas de carvão calcinado a 400 e 600°C	132
19	Difratogramas de carvão calcinado a 800 a 1000°C	133
20	Difratogramas de carvão calcinado a 1200 a 1400°C	134

LISTA DAS FOTOMICROGRAFIAS

nº	Título	p.
1	Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 200 vezes.	49
2	Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.	49
3	Imagens de raios X de Si da amostra de Jorge Lacer <u>da</u> (4618). Aumento 400 vezes.	50
4	Imagens de raios X de Al da amostra de Jorge Lacer <u>da</u> (4618). Aumento 400 vezes.	50
5	Imagens de raios X de Ca da amostra de Jorge Lacer <u>da</u> (4618). Aumento 400 vezes.	51
6	Imagens de raios X de Fe da amostra de Jorge Lacer <u>da</u> (4618). Aumento 400 vezes.	51
7	Imagens de raios X de K da amostra de Jorge Lacer <u>da</u> (4618). Aumento 400 vezes.	52
8	Imagens de raios X de Ti da amostra de Jorge Lacer <u>da</u> (4618). Aumento 400 vezes.	52
9	Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 200 vezes.	53
10	Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	53
11	Imagens de raios X de Si da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	54
12	Imagens de raios X de Al da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	54
13	Imagens de raios X de Ca da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	55
14	Imagens de raios X de Fe da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	55

nº	Título	p.
15	Imagens de raios X de K da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	56
16	Imagens de raios X de Ti da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.	56
17	Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 200 vezes.	57
18	Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	57
19	Imagens de raios X de Si da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	58
20	Imagens de raios X de Al da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	58
21	Imagens de raios X de Ca da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	59
22	Imagens de raios X de Fe da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	59
23	Imagens de raios X de K da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	60
24	Imagens de raios X de Ti da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.	60
25	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Figueiras. Aumento 156 vezes.	93
26	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Figueiras. Aumento 390 vezes.	93
27	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Figueiras. Aumento 156 vezes.	94
28	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Figueiras. Aumento 250 vezes.	94
29	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Figueiras. Aumento 250 vezes.	95
30	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Figueiras. Aumento 250 vezes.	95

nº	Título	p.
31	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Jorge Lacerda. Aumento 156 vezes.	99
32	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Jorge Lacerda. Aumento 390 vezes.	99
33	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Jorge Lacerda. Aumento 390 vezes.	100
34	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Jorge Lacerda. Aumento 625 vezes.	100
35	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Jorge Lacerda. Aumento 250 vezes.	101
36	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Jorge Lacerda. Aumento 125 vezes.	101
37	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Jorge Lacerda: amostra 4608. Aumento 1000 vezes.	102
38	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Jorge Lacerda: amostra 4608. Aumento 6000 vezes.	102
39	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Jorge Lacerda: amostra 4608. Aumento 1000 vezes.	103
40	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Jorge Lacerda: amostra 4608. Aumento 6000 vezes.	103
41	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de São Jerônimo. Aumento 156 vezes.	106
42	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de São Jerônimo. Aumento 390 vezes.	106
43	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de São Jerônimo. Aumento 62,5 vezes.	107
44	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de São Jerônimo. Aumento 125 vezes.	107
45	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Charqueadas. Aumento 156 vezes.	110
46	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Charqueadas. Aumento 390 vezes.	110

nº	Título	p.
47	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Charqueadas. Aumento 125 vezes.	111
48	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas de Charqueadas. Aumento 250 vezes.	111
49	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Charqueadas: amostra 14003. Aumento 1000 vezes.	112
50	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Charqueadas: amostra 14003. Aumento 1000 vezes.	112
51	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Charqueadas: amostra 14003. Aumento 1000 vezes.	113
52	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de Charqueadas: amostra 14003. Aumento 4000 vezes.	113
53	Imagens de microscopia de luz transmitida de cinzas de Presidente Médici. Aumento 390 vezes.	116
54	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas do Presidente Médici. Aumento 250 vezes.	116
55	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas do Presidente Médici. Aumento 250 vezes.	117
56	Imagens de microscopia de luz refletida de cinzas do Presidente Médici. Aumento 250 vezes.	117
57	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de <u>Pre</u> sidente Médici: amostra 14065. Aumento 1000 vezes.	118
58	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de <u>Pre</u> sidente Médici: amostra 14065. Aumento 6000 vezes.	118
59	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de <u>Pre</u> sidente Médici: amostra 14065. Aumento 1000 vezes.	119
60	Imagens de microscopia de varredura de cinzas de <u>Pre</u> sidente Médici: amostra 14065. Aumento 1000 vezes.	119
61	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e padrão de difração eletrônica do carbono da cinza vo <u>l</u> ante de Jorge Lacerda (amostra 4608).	123

nº	Título	p.
62	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e padrão de difração eletrônica do carbono da cinza volante de Jorge Lacerda (amostra 4618).	123
63.	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e padrão de difração eletrônica do carbono da cinza volante de Charqueadas (amostra 14003).	124
64	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e padrão de difração eletrônica do carbono da cinza volante de Presidente Médici (amostra 14065).	124
65	Imagens de microscopia de luz transmitida de amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 625 vezes.	138
66	Imagens de microscopia de luz transmitida de amostra de carvão a 1200°C. Aumento 625 vezes.	138
67	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 62,5 vezes.	139
68	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 250 vezes.	139
69	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 250 vezes.	140
70	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 800 vezes.	140
71	Imagens de microscopia de luz transmitida de amostra de carvão calcinada a 1400°C. Aumento 156 vezes.	141
72	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1400°C. Aumento 125 vezes.	141
73	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1400°C. Aumento 250 vezes.	142
74	Imagens de microscopia de luz refletida de amostra de carvão calcinada a 1400°C. Aumento 625 vezes.	142

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
LISTAS DAS TABELAS	vi
LISTAS DAS FIGURAS	viii
LISTAS DAS FOTOMICROGRAFIAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 AMOSTRAGEM	3
3 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS	5
4 GENERALIDADES SOBRE CINZAS VOLANTES E POZOLANAS	6
5 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CINZAS VOLANTES	10
6 O CARVÃO MINERAL E AS USINAS TERMELÉTRICAS BRASILEIRAS	17
6.1 Ocorrência e Características do Carvão	17
6.1.1 Carvão no Rio Grande do Sul	20
6.1.2 Carvão em Santa Catarina	24
6.1.3 Carvão no Paraná	25
6.1.4 Carvão em São Paulo	26
6.2 Usinas Termelétricas	27
7 ASPECTOS QUÍMICOS DAS CINZAS VOLANTES	34
7.1 Características Químicas das Cinzas Volantes	34
7.2 Composição Química das Cinzas Volantes Brasileiras	43
7.3 Comportamento Químico das Cinzas Brasileiras	48
8 ASPECTOS MINERALÓGICOS E ESTRUTURAIS DE CINZAS VOLANTES	70
8.1 Mineralogia e Morfologia das Cinzas Volantes	70
8.1.1 Caracterização Mineralógica por Difractometria de raios X	78

8.1.2	Caracterização Mineralógica por Microscopia	88
8.1.2.1	Microscopia das cinzas volantes brasileiras	90
8.1.2.2	Observações microscópicas complementares	120
8.1.3	Caracterização Mineralógica por Análise Termodi ferencial e termogravimétrica	125
9	CALCINAÇÃO EXPERIMENTAL DE CARVÃO MINERAL	130
10	POZOLANICIDADE DAS CINZAS VOLANTES	143
10.1	Atividade Pozolânica	143
10.2	Reação Pozolânica	145
10.3	Características Pozolânicas das Cinzas Volantes Brasileiras	147
11	CONSIDERAÇÕES FINAIS	150
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
	ANEXO I - Difrátogramas de Raios X de Cinzas Volantes	
	ANEXO II - Termogramas de ATD e ATG de Cinzas Volantes	

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da Mineralogia e Petrologia, nestes últimos decênios, decorrente da introdução e adoção de técnicas analíticas, químicas e físico-químicas desenvolvidas em outros setores da Ciência, muito tem contribuído para a elucidação dos processos de gênese e modificações de minerais e rochas.

Paralelamente à introdução de tais técnicas, desenvolveu-se o campo da Mineralogia Aplicada como contribuição a outras Ciências, utilizando os mesmos conhecimentos e procedimentos metodológicos da Mineralogia Clássica na elucidação e compreensão dos fenômenos de formação, modificação e comportamento das fases mineralógicas artificiais.

A preocupação do homem atual, voltado para os problemas de poluição e de economia e racionalização de energia, faz do estudo das cinzas volantes um tema atual e importante para adequar as necessidades de aproveitamento de rejeitos industriais poluidores e economizar energia. A experiência tem demonstrado que em todo desenvolvimento tecnológico de um produto artificial, é necessário um estudo de base, científico, para a melhor compreensão de suas características e comportamento.

As cinzas volantes são resíduos sílico- aluminosos finamente divididos, produtos da combustão do carvão pulverizado, utilizado em usinas termelétricas movidas a carvão mineral. Admite-se que a produção mundial de cinzas atinja aproximadamente 180 milhões de toneladas anuais, das quais somente 16 a 17% são aproveitadas, SERSALE (1980).

As cinzas volantes são consideradas materiais pozo-lânicos por apresentarem capacidade de reação com cal, em presença de água, originando a formação de compostos novos com propriedades aglomerantes. As pozolanas são materiais naturais ou artificiais, que têm a capacidade de fixar a cal, em condições de pressão e temperatura ambiente.

As condições de calcinação do carvão mineral provocam modificações cristaloquímicas nos minerais associados ao carvão (argilominerais, pirita, calcita, feldspato, etc), levando à formação de fases estabilizadas às novas condições (mulita, magnetita, hematita, vidros). Estas condições somadas à composição química e mineralógica do carvão são fatores importantes na paragénese das fases resultantes e no processo de formação das cinzas.

A composição mineralógica e as características micro-estruturais e morfológicas das fases presentes nas cinzas de carvão, tem papel fundamental no desenvolvimento da reação pozo-lânica, permitindo desse modo, a previsão da qualidade das cinzas volantes como material pozolânico.

Nesta pesquisa pretende-se estudar as modifica-ções mineralógicas e morfológicas que ocorrem nos carvões nacionais, quando submetidos às condições de calcinação nas termelétricas, realçando os processos de transformação das fases presentes, bem como identificando e caracterizando as novas fases componentes das cinzas volantes.

2 AMOSTRAGEM

Foram selecionadas 31 amostras de cinzas volantes de cinco termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral, com preendendo um período de 1970 a 1982 e obedecendo à seguinte distribuição:

. termelétrica de Figueiras	(PR)	=	3	amostras
. termelétrica de Jorge Lacerda	(SC)	=	18	amostras
. termelétrica de Charqueadas	(RS)	=	5	amostras
. termelétrica de São Jerônimo	(RS)	=	2	amostras
. termelétrica de Presidente Médici	(RS)	=	3	amostras

As amostras foram selecionadas segundo diferentes critérios (período, características físicas, beneficiamento, qualidade), com o objetivo de verificar o comportamento e a qualidade da cinza.

Dentre as cinzas utilizadas, as de Jorge Lacerda (SC) apresentam-se em maior número dada a alta produção desta termelétrica, facilidade de amostragem e o seu amplo uso como pozolanas.

A relação das amostras é apresentada na TABELA 1, a seguir:

TABELA 1 - Relação das Amostras Estudadas

Termelétrica	Amostra nº	Ano da Coleta	Observações
Figueiras (PR)	3615	1975	cinza de <i>bota-fora</i>
	3616	1975	cinza de eclusador
	3617	1975	cinza de chaminé
Jorge Lacerda (SC)	545	1970	-
	1260	1972	-
	2940	1974	-
	4608	1976	cinza do silo 1 e 2
	4611	1976	cinza classif.(grossa) do silo 1 e 2
	4614	1976	cinza do silo 3 e 4
	4618	1976	cinza do silo 3 e 4
	4619	1976	cinza do silo 3 e 4
	4649	1976	cinza do silo 3 e 4
	4732	1976	cinza classif.(fina) do silo 1 e 2
	4734	1976	cinza do silo 3 e 4
	4799	1976	cinza do silo 3 e 4
	7050	1978	cinza grossa
	7052	1978	cinza classificada
	11864	1981	-
	12677	1981	cinza clara
	12678	1981	cinza escura
	13926	1982	-
Charqueadas (RS)	533	1970	cinza úmida
	1366	1972	cinza seca
	s/n	1977	cinza seca
	14003	1982	cinza seca
	14005	1982	cinza úmida
São Jerônimo (RS)	s/n	1977	cinza úmida
	14004	1982	cinza úmida
Presidente Médici (RS)	s/n	1977	-
	14065	1982	-
	14290	1982	-

3 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS

O estudo das cinzas volantes brasileiras envolveu, além de aspectos distintos de preparação de amostra para cada finalidade, o emprego de diversos métodos analíticos, incluindo análises químicas, difratometria de raios X, análise termogravimétrica, análise termogravimétrica, microscopia de luz transmitida e refletida, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e microsonda eletrônica.

As técnicas de preparação de amostra e aspectos relativos ao uso dos diversos métodos analíticos serão comentados nos itens referentes aos resultados obtidos em cada técnica.

A composição química das cinzas foi determinada por métodos convencionais como gravimetria, complexometria e fotometria de chama.

Na caracterização mineralógica qualitativa e quantitativa das fases cristalizadas nas cinzas e no controle de homogeneização da composição mineralógica entre diferentes amostras de cinzas, a difratometria de raios X foi intensa e amplamente utilizada. A microsonda eletrônica foi utilizada na detecção e distribuição dos elementos químicos mais importantes.

O comportamento térmico e o teor de compostos carbonosos nas cinzas foram acompanhados por análises termogravimétrica e termogravimétrica.

A composição mineralógica, os aspectos morfológicos e microestruturais foram estudados por microscopia de luz refletida e transmitida, bem como por microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

4 GENERALIDADES SOBRE CINZAS VOLANTES E POZOLANAS

Cinza volante é o subproduto de usinas termelétricas, resultante da combustão do carvão mineral, utilizado como combustível. É o resíduo sólido, finamente dividido, formado na câmara de combustão das caldeiras. As cinzas formadas são transportadas pelo fluxo dos gases e coletadas nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos.

As cinzas volantes são consideradas materiais pozolânicos por apresentarem capacidade de reação com cal, em presença de água, em condições normais, originando a formação de novos compostos com propriedades aglomerantes. Dentre as pozolanas artificiais são as mais conhecidas representando, no Brasil, mais de 90% das pozolanas utilizadas, KIHARA & SHUKUZAWA (1982).

Não se consideram pozolanas aqueles materiais inertes que em condições excepcionais de finura ou de reação (tratamento hidrotérmico com vapor de água a pressões e temperaturas elevadas) podem dar lugar a compostos hidraulicamente ativos. Desse modo, o quartzo, por exemplo, quando finamente moído e misturado com cal, forma silicatos cálcicos hidratados por tratamento em autoclave, CALLEJA CARRETE (1958), porém não pode ser considerado um tipo de pozolana.

As pozolanas devem, portanto, preencher estas duas condições:

- a) aptidão à reação com cal em condições normais de ambiente (pressão e temperatura); e,
- b) formar compostos com propriedades aglomerantes.

A atividade pozolânica origina-se a partir da instabilidade termodinâmica no sistema pozolana - cal - água, tendo também a influência da composição química, estrutura, finura, etc. Tal processo é objeto de discussão no item 10.

A reação ocorre quando os materiais pozolânicos que contêm a sílica e a alumina encontram-se em estruturas facilmente deslocáveis, como nas estruturas amorfas ou desordenadas atômica-mente, o que explica a reatividade dos piroclastos, cinzas vulcânicas, materiais que contenham opala, cinzas volantes e argilas calcinadas. Portanto, a pozolanicidade de um material depende, fun-
damentalmente, das características químicas e estruturais da pozo-
lana.

A FIGURA 1 mostra a distribuição da composição química das pozolanas no diagrama ternário SiO_2 . CaO . Al_2O_3 , em com-
paração com outros materiais, LONGUET (1975a).

FIGURA 1 - Composição Química das Pozolanas em Relação a Outros Materiais

MASSAZA & COSTA (1979), observaram que, a curto pe-
ríodo, a atividade pozolânica está relacionada, fundamentalmente,
à superfície específica e, a longo prazo, ao conteúdo de sílica e
alumina reativa da pozolana.

A experiência vem mostrando que a pozolana, quando misturada adequadamente ao cimento portland, pode melhorar, em muito, a qualidade do concreto. Além das implicações tecnológicas, o uso de pozolanas na fabricação de cimento vem atender às necessidades de diminuição do consumo de energia, imposto pela crise do petróleo, como também, permitir uma melhor adequação no aproveitamento de materiais poluidores.

Atualmente, com as exigências técnicas cada vez maiores impostas a certos tipos de obras, verificou-se que o emprego de pozolanas permite um melhor desempenho do concreto. São comentadas, a seguir, algumas das modificações no comportamento do concreto advindas da utilização de materiais pozolânicos, KIHARA & SHUKUZAWA (1982):

- a) inibição da reação álcali-agregado - determinados tipos de agregados têm a propriedade de reagirem com os álcalis liberados durante a hidratação do cimento, provocando expansões no concreto endurecido, caracterizadas por trincas e fraturas. A adição de pozolanas pode diminuir a intensidade da reação álcali-agregado, devido à reação dos compostos da pozolana com os álcalis do cimento, impedindo que esses reajam com a sílica ativa dos agregados;
- b) aumento da resistência química ao ataque de águas agressivas - as águas agressivas são aquelas que contêm, em dissolução, compostos suscetíveis de atacar e decompor os ligantes hidráticos. Tem-se constatado como elementos agressores do cimento: água do mar, águas sulfatadas, soluções alcalinas, águas puras e águas saturadas de anidrido carbônico. Na prática, tem-se observado que a aplicação de pozolanas conferem resistência química ao concreto, principalmente às águas sulfatadas;
- c) redução da permeabilidade do concreto - a influência dos materiais pozolânicos na permeabilidade do concreto parece estar ligada ao fato de funcionarem como material de enchimento dos poros da pasta de cimento devido à sua alta finura reduzindo,

desse modo, a permeabilidade do concreto;

- d) variação na evolução da resistência mecânica - comparados ao concreto sem pozolana, os concretos com pozolana apresentam menores valores para a resistência à compressão até a idade de 28 dias. Às idades mais avançadas, contudo, apresentam valores mais altos. A resistência à tração torna-se também maior que os equivalentes sem pozolana, após 7 dias;
- e) uniformização do calor de hidratação - embora misturas de concreto com pozolanas e sem pozolanas desprendam a mesma quantidade de calor, a distribuição do calor é mais uniforme nas primeiras, contribuindo, em pequena parcela, para evitar o trincamento de estruturas maciças; e,
- f) trabalhabilidade da mistura fresca - as pozolanas aumentam a plasticidade do concreto fresco e diminuem a exsudação de água e a segregação.

5 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CINZAS VOLANTES

Quando da combustão do carvão, os minerais associados são liberados na forma de cinzas, cujas características composicionais e microestruturais variam segundo o sistema de calcinação e qualidade do carvão.

Nas termelétricas mais antigas, o carvão mineral utilizado é britado e calcinado em fornalhas com grelha fixa ou móvel. As cinzas formadas depositam-se, principalmente, abaixo das grelhas ou nas suas extremidades. Somente uma pequena parte é transportada pelos gases, depositando-se ao longo das canaletas, nos pontos de mudanças de direção, ou expelidas pela chaminé. Neste sistema, 85 a 90% do material é fundido, apresentando aspecto escoriáceo e constituindo-se, nas frações mais grosseiras, de fragmentos irregulares de formas angulosas e arredondadas. As frações mais finas, transportadas pelos gases constituem 10 a 15%, JARRIGE (1971). No Brasil, somente as termelétricas de São Jerônimo (RS) e Capivari (SC), têm sistema de calcinação de carvão em grelha.

Nas termelétricas mais modernas, utiliza-se o carvão mineral pulverizado e sua combustão é efetuada por meio de queimadores, em câmaras de combustão. Uma parte das cinzas (*bottom slag*), de aspecto mais grosseiro, deposita-se na parte inferior da câmara de combustão (10 a 20%) e o restante (80 a 90%) é transportado pelos gases e coletados nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, constituindo as cinzas volantes propriamente ditas (*fly ash*). Estas cinzas são de granulação muito fina (0,5 a 200 μ m) e compostas de grânulos arredondados, JARRIGE (1971).

As principais termelétricas brasileiras, movidas a carvão mineral: Jorge Lacerda (SC), Presidente Médici (RS), Charqueadas (RS) e Figueiras (PR) têm sistema de calcinação por meio de queimadores, sendo os dois primeiros dotados de precipitadores eletrostáticos.

A FIGURA 2, a seguir, apresenta sucintamente o esquema de combustão de uma termelétrica, JARRIGE (1971).

FIGURA 2 - Esquema de combustão de uma termelétrica

O carvão pulverizado, utilizado como combustível, principalmente aqueles com alto teor em cinzas, é constituído de fragmentos muito heterogêneos quanto à composição mineralógica e ao poder calorífico. Alguns são constituídos essencialmente de matéria carbonosa, outros de mistura íntima, em proporções bem variadas, de matéria carbonosa e mineral (silicatos, sulfetos, carbonatos, etc).

Nas condições de queima, a ignição das partículas ocorre de maneira muito rápida e o contato entre as partículas é pequeno e insuficiente, na maioria das vezes, para promover condições de equilíbrio de reação, SIMON & JEFFERY (1960). Nesta situação, cada partícula de carvão apresentará comportamentos e características diferentes quanto à viscosidade, ponto de fusão e conteúdo químico de sólidos e gases, resultando em partículas de cinzas com aspectos químicos, físicos, mineralógicos e micro estruturais distintos.

LEES (1948) e WATT & THORNE (1965) sintetizaram cinzas volantes em laboratório, pela calcinação de diferentes minerais associados ao carvão e obtiveram partículas de cinza fundida, semelhantes às aquelas observadas em cinzas volantes industriais.

Os minerais foram finamente moídos (a menos que 74 μm) e injetados pelo ar primário ou secundário, em um sistema de maçarico com queima em misturas de ar-gás do carvão e oxigênio - gás de carvão). As cinzas resultantes da calcinação dos minerais foram coletadas em ciclones e precipitadores eletrostáticos para posterior observação ao microscópio.

Os argilominerais fundidos na chama de mistura ar-gás de carvão, dão origem a partículas vítreas, ricas em inclusões gasosas, de aspecto *esponjoso* (estrutura vesicular). Na chama de mistura oxigênio-gás de carvão, as partículas tendem à formação de esferas vítreas. Este fato indica o papel importante da chama no desenvolvimento da morfologia das partículas originárias dos argilominerais fundidos: as formas do aspecto *esponjoso* são decorrentes de chama resultante de condições de temperatura mais baixas (mistura ar-gás de carvão) e as formas esféricas indicam condições de temperatura mais altas (mistura oxigênio - gás de carvão), WATT & THORNE (1965).

A ankerita, $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}) (\text{CO}_3)_2$, origina esferas opacas não magnéticas, de matriz vítrea com cal livre (CaO), periclásio (MgO) e, possivelmente, ferrito de cálcio e magnésio, WATT & THORNE (1965). O ferrito de cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) é o principal componente, não magnético, de ferro das cinzas, SIMON & JEFFERY (1960), de lignito sendo, todavia, muito raro nas cinzas sílico-aluminosas dos carvões.

A pirita dá origem a esferas opacas e magnéticas, semelhantes às aquelas encontradas em cinzas volantes industriais, constituindo-se de magnetita e hematita microcristalina, WATT & THORNE (1965).

Os silicatos ferromagnesianos formam esferas vítreas coloridas (castanho a preto), segundo o grau de oxidação e teor de óxido de ferro.

A frequência e existência das fases vítreas e cristalizadas, dependem, essencialmente, da natureza e frequência dos minerais associados ao carvão.

As feições microestruturais das partículas de cinza dependem das condições de calcinação e das características dos grãos individuais de carvão.

As condições de injeção do ar nos maçaricos, a finura e a umidade do carvão são fatores importantes na combustão do carvão. A otimização desses fatores favorece condições de temperaturas mais altas, facilitando a fusão e a homogeneização química das partículas. Partículas de cinzas com pequeno grau de arredondamento, sugerem exposição limitada às altas temperaturas e, partículas arredondadas mais grosseiras, com estrutura vesicular, indicam condições de temperatura mais altas ou maior tempo de permanência na zona de combustão, RAASK (1980).

O processo de formação das partículas esféricas ocorre em condições especiais, a temperaturas altas, próximas a 1400°C e é governado pela viscosidade e tensão superficial da fase silicática fundida, RAASK (1980). Partículas sílico-aluminosas, com impregnações de carvão, sofrem na chama um processo de microcombustão local, favorecendo a formação de esferas. As frações mais finas da cinza são ricas em partículas esféricas vítreas.

A composição mineralógica e química das partículas tem, também, influência na morfologia, natureza e coloração das cinzas. A presença de minerais ricos em óxidos fundentes (álcalis, ferro e magnésio) influem na viscosidade e fusibilidade das cinzas, como também, a presença de partículas finas carbonosas ou de óxidos pigmentários (ferro, manganês e titânio) em va-

riadas condições de oxidação influem na coloração das partículas de cinzas.

As características microscópicas dos minerais mais comuns, fundidas experimentalmente, são apresentadas na TABELA 2, modificada de WATT & THORNE (1965).

As cinzas volantes são materiais complexos e heterogêneos, de difícil estudo, cujas características composicionais e microestruturais dependem, essencialmente, das condições de combustão e características do carvão mineral utilizado.

Na forma de inclusões no carvão, grupo de minerais estão intimamente misturados com os microlitótipos (conjunto de macerais). Dentre as inclusões minerais mais importantes temos, SCHNEIDER (1978):

- . carbagilita - mistura íntima de microlitótipos e de argilo-minerais, micas, quartzo, etc.
- . carbopirita - mistura íntima de microlitótipos com piritas e marcassita, cujo volume pode variar entre 5 a 20%.
- . carbanquerita - mistura íntima de microlitótipos com carbonatos (calcita, siderita, dolomita e ankerita). Além dos carbonatos, pode ocorrer até 5%, em volume, de sulfetos e até 20%, em volume, de argilo-minerais.

A análise das cinzas volantes industriais não permite uma correlação direta com a mineralogia tanto quanto aquela obtida por WATT em laboratório, pois as partículas de cinzas apresentam coloração, índices de refração e características microestruturais muito variadas entre si, evidenciando uma origem a partir, frequentemente, de mistura de mais de dois minerais.

O estudo mineralógico e morfológico das partículas de cinzas volantes tem importância na reconstituição das condições que influenciaram sua formação. Este assunto, para o caso das cinzas volantes brasileiras, é abordado nos itens seguintes.

TABELA 2 - Características de Partículas Minerais Fundidas na Chama de Gás de Carvão

Classificação	Espécie Mineral	Composição de Chama	Características Aparência	Índice de Refração
Filossilicato	Caulinita	Ar-gás de carvão Oxig.-gás de carvão	Partículas vítreas com estrutura vesicular Esferas vítreas	- 1,53
Filossilicato	Montmorillonita	Ar-gás de carvão Oxig.-gás de carvão	Partículas vítreas com estrutura vesicular Esferas vítreas	- 1,53
Filossilicato	Ilita	Ar-gás de carvão Oxig.-gás de carvão	Partículas vítreas com estrutura vesicular Esferas vítreas	- 1,54
Filossilicato	Muscovita	Ar-gás de carvão Oxig.-gás de carvão	Partículas vítreas com estrutura vesicular Esferas vítreas e cenosferas	- 1,54
Filossilicato	Biotita	Oxig.-gás de carvão	Esferas vítreas marrom a preta	1,58
Tectossilicato	Quartzo	Oxig.-gás de carvão	Partículas infusíveis	1,55
Tectossilicato	Feldspato	Oxig.-gás de carvão	Esferas vítreas	1,48
Inossilicato	Hornblenda	Oxig.-gás de carvão	Esferas vítreas acastanhadas	1,58
Ciclossilicato	Turmalina	Oxig.-gás de carvão	Esferas vítreas marrom	1,58
Carbonato	Ankerita	Oxig.-gás de carvão	Esferas opacas, não magnéticas	-
Sulfeto	Pirita	Oxig.-gás de carvão	Esferas opacas magnéticas, partículas arredondadas e fragmentos avermelhados de hematita.	-

6 O CARVÃO MINERAL E AS USINAS TERMELÉTRICAS BRASILEIRAS

6.1 Ocorrência e Característica do Carvão

As faixas carboníferas brasileiras apresentam uma distribuição restrita nas áreas sedimentares, concentrando-se nas bacias sedimentares do Parnaíba, Amazonas, Rio Fresco, Paraná e outras. O aproveitamento de grande parte das ocorrências carboníferas está limitado pela qualidade e pelo modo de ocorrência do carvão.

As pesquisas efetuadas na Bacia do Parnaíba, revelaram resultados desanimadores, tanto pela má qualidade do carvão como, principalmente, pelo seu modo de ocorrência em delgadas camadas, com espessuras centimétricas, PONTE & MARINI (1979).

Na Bacia do Amazonas são conhecidas ocorrências pouco promissoras de carvão e folhelhos carbonosos, associadas, respectivamente, às formações Monte Alegre e Faro, no leste do estado do Amazonas e a oeste do estado do Pará. Ocorrências de lignitos e turfas, associadas a sedimentos Cenozóicos, têm sido mencionadas na literatura geológica, PONTE & MARINI (1979).

Na Bacia do Rio Fresco, no sudeste do estado do Pará, as ocorrências são pouco animadoras devido às dificuldades de acesso à área, escassez de afloramentos fora do curso do Rio Fresco, aparente descontinuidades das camadas carbonosas e, sobretudo, pela péssima qualidade do carvão, PONTE & MARINI (1979) e SOUZA (1973).

São conhecidas inúmeras outras ocorrências de pequena expressão nas áreas sedimentares, constituídas fundamentalmente de lignitos e turfas, mas sem expressão econômica.

A posição dos carvões nacionais na série metamórfica (graus de hulheização), com base na *curva de Kotter*, segundo os estudos de Nahus da Fundação de Ciência e Tecnologia

(CIENTEC) - RS, VILLAS BOAS (1982), é apresentado na FIGURA 4. Verifica-se que, de um modo geral, os carvões do Rio Grande do Sul apresentam grau de hulheização mais baixo que os carvões do Paraná e Santa Catarina.

Os carvões nacionais caracterizam-se por um alto teor de cinzas, baixo poder calorífico e facilidade de reação. Algumas análises de cinzas de carvões nacionais são apresentadas na TABELA 3, onde se observa que:

- a) as cinzas apresentam características distintas de jazida para jazida, em termos de elementos maiores e menores;
- b) as diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre as cinzas de carvão, indicam que os carvões de Candiota apresentam as cinzas mais silicosas e os de Tubarão, as cinzas mais aluminosas. Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 estão relacionados, principalmente, aos teores de quartzo e argilo-minerais presentes no carvão;
- c) CaO e MgO são elementos pouco abundantes nas cinzas de carvão, sendo mais expressivos no carvão de Santa Catarina. Estão relacionados, principalmente, ao teor de carbonatos no carvão. O CaO , de um modo geral, predomina sobre MgO , exceto para Santa Catarina;
- d) o Fe_2O_3 é o terceiro componente químico mais abundante nas cinzas do carvão. A sua frequência é variada e está relacionada, principalmente, ao teor de sulfetos de ferro (pirita, marcassita, pirrotita) no carvão; e,
- e) De um modo geral, o K_2O predomina sobre o Na_2O , sendo as cinzas do carvão de Tubarão, mais ricas em K_2O . Os álcalis estão relacionados, principalmente, a frequência de micas, ilitas e feldspato nos carvões minerais.

Os carvões minerais brasileiros são do tipo sub-betuminosos, betuminosos e antracitosos, apresentando caracte-

TABELA 3 - Análise Química de Cinzas de Carvão

Estado	Rio Grande do Sul											Santa Catarina
Procedência Elementos	Candiota (I) (c)	Candiota (I) (a)	Candiota (S) (c)	Candiota (S) (a)	Candiota (b)	Charqueadas (I) (a)	Charqueadas (b)	Leão (I) (a)	Leão (b)	Recreio (I) (a)	Recreio (S) (a)	Tubarão (b)
SiO ₂	69,6	71,2	65,4	71,2	70,0	63,9	63,1	58,2	52,4	64,3	60,4	49,2
Al ₂ O ₃	19,9	21,4	21,1	19,6	20,0	25,2	23,0	26,8	23,7	25,6	25,6	25,5
CaO	0,9	0,5	1,3	0,7	0,6	1,3	3,1	1,4	2,4	1,2	2,2	2,2
MgO	0,7	0,5	0,9	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4	0,9	0,3	0,4	2,5
Fe ₂ O ₃	5,1	4,4	6,0	6,2	4,9	3,1	2,9	5,4	14,1	2,8	5,2	9,0
TiO ₂	0,9	0,7	0,7	0,7	0,9	1,1	1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	2,5
MnO ₂	-	0,05	-	0,07	< 0,1	0,04	< 0,1	< 0,01	< 0,1	0,02	0,05	4,5
K ₂ O	1,1	0,9	1,3	0,9	1,4	1,3	1,5	1,1	0,7	0,7	0,7	2,6
Na ₂ O	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,8	1,1	1,4	0,4	0,5	0,4	0,2
P ₂ O ₅	0,1	0,02	0,2	0,01	0,1	0,07	< 0,1	0,08	0,2	0,07	0,1	0,1
SO ₃	0,2	0,01	0,5	-	0,2	0,5	-	0,2	2,0	0,4	0,9	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,50	3,33	3,10	3,63	3,50	2,54	2,74	2,17	2,21	2,51	2,36	1,93

(a) fonte CIENTEC (1980)

(I) camada inferior

(b) fonte CAEEB (1978)

(S) camada superior

(c) fonte SCHNEIDER (1978)

rísticas bem distintas de região para região. Os carvões antracitosos não representam uma situação comum na Bacia do Paraná, mas anomalias, geralmente de ocorrência restrita, decorrentes do metamorfismo de contato das intrusões de diabásio.

Os depósitos de carvão economicamente exploráveis, estão restritos à Bacia do Paraná e distribuídos ao longo da borda leste da bacia, em uma faixa restrita e descontínua, que se estende desde o estado de São Paulo até o Rio Grande do Sul (FIGURA 3). As camadas de carvão intercalam-se nas seqüências flúvio-lacustres de pequenas espessuras, constituídas de rochas sedimentares do Grupo Tubarão, na formação Rio Bonito, considerado de idade Permo-carbonífera, ABREU (1973).

Admite-se que os carvões do sul do Brasil tenham-se formado nos intervalos das glaciações, a partir de uma flora não tão exuberante (Flora Glossopteris) quanto a do Carbonífero, resultando, desse modo, em finos leitos de carvão intercalados com folhelhos, argilitos, siltitos e arenitos, o que lhes confere alto teor de cinzas e, portanto, de difícil beneficiamento, ABREU (1973).

6.1.1 Carvão no Rio Grande do Sul

No estado do Rio Grande do Sul está localizada a maior parte dos depósitos de carvão de importância econômica, com 20768 milhões de toneladas, correspondendo a 91% das reservas brasileiras, ARAUJO (1983). Dentre as principais jazidas do estado, que produzem carvão para geração de termoelectricidade, tem-se:

- . Jazida de Candiota ABREU (1973); SCHNEIDER (1978) e CPRM (1980): localiza-se a sudeste do estado, no município de Bagé, ocupando uma área de jazimento de 1250 km², constituindo na maior concentração contínua de carvão atualmente conhecida no Brasil. Apresenta reservas da ordem de 8 bilhões de toneladas, correspondendo a 50% das reservas conhecidas do Rio Grande do

FIGURA 3 - Localização das Principais Ocorrências e Jazidas de Carvão do Brasil Meridional, SCHNEIDER (1978).

FIGURA 4 - Posição dos carvões brasileiros na série metamórfica (Seg. J. Nahuys)

Sul. Apresenta até 13 camadas de carvão de espessuras e continuidade lateral bem variável, sendo a camada Candiota, a mais conhecida e lavrada atualmente. A camada Candiota é mineirada a céu aberto e constituída por dois bancos de carvão, somando 2 a 6 metros, separados por uma intercalação de argilito, com espessura média de 0,70 m. A matéria orgânica apresenta-se microfragmentada e intimamente misturada à matéria mineral, tornando muito difícil a sua separação e concentração pelos meios convencionais de beneficiamento do carvão. O carvão de Candiota tem um teor de cinzas extremamente elevado, umidade alta e baixo teor de enxofre, sendo classificado como carvão tipo betuminoso com alto volátil C (classif. ASTM). Embora o carvão produzido pela mina de Candiota seja pobre (52% de cinzas e 3100 cal/g), o custo de produção é um dos mais baixos, por ser lavrado a céu aberto. Tem uso principal na geração de termelétrica.

- Jazida Leão-Butiá SCHNEIDER (1978); CPRM (1980) e GAUDIO (1982): ocorre numa área de 300 km², nos municípios de Butiá e Rio Pardo, com reservas de ordem de 1,8 bilhões de toneladas, sendo atualmente explorada na mina do Leão, pela Companhia Rio Grandense de Mineração (CRM). Apresenta até 8 camadas de carvão, sendo quatro as camadas importantes (S₂, S₃, I e I₃). As camadas S₂, S₃ e I apresentam um rendimento de 50% da camada total para um produto de 34% de cinzas, e a camada I₃ um rendimento de cerca de 30% para um teor de 34% de cinzas. O carvão tem melhor poder calorífico, mais baixo teor de cinzas e maior teor de enxofre que o de Candiota. É classificado como betuminoso de alto volátil C (classif. ASTM) e apresenta as características de melhor lavabilidade dentre os carvões do Rio Grande do Sul.
- Jazida de Charqueadas SCHNEIDER (1978); CPRM (1980) e GAUDIO (1982): situa-se na bacia do baixo Rio Jacuí, desde a proximidade com o Rio Taquari até o estuário do Guaíba, em uma faixa alongada E-W com área de cerca de 350 km². Apresenta reservas da ordem de 1,5 bilhões de toneladas, ocorrendo até 6 camadas,

sendo três (SB, I_1F e F_2B) de importância econômica e grandes extensões. Atualmente na mina de Charqueadas, minera-se a camada I_1F pelo método das câmaras e pilares, produzindo um carvão com cerca de 50% de cinzas com 3200 cal/g, para consumo da termelétrica de Charqueadas. Os carvões desta jazida têm características gerais semelhantes ao de Candiota, exceto pelo menor teor de umidade e de enxofre e melhor lavabilidade, sendo classificados como betuminosos de alto volátil C (classif. ASTM).

6.1.2 Carvão em Santa Catarina

No estado de Santa Catarina, o carvão ocorre na bacia carbonífera de Santa Catarina, situada na região sudeste do estado, com um comprimento de 95 km e uma largura que varia de 15 a 20 km, abrangendo os municípios de Grão Pará, Orleans, Lauro Müller, Urussanga, Siderópolis, Criciúma, Içará, Nova Veneza, Maracajá e Araranguá, SOUZA (1973). As reservas do estado (1941 milhões de toneladas), correspondem a 8,51% das reservas brasileiras, ARAUJO (1982).

Geologicamente, está localizada na borda da grande bacia do Paraná, na formação Rio Bonito, onde são conhecidas 10 camadas de carvão. Entretanto, somente três delas apresentam interesse econômico, a saber: camada Barro Branco, camada Irapuã e camada Bonito.

A camada Barro Branco é a mais importante, devido à grande quantidade de carvão metalúrgico recuperável e suas significativas reservas conhecidas. Tem espessura variável de 1,4 a 2,2 m, com várias camadas separadas por um leito de siltito de 0,2 a 0,3 m de espessura, ABREU (1973). Ainda hoje é a única fonte explorada de carvão coqueificável no Brasil, com rendimento, em média, de 30% de carvão pré-lavado. O carvão pré-lavado é fracionado em duas partes: a primeira, com densidade inferior a $1,5 \text{ g/cm}^3$, é coqueificável, constituindo o carvão metalúrgico, com 18,5% de cinzas, e a segunda, com densidade entre $1,5 \text{ g/cm}^3$ e 2 g/cm^3 ,

constitui o carvão-vapor com 40% de cinzas, CPRM (1980).

A camada Irapuã tem importância apenas local, pois a sua área de ocorrência é bastante restrita, sem expressão geográfica, CPRM (1980).

A camada Bonito tem área de ocorrência de cerca de 1000 km² e é a que apresenta as maiores espessuras de carvão em toda a bacia, atingindo até 3,30 m. Situa-se de 30 m a 70 m a baixo da camada Barro Branco e caracteriza-se por apresentar alto teor de cinzas e teor de enxofre entre 0,75 e 2%. Esta camada, embora mais espessa, apresenta-se em maior profundidade e com carvão de pior qualidade, de difícil beneficiamento, intercalado de folhelhos, com rendimento de 35% para um carvão com 35% de cinzas. Pela sua espessura e área de jazimento, pode tornar-se numa importante fonte de carvão energético, caso não sejam encontradas áreas da camada Barro Branco, de melhores condições de exploração, CPRM (1980).

As piritas encontram-se em todos os horizontes do carvão, com variações locais, da ordem de 10 a 15% do total, o que corresponde a um teor de 4,7 a 7% de enxofre no carvão bruto, ABREU (1973).

Os carvões catarinenses são semelhantes aos carvões Cretáceos da Alemanha, possuindo propriedades que os tornam coqueificáveis, ABREU (1973).

O carvão-vapor catarinense, quando comparado a carvões estrangeiros usuais, tem alto teor de cinzas e enxofre, baixo poder calorífico, umidade baixa e tendência a escorificação (slagging), GAÚDIO (1982).

6.1.3 Carvão no Paraná

No estado do Paraná, o carvão ocorre economicamente

te explorável nos municípios de Curiúva e Telemaco Borba. As reservas de carvão no estado (94 milhões de toneladas) correspondem a 0,41% das reservas da bacia sedimentar do Paraná, ARAUJO (1982).

O carvão minerável ocorre, de um modo geral, em um único horizonte estratigráfico, formando uma camada de carvão, com dois níveis carboníferos, separados por uma delgada camada de folhelho ou arenito. A espessura total da camada é de 0,8 m, podendo atingir até 1,3 m, SOUZA (1973).

O carvão, comparativamente ao de Santa Catarina, é mais piritoso e apresenta menos elementos voláteis. Os carvões do Paraná têm excelente poder calorífico, ótima lavabilidade, baixo teor de cinzas e muito alto teor de enxofre, GAUDIO (1982).

Os carvões paranaenses têm pequena expressão no volume da produção brasileira de carvão. São consumidos, principalmente, pela termelétrica de Figueiras e pelas Indústrias Klabin de Papéis e Celulose.

6.1.4 Carvão em São Paulo

No estado de São Paulo o carvão ocorre, entre outros, nos municípios de Buri, Tatuí, Cerquilha e Jacuba, ABREU (1973). As reservas de carvão no estado (10,02 milhões de toneladas) representam 0,04% das reservas da bacia sedimentar do Paraná, ARAUJO (1982).

O carvão ocorre em pequenas bacias esparsas nos sedimentos carboníferos, sem continuidade e com espessuras das camadas variando de 0,3 a 0,7 m, ricas em pirita e associadas a folhelhos, ocupando posições estratigráficas diferentes no grupo Tubarão, ABREU (1973).

Atualmente, não existem minas em exploração devi-

do à distribuição restrita das camadas e dos depósitos de carvão.

6.2 Usinas Termelétricas

No Brasil, 48% do consumo total de energia é obtido a partir do petróleo e gás, 24% da energia elétrica, 25% de lenhas e resíduos e 3% do carvão mineral, GAUDIO (1982). O carvão mineral representa uma parcela muito pequena na geração de energia, mas no perfil de consumo brasileiro de carvão, as termelétricas absorvem 52,1% do consumo.

Das 22 usinas termelétricas brasileiras de potência superior a 10 MW, verifica-se que apenas sete termelétricas utilizam carvão mineral como combustível. Este pequeno número de termelétricas se deve provavelmente a dois fatores, SILVEIRA (1972):

- a) localização das minas de carvão muito distantes das áreas de consumo de energia elétrica e,
- b) qualidade do carvão com baixo poder calorífico e alto teor de cinzas.

As usinas termelétricas que consomem o carvão estão localizadas na região sul (FIGURA 5), nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, próximas às jazidas de carvão em exploração. A TABELA 4, apresenta as termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral de potência superior a 10 MW. A atual produção de cinzas volantes está próxima de 650000 t/ano e estima-se que a produção, em 1977, foi de 550000 t com apenas 40% utilizada para a fabricação de cimento portland pozolânico.

No Paraná, a termelétrica de Figueiras (COPEL)* foi

(*) Companhia Paranaense de Energia

TABELA 4 - Termelétricas Brasileiras Movidas a Carvão Mineral

Termelétrica	Localização	Potência
Figueira - COPEL	Curiuva (PR)	20 MW
Capivari - Lav.Capivari S.A.	Tubarão (SC)	22 MW
Jorge Lacerda - Eletrosul	Tubarão (SC)	482 MW
Candiota III(a) - CEEE	Bagé (RS)	1920 MW
Presidente Médici (b) - CEEE	Bagé (RS)	452 MW
Charqueadas - Eletrosul	S.Jerônimo (RS)	72 MW
São Jerônimo - CEEE	S.Jerônimo (RS)	20 MW

a) em construção

b) fase A: em func. (126 MW), fase B: em construção

FIGURA 5 - Localização das Usinas Termelétricas no Brasil

construída em 1963 e está localizada no município de Curiuva, com potência de 20 MW, constituída de duas unidades geradoras de vapor Stein Roubaix de 10 MW, com caldeiras aquecidas por fornalha com queimador (GAÚDIO (1982) e SILVEIRA (1972)).

O carvão utilizado (CV-20) vem do município de Curiuva (Bacia do Rio Peixe) sendo beneficiada no lavador da mina Brasileira. O poder calorífico do carvão utilizado varia de 4750 a 6200 kcal/kg, com consumo específico de 850 g/kWh. O carvão do Paraná, como se disse, tem alto poder calorífico, ótima lavabilidade, teor de cinzas baixo e teor de enxofre muito alto. GAÚDIO (1982). A projeção de consumo do carvão para o período de 1980 a 1985 é de 100000 t/ano, CATÃO (1982).

As cinzas produzidas pela termelétrica não são utilizadas como pozolanas e os dados de sua produção são praticamente inexistentes. Informações verbais obtidas, indicam em 1982 uma produção mensal de carvão de 1500 t/mês.

Em Santa Catarina, encontram-se duas usinas termelétricas: Capivari e Jorge Lacerda, nas proximidades do Lavador Central de Capivari.

A Termelétrica de Capivari (Lav.Capiv.S.A)* foi construída em 1944 e está localizada no município de Tubarão, com potência de 22 MW, constituída de três unidades com 5 e 12 MW. Trata-se de uma termelétrica antiga, com fornalha a grelha e com consumo específico de carvão de 1140 g/kWh, SILVEIRA (1972). Devido à proximidade com a termelétrica Jorge Lacerda e pelo seu sistema obsoleto, não há interesse do aproveitamento de suas cinzas como pozolanas.

A termelétrica Jorge Lacerda (Eletrosul)** está

* Lavador de Capivari S.A.

** Centrais Elétricas do Sul do Brasil S.A.

localizada no município de Tubarão e foi inaugurada em 1965. Tem potência de 482 MW, sendo a 1ª etapa concluída em 1966 com duas unidades de 50 MW, a 2ª etapa concluída em 1974 com duas unidades de 66 MW e a 3ª etapa, já concluída, constituída de duas unidades de 125 MW, SILVEIRA (1972). O carvão mineral pulverizado é calcinado em fornalhas com queimadores e as suas cinzas são coletadas por precipitadores eletrostáticos. Constitui uma das maiores e mais modernas termelétricas da América do Sul, sendo dotada de moderno sistema de coleta de cinzas volantes, que permite a obtenção e seleção de suas frações mais finas e nobres (cinzas volantes propriamente ditas).

A projeção de consumo do carvão da termelétrica para o período de 1980 a 1985, crescerá de 1200000 para 1700000 t/ano, CATAO (1982). A usina tem capacidade, em plena carga, de consumir até 2,3 milhões de t/ano de carvão mineral.

O carvão utilizado é lavrado da camada Barro Branco e beneficiado no Lavador de Capivari, sendo consumido o carvão vapor CV-40 pela termelétrica.

O carvão-vapor de Santa Catarina, quando comparado com os carvões usuais de outros países, tem teor de cinzas elevado, baixo poder calorífico, umidade baixa e teor de enxofre alto. Apresenta tendência a escorificação (slagging) e forma cinzas de alta resistividade, que se precipitam discretamente, em vista do teor de SO_2 que se forma, GAÚDIO (1982).

A produção das cinzas, em 1982, foi de 25350 t/mês, o que representa mais que a produção de um ano das termelétricas pequenas do porte de Figueiras.

No estado do Rio Grande do Sul existem 4 termelétricas, sendo uma em construção (Candiota III) e outra em ampliação (Presidente Médici).

A termelétrica de Candiota III (CEEE)*, em construção, no município de Bagé, terá potência de 1920 MW, com seis unidades de 350 MW; quando em operação estará entre as vinte maiores do mundo, fato que implicará num maior consumo de carvão, resultando uma alta produção de cinzas volantes. Para atender às necessidades de consumo de carvão da termelétrica, está sendo desenvolvido estudo para uma nova mina com produção de 12,5 milhões de t/ano, o que representará mais do triplo do atual consumo de carvão nacional.

A termelétrica Presidente Médici (ex-Candiota I e II) foi inaugurada em 1961. Foram desativadas as duas unidades de 10 MW (ex-Candiota I) e atualmente conta com potência de 126 MW, representada por duas unidades de 63 MW, equipadas com fornalhas com queimadores (gerador Ansaldo - B & W Ltda). Encontra-se em fase de ampliação, com a construção e instalação de duas unidades de 160 MW, GAÚDIO (1982) e SILVEIRA (1972).

A projeção de consumo de carvão na termelétrica Presidente Médici é de 700000 t/ano no período de 1980 a 1983 e de 1400000 t/ano para 1984 e 1800000 t/ano em 1985, CATÃO (1982).

O carvão utilizado é proveniente da mina Candiota, de céu aberto, no município de Bagé, que produz 800000 t de carvão com 50% de cinzas. Sua capacidade de produção está sendo ampliada para 2,8 milhões de t/ano para atender o consumo do complexo da termelétrica Presidente Médici.

O carvão Candiota, comparado aos carvões usuais de termelétricas estrangeiras, tem teor de cinzas extremamente alto, baixo poder calorífico, teor de enxofre baixo e umidade alta, SILVEIRA (1972). A temperatura de ignição do carvão é baixa devido ao teor de cinzas e baixo poder calorífico. A precipitação das cinzas é dificultada pelo teor de enxofre baixo. Não é

(*) Companhia Estadual de Energia Elétrica

aglomerante e não mostra tendência a escorificação (slagging). Ponto de formação inicial de cinzas a 1035°C, de amolecimento da ordem de 1316°C, fusão 1500°C e fluidificação a 1520°C. A cinza é de precipitação difícil e abrasiva.

A produção de cinzas volantes da termelétrica de Presidente Médici foi, em 1982, de 11300 t/mês, sendo 52% consumida como pozolana.

A termelétrica de Charqueadas localiza-se no município de São Jerônimo e foi construída em 1962. Tem potência de 72 MW com quatro unidades de 18 MW com carvão pulverizado calcinado em fornalha com queimadores (caldeiras Steinmüller). Cada caldeira é alimentada por dois moinhos de martelo, sendo o carvão pulverizado conduzido às caldeiras mediante fluxo contínuo de ar que arrasta apenas os finos de carvão. A alimentação de cada caldeira pelos moinhos, dura aproximadamente 14 dias, quando devido ao desgaste dos martelos, estes são substituídos, GAUDIO (1982) e GOBETTI & SCARRONE (1969).

A produção total de cinzas na termelétrica de Charqueadas é de 800 t/dia. Cerca de 120 t/dia de cinzas por caldeiras, a plena carga, são retidas nos filtros de retenção das cinzas, o que representa em conjunto 480 t/dia.

O carvão utilizado tem duas procedências: mina de Charqueadas e do Recreio (município de Butiá), sofrendo ainda beneficiamento primário para a produção de um carvão com 54% de cinzas e 3100 kcal/kg.

O carvão de Charqueadas tem características gerais semelhantes ao de Candiota, exceto menor teor de umidade e melhor lavabilidade. Por outro lado, o carvão de Butiá tem melhor poder calorífico, mais baixo teor de cinzas e maior teor de enxofre que o de Candiota, SILVEIRA (1972).

A termelétrica de S. Jerônimo (CEEE) foi inaugura-

da em 1953 no município de S. Jerônimo. Tem potência de 20 MW com três unidades de 5 e 10 MW, com o carvão sendo calcinado em grelhas oscilantes (caldeira Sülzer) e grelhas rotativas (com alimentação de projeção - caldeira B & W Ltda), GAÚDIO (1982) e SILVEIRA (1972).

A projeção de consumo de carvão é de 120000 t/ano para o período compreendido entre 1980 e 1985, CATÃO (1982).

O carvão utilizado vem das minas de Leão e S. Vicente.

7 ASPECTOS QUÍMICOS DAS CINZAS VOLANTES

Cinzas volantes são materiais extremamente heterogêneos, cuja composição depende essencialmente das condições de calcinação e características do carvão. Qualquer variação desses parâmetros, acarretará mudanças significativas na sua composição.

Uma termelétrica que apresente uma marcha regular de calcinação e carvão com características homogêneas (mesmo tipo, finura e jazida), apresentará cinzas volantes com diferenças de composição global pouco significativas, permitindo caracterizar a termelétrica. Entretanto, devido às características de formação das cinzas, a composição comparada entre diversos grãos pode ser muito diferente, sendo frequentes as variações.

7.1 Características Químicas das Cinzas Volantes

TERRIER & MOREAU (1966) analisando cinzas volantes de Violaines (França) por microsonda, encontraram variações significativas na composição química de numerosos grãos vítreos de diâmetro superior 7 μm , cujos resultados são apresentados na TABELA 5.

Os resultados da composição química, projetados em um diagrama triangular SiO_2 - CaO - Al_2O_3 , evidenciam que grande parte dos 21 grãos vítreos de Violaines encontram-se no campo da mulita (A_3S_2), secundariamente no campo da anortita (CAS_2) - (FIGURA 6).

As cinzas volantes podem ser, genericamente, subdivididas em dois grandes grupos: sílico-aluminosas e sulfocálcicas. As cinzas sílico-aluminosas, ricas em SiO_2 e Al_2O_3 , são provenientes da combustão da hulha e as cinzas sulfocálcicas, ricas em CaO e SO_3 , são provenientes da combustão do lignito. As primeiras são mais importantes em uso e produção que as segundas, que são restritas e têm expressão secundária quanto ao seu uso e produção.

TABELA 5 - Variações na Composição Química de 21 Grãos Vítreos de Cinzas Volantes Analisadas por Microsonda

Componentes	Composição química média da cinza (%)	Intervalo de variação da composição química de grão para grão (%)	Observações
SiO ₂	51,05	39,6 a 94,0	-
Al ₂ O ₃	27,57	5,0 a 42,0	-
Fe ₂ O ₃	8,95	0 a 26,8	Raros grãos sem Fe ₂ O ₃
CaO	3,10	0 a 18,4	Muitos grãos com CaO
MgO	1,95	0 a 5,3	Muitos grãos sem MgO
K ₂ O	4,23	0,9 a 5,0	-

FIGURA 6 - Projeção em diagrama triangular SiO₂ - Al₂O₃ - CaO dos resultados químicos obtidos por microsonda eletrônica em grãos de cinzas volantes de Violaines

As TABELAS 6 e 7 apresentam composição de cinzas sílico-aluminosas e sulfocálcicas de diferentes procedências.

As cinzas volantes apresentam composição muito variada que dependem das características geológicas e da qualidade do carvão de cada país, de cada região. Devido ao caráter restrito das cinzas sulfocálcicas e a natureza sílico-aluminosa das cinzas volantes brasileiras, discutir-se-á somente as cinzas sílico-aluminosas.

Verifica-se que as cinzas sílico-aluminosas (TABELA 6) apresentam variações nos resultados médios compreendidos nos seguintes intervalos:

Perda ao fogo	0,73	-	9,65%
SiO ₂	41,13	-	57,96%
Al ₂ O ₃	20,81	-	26,99%
Fe ₂ O ₃	4,31	-	17,49%
CaO	3,06	-	7,72%
MgO	1,12	-	2,36%
SO ₃	0,34	-	1,63%
Na ₂ O	0,51	-	1,49%
K ₂ O	1,97	-	3,94%

O valor da perda ao fogo está relacionado, principalmente, ao conteúdo de carbono nas cinzas. O seu teor tem importância na qualidade da cinza como pozolana e é função do tipo de fornalha, qualidade e condições de combustão do carvão.

O estudo dos elementos menores presentes nas cinzas tem atraído o interesse de pesquisadores pela natureza de seus constituintes, no que se refere ao aproveitamento econômico e à presença de elementos poluidores. No aspecto relativo à influência de elementos menores na qualidade da cinza como pozola-

TABELA 6 - Composição Química de Cinzas Volantes Sílico-Aluminosas

Países	N		Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Alemanha	9	$\bar{x}$	9,65	41,13	24,39	13,93	5,06	1,85	0,77	nd	nd	1,69
(a)		s	7,14	5,38	3,43	4,64	3,37	1,15	0,62	nd	nd	nd
Estados Unidos	34	$\bar{x}$	7,83	44,11	20,81	17,49	4,75	1,12	1,19	0,73	1,97	2,12
(a)		s	4,75	4,52	3,67	6,07	2,91	0,33	0,79	0,51	0,46	nd
França	17	$\bar{x}$	3,72	48,45	25,89	8,07	5,95	2,36	1,01	0,64	3,94	1,87
(a)		s	4,01	5,81	6,03	2,20	9,31	0,91	1,73	0,19	1,23	nd
Índia	13	$\bar{x}$	5,96	55,34	23,72	9,39	3,22	2,13	0,94	nd	nd	2,33
(b)		s	4,68	6,76	3,01	5,65	2,55	1,46	0,75	nd	nd	nd
Inglaterra	9	$\bar{x}$	nd	55,39	21,39	8,89	7,72	1,94	1,05	nd	nd	2,59
(c)		s	nd	5,80	8,12	4,49	4,42	1,42	0,81	nd	nd	nd
Inglaterra	14	$\bar{x}$	3,86	46,16	26,99	10,44	3,06	1,96	1,59	0,90	3,26	1,71
(d)		s	3,62	2,53	2,50	2,11	1,49	0,41	1,58	0,51	1,60	nd
Japão	12	$\bar{x}$	0,73	57,96	25,86	4,31	3,98	1,58	0,34	1,49	2,15	2,24
(e)		s	0,36	2,94	1,32	0,81	1,64	0,44	0,26	0,44	0,38	nd
Rússia	15	$\bar{x}$	nd	55,08	25,97	7,83	5,08	1,81	1,63	nd	nd	2,12
(a)		s	nd	5,20	4,57	2,49	2,77	0,79	1,39	nd	nd	nd

N = número de análises

 $\bar{x}$ = média

s = desvio padrão

a) KOKUBU (1968)

b) REHSI (1973)

c) SIMON & JEFFERY (1960)

d) WATT & THORNE (1965 a)

TABELA 7 - Composição Química de Cinzas Volantes Sulfocálcicas

Países	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Alemanha (Borna) (a)	nd	34,5	6,2	9,6	33,2	2,5	8,5	nd	nd	5,56
Alemanha (Espenkeim) (a)	nd	31,1	14,2	8,9	31,0	4,0	6,8	nd	nd	2,19
Estados Unidos (a)	3,8	28,7	12,0	6,8	40,5	7,4	2,5	0,6	0,4	2,39
França (b)	1,9	21,0	13,5	7,1	45,0	2,3	7,0	nd	nd	1,56
Itália (a)	0,9	41,94	19,97	17,72	14,20	2,27	2,63	nd	nd	2,10
Iugoslávia (a)	11,75	33,62	21,67	6,57	13,24	7,22	5,10	nd	nd	1,55

a) MASSAZA (1976)

b) JARRIGE (1971)

TABELA 2 - Distribuição de Elementos Químicos em Cinzas Volantes Americanas

Elementos	Mínimo (ppm)	Máximo (ppm)
Al	11.500,0	144.000,0
Sb	0,8	1.000,0
As	2,3	1.700,0
Ba	96,0	13.900,0
Be	1,0	1.000,0
Bi	< 10,0	30,0
B	10,0	3.000,0
Br	0,3	670,0
Cd	0,1	250,0
Ca	5.400,0	177.100,0
Ce	28,0	320,0
Cs	1,4	17,0
Cl	13,0	25.000,0
Cr	11,0	7.400,0
Co	6,0	1.500,0
Cu	30,0	3.020,0
Dy	4,2	31,0
Eu	1,0	16,7
F	0,4	624,0
Ga	10,0	10.000,0
Ge	< 10,0	11.000,0
Au	0,004	0,5
Hf	1,4	11,0
In	0,1	2,4
I	0,1	200,0
Fe	7.800,0	289.000,0
La	17,0	270,0
Pb	3,1	1.600,0
Li	77,0	120,0
Lu	0,41	4,3
Mg	4.900,0	60.800,0
Mn	31,0	4.400,0
Hg	0,01	22,0
Mo	6,5	500,0
Ni	1,8	8.000,0
Nb	16,0	< 20,0
Pd	0,2	...
P	600,0	2.500,0
Pt	0,7	...
K	1.534,0	34.700,0
Rh	0,02	...
Rb	25,0	300,0
Sm	3,7	43,0
Sc	2,0	400,0
Se	1,2	< 500,0
Si	196.000,0	271.000,0
Ag	1,0	50,0
Na	1.180,0	20.300,0
S	0,11	0,25
Sr	40,0	9.600,0
Ta	0,5	2,6
Te	0,11	10,0
Tl	1,1	100,0
Th	1,8	68,0
Sn	< 3,0	4.250,0
Ti	400,0	15.900,0
W	2,9	42,0
U	0,8	30,1
V	20,0	1.180,0
Yb	1,7	23,0
Y	21,0	800,0
Zn	14,0	13.000,0
Zr	100,0	5.000,0

na, praticamente as pesquisas são inexistentes.

A complexa e variada distribuição química dos elementos maiores e menores presentes em cinzas volantes americanas, MORSE (1979), é apresentada na TABELA 8, da página anterior.

A frequência e a distribuição dos elementos menores estão relacionadas à variação da composição da flora que deu origem ao carvão, às condições de gênese do carvão e às características geológicas dominantes na área de formação do carvão.

KOKUBO (1968), analisando cinzas volantes japonesas, encontrou os seguintes teores de elementos menores, apresentados na TABELA 9:

TABELA 9 - Composição Média de Alguns Elementos Menores em Cinzas Volantes Japonesas

Constituinte	Teor (em %)
TiO ₂	0,85
P ₂ O ₅	0,48
Li ₂ O	0,02
SrO	0,09
MnO	0,04
BaO	0,12
PbO	0,006
ZnO	0,01
NiO	0,015
As ₂ O ₃	0,020
B ₂ O ₃	0,19
Ga ₂ O ₃	0,020

No Brasil não existe publicado nenhum estudo sistemático de elementos menores presentes nas cinzas volantes. NA TABELA 10 são apresentados os resultados obtidos em alguns elementos menores de termelétricas brasileiras:

TABELA 10 - Teor de Alguns Elementos Menores em Cinzas Volantes Brasileiras (em %).

Constituinte	Presid. Médici (a)	Jorge Lacerda (b)	Figueiras (c)	Charqueadas (b)
TiO ₂	0,80	0,53	0,36	0,48
P ₂ O ₅	0,05	0,03	0,04	0,01
Li ₂ O	0,02	nd	nd	nd
V ₂ O ₅	0,02	nd	nd	nd
MnO	0,02	0,02	nd	0,01

a) fonte: Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) e Mitsubishi Co.

b) fonte: ONODA Cement

c) fonte: Inst. de Biol. e Pesq. Tecnol. - Curitiba

A geoquímica dos elementos menores presentes nas cinzas dos carvões de Butiã, Leão e Candiota foi determinada por URDININEA & PINTAÚDE (1972), em 43 amostras de carvão, cujos resultados são apresentados na TABELA 11. A analogia da distribuição dos elementos menores nas cinzas volantes americanas e nos carvões riograndenses, permite supor que as cinzas volantes brasileiras terão composições tão complexas quanto os seus similares estrangeiros.

A complexidade de composição de elementos menores nas cinzas é decorrente da associação orgânica e inorgânica do carvão, relacionada com reações físico-químicas e bioquímicas, características do ambiente de formação do carvão. Os elementos cobre, cobalto, níquel, cromo e vanádio, nos carvões da mina de

TABELA 11 - Elementos Menores em Cinzas dos Carvões de Leão - Butiá e Candiota (em ppm).

Elementos	Leão - Butiá	Candiota
Ti	9400,0	5400,0
Zr	447,0	195,0
Mn	260,0	225,0
Sr	251,0	125,0
Ba	192,0	175,0
Y	101,0	65,0
V	126,5	65,0
Ni	90,0	23,0
Ge	85,0	nd
Cr	84,5	50,0
Cu	37,0	21,0
Pb	30,5	44,0
Sc	26,0	115,0
Ga	22,0	16,0
Be	20,0	10,0
Co	19,5	10,0
U ₃ O ₈	6,3	nd

Leão, encontram-se associados à fração orgânica, AZAMBUJA, FORMOSO & BRISTOTI (1981), enquanto o zircônio e o titânio estão associados à fração inorgânica, representada pelos minerais detríticos incorporados ao carvão.

FISCHER et alii (1977), analisando os elementos maiores e menores da cinza volante de uma grande termelétrica americana, que utilizava carvão mineral com 23% de cinzas e baixo teor de enxofre (0,3%), verificou que:

- a) Si, Al, Fe e Ca representavam mais de 92% em massa da cinza;
- b) O teor de Si diminuía com a finura;
- c) Os teores de Cd, Zn, Sc, As, Sb, W, Mo, Ga, Pb, V, U, Cr, Ba, Cu, Be e Mn aumentavam com a finura; e,
- d) Os teores de Al, Fe, Ca, Na, K, Ti, Mg, Sr, Ce, La, Rb, Nd, Th, Ni, Sc, Hf, Co, Sm, Dy, Yb, Ta, Eu e Tb não apresentavam uma boa correlação com a finura.

JARRIGE (1971), analisando os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO em duas frações de cinzas volantes francesas, verificou que nas frações mais finas, obtidas por peneiramento ou centrifugação, os teores de Fe_2O_3 e CaO tinham uma leve tendência a diminuir e o de Al_2O_3 , a aumentar.

7.2 Composição Química das Cinzas Volantes Brasileiras

Dezoito análises químicas de cinzas volantes brasileiras foram executadas no laboratório de química da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), em amostras de um lote de 31, obtidas de produtores e consumidores de cinzas volantes. As TABELAS 12 a 16 incorporam os resultados de tais análises (amostras numeradas) aos de 53 outras obtidas anteriormente (referências em letras).

TABELA 12 - Análises Químicas de Cinzas Volantes da Termelétrica de Figueiras

Amostra	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Equiv. alcalino	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
3616	14,34	38,88	13,18	25,99	1,93	1,04	0,70	1,27	2,00	2,59	2,95
3617	12,86	39,59	13,40	27,01	1,72	1,24	0,83	1,58	2,19	3,02	2,95
A	12,72	33,40	11,76	37,60	1,34	nd	1,80	0,43	1,09	1,15	2,84
B	27,51	20,49	8,25	40,00	1,34	nd	1,63	0,23	0,76	0,73	2,48

A e B = analisadas no Instituto de Biologia e Pesquisa Tecnológica - Curitiba, PR.

TABELA 13 - Análise Química de Cinzas Volantes da Termelétrica de São Jerônimo

Amostra	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Equiv. alcalino	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
14004	22,41	44,14	15,85	14,70	0,92	0,22	nd	0,17	1,26	1,00	2,78

TABELA 14 - Análises Químicas de Cinzas Volantes da Termelétrica de Jorge Lacerda

Amostra	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Equiv. alcalino	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
545	5,44	56,60	30,13	5,09	0,15	0,55	nd	0,25	1,03	0,93	1,88
4614	4,52	53,62	26,00	8,80	1,52	0,81	nd	nd	nd	nd	2,06
4619	5,22	54,85	26,88	7,32	1,58	0,81	nd	nd	nd	nd	2,04
4649	4,48	75,38	26,91	8,03	1,69	0,97	nd	nd	nd	nd	2,06
4651	4,24	55,70	26,71	7,97	1,69	0,97	nd	nd	nd	nd	2,08
4734	3,01	56,27	26,99	8,06	1,80	0,97	nd	nd	nd	nd	2,11
4737	2,96	56,52	26,99	7,94	1,86	0,81	nd	nd	nd	nd	2,09
4759	2,97	56,74	27,37	7,33	1,69	0,73	nd	nd	nd	nd	2,07
4801	2,97	55,31	26,23	7,18	1,69	0,73	nd	nd	nd	nd	2,11
5801	2,55	57,68	29,06	4,99	1,39	1,12	nd	0,24	2,83	2,10	1,98
7050	3,05	55,53	27,89	6,17	0,45	1,28	0,53	nd	nd	nd	1,99
7052	4,13	55,51	28,74	4,46	0,22	1,36	0,48	nd	nd	nd	1,93
12677	1,35	57,61	27,79	6,94	1,62	0,52	nd	0,27	2,81	2,12	2,07
12678	8,24	53,96	26,61	6,22	1,40	0,60	nd	0,27	2,62	1,99	2,03
A	4,01	53,60	28,60	8,33	1,35	0,91	0,32	0,10	2,32	1,63	1,87
B	5,11	53,57	26,43	6,27	1,72	0,52	nd	nd	nd	nd	2,03
C	1,53	56,23	30,02	6,03	nd	1,39	0,03	nd	nd	nd	1,87
D	0,90	57,52	27,96	6,72	nd	0,60	0,36	nd	nd	nd	2,06
E	1,25	55,50	29,26	6,74	nd	1,94	0,38	nd	nd	nd	1,90
F	1,67	54,94	31,03	6,25	nd	0,80	0,36	nd	nd	nd	1,77
G	1,26	55,60	30,93	6,31	nd	1,30	0,30	nd	nd	nd	1,80
H	1,45	55,34	27,36	9,64	nd	1,38	0,30	nd	nd	nd	2,02
I	1,26	55,16	28,56	8,64	nd	1,57	0,36	nd	nd	nd	1,94
J	1,00	55,70	30,27	8,38	nd	0,64	0,06	nd	nd	nd	1,84
K	1,35	55,68	29,48	8,72	nd	0,54	0,09	nd	nd	nd	1,89
L	1,77	55,90	29,56	7,69	nd	0,81	0,33	nd	nd	nd	1,89
M	1,90	55,94	30,50	6,60	nd	1,01	0,32	nd	nd	nd	1,83
N	1,55	56,26	29,73	7,49	nd	0,80	0,38	nd	nd	nd	1,89
O	1,32	55,68	29,36	7,82	nd	0,93	0,30	nd	nd	nd	1,90
P	1,02	55,40	29,70	7,90	nd	1,04	0,40	nd	nd	nd	1,87
Q	1,15	55,28	29,64	7,20	nd	0,81	0,42	nd	nd	nd	1,87
R	1,47	54,60	30,52	6,86	nd	1,03	0,21	nd	nd	nd	1,78
S	1,24	56,00	30,16	6,86	nd	0,99	0,39	nd	nd	nd	1,86
T	1,26	56,06	30,60	6,18	nd	0,70	0,46	nd	nd	nd	1,83

A = MEDINA, (1978)

B = Eletronorte

C a T = Centrais Elétricas de São Paulo (CESP)

TABELA 15 - Análises Químicas de Cinzas Volantes da Termelétrica de Charqueadas

Amostra	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Equiv. alcalino	SiO ₂ Al ₂ O ₃
533	9,28	59,64	18,88	8,72	0,45	0,93	nd	0,52	0,90	1,11	3,16
14003	0,81	64,18	25,32	4,20	1,50	0,63	nd	0,56	1,61	1,62	2,53
14005	4,81	62,49	22,78	5,34	1,49	0,42	nd	0,42	1,30	1,27	2,74
s/n	0,91	64,72	25,54	4,11	1,68	0,93	nd	nd	nd	nd	2,53
A	1,21	64,70	26,20	3,29	1,12	0,85	0,15	0,70	1,85	1,92	2,47
B	1,44	64,58	28,47	1,21	1,45	0,94	nd	nd	nd	nd	2,27
C	1,24	63,14	29,42	1,92	1,57	0,31	0,09	0,68	1,34	1,56	2,15
D	1,25	63,20	29,50	1,85	1,50	0,40	0,10	0,60	1,30	1,45	2,14
E	0,90	68,00	23,78	4,70	1,38	0,48	nd	nd	nd	nd	2,86
F	1,07	62,24	26,56	3,80	4,88	0,91	nd	nd	nd	nd	2,34
G	1,06	64,62	24,12	6,08	1,46	1,06	nd	nd	nd	nd	2,68
H	0,97	64,08	27,69	3,95	1,46	1,12	nd	nd	nd	nd	2,31

A = analisada pela F.L.Smith

B, D, E, F, G, H = analisadas pela Cia. de Cimento Portland Gaúcho

C = MEDINA, (1978).

TABELA 16 - Análises Químicas de Cinzas Volantes da Termelétrica de Presidente Médici

Amostra	Perda ao Fogo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Equiv. alcalino	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
14065	0,34	71,40	21,32	5,60	0,88	1,09	0,10	0,15	0,36	nd	3,35
A	0,20	67,15	24,65	5,95	0,76	0,92	nd	nd	nd	nd	2,72
B	0,32	67,84	21,46	7,62	0,70	1,49	nd	nd	nd	nd	3,16
C	0,34	67,60	22,61	6,91	0,40	1,83	nd	nd	nd	nd	2,99
D	0,29	68,10	22,44	6,32	0,97	1,06	nd	nd	nd	nd	3,03
E	0,54	71,00	20,60	5,38	0,16	0,59	nd	0,13	1,50	1,12	3,45
F	0,48	68,67	20,17	6,73	1,11	0,38	0,72	nd	nd	nd	3,40
G	0,36	69,70	20,80	6,50	0,47	0,34	nd	0,31	0,93	0,92	3,35
H	0,32	69,20	19,80	8,60	0,51	0,29	0,25	0,40	1,10	1,12	3,49
I	0,38	69,80	19,70	6,50	0,52	0,26	0,25	0,31	1,10	1,03	3,54
J	0,20	70,40	19,80	6,00	0,53	0,31	0,20	0,68	1,20	1,47	3,56
K	0,26	70,10	19,70	6,60	0,53	0,32	0,20	0,45	1,10	1,17	3,56
L	0,35	69,70	19,80	6,80	0,48	0,25	0,20	0,41	1,20	1,20	3,52
M	0,35	69,70	20,20	6,50	0,42	0,30	0,22	0,48	1,10	1,20	3,45
N	0,54	68,60	21,00	6,60	0,45	0,29	0,20	0,52	1,10	1,24	3,27
O	0,56	68,00	21,60	6,50	0,49	0,35	0,17	0,53	1,10	1,23	3,15
P	0,82	68,10	22,50	5,40	0,37	0,18	0,27	0,64	1,10	1,34	3,03
Q	0,72	68,10	22,90	5,30	0,35	0,18	0,20	0,50	1,10	1,22	2,97
R	0,76	69,00	22,50	4,90	0,33	0,25	0,12	0,38	1,10	1,10	3,07
S	0,81	68,00	23,00	5,30	0,32	0,20	0,17	0,35	0,99	1,07	2,96

A a E = analisadas pela Cia. de Cimento Portland Gaúcho

F = analisada pela Elettronorte

G a S = analisadas pela Fund.de Ciência e Tecnologia (CIENTEC)

As 18 amostras com novas análises estão assim distribuídas:

- . Termelétrica de Figueiras (PR) = 2 amostras
- . Termelétrica de Jorge Lacerda (SC) = 10 amostras
- . Termelétrica de Charqueadas (RS) = 4 amostras
- . Termelétrica de São Jerônimo (RS) = 1 amostra
- . Termelétrica de Presidente Médici (RS) = 1 amostra

7.3 Comportamento Químico das Cinzas Volantes Brasileiras

Para análise por microsonda eletrônica, foram selecionadas quatro amostras representativas de cinzas volantes de termelétricas brasileiras, utilizadas como pozolanas. Delas, duas são da termelétrica de Jorge Lacerda (4608 e 4618), uma de Charqueadas (14003) e outra de Presidente Médici (14065).

Na análise das amostras, de natureza qualitativa, foram utilizados os recursos analíticos de imagens de elétrons retro-espalhados e imagens de raios X de Si, Al, Fe, Ca, K e Ti. A título de ilustração, são apresentadas imagens obtidas por microsonda eletrônica na análise da amostra 4618 (FOTOS 1 a 8), 14003 (FOTOS 9 a 16) e 14065 (FOTOS 17 a 24).

O exame das amostras por imagens de elétrons retro-espalhados e de raios X, permite as seguintes observações:

- . variações na luminosidade das imagens de elétrons retro-espalhados correspondem a diferenças de composição, indicando variações de elementos químicos em frequência e natureza entre os grãos ou mesmo dentro de um mesmo grão. As partes mais claras, correspondentes a elementos pesados, são regiões ricas em ferro e as escuras, correspondentes a elementos leves, em alumínio e sílica.

FOTO 1 - Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 200 vezes.

FOTO 2 - Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 3 - Imagens de raios X de Si da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 4 - Imagens de raios X de Al da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 5 - Imagens de raios X de Ca da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 6 - Imagens de raios X de Fe da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 7 - Imagens de raios X de K da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 8 - Imagens de raios X de Ti da amostra de Jorge Lacerda (4618). Aumento 400 vezes.

FOTO 9 - Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 200 vezes.

FOTO 10 - Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 11 - Imagens de raios X de Si da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 12 - Imagens de raios X de Al da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 13 - Imagens de raios X de Ca da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 14 - Imagens de raios X de Fe da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 15 - Imagens de raios X de K da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 16 - Imagens de raios X de Ti da amostra de Charqueadas (14003). Aumento 400 vezes.

FOTO 17 - Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 200 vezes.

FOTO 18 - Imagens de elétrons retro-espalhados da amostra de Presidente Médici (14065) . Aumento 400 vezes.

FOTO 19 - Imagens de raios X de Si da amostra de Presidente Médici (14065).Aumento 400 vezes.

FOTO 20 - Imagens de raios X de Al da amostra de Presidente Médici (14065).Aumento 400 vezes.

FOTO 21 - Imagens de raios X de Ca da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.

FOTO 22 - Imagens de raios X de Fe da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.

FOTO 23 - Imagens de raios X de K da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.

FOTO 24 - Imagens de raios X de Ti da amostra de Presidente Médici (14065). Aumento 400 vezes.

- . o padrão de distribuição dos elementos químicos é semelhante para as diversas amostras analisadas, não apresentando diferenças marcantes entre si.
- . o silício e o alumínio são os elementos mais frequentes e comuns nas cinzas. Apresentam-se em concentrações distintas nos grãos, ou mesmo em um mesmo grão podem apresentar regiões com maior concentração. Esta situação pode ser facilmente visualizada quando encontramos inclusões de quartzo em uma matriz sílico-aluminosa.
- . o ferro pode apresentar-se em baixa frequência na fase vítrea dos grãos ou em alta concentração em grãos, frequentemente arredondados. São raros os grãos constituídos essencialmente de ferro, sendo comum estar ele associado a uma menor frequência de silício e alumínio.
- . o potássio e o titânio apresentam-se uniformemente distribuídos nos grãos de cinzas. Às vezes, observa-se pequenos grãos constituídos essencialmente de titânio.
- . o cálcio ocorre por vezes concentrado, estando, frequentemente, associado às fases ricas em silício e alumínio, ou às vezes, ao ferro.

Embora não se disponha de análises químicas suficientes de cinzas volantes para um estudo estatístico, algumas tendências podem ser observadas:

- . o conteúdo de carbono nas cinzas volantes é evidenciado pelos valores de perda ao fogo. Os resultados mais altos, devidos a condições de combustão incompleta, são observados nas cinzas de Figueiras e São Jerônimo, e os mais baixos nas de Presidente Médici.
- . a sílica (SiO_2) é o constituinte principal das cinzas volantes e está relacionada, principalmente, ao conteúdo de argilo-minerais e quartzo. Os resultados mais altos são encontrados nas cinzas do Rio Grande do Sul, principalmente, nas de Presidente

Médici.

- . a alumina (Al_2O_3) é o segundo constituinte principal das cinzas volantes e está relacionada, principalmente, ao conteúdo de argilo-minerais. Os valores mais altos foram observados nas cinzas de Jorge Lacerda.
- . o Fe_2O_3 está relacionado, principalmente, a presença de sulfetos (pirita e marcassita) nos carvões minerais. Os teores mais altos foram observados nas cinzas de Figueiras e os mais baixos nas cinzas de São Jerônimo.
- . os teores de CaO e MgO estão relacionados, principalmente, a presença de carbonatos. Apresentam, de um modo geral, valores menores que 2%, predominando o CaO sobre o MgO .
- . o SO_3 está relacionado às condições de calcinação e ao conteúdo inicial de enxofre. De um modo geral, os carvões do Paraná e Santa Catarina apresentam maiores conteúdos de enxofre que os do Rio Grande do Sul, tendência, bem visualizada nos teores de SO_3 das cinzas de Figueiras e Jorge Lacerda.
- . os álcalis (K_2O e Na_2O) estão relacionados, principalmente, a ilitas e micas, sendo pouco expressivos nas cinzas de termelétricas, predominando o K_2O sobre o Na_2O . Embora as determinações químicas de álcalis sejam restritas, as cinzas de Figueiras e Santa Catarina apresentam os maiores teores.
- . a composição química das cinzas volantes está relacionada, principalmente, à composição mineralógica e procedência do carvão.

A projeção dos resultados de composição química obtidos nos diagramas ternários SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 (Figuras 7 a 12) evidencia que:

- . cinzas volantes de uma mesma termelétrica não apresentam, de um modo geral, variações significativas entre si, exceto para o diagrama SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 de Figueiras e Charqueadas e SiO_2 - Al_2O_3 - CaO de Charqueadas, para as quais uma certa disper-

- são de pontos parece sugerir diferentes procedências de carvão ou heterogeneidades químicas de diversos níveis carboníferos.
- . os diagramas triangulares para cada termelétrica são, de um modo geral, característicos e distinguíveis entre si.
 - . as análises de cinzas volantes brasileiras se concentram no campo da mulita, sendo as de Presidente Médici mais silicosas e as de Jorge Lacerda mais aluminosas.
 - . as cinzas volantes brasileiras comparadas com as cinzas de outros países, no diagrama $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, não apresentam diferenças significativas, tendendo a ser menos cálcicas e mais silicosas que as cinzas estrangeiras.

FIGURA 7 - Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Figueiras (PR)

FIGURA 8 - Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Jorge Lacerda (SC)

FIGURA 9 -Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Charqueadas (RS)

FIGURA 10 - Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 da cinza de São Jerônimo (RS)

FIGURA 11- Diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO e SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 das cinzas de Presidente Médici (RS)

FIGURA 12 - Posição das cinzas volantes brasileiras em relação às cinzas de outros países

8 ASPECTOS MINERALÓGICOS E ESTRUTURAIS DE CINZAS VOLANTES

8.1 Mineralogia e Morfologia das Cinzas Volantes

O estudo mineralógico de cinzas volantes, realizado por difratometria de raios X e microscopia, revela a presença de fases cristalizadas e vítreas.

As cinzas volantes são constituídas predominantemente por vidro sílico-aluminoso, quartzo, mulita, magnetita e hematita. Secundariamente, diferentes pesquisadores têm encontrado uma mineralogia complexa e variada, em função da composição do carvão, ambiente de armazenamento, condições de calcinação, etc. SIMON & JEFFERY (1960), estudando cinzas inglesas, encontraram os seguintes constituintes secundários: Cal livre (CaO), anidrita (CaSO_4), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferrito cálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), anatásio (TiO_2), γ alumina (Al_2O_3). REHSI (1973), estudando cinzas de lignito da Índia, encontrou gesso e melilita.

A mulita constitui uma das principais fases cristalizadas e tem importante papel, juntamente com o quartzo, na qualidade da pozolana. KOVACS (1974), em estudos microscópicos de varredura, verificou que após seis meses de hidratação, as partículas de cinzas volantes mais reativas, eram aquelas que continham inclusões de quartzo e mulita e não as totalmente vítreas. Nas cinzas, a mulita ocorre como inclusões aciculares na fase vítrea, à semelhança das agulhas de rutilo em quartzo. Sua gênese é decorrente das reações de mulitização da caulinita, quando do processo de combustão do carvão.

O quartzo é um mineral associado ao carvão, de origem detrítica e infusível nas condições de calcinação das termelétricas. Em condições de mais alta temperatura transforma-se em cristobalita. Normalmente ocorre sob forma angulosa e individualizado, embora sua ocorrência como inclusão possa também ser observada.

A magnetita e a hematita têm origem, principalmente, a partir de sulfetos de ferro na forma de pirita, marcassita e pirrotita. Ocorrem normalmente sob forma de opacos magnéticos esféricos ou como inclusões esféricas, regulares e irregulares na fase vítrea. Estão intimamente associados sob forma de grãos esféricos, sendo pouco comum observá-los individualizados.

A TABELA 17 apresenta a composição mineralógica de várias cinzas obtidas por KOKUBU (1968), SIMON & JEFFERY (1960) e WATT & THORNE (1965a).

TABELA 17 - Composição Mineralógica de Cinzas Volantes

Componente	Cinzas do Japão (a)	Cinzas da Inglaterra		Cinzas dos Estados Unidos (c)
		(b)	(c)	
Quartzo	5,4 - 11,8%	2,2 - 8,5%	1 - 6,5%	até 4%
Mulita	7,8 - 18,2%	6,5 - 14 %	9 - 35 %	até 16%
Magnetita	0,4 - 5,3%	1,1 - 2,7%	até 5 %	até 30%
Hematita	-	0,8 - 2,6%	até 1 %	até 8%
Vidro	69,4 - 84,4%	71 - 86 %	52 - 87 %	64 - 80%
Carbono	0,5 - 1,2%	0,6 - 3,1%	2 - 20 %	até 19%

- a) Kokubu em 12 amostras
- b) Watt e Thorne em 7 amostras
- c) Simon e Jeffery em 12 amostras

As cinzas volantes são constituídas de uma mistura de grãos de superfícies geralmente lisas e brilhantes, com dimensões e formas variadas. Apresentam dimensões que variam de 0,5 a 200 µm, JARRIGE (1971) e grãos de formas arredondadas a angulosas, esféricas a irregulares e alguns com inclusões gasosas ou sólidas.

WATT & THORNE (1965a) propõe uma classificação das partículas de cinzas volantes (TABELA 18) em 8 tipos, fundamentadas na forma, coloração, cristalinidade e textura. A dimensão das cinzas volantes não é considerada critério de classificação, mas verificou-se que os diferentes tipos de cinzas ocorrem predominantemente dentro dos intervalos apresentados na TABELA 18.

Nas cinzas volantes inglesas, WATT & THORNE (1965a) verificou-se que a maior parte dos grãos de cinzas volantes são constituídos, predominantemente, de partículas arredondadas vítreas (tipo 3) com aspecto *esponjoso* (estrutura vesicular) e, em menor proporção, de partículas esféricas vítreas (tipo 1). Partículas arredondadas, escuras e magnéticas (tipo 2) são comuns, mas menos frequentes e mais heterogêneas que os outros dois tipos. Outros tipos de grão de formas irregulares e angulosas (tipo 4 a 8) são pouco importantes e secundárias nas cinzas, com origem a partir de quartzo, sulfetos de ferro (pirita, marcassita) e carvão parcialmente calcinado.

FISCHER et alii (1977), fundamentado em observações por microscopia de luz transmitida, classifica as cinzas volantes em 11 classes morfológicas, baseando-se nos aspectos de forma, natureza das inclusões e opacidade, cuja classificação é apresentada na TABELA 19.

Os grãos opacos de formas irregulares (classe B) são provenientes da combustão incompleta de compostos carbonosos e as esferas opacas (classe J), predominantemente magnéticas, são constituídas de óxidos de ferro ou mistura destes com silicatos, originados da decomposição de sulfetos de ferro (pirita, marcassita, etc) associados ao carvão.

Os grãos não opacos (classe A, D, G a I e K) são originados da decomposição e fusão de minerais, principalmente de natureza silicática (argilo-minerais, micas, etc) associados ao carvão. Os grãos mistos (classe C e E) representam misturas

TABELA 18 - Classificação Morfológica de Cinzas Volantes por Microscopia (WATT & THORNE)

Tipo	Forma	Cor	Cristalinidade e Textura	Dimensão (µm)	Observação
1	esférica	colorido	a) vítreo, claro e compacto. b) vítreo com pequenas inclusões gasosas. c) vítreo com inclusões cristalinas. d) predominantemente cristalizado e compacto.	0 - 20	
2	esférica	castanho a preto	vítreo e compacto	5 - 30	aum.da color. sugere aum.do teor de ferro.
3	arredondada	branco em luz refletida	vítreo e <i>esponjoso</i>	10 - 200	
4	irregular	castanho	parcialmente cristalizado e compacto	10 - 100	superf. bem marcada e contorno irregular
5	irregular	cor variada em luz refletida	parcialmente cristalizado e compacto	50 - 500	aglomerado de partículas sinterizadas contendo geralmente partículas avermelhadas
6	irregular	preto	compacto ou poroso	20 - 200	carvão parcialmente calcinado
7	angular	colorido	cristalino e compacto	10 - 100	provável quartzo
8	angular	vermelho	cristalino e compacto	5 - 50	provável hematita

TABELA 19 - Classificação Morfológica de Cinzas Volantes por Microscopia (FISCHER et alii)

Classe	Forma	Transparência	Características
A	irregular	não opaco	
B	irregular	opaco	
C	irregular	misto	
D	arredondado	não opaco	estrutura vesicular
E	arredondado	misto	estrutura vesicular
F	angular	opaco	
G	esférica	não opaco	cenosfera (com inclusões gasosas)
H	esférica	não opaco	plerosfera (preenchida com grãos esféricos menores)
I	esférica	não opaco	esfera compacta
J	esférica	opaco	esfera compacta
K	esférica	não opaco	esfera com inclusões cristalinas ou superficiais

dos tipos opacos e não opacos.

As características de forma das partículas dependem das condições de exposição (temperatura e tempo) na câmara de combustão, McCRONE & DELLY (1973). FISCHER et alii (1977), fundamentado nas classes morfológicas, desenvolveu um modelo de gêse das partículas, descrito a seguir:

- . partículas irregulares de cinza (classe A a C) com pequeno grau de arredondamento, indicam condições de exposição limitada à alta temperatura, com características similares às partículas com calcinação incompleta, originadas de carvão, silicatos ou ambos.
- . partículas arredondadas com cavidades e vesículas (classe D e E) sugerem condições de exposição à alta temperatura ou tempo de permanência longo na zona de combustão.
- . partículas esféricas não opacas (classe G a I e K) são de natureza vítrea e geralmente transparentes, indicando a completa fução dos minerais silicáticos. As esferas podem ser compactas (classe I), com inclusões gasosas: cenósferas (classe G), com inclusões cristalinas aciculares (classe K) e preenchidas com esferas menores: plerosferas (classe H). As esferas opacas (classe J) são frequentemente magnéticas e constituídas de misturas de óxidos de ferro. As partículas esféricas são mais frequentes nas frações finas das cinzas.
- . partículas angulosas opacas (classe F) são pouco frequentes e predominantes nas frações grosseiras das cinzas, estando possivelmente relacionadas à combustão incompleta de material carbonoso, que acumula nas superfícies internas das caldeiras, McCRONE & DELLY (1973).

Analizando os resultados microscópicos de classificação morfológica obtidos por WATT & THORNE (1965a) e FISCHER (1977) acrescidos das observações morfológicas nas cinzas volantes brasileiras por microscopia de luz refletida e transmitida, po demos desenvolver as seguintes considerações:

- a) as cinzas são constituídas de partículas muito finas, de dimensões muito variadas, alguns menores que 1 μm , outros maiores que 100 μm , em média variando de 10 a 30 μm , não permitem estabelecer com segurança a frequência das diferentes classes morfológicas,
- b) as cinzas são muito heterogêneas na sua composição, decorrente da natureza e distribuição dos compostos orgânicos e inorgânicos nas partículas do carvão mineral. No mecanismo de formação das cinzas, além das condições de temperatura e tempo de permanência na câmara de combustão, tem importância a dimensão e composição de cada partícula individual de carvão; e,
- c) a classificação deve ser simples, de modo a permitir generalização e classificação das partículas de cinzas em classes menos numerosas, em função do objetivo do trabalho.

A TABELA 20 proposta é modificada das tabelas de WATT e FISCHER e é adaptada para estudos microscópicos por luz refletida e transmitida. É fundamentada na transparência, forma, cristalinidade, refletividade e natureza de inclusões.

A combustão das partículas de carvão ocorre em condições rápidas e com pequeno contato entre as partículas, dificultando as reações de equilíbrio entre elas. A rigor, cada partícula de carvão apresenta uma microcombustão diferenciada em função do seu conteúdo de voláteis, componentes carbonosos, natureza dos constituintes mineralógicos associados e dimensão das partículas.

Experiências de síntese, LEES (1948) e WATT & THORNE (1965a) de cinzas volantes em laboratório evidenciaram a correlação entre a natureza e morfologia das cinzas volantes com os constituintes mineralógicos associados às partículas de carvão e às condições de calcinação. WATT admite que cada partícula de cinza volante é proveniente da ignição de uma partícula de carvão, com no máximo duas espécies minerais distintas, o que permite supor, pela análise da cinza, a sua possível procedência mineralógica. Entretanto, o estudo petrográfico do carvão, SCHNEIDER (1978)

TABELA 20 - Classificação Morfológica de Cinzas Volantes

Transparência	Forma	Natureza	Observações	Classe
Não Opacos	Irregular	Cristalizada	Não apresenta inclusões gasosas, anisótropa em luz transmitida, angulosas a subangulosas e cor clara, constituída provavelmente de quartzo.	1a
		Vítrea	Apresenta inclusões gasosas e sólidas (metálicas, carbonosas, aciculares), isotropa em luz transmitida, subangulosa a arredondada, cores variadas. Alguns apresentam estruturas reliquias do carvão, às vezes, associadas a partículas carbonosas e fase metálica.	1b
	Variada de aspecto esponjoso	Vítrea	Apresenta estrutura vesicular, conferindo um aspecto esponjoso, formas tendendo a arredondadas, podem apresentar inclusões gasosas e sólidas.	2
	Esférica	Vítrea	Esferas sólidas, sem inclusões, podendo apresentar colorações e índices de refração distintos.	3a
		Vítrea	Esferas com inclusões gasosas (cenosferas) ou preenchidas com esferas menores metálicas ou não (plerosfera).	3b
		Vítrea	Esferas com inclusões aciculares de mullita.	3c
Opacos	Irregular	Amorfa e Cristalizada	Apresentam caráter magnético (metálico) ou não (carbonosos), com formas angulosas e dendríticas.	4
	Esférica	Cristalizada	Apresentam caráter magnético com predominância de óxido de ferro. Em luz refletida, geralmente apresentam textura variada com cristais regulares, alongados, interdigitados, etc.	5

tem evidenciado que os minerais podem ocorrer na forma de inclusões minerais, intimamente misturados com o carvão ou como agregados, procedentes das rochas (argilitos, siltitos, etc) encaixantes.

8.1.1 Caracterização Mineralógica por Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases cristalizadas presentes e para o controle da composição mineralógica entre as amostras de cinzas volantes. A quantificação do teor de quartzo e mulita foi desenvolvida em algumas amostras selecionadas.

Os raios X são ondas eletromagnéticas, similares à luz, de comprimentos de onda muito curtos, entre 0,1 e 10 Å. Os cristais apresentam uma estrutura atômica cujos intervalos entre os planos reticulares são da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de ondas de raios X. Em consequência, os raios X são difratados pelos retículos, como a luz é pelos cristais, produzindo fenômenos de interferência semelhantes. As condições de difração de uma radiação, para uma família de planos reticulares, é definida pela lei de Bragg ($n \lambda = 2d \sin \theta$), KLUG & ALEXANDER (1954).

A intensidade de reflexão de uma mesma família de planos reticulares varia com a constituição da malha elementar e da natureza dos constituintes do cristal. Cada espécie cristalina apresenta um diagrama de difração característico, representado por raios de difração cuja posição e intensidade correspondem à sua estrutura cristalina. Numa mistura de substâncias cristalinas, pode ocorrer a superposição de diversas raios de difração de cristais distintos o que pode dificultar a identificação das fases.

A análise quantitativa por difratometria de raios X fundamenta-se no princípio de que as intensidades das raios de

difração de uma fase cristalina são diretamente proporcionais à sua concentração. KLUG & ALEXANDER (1954) demonstram este princípio através da fórmula:

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{q_1 x_1 u_1 + (1 - x_1) u_m} \quad , \text{ onde:}$$

I_1 = intensidade da raia de difração do mineral

x_1 = concentração do mineral

q_1 = massa específica do mineral

u_1 = coeficiente de absorção de massa do mineral

u_m = coeficiente de absorção de massa da matriz

k_1 = constante de proporcionalidade que depende da natureza do mineral, intensidade da radiação incidente e geometria do equipamento.

Os métodos quantitativos baseiam-se na comparação da intensidade de raia de difração de uma fase mineralógica a ser quantificada da amostra, com a intensidade da mesma raia de padrões adequadamente preparados ou selecionados, FORMOSO (1980). Os métodos de quantificação utilizados foram;

a) método das adições: o método fundamenta-se em obter uma curva de calibração a partir da adição, em porcentagens crescentes, da fase mineralógica a ser quantificada na mistura. A partir da curva obtida, pode-se extrapolar o teor da fase de interesse na mistura.

Este método foi utilizado para a amostra nº 4649, cinza de Jorge Lacerda, selecionada para a confecção das misturas padrões utilizadas no método do padrão interno e para a amostra nº 4608, para comprovar a exatidão dos métodos de quantificação utilizados.

b) método do padrão interno: o método consiste em comparar a in-

tensidade da fase mineralógica a ser dosada na mistura com a intensidade da raia selecionada de um componente (padrão interno), acrescido à mistura em proporção determinada. Utilizando-se de uma curva de calibração do fator analítico

$R_I: \frac{I_{\text{mineral}}}{I_{\text{padrão}}}$ em função da concentração desta fase em amostras

com concentração conhecida (mistura-padrão), calcula-se o teor da fase de interesse. Este método tem como grande vantagem a eliminação da medida do coeficiente de absorção da massa da mistura e como inconveniência dispender um tempo longo, porque necessita da elaboração de uma curva de calibração a partir de misturas-padrões, com a fase mineralógica de interesse em proporções crescentes, acrescidas do padrão interno em teor constante. Apesar deste inconveniente o método é o mais recomendado e utilizado na determinação quantitativa precisa de fases mineralógicas.

Este método foi utilizado para a determinação dos teores de quartzo e mulita em 22 amostras de cinzas volantes brasileiras.

Foram analisadas 30 amostras de cinzas no equipamento de raios X, marca Rigaku, modelo Geigerflex - 3 KW, com sistema de difratometria e espectrometria de raios X. A difratometria de raios X é equipada com goniômetro de varredura horizontal, sistema de integração da área do pico e tubo de cobre com potência de 1,5 KW.

As cinzas analisadas apresentam a seguinte distribuição:

- . cinza de Figueiras (PR) = 3 amostras
- . cinza de Jorge Lacerda (SC) = 17 amostras
- . cinza de Charqueadas (RS) = 5 amostras
- . cinza de S. Jerônimo (RS) = 2 amostras
- . cinza Presidente Médici (RS) = 3 amostras

Com base nos difratogramas em anexo (ANEXO 1), foram caracterizados os seguintes componentes cristalizados:

TABELA 21 - Composição Mineralógica por Difractometria de Raios X de Cinzas Volantes

Componente Mineralógico	Distância Interplanar Principal em Å
Mulita	3,39
Quartzo	3,34
Hematita	2,70
Magnetita	2,51

O exame mais acurado dos difratogramas permite observar a elevação do *ruído de fundo* entre 15 e 35° (halo de amorfização) devido à presença de material vítreo.

Não se constatarem diferenças mineralógicas qualitativas entre as amostras. As diferenças observadas foram de natureza quantitativa. Observe-se que apenas quartzo e mulita foram avaliados quantitativamente, sendo necessário ressaltar que o material restante é constituído de vidro (mais de 50%) e de magnetita e hematita que ocorrem em pequena quantidade e com baixa resolução roentgenográfica.

Na determinação quantitativa das cinzas volantes foi utilizado como padrão interno a fluorita e adições de quartzo puro da areia Jundu (SP) e cristais de mulita, coletados de refratário sílico-aluminoso.

O método das adições foi utilizado em duas amostras de cinzas volantes de Jorge Lacerda. A amostra 4649 foi selecionada para a preparação de misturas-padrões e a amostra 4608 foi quantificada para comparação com o método do padrão interno.

Inicialmente, foram preparadas duas séries de a-

mostras padrões, adicionando-se na amostra 4649, denominada ora em diante de matriz, quantidades crescentes de quartzo e mulita, e quantidades constantes de fluorita (10,0%), esta última com função de padrão interno (TABELA 22).

TABELA 22 - Composição das Amostras Padrões

Série Quartzo					Série Mulita				
Padrão	Quartzo (g)	Matriz (g)	Fluorita (g)	Adição de quartzo	Padrão	Mulita (g)	Matriz (g)	Fluorita (g)	Adição de mulita
Q0	-	10,000	1,000	0 %	M0	-	10,000	1,000	0 %
Q1	1,000	9,000	1,000	10,0%	M1	1,000	9,000	1,000	10,0%
Q2	2,000	8,000	1,000	20,0%	M2	2,000	8,000	1,000	20,0%
Q3	3,000	7,000	1,000	30,0%	M3	3,000	7,000	1,000	30,0%

Para uniformizar a granulometria das amostras padrões, a matriz, o quartzo, a mulita e a fluorita foram submetidas a moagem em almofariz de porcelana, de modo que passassem na peneira nº 200 ($<74 \mu\text{m}$). Uma vez acertadas as proporções, as amostras padrões foram homogeneizadas e moídas simultaneamente no moinho vibratório Herzog, durante um minuto.

As raias de difração escolhidas para a mulita, o quartzo e a fluorita são dadas abaixo, com as respectivas posições angulares:

TABELA 23 - Raias de Difração Seleccionadas de Mulita, Quartzo e Fluorita para a Determinação Quantitativa

Componente	d (Å)	2 θ
Mulita	5,37	16.5°
Quartzo	4.26	20.9°
Fluorita	3.15	28.3°

As intensidades das raias de difração foram obtidas por integração da área da raia de difração, com desconto do *ruído de fundo* (back-ground), utilizando a técnica de varredura descontínua (step scanning). A cada intervalo de $0,5^\circ$ a intensidade da raia de difração foi submetida a um tempo de contagem de 10 segundos, sendo registrado tanto graficamente, como sob a forma de contagens, com auxílio da processadora Hewlet Packard 9810A.

As condições operatórias, comuns às duas séries, foram as seguintes:

radiação:	CuK α
tensão:	35kV
corrente:	15mA
velocidade de varredura: . . .	$1^\circ/\text{min}$
fenda receptora:	0,30mm
fenda divergente:	$1/2^\circ$
fenda de espalhamento:	$1/2^\circ$

Para a obtenção da intensidade das raias de difração, foram preparadas 3 lâminas para cada amostra padrão, sendo considerada a média de três determinações na elaboração dos gráficos, que expressam a variação da intensidade da raia em função dos teores adicionados de quartzo e mulita.

Os gráficos obtidos a partir da variação de intensidades da raia de difração da mulita e quartzo com as respectivas concentrações adicionadas permitem determinar os teores de quartzo e mulita presentes nas cinzas volantes. Como a cinza volante contém quartzo e mulita, as respectivas curvas não passam pela origem, cortando as abcissas em valores negativos. Estes valores, em termos absolutos, representam o teor de quartzo e mulita presentes originalmente nas cinzas volantes.

Os gráficos obtidos para a determinação do teor de quartzo e mulita na amostra 4649 são apresentados nas FIGURAS

13 e 14. O mesmo procedimento foi adotado para a amostra 4608.

Os teores de quartzo e mulita obtidos pelo método da adição, nas amostras 4649 e 4608 de cinzas da termelétrica Jorge Lacerda (SC) são apresentados na TABELA 24:

Tabela 24 - Teor de Quartzo e Mulita pelo Método da Adição

Amostra nº	Quartzo (%)	Mulita (%)
4608	17,0	26,0
4649	16,9	21,3

Considerando que as cinzas volantes brasileiras têm mineralogias semelhantes, com características químicas e estruturais das fases presentes muito próximas, selecionou-se a amostra 4649 para a elaboração de curvas de calibração para a quantificação de quartzo e mulita pelo método do padrão interno.

Uma vez conhecidos os teores de quartzo e mulita na amostra 4649, procedeu-se à correção da porcentagem desses dois componentes nas amostras padrões, obtendo-se, assim, as curvas de calibração definitivas (FIGURAS 15 e 16).

Para avaliar a precisão dos métodos de quantificação compararam-se os resultados de análise da amostra nº 4608 pelos métodos utilizados expostos na TABELA 25. Verificam-se valores muito próximos para os dois métodos, com menor dispersão para a determinação de quartzo. A maior dispersão para a mulita se deve a sua orientação preferencial.

Os teores de quartzo e mulita, obtidos pelos métodos do padrão interno, em 22 amostras de cinzas volantes brasileiras são apresentados na TABELA 26.

Os teores mais altos de quartzo foram determina-

FIGURA 13- Determinação do teor de mulita, na amostra 4649, pelo método da adição

FIGURA 14- Determinação do teor de quartzo, na amostra 4649, pelo método da adição.

FIGURA 15 - Curva de calibração da mulita para o método do padrão interno.

FIGURA 16 - Curva de calibração do quartzo para o método do padrão interno.

TABELA 25 - Teor de Quartzo e Mulita na Amostra 4608 pelos Métodos das Adições e do Padrão Interno

Método	Quartzo (%)	Mulita (%)
das adições	17,0	26,0
padrão interno	16,9	23,9

TABELA 26 - Resultados de Quantificação de Quartzo e Mulita pelo Método do Padrão Interno

	Referência	Quartzo (%)	Mulita (%)
F	3615	9,7	nd
	3616	13,2	nd
	3617	13,2	nd
J.L.	545	20,5	25,3
	1260	13,6	15,4
	2940	16,7	20,5
	4608	16,9	23,9
	4611	16,3	25,0
	4618	15,9	22,5
	4732	17,4	23,6
	7050	17,4	21,1
	7052	15,7	22,2
	12677	13,4	26,7
	12678	14,7	22,5
S.J.	s/n	24,2	18,0
	14004	14,5	16,9
Ch.	533	29,4	10,5
	1366	40,3	15,8
	s/n-D	30,6	21,4
	14003	31,6	23,6
P.M.	s/n	32,3	20,8
	14065	35,8	16,4

F. = Figueiras

J.L. = Jorge Lacerda

S.J. = S. Jerônimo

Ch. = Charqueadas

P.M. = Presid. Médici

dos nas cinzas de Presidente Médici (RS) e Charqueadas (RS) e os valores mais baixos nas cinzas de Figueiras (PR) e Jorge Lacerda (SC). A frequência do quartzo nas cinzas está relacionada, diretamente, à sua presença no carvão matriz. Os resultados obtidos indicam que os carvões do Rio Grande do Sul são mais quartzo sos que os carvões do Paraná e Santa Catarina. Embora o quartzo seja considerado infusível por alguns autores WATT & THORNE (1965a) nas condições de calcinação das termelétricas, é lícito supor que aqueles associados a argilo-minerais, de granulação fina, participem, em parte, das reações de formação da fase vítrea sílico-aluminosa.

A mulita provém, essencialmente, da caulinita por reações durante a combustão do carvão. Sua presença e frequência nas cinzas volantes está relacionada à composição do carvão e às condições de calcinação. As cinzas de Jorge Lacerda e Charqueadas apresentam, de um modo geral, os maiores teores de mulita, enquanto as de São Jerônimo apresentam-na em seus menores valores. As cinzas de Figueiras, devido ao seu alto teor em Fe_2O_3 , que interfere nos picos de difração pela elevação do *ruído de fundo*, impossibilitaram a determinação quantitativa do teor de mulita, identificada na difratometria qualitativa. Pode-se, entretanto, afirmar que este teor se situa abaixo de 4,6%, (FIGURA 15).

A similaridade de composição e teor de compostos cristalizados presentes nas cinzas, com exceção da cinza de Figueira, faz supor que os teores de fase vítrea nas diferentes cinzas sejam similares, com tendência a ser maior na de Jorge Lacerda.

Em resumo, pode-se afirmar que as cinzas volantes brasileiras apresentam composições mineralógicas semelhantes, diferindo apenas na proporção de seus constituintes.

8.1.2 Caracterização Mineralógica por Microscopia

O estudo foi desenvolvido em 31 amostras de cin-

zas volantes brasileiras, combinando as técnicas da microscopia de luz transmitida e refletida para a determinação de suas características óticas e morfológicas. Complementarmente utilizou-se os recursos da microscopia eletrônica de varredura (SEM) e da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em quatro amostras de cinzas volantes, sendo duas da termelétrica de Jorge Lacerda (4608 e 4618), uma de Charqueadas (14003) e outra de Presidente Médici (14065).

Não se abordarão pormenores sobre o uso das microscopias de luz transmitida e refletida, por serem técnicas corrente e rotineiramente utilizadas nas pesquisas mineralógicas.

Na microscopia de luz transmitida foi utilizado como líquido de imersão, o álcool benzílico, de índice de refração 1,54. Em condições particulares (determinação do índice da fase vítrea), foram utilizados líquidos de índice de refração conhecidos da bateria de líquidos (Cargille).

Na microscopia de luz refletida foram utilizadas seções polidas, confeccionadas à vácuo, com poliéster.

O microscópio utilizado para o estudo microscópico de luz transmitida e refletida e para a documentação fotográfica das feições microscópicas de interesse foi o Fotomicroscópio Zeiss, modelo III-Pol.

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram desenvolvidas em um microscópio Jeol, modelo JSM. O microscópio é constituído por um dispositivo de varredura, no qual a superfície da amostra é explorada por um fino feixe de elétrons. As informações colhidas são projetadas em um tubo Braun sob forma de imagens de elétrons secundários. As imagens obtidas apresentam uma grande profundidade de campo e boa resolução.

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi de marca Jeol, modelo JEM. Seu funcionamento obedece ao

mesmo princípio da microscopia óptica. Uma imagem ampliada do objeto é obtida por lentes eletromagnéticas. A observação é possível somente para um determinado plano da amostra, limitado por uma profundidade de campo que é, entretanto, cem vezes superior à do microscópio óptico para um aumento de 1000 vezes. A amostra deve ser transparente aos elétrons, com uma espessura mínima de 10 a 100 μm . Este equipamento permite obter detalhes acurados da estrutura dos cristais, como também obter diagramas de difração eletrônica, REGOURD (1975).

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão combinadas com a difração eletrônica permitiram obter informações acerca da morfologia e natureza do carbono presente nas cinzas volantes brasileiras.

8.1.2.1 Microscopia das cinzas volantes brasileiras

Foram estudadas, por técnicas microscópicas, 31 amostras de cinzas, assim distribuídas:

. cinzas de Figueiras	(PR)	=	3 amostras
. cinzas de Jorge Lacerda	(SC)	=	18 amostras
. cinzas de Charqueadas	(RS)	=	5 amostras
. cinzas de São Jerônimo	(RS)	=	2 amostras
. cinzas de Presidente Médici	(RS)	=	3 amostras

Estudo Microscópico das Cinzas de Figueiras (PR)

São constituídas, predominantemente, por grãos não opacos, de forma irregular (classe 1b), subangulosas a arredondadas, com inclusões gasosas e sólidas (metálicas), impregnadas de material carbonoso e formas de aspecto *esponjoso* (classe 2). Secundariamente são também observados grãos irregulares com

estruturas orientadas, reliquiares de carvão.

As formas esféricas não opacas, de dimensão média 10 a 15 μm , são sólidas (classe 3a) ou do tipo cenosfera (classe 3b) e as opacas (classe 5) são de caráter magnético e dimensão média 20 μm . Estas formas são pouco comuns nas cinzas de Figueiras.

Os grãos opacos, proporcionalmente às outras cinzas são mais abundantes. Ocorrem preferencialmente em formas irregulares (classe 4), rico em vesículas, sendo alguns preenchidos por grãos menores de forma esférica e irregular.

As fotomicrografias de 25 a 30 complementam o estudo microscópico das cinzas de Figueiras.

FOTOMICROGRAFIA DAS CINZAS DE FIGUEIRAS (FOTOS DE 25 a 30)

FOTO 25 - Aspecto geral da cinza nº 3615, sob luz transmitida, observando grãos de formas irregulares, de diferentes transparências e grãos esféricos vítreos e opacos magnéticos. Aumento 156 vezes.

FOTO 26 - Detalhe do grão irregular vítreo (classe 1b) com inclusões irregulares e arredondadas de opacos. Aumento 390 vezes.

FOTO 27 - Aspecto geral da cinza Figueiras, sob luz refletida, observando-se os diferentes aspectos morfológicos das partículas de brilho metálico e não metálico. Aumento 156 vezes.

FOTO 28 - Detalhe de grão não metálico (classe 2), com textura diferenciada, microgranular mais clara (cinza clara). Observa-se poros e inclusões metálicas esféricas. Aumento 250 vezes.

FOTO 29 - Detalhe de grão com borda metálica e núcleos preenchidos de grãos metálicos e não metálicos, alguns esféricos. Aumento 250 vezes.

FOTO 30 - Detalhe de um grão irregular, não metálico, com estrutura orientada (classe 1b), possivelmente relacionada com a textura original do carvão. Observa-se também, grão esférico (cenosfera) com inclusões gasosas e metálicas (classe 3b). Aumento 250 vezes.

Estudo Microscópico das Cinzas de Jorge Lacerda (SC)

As amostras de cinzas são muito variadas entre si quanto a dimensão dos grãos. Ocorrem em granulometrias muito finas até grosseiras, dependendo do tratamento de classificação a que foram submetidas. As amostras não classificadas apresentam aspectos morfológicos e granulométricos mais heterogêneos que aquelas classificadas em finas e grossas.

Os grãos não opacos irregulares (classe 1b) e esponjosos (classe 2) são frequentes, mas não tão abundantes como em outras cinzas, devido à grande frequência de grãos não opacos esféricos vítreos (classe 3a, 3b e 3c). A frequência dos grãos esféricos vítreos está próxima de 1:1 em relação aos outros grãos não opacos.

Os esferólitos vítreos são mais desenvolvidos do que em outras cinzas, podendo atingir até 100 μm . Entretanto, a dimensão média dos grãos é variada de amostra para amostra: nas amostras de granulometria mais fina a dimensão média é de 5 a 10 μm e nas mais grosseiras de 30 a 50 μm . De um modo geral, as cinzas de granulação mais fina são as mais ricas em esferólitos vítreos.

Os opacos são metálicos, embora os de natureza carbonosa estejam presentes. Predominam as formas esféricas (classe 5) de dimensões variadas de 5 a 50 μm , mais frequentes nas cinzas de granulação mais grossa.

Aspecto interessante e importante é a presença constante de grãos esféricos vítreos, com inclusões aciculares de mulita (classe 3c).

As amostras do silo 1 e 2 são normalmente mais grosseiras que as amostras do silo 3 e 4.

Complementarmente ao estudo microscópico por luz

refletida e transmitida, são apresentados aspectos morfológicos de cinzas volantes observados por microscopia de varredura (FOTO 37 a 40), onde são observados aspectos microestruturais das partículas.

As fotomicrografias de 31 a 40 complementam o estudo microscópico das cinzas de Jorge Lacerda.

FOTOMICROGRAFIAS DAS CINZAS DE JORGE LACERDA (FOTOS DE 31 a 40)

FOTO 31 - Aspecto geral de uma cinza sob luz transmitida, excepcionalmente rica em esferólitos vítreos. Aumento 156 vezes.

FOTO 32 - Aspecto de grãos não opacos, esponjosos e esféricos e grãos esféricos e irregulares opacos. Aumento 390 vezes.

FOTO 33 - Grão esférico vítreo, preenchido com esferas menores (pleiosferas) (classe 3b). Aumento 390 vezes.

FOTO 34 - Grão esférico vítreo com inclusões de mulita (classe 3c) e grãos esponjosos (classe 2). Aumento 625 vezes.

FOTO 35 - Cinzas volantes mais finas, sob luz refletida, constituída de grãos não metálicos esponjosos e esféricos. As fases metálicas são predominantemente esféricas. Aumento 250 vezes.

FOTO 36 - Aspecto geral de cinza mais grosseira, com esferólitos não metálicos mais desenvolvidos e grãos esponjosos. Aumento 125 vezes.

FOTO 37 - Aspecto geral da cinza (am.4608), sob microscopia de varredura, observando-se grãos esféricos vítreos (V) e metálicos (M) e grãos de aspecto *esponjoso*. Aumento 1000 vezes.

FOTO 38 - Detalhe de um esferólito vítreo da foto 37, observando-se sua textura superficial do grão e inclusão cúbica na superfície de um dos esferólitos (em cima a esquerda). Aumento 6000 vezes.

FOTO 39 - Aspecto de um grão *esponjoso* da amostra 4618, observando-se a íntima associação com grãos esféricos. Aumento 1000 vezes.

FOTO 40 - Detalhe do grão de aspecto *esponjoso* da foto 39. Aumento 6000 vezes.

Estudo Microscópico das Cinzas de São Jerônimo (RS)

Apresentam características bem distintas em relação a outras cinzas, com algumas semelhanças com Figueiras.

Predominam grãos grosseiros com formas não opacas, irregulares (classe 1b) e esponjosas (classe 2).

Os grãos opacos, de natureza metálica e carbonosa são de formas irregulares, com estrutura porosa e, frequentemente, associados à fase vítrea, lembrando feições estruturais do carvão original.

Não se observam esferólitos e são frequentes as inclusões de mulita na fase vítrea. As acículas de mulita encontram-se preferencialmente nos vidros de coloração amarelo-esverdeados.

Alguns grãos apresentam borda com característica de início de fusão. Na FOTO 44 observa-se, por exemplo, uma região mais clara, menos porosa e mais homogênea, sugestiva daquele processo.

As fotomicrografias de 41 a 44 complementam o estudo microscópico das cinzas de São Jerônimo.

grando, portanto, a possibilidade de serem as cinzas de São Jerônimo
as mesmas que foram encontradas em São Jerônimo, e não as cinzas de São
Jerônimo, e não as cinzas de São Jerônimo, e não as cinzas de São Jerônimo,
e não as cinzas de São Jerônimo, e não as cinzas de São Jerônimo.

FOTOMICROGRAFIA DAS CINZAS DE SÃO JERÔNIMO (FOTOS DE 41 a 44)

As cinzas de São Jerônimo, fotografadas em 41 a 44, são as mesmas
que foram encontradas em São Jerônimo, e não as cinzas de São Jerônimo,
e não as cinzas de São Jerônimo, e não as cinzas de São Jerônimo.

FOTO 41 - Aspecto geral da cinza, sob luz transmitida, observando-se grãos vítreos e opacos, de formas irregulares e esponjosos. São frequentes grãos com inclusões aciculares de mulita. Aumento 156 vezes.

FOTO 42 - Detalhe de grão irregular com inclusões aciculares de mulita (classe 1b). Aumento 390 vezes.

FOTO 43 - Aspecto geral, sob luz refletida, de um grão grosseiro de estrutura porosa constituída de fase vítrea, metálica e carbonosa (classe 1b). Estrutura, possivelmente relacionada com a estrutura do carvão. Aumento 62,5 vezes.

FOTO 44 - Aspecto, sob luz refletida, de zona de reação, por fusão, apresentando zona externa vítrea, pouco porosa, e no núcleo zonas reliquiares do grão original do carvão. Aumento 125 vezes.

Estudo Microscópico das Cinzas de Charqueadas (RS)

Os grãos não opacos, arredondados, de aspecto esponjoso (classe 2) são característicos e frequentes nestas cinzas. Alguns grãos não opacos, irregulares (classe 1b), com estruturas orientadas, reliquiares do carvão, são observados em algumas cinzas.

Os esferólitos vítreos (classe 3a e 3b) são pouco frequentes e de dimensões pequenas (15 μm), com dimensões máximas de 40 μm . As inclusões gasosas e opacas são comuns, sendo raras as inclusões aciculares nos esferólitos (classe 3c).

Os grãos opacos ocorrem tanto sob a forma irregular (classe 4) como esférica (classe 5), sendo predominantes as formas irregulares, associadas à fase vítrea, de natureza carbonosa. A frequência de grãos opacos é maior nas amostras 533 e 14005.

As cinzas secas (s/nº, 1366 e 14003) coletadas mecanicamente, próximas à chaminé apresentam maior frequência de esferólitos vítreos que as cinzas úmidas (533 e 14005), depositadas nos condutos dos gases e nas caldeiras, transportadas pela água.

Aspectos morfológicos e microestruturais das partículas de cinzas da amostra 14003, observados por microscopia de varredura (FOTO 49 a 52), complementam as observações microscópicas.

As fotomicrografias de 45 a 52 complementam o estudo microscópico das cinzas de Charqueadas.

FOTOMICROGRAFIA DAS CINZAS DE CHARQUEADAS (FOTOS 45 a 52)

FOTO 45 - Aspecto geral da cinza, sob luz transmitida, observando-se a predominância de grãos esponjosos. Observam-se também grãos opacos irregulares e esfêricos. Os esferólitos vítreos são pouco frequentes. Aumento 156 vezes.

FOTO 46 - Aspecto, em luz transmitida, de opacos irregulares e grãos esponjosos. Os esferólitos vítreos são pouco frequentes. Aumento 390 vezes.

FOTO 47 - Aspecto geral, sob luz refletida, observando-se o aspecto esponjoso e irregular de grãos não metálicos, alguns com estruturas reliquiares do carvão . Aumento 125 vezes.

FOTO 48 - Aspecto, sob luz refletida, de grão grosseiro de cinzas com inclusões metálicas e fase metálica irregular. Aumento 250 vezes.

FOTO 49 - Aspecto geral da cinza (am. 14003), sob microscopia de varredura, observando-se os grãos de aspecto *esponjoso* (classe 2) e grãos esféricos vítreos (V) e metálicos (M). Aumento 1000 vezes.

FOTO 50 - Aspecto geral da amostra 14003, sob microscopia de varredura, observando-se grãos de aspecto *esponjoso* (classe 2) e um esferólito com inclusão prismática na sua superfície. Aumento 1000 vezes.

FOTO 51 - Aspecto de uma feição morfológica de grão de aspecto *esponjoso* (classe 2) da amostra 14003. Aumento 1000 vezes.

FOTO 52 - Detalhe da foto 51, onde observa-se a associação da morfologia do grão de aspecto *esponjoso* com os esferólitos. Aumento 4000 vezes.

Estudo Microscópico das Cinzas de Presidente Médici (RS)

As formas não opacas irregulares (classe 1a e 1b) e esponjosas (2) são predominantes e características nestas cinzas.

Esferólitos vítreos (classe 3a e 3b) são também observados e mais frequentes do que em Charqueadas. São pouco desenvolvidos, com dimensão média de 15 μ m. As inclusões gasosas e opacas são comuns, sendo raras as inclusões aciculares de multita nos esferólitos vítreos (classe 3c).

Os grãos opacos ocorrem predominantemente sob a forma de esferólitos metálicos (classe 5), sendo raros na forma irregular.

As cinzas de Presidente Médici têm em comum às cinzas de Charqueadas a predominância de formas não opacas irregulares e esponjosas. Diferenciam-se pela maior frequência de esferólitos vítreos em Presidente Médici e pela maior frequência de grãos carbonosos associados a grãos irregulares, com estruturas orientadas, reliquiares do carvão, em Charqueadas.

Aspectos morfológicos e microestruturais das partículas de cinzas da amostra 14065, observados por microscopia de varredura (FOTOS 57 a 60) complementam as observações microscópicas.

As fotomicrografias de 53 a 60 complementam o estudo microscópico das cinzas de Presidente Médici.

FOTOMICROGRAFIA DAS CINZAS DE PRESIDENTE MÉDICI
(FOTOS DE 53 A 60)

FOTO 53 - Aspecto geral da cinza, em luz transmitida, observando-se grãos não opacos esponjosos e irregulares. Observa-se também esferólitos vítreos e opacos. Aumento 390 vezes.

FOTO 54 - Aspecto geral da cinza, em luz refletida, observando-se a morfologia dos grãos não metálicos (esponjosos e irregulares) e esferólitos metálicos e não metálicos. Aumento 250 vezes.

FOTO 55 - Grãos não metálicos com estrutura vesicular e inclusões metálicas, observados em luz refletida. Aumento 250 vezes.

FOTO 56 - Detalhe da textura dos esferólitos metálicos constituídos de 1 fase mais clara e outra mais escura. Aumento 250 vezes.

FOTO 57 - Aspecto geral da amostra 14065, sob microscópio de varredura, observando-se grãos esféricos e de aspecto *esponjoso*. Aumento 1000 vezes.

FOTO 58 - Detalhe do grão de aspecto esponjoso da foto 57, observando minúsculas esferas associadas ao grão . Aumento 6000 vezes.

FOTO 59 - Aspecto, sob microscopia de varredura, de um grão esférico (classe 3b) de cinza (14065) contendo esferas menores em seu interior (plerosfera). Aumento 1000 vezes.

FOTO 60 - Aspecto, sob microscopia de varredura, de grãos esféricos e de aspecto esponjoso da amostra 14065. Aumento 1000 vezes.

8.1.2.2 Observações microscópicas complementares

WATT & THORNE (1965a) no estudo de síntese de cinzas volantes determinou o índice de refração de esferólitos de cinzas (TABELA 2), obtidas com minerais fundidos, associados ao carvão mineral. Neste estudo aquele autor determinou índices de refração de esferas vítreas, valores de 1,48 a 1,58, segundo a natureza das partículas minerais originais.

Observa-se, pela correlação dos índices de refração com a natureza dos minerais, que os índices maiores (1,58) são decorrentes de aluminossilicatos contendo ferro na sua estrutura (biotita, hornblenda e turmalina).

Os índices de refração determinados em esferólitos vítreos de cinzas volantes brasileiras variam de 1,50 a 1,65, valores distintamente mais altos que aqueles obtidos por WATT & THORNE (1965a).

Verificou-se uma correlação entre a coloração dos esferólitos vítreos e o índice de refração (n) obtido. A TABELA 27 a seguir, apresenta os resultados obtidos:

Tabela 27 - Correlação Entre o Índice de Refração e a Coloração de Esferólitos

Índice de Refração (n)	Cor
~ 1,50	Incolor a róseo
1,57 - 1,58	Amarelo claro a verde claro
1,61 - 1,62	Amarelo esverdeado
1,64 - 1,65	Laranja a vermelho

A maioria dos esferólitos apresentam índices de refração próximos a 1,57. Os baixos (próximos a 1,50) e os altos índices (maior que 1,62) são de observação rara. Não foram detecta dos índices de refração que permitissem caracterizar as cinzas das diferentes termelétricas.

A variação dos índices de refração (de 1,50 a 1,65) reflete a variação na composição química dos esferólitos ví treos de natureza sílico-aluminosa, constituídos de Si, Al, K, Ca, Fe em proporções variadas, segundo a composição mineralógica do carvão original. Os índices de refração aumentam com a coloração, sendo o ferro e o titânio os principais elementos corantes das cinzas.

Os índices de refração determinados, acrescidos das observações obtidas por microsonda eletrônica (ítem 7) permi tem discordar do modelo de formação de cinzas volantes estabelecido por LEES (1948), segundo o qual cada partícula de cinza é decorrente da fusão de, geralmente, uma espécie mineral, que re flete a sua composição no índice de refração do vidro.

A morfologia e a cristalinidade do carbono presen te em quatro amostras (4608, 4618, 14003 e 14065) de cinzas vo lantes, das três principais termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral (Jorge Lacerda, Charqueadas e Presidente Médici), foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão e difra ção eletrônica (FOTOS 61 a 64).

O carbono nas cinzas volantes estudadas é mais fre qüente naquelas procedentes da termelétrica Jorge Lacerda e me nos freqüente na de Presidente Médici. Apresenta morfologia varia da, estando presente na forma de massas irregulares, aglomerados reticulares e esferas.

O grau de cristalização do carbono varia segundo as condições de queima do carvão, UCHIKAWA & UCHIDA & OGAWA(1982). Todas as cinzas estudadas apresentam ã difração eletrônica, halos

FOTOMICROGRAFIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E
DIFRAÇÃO ELETRÔNICA (FOTOS 61 A 64)

FOTO 61 - Morfologia do carbono na amostra 4608 (Jorge Lacerda) por microscopia eletrônica de transmissão e padrão de difração eletrônica do carbono da cinza volante.

FOTO 62 - Morfologia do carbono na amostra 4618 (Jorge Lacerda) por microscopia eletrônica de transmissão e padrão de difração eletrônica do carbono da cinza volante.

FOTO 63 - Morfologia do carbono na amostra 14003 (Charqueadas)
por microscopia eletrônica de transmissão e padrão
de difração eletrônica do carbono da cinza volante.

FOTO 64 - Morfologia do carbono na amostra 14065 (Presidente
Médici) por microscopia eletrônica de transmissão
e padrão de difração eletrônica do carbono da cin-
za volante.

de anel Debye a 3,6 Å, 2,1 Å e 1,2 Å , caracterizando a natureza amorfa do carbono, semelhante ao *negro de fumo*. As fotos 61 a 64 exibem o padrão de difração eletrônica que atestam este grau de a morfização.

8.1.3 Caracterização Mineralógica por Análise Termogravimétrica e termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATD) permite detectar mudanças de energia na substância, quando aquecida a uma taxa constante. Podemos acompanhar as transições de fase ou reações químicas por observações do calor absorvido (reação endotérmica) ou liberado (reação exotérmica), SMOTHERS & CHIANG (1966). Esta técnica é muito utilizada no estudo das transformações estruturais de um sólido a altas temperaturas, para o qual são poucos os métodos disponíveis.

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica na qual a variação de massa de uma amostra é continuamente registrada durante o seu aquecimento, a uma taxa constante, LONGUET (1968).

Quando uma amostra é colocada em forno (Pt-Rh) e aquecida gradativamente a uma taxa de aquecimento constante (de 0,625 a 20°C/min.) pode ocorrer, conforme a natureza da amostra, uma série de reações. Se essas reações são acompanhadas por variação da massa, provocam um desequilíbrio na balança, detectado por sensores que o ampliam eletronicamente e fornecem corrente para o restabelecimento do equilíbrio. A força necessária para o restabelecimento do mesmo, é registrada em gráfico, na forma de mudança de massa da amostra, VOINOVITCH (1971).

A quantificação de fases mineralógicas por análises térmicas (ATD e ATG) tem uso restrito nas pesquisas mineralógicas. É adequado à análise de materiais que apresentam, quando a quecidos, transformações estruturais (quartzo) e químicas (decomposição, desidroxilação, etc), acompanhadas ou não de variações

de massa.

A análise termogravimétrica tem melhor aplicação quantitativa que a termodiferencial, não exigindo curva ou padrão de calibração. Sua utilização somente é viável para materiais que apresentem variações de massa constantes, em temperaturas definidas, sem a interferência de outras reações.

Foram analisadas 25 amostras de cinzas volantes no equipamento de ATD e TG, marca Rigaku, modelo Thermoflex, com forno de alta temperatura (até 1500°C). As condições de análise foram:

- . amostra seca em lâmpada infravermelha e granulometria <74 μ m
- . taxa de aquecimento = 10°C/min.
- . sensibilidade da ATD = 50 μ V
- . sensibilidade da ATG = 20 mg
- . velocidade do registrador = 2,5 mm/m

As amostras analisadas assim se distribuem:

. cinzas de Figueiras	(PR)	=	3 amostras
. cinzas de Jorge Lacerda	(SC)	=	12 amostras
. cinzas de Charqueadas	(RS)	=	5 amostras
. cinzas de São Jerônimo	(RS)	=	2 amostras
. cinzas de Presidente Médici	(RS)	=	3 amostras

A análise dos termogramas obtidos (ANEXO II) permite observar variações nas curvas de ATD e ATG das cinzas de diferentes termelétricas.

A TABELA 28 apresenta os resultados de análises de ATD e ATG em amostras de cinzas volantes brasileiras.

As curvas de ATD são caracterizadas pela presença,

TABELA 28 - Resultados de ATD e ATG de Cinzas Volantes Brasileiras

Amostra		Análise Termodiferencial		Análise Termogravimétrica
		Temperatura do pico de ATD (°C)	Natureza da reação	Perda de massa devido a compostos carbonosos (%)
Figueiras	3615	60	endotérmica	33,2
		110	endotérmica	
		350	exotérmica	
		530	exotérmica	
	3616	550	exotérmica	18,4
	3617	110	endotérmica	16,7
		550	exotérmica	
Jorge Lacorda	545	610	exotérmica	3,0
	1260	120	endotérmica	2,7
		620	exotérmica	
	2940	600	exotérmica	2,6
	4608	600	exotérmica	3,3
	4611	600	exotérmica	2,4
	4618	590	exotérmica	4,7
	4732	600	exotérmica	2,5
	7050	610	exotérmica	2,0
	7052	620	exotérmica	2,6
	12677	-	-	-
	12678	620	exotérmica	5,9
	13926	-	-	4,9
São Jerônimo	s/n	40	endotérmica	11,9
		120	endotérmica	
		550	exotérmica	
	14004	40	endotérmica	16,4
		440	exotérmica	
		640	exotérmica	
Charqueadas	533	580	exotérmica	5,7
	1366	580	exotérmica	0,7
	s/n	-	-	-
	14003	570	exotérmica	0,7
	14005	540	exotérmica	4,6
Presidente Médici	s/n	-	-	-
	14065	-	-	0,3
	14290	-	-	1,65

posição e intensidade de um pico exotérmico entre 530 e 620°C , correspondendo à reação exotérmica de decomposição de material carbonoso. Particularmente, na amostra 14004, da termelétrica de São Jerônimo, são observados dois picos, respectivamente a 440 e 620°C.

Com base nos termogramas em anexo, podem-se fazer as seguintes observações:

- a) as cinzas de Figueiras (PR) apresentam pico exotérmico entre 530 e 550°C;
- b) as cinzas de Jorge Lacerda (SC) apresentam pico exotérmico entre 590 e 620°C;
- c) as cinzas de Charqueadas (RS) apresentam pico exotérmico entre 540 e 580°C;
- d) as cinzas de São Jerônimo (RS) apresentam picos exotérmicos variando de 440 a 640°C; e,
- e) as cinzas de Presidente Médici (RS) não apresentam pico exotérmico.

Em algumas amostras são observados picos endotérmicos entre 110 e 120°C, de baixa intensidade, relativos à água livre, não liberada durante a secagem das amostras. Provavelmente são águas associadas a compostos carbonosos, de mais difícil eliminação.

A presença e a intensidade do pico exotérmico de decomposição de compostos carbonosos indicam as condições de calcinação do carvão. Quanto melhores forem as condições de combustão do carvão na termelétrica, menos expressivo ou mesmo ausente será aquele pico exotérmico, como se vê no caso das cinzas de Presidente Médici. O processo pode, quantitativamente, ser acompanhado pela perda de peso correspondente.

As curvas termogravimétricas são mais pronunciadas nas amostras que apresentam maior intensidade de reações exo e

endotérmicas, representadas pelos respectivos picos.

Nas cinzas da termelétrica de Figueiras (PR) são observados os maiores valores de perda de peso (16,7 a 33,2%), referente à decomposição de compostos carbonosos. As cinzas coletadas nos depósitos dos rejeitos (*bota-fora*) contêm mais compostos carbonosos que as cinzas coletadas nas chaminés. O alto teor de carbono indica condições deficientes de combustão do carvão na termelétrica.

Nas cinzas da termelétrica de Jorge Lacerda (SC), coletadas por precipitadores, amostradas nos silos de cinza, observam-se variações de perda de peso referentes a compostos carbonosos, de 0 a 5,94%, com teores médios próximos a 2,7%. A amostra 12677 comparada com a 12678 apresenta diferenças na coloração sendo uma branca acinzentada e outra preta, fato que é decorrente de diversas condições de combustão do carvão. A cinza clara (amostra 12677) é resultado de uma boa combustão, comprovada pela sua perda de peso nula e a escura (amostra 12678) por uma combustão insatisfatória refletida nas curvas de ATD e TG, com perda de peso de 5,94%.

As cinzas da termelétrica de São Jerônimo são originadas de carvão mineral britado e queimado em grelhas. Apresenta uma alta perda de peso (11,9 a 16,4%) indicando combustão incompleta do carvão (TABELA 28).

As cinzas de Charqueadas, coletadas mecanicamente e armazenadas em silos, são denominadas de cinzas secas. As cinzas depositadas nas caldeiras e nos condutos dos gases transportadas por água e depositadas nos *bota-fora* são denominadas de cinzas úmidas. As cinzas secas apresentam baixo conteúdo de carbono, com perdas de peso de 0 a 0,99% e as cinzas úmidas apresentam teor de carbono de 4,6 a 5,7%.

As cinzas da termelétrica de Presidente Médici, coletadas por precipitadores eletrostáticos, apresentam as perdas de peso mais baixas, indicando boas condições de combustão do carvão mineral.

9 CALCINAÇÃO EXPERIMENTAL DE CARVÃO MINERAL

Uma amostra de carvão mineral do Rio Grande do Sul, do tipo CV-35, comercializada pela Cia. Auxiliar de Empresas Elétricas Brasileiras (CAEEB), foi calcinada a diferentes temperaturas tendo-se em mira acompanhar as resultantes modificações de fases mineralógicas.

O carvão utilizado apresenta as seguintes características:

- . teor de cinzas = 34,1 %
- . material volátil = 23,1 %
- . umidade = 20,7 %
- . poder calorífico = 4.760 cal/g

A composição mineralógica do carvão, determinada por difratometria de raios X (FIGURA 17), é a seguinte:

- . constituintes principais: caulinita e quartzo
- . constituintes secundários: ilita, montmorilonita, pirita, feldspato, calcita, dolomita.

O carvão foi moído a granulometria menor que 0,3 mm e aquecido em mufla a temperaturas de 400 a 1400°C, com intervalos de 200°C. As amostras foram colocadas na mufla desde a temperatura ambiente até a temperatura selecionada, ainda mantendo-se durante 30 minutos.

A análise difratométrica das amostras de carvão calcinado às seis temperaturas programadas (FIGURAS 18 e 20), permite as seguintes considerações:

- a) O quartzo apresenta-se estável de 400 a 1000°C, diminuindo a sua frequência a 1200°C e mais intensamente a 1400°C. A diminuição de intensidade das raias de difração do quartzo é con-

FIGURA 17- Difratoograma de Raios-X de carvão mineral natural

FIGURA 18 - Difratogramas de Raios - X de carvão mineral calcinado a 400 e 600 °C

FIGURA 19 - Difractogramas de Raios-X de carvão mineral calcinado a 800 e 1200 °C

FIGURA 20- Difratogramas de Raios-X de carvão mineral calcinado a 1.200 e 1.400°C

comitante com o aparecimento de raias de difração da cristobalita, sugerindo modificação do quartzo para cristobalita a partir de 1200°C;

- b) A caulinita apresenta-se estável a 400°C, modificando-se para metacaulinita a partir de 600°C, com a perda da água de cristalização entre 500 e 600°C. A 1000°C a estrutura entra em colapso, dando início à formação de mulita, cuja raia de difração intensifica-se gradativamente com o aumento da temperatura (até 1400°C). O aparecimento de um pico de difração a 2,84 Å nas amostras calcinadas a 800 e 1000°C pode indicar a formação de uma fase de transição, anterior à formação da mulita;
- c) O pico de difração de 14 Å da montmorilonita desloca-se em direção a 10 Å, superpondo-se ao da illita, que se mantém estável até 800°C. A 1000°C as estruturas dos argilominerais se destroem não sendo detectáveis por difratometria de raios X ;
- d) A pirita, a 400°C, apresenta-se parcialmente decomposta, sendo representada por uma raia de baixa intensidade e pouco perceptível. A 600°C é substituída pelas raias da hematita de baixas intensidades;
- e) O feldspato mantém-se estável até 1200°C, não sendo difratometricamente perceptível a 1400°C; e,
- f) A formação de uma fase vítrea é sugerida pelo aparecimento de uma banda de amorfização na faixa 2θ de 20 a 28°.

As amostras calcinadas a 1200 e 1400°C são as que apresentam maior importância pela formação e desenvolvimento de novas fases (mulita, cristobalita e fase vítrea), em detrimento de modificações das fases mineralógicas originalmente presentes no carvão.

As amostras de carvão calcinado a 1200°C e 1400°C (FOTOS 65 a 74) apresentam similaridades microscópicas, morfológicas e mineralógicas com as cinzas volantes, mas observam-se algu

mas distinções entre as duas amostras. O desenvolvimento de formas esféricas (esferólitos) e o incremento de formação de fases vítreas (escoriáceas), na amostra de 1400°C, são as características marcantes na diferenciação das duas amostras.

Embora as condições de calcinação e temperatura de combustão do carvão sejam distintas na mufla e na termelétrica, algumas analogias com as cinzas volantes podem ser observadas:

- a) a formação de fase vítrea, analogamente ao processo de vulcanismo ácido, é favorecida pela composição e temperatura do líquido fundido: quanto mais silicoso e mais alta a temperatura, mais intensa será a formação de fase vítrea, com uma certa independência das condições de resfriamento. É evidente que a viscosidade maior dos vidros ácidos é o fator determinante do fenômeno;
- b) a mulita forma-se preferencialmente com o hábito acicular, estando na forma de inclusões na massa vítrea sílico-aluminosa;
- c) os esferólitos se formam em condições de temperaturas altas, mesmo em um processo estático como a calcinação em mufla;
- d) quanto mais finas forem as partículas de partida, mais fácil será o processo de fusão e formação de esferólitos;
- e) a fase metálica encontra-se presente na forma de grãos irregulares e esféricos ou como inclusões cristalinas com formas cúbicas, hexagonais e octoédricas na matriz vítrea sílico-aluminosa; e,
- f) a cristobalita (de identificação impossibilitada em microscopia) está presente no carvão calcinado, como o prova a difratometria, ausentando-se todavia nas cinzas volantes. O fato indicaria que as temperaturas de combustão da cinza em termelétrica são mais baixas que as de calcinação de carvão em laboratório.

FOTOMICROGRAFIA DE CARVÃO CALCINADO A 1200 E 1400°C
(FOTOS 65 A 74)

FOTO 65 - Aspecto geral do carvão calcinado a 1200°C, sob luz transmitida, observando-se grãos irregulares claros, de diferentes transparências e grãos irregulares escuros, opacos, constituídos de compostos carbonosos e óxidos metálicos. Aumento 156 vezes.

FOTO 66 - Detalhe, sob luz transmitida, de um grão vítreo com inclusões aciculares de mulita e inclusões de opacos magnéticos. Nas partículas superiores, a esquerda, o vidro tem aspecto granulado, possivelmente devido à presença de cristobalita. Amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 625 vezes.

FOTO 67 - Aspecto geral do carvão calcinado a 1200°C, sob luz refletida, observando-se grãos vítreos, irregulares com poros arredondados, alguns com inclusões metálicas e grãos alongados, com poros alongados e interligados, conferindo um aspecto orientado, possivelmente relacionado à estrutura original do carvão. Aumento 625 vezes.

FOTO 68 - Detalhe, sob luz refletida, de um grão com borda de fusão indicando na borda material vítreo, fundido, com poro arredondado e núcleo, pouco modificado, preservando as características do grão original. Amostra de carvão calcinado a 1200°C. Aumento 250 vezes.

FOTO 69 - Aspecto, sob luz refletida, de grão de cinza fundido da amostra calcinada a 1200°C, com matriz vítrea, poros isolados arredondados e inclusões metálicas cristalizadas, concentradas na parte mediana do grão. Aumento 250 vezes.

FOTO 70 - Detalhe, sob luz refletida, de um grão de matriz ví-trea, sílico-aluminosa com inclusões metálicas (mag-netita) mais claras e inclusões aciculares, não metálicas, possivelmente de mulitas. Amostra de carvão calcinada a 1200°C. Aumento 800 vezes.

FOTO 71 - Aspecto geral do carvão calcinado a 1400°C, sob luz transmitida, observando-se esferólitos e grãos irregulares de diferentes transparências e colorações. Aumento 156 vezes.

FOTO 72 - Aspecto geral do carvão calcinado a 1400°C, sob luz refletida, observando-se grãos irregulares fundidos, não metálicos e com poros arredondados, grãos alongados, com poros alongados e interligados, de um aspecto orientado, esferólitos vítreos e metálicos e grãos metálicos irregulares. Aumento 125 vezes.

FOTO 73 - Detalhe, sob luz refletida, de um grão fundido com poros arredondados, observando-se na matriz uma textura diferenciada com coloração cinza claro e branco acinzentado. Amostra calcinada a 1400°C. Aumento 250 vezes.

FOTO 74 - Detalhe, sob luz refletida, da matriz vítrea de composição sílico-aluminosa, observando-se cristais aciculares, mais claros (branco-acinzentado), possivelmente de mulita. Amostra calcinada a 1400 °C. Aumento 625 vezes.

10 POZOLANICIDADE DAS CINZAS VOLANTES

10.1 Atividade Pozolânica

As pozolanas são constituídas por componentes ativos, inertes e deletérios. Nas cinzas volantes, em condições ambientais, o componente ativo é a fase vítrea sílico-aluminosa e os componentes inertes, de natureza cristalina, são representados por quartzo, mulita, magnetita e hematita. A fase deletéria é representada, principalmente, pelos compostos carbonosos de natureza amorfa (carvão), MASSAZA & COSTA (1979).

A reatividade de uma pozolana é indicada pelo grau de afinidade da pozolana com a cal. A natureza da reatividade pozolânica é determinada pela composição e pelo arranjo atômico da estrutura das fases na pozolana.

O termo atividade, pozolânica, segundo DRON (1978) é a qualidade determinante da formação de fases hidratadas endurecedoras, surgidas durante a reação pozolana - cal. Estas fases são produto do ataque alcalino sobre vidros silicosos. A reação tem grande interesse nas pozolanas de cinzas volantes que apresentam sílica e alumínio em estruturas amorfas (vítreas), facilmente mobilizáveis.

A rigor, o termo *reatividade pozolânica* está relacionado somente à capacidade de reação da pozolana com a cal, TAKEMOTO & UCHIKAWA (1980), mas diferentes autores, MASSAZA & COSTA (1979); KOKUBU (1968) e DRON (1978) utilizam o termo *atividade pozolânica*, em sentido mais amplo, onde além da reatividade química da pozolana, são consideradas a influência da composição química, finura, morfologia das partículas e resistência mecânica da pozolana com cal e cimento.

A composição química das cinzas volantes influi em seu comportamento pozolânico, na medida em que o componente

ativo é a fase vítrea, de composição sílico-aluminosa. O conteúdo de SiO_2 e Al_2O_3 , correlacionado ao teor da fase vítrea, evidencia, indiretamente, o comportamento pozolânico do material. As normas de pozolanas de cinza volante, KOKUBU (1968), japonesa (JIS A 6201) e russa (GOST 6269-63), limitam o teor mínimo de SiO_2 em 45 e 40%, respectivamente. Por outro lado, a norma americana (ASTM C 618), especifica o conteúdo total de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, em, no mínimo, 70%. WATT & THORNE (1965b) verificaram que a resistência à compressão de pozolanas com cal e o teor de SiO_2 ou ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) da pozolana correlacionam-se estritamente com idades longas (365 e 730 dias), indicando que o conteúdo da fase vítrea, expresso indiretamente pelas proporções de SiO_2 e Al_2O_3 , é o fator responsável pelo desenvolvimento da resistência a idades tardias.

A perda ao fogo é outro parâmetro que está relacionado à qualidade da pozolana. Valores altos indicam presença considerável de carbono nas cinzas e, portanto, condições inadequadas de combustão do carvão. As normas de pozolanas limitam o valor da perda ao fogo entre 5% (norma japonesa) e 12% (norma americana), sua proporção tem influência na ação de aditivos incorporadores de ar, KOKUBU (1968); DRON (1978) e WATT & THORNE (1965b), no aparecimento de manchas no concreto, LONGUET (1975b) e THURET (1976), na determinação da superfície específica das cinzas DRON (1978) e RAASK & BHASKAR (1975) e, secundariamente, na resistência do concreto.

A finura das cinzas volantes constitui um dos principais parâmetros que governa a atividade pozolânica. RAASK & BHASKAR (1975) verificaram que a atividade das cinzas varia com a finura e é proporcional ao quadrado da superfície específica. O controle da finura das cinzas, pela superfície específica, é significativo quando se analisam cinzas de uma mesma termelétrica, deixando de sê-lo na comparação com as de outras origens, devido às diferenças em massa específica, distribuição e morfologia das partículas e conteúdo de carbono, KOKUBU (1968). Em vista da dificuldade de correlacionamento de atividade pozolânica

com a superfície específica, recomenda-se a utilização da finura obtida por peneiramento.

Existe, segundo BRINK & HALSTEAD (1954) uma proporção inversa entre o volume do resíduo da peneira de 44 μm , e a atividade pozolânica das cinzas. SCANDIUZZI & ANDRIOLO (1981), estudando uma mistura de cinzas volantes de Presidente Médici e Tubarão, moídas a granulometrias diferentes, verificaram que com o aumento da finura Blaine de 2962 a 7142 cm^2/g e a diminuição do resíduo na peneira de 44 μm de 61,5% para 3%, observava-se um aumento notável da atividade pozolânica com cal (de 39 para 108 kg/cm^2) e com cimento (de 74% para 140%).

Em idades mais curtas, o aumento da atividade pozolânica, representado por um aumento nas resistências mecânicas, relaciona-se com a finura do cimento. YAMAZAKI, apud KOKUBU (1968) teoriza que a adição de cinzas volantes ou de partículas muito finas, aumentam o espaço disponível entre as partículas de cimento para a precipitação de fases hidratadas de cimento. Este aumento de espaço de cristalização provoca o aumento na hidratação do cimento e, conseqüentemente, uma maior evolução no desenvolvimento de resistências.

Nas idades curtas, a superfície específica das cinzas tem um papel fundamental na cinética de reação e, nas idades mais longas, predomina a composição química, com a fase vítrea sílico-aluminosa, determinando o comportamento pozolânico da cinza volante, MASSAZA & COSTA (1979).

10.2 Reação Pozolânica

Os produtos de reação de pozolanas de diferentes naturezas com a cal não apresentam diferenças sensíveis entre si, TAKEMOTO & UCHIKAWA (1980). São constituídos por: aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_x), carboaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_{12}$), monosulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_3\text{A} \cdot$

$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_{12}$) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (CSH).

Durante a hidratação de cimentos com cinzas volantes, ENTINE et alii (1974), observaram que nos primeiros estágios de hidratação, as partículas de cinzas comportam-se como inclusões estranhas entre as fases hidratadas de cimento. DMITRIEV et alii (1980) verificaram que estas partículas apresentam-se rodeadas de poros esféricos, uniformemente distribuídos, de 1 a 3 μm de espessura, preenchidos por fase líquida que, gradualmente com o avanço da hidratação, se recheiam com cristais de portlandita, ettringita e, em estágios mais tardios, com silicatos de cálcio hidratados, formados pela corrosão da superfície das cinzas.

Estudos por microscopia de varredura, ENTINE et alii (1974) evidenciam que aos 7 dias de hidratação, a superfície dos grãos de cinza apresenta-se recoberta de hidratados de cimento e registrando-se aos 28 dias reações superficiais. À idade de 3 meses identificam-se camadas de silicato de cálcio hidratado com 2 μm de espessura (CSH). As partículas de cinza parcialmente vitrificadas, com inclusões de mulita e quartzo são as que apresentam as superfícies mais intensamente corroídas, sugerindo serem as mais reativas. Estudos complementares por microsonda eletrônica revelaram que as partículas têm contornos definidos, mesmo à idade de 6 meses, indicando que a reação da cal com o vidro sílico-aluminoso se limita à superfície dos grãos de cinza.

A incorporação das cinzas volantes, durante a hidratação do cimento, influi no mecanismo de evolução da resistência mecânica do concreto. Segundo MONTGOMERY & HUCHES & WILLIAMS (1981), as partículas de cinza, desde as idades iniciais, atuam como ponto de nucleação favorecendo a hidratação do cimento e levando gradativamente, com a intensificação da hidratação, ao aprisionamento (*encapsulamento*) das partículas de cinzas pelos produtos de hidratação. Posteriormente, a idades avançadas, a reação química da cal com as partículas, formando silicatos de cálcio hidratados (CSH), contribui para o incremento da resistência mecânica.

ca. Segundo KOVACS (1973) as altas resistências apresentadas por cimentos com cinzas volantes, a idades mais avançadas, são devidas à formação de fases microcristalinas do tipo tobermorita, desenvolvidas entre 1 e 3 meses.

O aumento das resistências mecânicas se explicam pela textura gerada do intercrescimento cristalino dos hidratados de cimento ao redor das partículas. Nas primeiras idades, as menores resistências dos cimentos com cinza são atribuídas à presença de poros anelares, com uma fina película de água, uniformemente distribuída na superfície dos grãos, ENTINE et alii (1974). As maiores resistências, a idades mais tardias, são relacionadas à intensidade de corrosão da fase vítrea e ao crescimento cristalino nas superfícies das partículas cineríticas.

10.3 Características Pozolânicas das Cinzas Volantes Brasileiras

Das sete termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral, somente três delas: Jorge Lacerda (SC), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS), produzem cinzas volantes empregadas como pozolanas. Estas cinzas apresentam as seguintes características:

- a) As cinzas volantes do Rio Grande do Sul são as que apresentam os teores mais altos de SiO_2 , com valores médios de 63,8% e 69,0% para Charqueadas e Presidente Médici, respectivamente. Os valores mais baixos, em média de 55,6%, são observados nas cinzas de Jorge Lacerda (SC). Todas as cinzas apresentam valores acima dos teores mínimos especificados pela norma japonesa (45%) e russa (40%). O teor mínimo de 70%, representado pela soma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, preconizado pela norma americana (ASTM) também é obedecido pelas cinzas volantes brasileiras que apresentam valores superiores a 80%;
- b) Os resultados mais altos de perda ao fogo são observados nas

cinzas de Jorge Lacerda, em média 2,6%, e os valores mais baixos nas cinzas de Presidente Médici, em média 0,5%. Todas as cinzas apresentam valores inferiores aos menores limites (5%) especificados nas normas de pozolanas; e,

- c) A finura das cinzas volantes é muito variada, sendo influenciada pelo teor de carbono nas cinzas, sistema de queima de carvão, tipo de coletor e processamento da cinza (classificação). As cinzas de Presidente Médici são coletadas por precipitadores eletrostáticos e apresentam valores de superfície específica da ordem de $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ e resíduo na peneira de $45 \mu\text{m}$ da ordem de 23 a 32%. PINTO & NARDI & MARCON (1977) apresenta para as cinzas de Charqueadas, coletadas por ciclones mecânicos, uma superfície específica de $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ e resíduo na peneira de $45 \mu\text{m}$ de 17%. As cinzas de Jorge Lacerda, coletadas por precipitadores eletrostáticos apresentam uma grande variação na finura, dependendo do processo de classificação e das condições de marcha da termelétrica. Segundo MEDINA (1978), as cinzas não classificadas de Jorge Lacerda apresentam superfície específica Blaine, variando de 1743 a $4928 \text{ cm}^2/\text{g}$ e as cinzas classificadas de 3100 a $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$. O resíduo na peneira de $45 \mu\text{m}$ para as cinzas não classificadas varia de 9,7 a 38,5% e para as cinzas classificadas de 5,0 a 15,0%. Na barragem de Itumbiara FURNAS (1976-77) as cinzas de Jorge Lacerda utilizadas como pozolanas apresentaram superfície específica média de $3821 \text{ cm}^2/\text{g}$, no período de 1975 a 1976, e de $4130 \text{ cm}^2/\text{g}$, no período de 1976 a 1977. O resíduo na peneira de $45 \mu\text{m}$ foi, em média, de 30,6% e 21,2%, nos períodos respectivos. A finura é o principal parâmetro que influi na atividade pozolânica das cinzas nas idades mais curtas (até 28 dias). SCANDIUZZI & ANDRIOLO (1981) citam que a finura adequada às cinzas volantes brasileiras para torná-las mais ativas, se situa entre 5000 e $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Os ensaios de atividade pozolânica normalizada são desenvolvidos em idades curtas (7 e 28 dias). Neste período predomina a influência da finura e morfologia dos grãos sobre o conteúdo

do da fase vítrea. As cinzas volantes brasileiras apresentam características químicas e mineralógicas adequadas para uma pozolana de qualidade, mas a finura é insuficiente, sendo necessária, muitas vezes, a moagem conjunta com cimento ou isoladamente, para adequá-las ao uso pozolânico.

Os resultados de atividade pozolânica com cal ou cimento não permitem um estudo comparativo das cinzas de termelétricas brasileiras. Entretanto, os resultados disponíveis, permitem as seguintes ponderações:

- a) nos ensaios de atividade com cal ou cimento, a não utilização de uma areia com as características mineralógicas (mais de 99% de quartzo), granulométricas e de forma dos grãos (arredondados) da areia padrão americana (areia de Ottawa) reduz os valores esperados de atividade pozolânica das cinzas. A influência da qualidade da areia utilizada no ensaio de atividade pozolânica é mais sensível com a cal, onde pode-se registrar quedas de até 30% no valor da resistência à compressão;
- b) para indicar a qualidade de uma cinza, os ensaios de atividade com cimento são mais significativos que o ensaio com a cal. Normalmente, tem-se verificado que os valores para as cinzas volantes brasileiras ficam abaixo dos limites mínimos normalizados de atividade com a cal em função de sua granulometria, qualidade da cal e da areia utilizada; e,
- c) a adequação da finura das cinzas volantes brasileiras enseja o desenvolvimento de atividades pozolânicas marcantes a idades mais longas (> 90 dias) preenchendo os requisitos dos ensaios de atividade pozolânica quando suas finuras são aumentadas por moagem. Uma moagem adequada libera as partículas esféricas inclusas em grãos esponjosos (tipo 3), aumentando a sua frequência nas cinzas.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As usinas termelétricas, que são as fontes produtoras de cinzas volantes, localizam-se nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, próximas às jazidas de carvão mineral em exploração.

A composição química e mineralógica das cinzas volantes e suas características microestruturais são condicionadas pelas características do carvão mineral utilizado (modo de ocorrência, mineralogia e qualidade), pelas condições de combustão (sistema de calcinação, finura, umidade, etc) e pelo sistema de coleta das cinzas (ciclones e precipitadores eletrostáticos).

A termelétrica de São Jerônimo (RS) constitui uma pequena e antiga usina de 20 MW, onde a combustão do carvão é feita em grelhas oscilantes e rotativas, a partir de carvão granulado (britado). Neste sistema de combustão, grande parte (85 a 90%) deposita-se sob as grelhas, constituindo-se de material fundido de aspecto escoriáceo, com formas irregulares e granulação grosseira. As cinzas mais finas (10 a 15%) são transportadas pelos gases e expelidas para a atmosfera pela chaminé. Não apresenta sistema de captação de cinzas e o seu transporte é feito através de arraste por via úmida. O carvão utilizado vem da mina de Leão, São Vicente e parte de Iruí. Tem melhor poder calorífico (4400 cal/g), mais baixo teor de cinzas (40%), mais alto enxofre (2%) e menor teor de umidade (8%) que Candiota.

A termelétrica de Charqueadas (RS) tem potência de 72 MW, com sistema de combustão do carvão em fornalha com queimadores. É dotado de um sistema de coleta de cinzas por ciclones mecânicos com a eficiência de 60%, onde 30% é coletada seca e 70% úmida. O carvão utilizado vem da mina de Charqueadas e tem características gerais semelhantes ao de Candiota, exceto pelo menor teor de umidade (8%) e enxofre (<1%) e melhor lavabilidade.

A termelétrica Presidente Médici (RS), ex-Candiota I e II, tem potência atual de 126 MW com sistema de calcinação do carvão pulverizado em fornalha com queimadores. É dotado de um sistema de coleta de cinzas por precipitadores eletrostáticos, atualmente com baixa eficiência (53%). O carvão utilizado vem da mina de Candiota e tem como características alto teor de cinzas (52%), baixo poder calorífico (3100 cal/g), umidade alta (14%) e baixo enxofre (1,3%). Apresenta temperatura de ignição baixa e a cinza não exhibe tendência à escorificação.

A termelétrica de Jorge Lacerda (SC) representa uma das maiores e mais modernas da América do Sul com potência de 482 MW. O carvão é calcinado em sistema de fornalhas com mçarico e as suas cinzas são coletadas por precipitadores eletrostáticos. Neste sistema, uma parte (10 a 20%) das cinzas formadas (*botton slag*) deposita-se na parte inferior da câmara de combustão e o restante 80 a 90% é transportado pelos gases e coletados nos ciclones e/ou precipitadores eletrostáticos ou perdidos pela chaminé. O carvão utilizado vem da camada Barro Branco, e é beneficiado no Lavador de Capivari. Caracteriza-se por um alto teor de cinzas (42%) e enxofre (3%), baixo poder calorífico (4500 cal/g) e tendência a escorificação (*slagging*). Comparativamente aos carvões do Rio Grande do Sul, mostram relação SiO_2/Al_2O_3 mais baixa e teores mais altos de cálcio, magnésio, ferro, enxofre e álcalis. No carvão de Santa Catarina, o MgO predomina sobre o CaO .

Entre as pesquisadas, a termelétrica de Figueiras (PR) constitui, juntamente com São Jerônimo (RS), uma das termelétricas de menor potência (20 MW), movidas a carvão mineral. É dotada de uma fornalha com queimador e opera com carvão da Bacia do Rio do Peixe. O carvão do Paraná, comparativamente ao de Santa Catarina, é mais piritoso e menos rico em elementos voláteis. Tem alto poder calorífico (7100 cal/g), ótima lavabilidade, baixo teor de cinzas (15%) e alto enxofre (3 a 6%).

A natureza química das partículas individuais de

cinzas volantes é muito heterogênea e depende da composição e condições de calcinação de cada partícula do carvão original. A combustão das partículas ocorre rapidamente dificultando o contato e o equilíbrio de reações entre elas. Entretanto, desde que a termelétrica em que foi produzida a cinza apresente marcha regular de combustão e utilize carvão com características homogêneas (mesmo tipo, qualidade, finura e jazida), a composição global das cinzas pouco variará, permitindo caracterizar a termelétrica e a procedência do carvão.

As cinzas brasileiras apresentam composição sílico-aluminosa com proporções secundárias de ferro, cálcio, magnésio e álcalis. Elementos como TiO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_3 , SrO_2 , V_2O_5 , Li_2O , terras raras e outros estão presentes na forma de traços, podendo constituir assunto de interesse econômico pela possibilidade de aproveitamento destes elementos e de interesse ecológico pela presença de elementos prejudiciais à vida animal. O padrão de distribuição dos elementos químicos mais comuns (Si, Al, Fe, Ca, K e Ti), detectados por microsonda eletrônica é semelhante para as cinzas das três principais termelétricas: Jorge Lacerda (SC), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS), com alguns grãos apresentando concentrações maiores de um ou mais elementos.

O silício e o alumínio são os elementos químicos mais frequentes e comuns, ocorrendo em proporções variáveis entre as distintas partículas vítreas de cinza, refletindo a natureza sílico-aluminosa da maioria dos grãos. Isoladamente, podem ocorrer em concentrações exageradas em certos grãos, sugerindo a presença de quartzo ou de δ alumina, normalmente na forma de inclusões.

O ferro apresenta-se em baixa proporção nos grãos sílico-aluminosos. Em alta concentração, normalmente em formas esféricas, forma fases mineralógicas com estruturas e composições semelhantes à magnetita e hematita, correlacionando-se a uma menor frequência de silício e alumínio. São pouco comuns, grãos constituídos exclusivamente de ferro.

O potássio e o titânio apresentam-se, de modo geral, uniformemente distribuídos nos grãos de cinza, associados à fase sílico-aluminosa.

O cálcio raramente ocorre concentrado, estando frequentemente associado à fase sílico-aluminosa ou, às vezes, ligado ao ferro, formando um ferrito cálcico.

A composição química das cinzas volantes relaciona-se, principalmente, à composição mineralógica e à procedência do carvão mineral. As cinzas de uma mesma termelétrica não apresentam, de um modo geral, variações significativas entre si, apresentando nos diagramas triangulares SiO_2 - Al_2O_3 - CaO , posições características e diferenciadas das demais termelétricas.

As cinzas volantes brasileiras comparadas às cinzas sílico-aluminosas de outros países, nos diagramas SiO_2 - Al_2O_3 - CaO , são mais silicosas e menos cálcicas. As das termelétricas do Rio Grande do Sul são mais silicosas que as de Jorge Lacerda (SC) e Figueiras (PR), mais ricas de SO_3 e álcalis, refletindo as características dos carvões do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. As cinzas de Jorge Lacerda são as mais aluminosas. Os teores mais altos de Fe_2O_3 são restritos às cinzas de Figueiras e São Jerônimo, característicos de cinzas coletadas por arraste por via úmida, não constituindo cinzas volantes propriamente ditas.

O conteúdo de carbono nas cinzas volantes está relacionado às condições inadequadas de combustão e preparação do carvão (finura, umidade, etc) e pode ser inferido dos resultados de perda ao fogo ou, ainda, a partir de análises termogravimétricas e termogravimétricas. Os valores mais altos são encontrados nas cinzas de Figueiras e São Jerônimo e os valores mais baixos nas cinzas de Presidente Médici. Valores intermediários foram obtidos nas cinzas de Charqueadas e Jorge Lacerda. A temperatura de decomposição da matéria carbonosa, obtida por ATD, sugere grau de hulheização distinto entre as termelétricas; as cin

zas de Jorge Lacerda, seguidas das de Charqueadas, são as que apresentam as maiores temperaturas de decomposição e, as de Figueiras e São Jerônimo, as menores. As cinzas de Presidente Médici, com baixo conteúdo de carbono, não apresentam picos exotérmicos detectáveis relativos à decomposição da matéria carbonosa. O carbono nas cinzas volantes de Jorge Lacerda, Charqueadas e Presidente Médici apresenta-se no estado amorfo, na forma de partículas carbonosas arredondadas e irregulares ou finamente divididos, disseminados na superfície dos grãos, à semelhança de *negro de fumo*.

A maioria dos grãos de cinzas volantes brasileiras são constituídos mineralogicamente por uma fase vítrea, de natureza sílico-aluminosa e, secundariamente, por mulita, quartzo, hematita e magnetita. Associado aos grãos de cinzas é comum a ocorrência de carbono amorfo. As cinzas brasileiras apresentam, em geral, composições mineralógicas e feições morfológicas semelhantes. Diferem, segundo a termelétrica, na proporção de seus constituintes e na frequência diferenciada de feições morfológicas e características microestruturais.

A intensidade de formação da fase vítrea sílico-aluminosa está relacionada à frequência de argilominerais presentes e às condições de temperatura das partículas de carvão. O vidro é o constituinte principal dos grãos não opacos de formas arredondadas de aspecto *esponjoso* (classe 2) e esféricas (classe 3). Por vezes se encontra associado a partículas carbonosas e metálicas, de formas irregulares com estruturas reliquias de carvão (classe 1b) ou, em menor frequência, a grãos metálicos esféricos (classe 5).

A presença e a frequência de esferólitos vítreos (classe 3) constitui um importante parâmetro para a qualidade pozolânica de uma cinza volante. Tais esferólitos compõem as partículas de menores dimensões das cinzas e formam-se a temperaturas mais altas, governados pela viscosidade e tensão superficial da fase fundida. Representam um estágio morfológico mais avançado

que as partículas de aspecto esponjoso. As cinzas da termelétrica de Jorge Lacerda são as que apresentam a maior frequência de esferólitos vítreos, seguidas, em nível bem mais baixo, pelas de Presidente Médici e Charqueadas. Nas cinzas de Figueiras eles são raros e em São Jerônimo, estão ausentes.

As esféricas e as esponjosas são as formas de maior interesse pelo conteúdo de fase vítrea. Sua alta frequência é indicativa de cinza de boa atividade pozolânica. Dentre as cinzas estudadas, empregadas como pozolanas, considerando os teores de quartzo, mulita e carbono e, inferindo os teores de magnetita e hematita, podemos concluir que as cinzas volantes de Jorge Lacerda são as que apresentam o maior conteúdo de fase vítrea, estimando-se em média de 55%, seguidas de Charqueadas e Presidente Médici, com teores médios estimados entre 45 e 40%, respectivamente.

A mulita forma-se da caulinita e encontra-se como inclusões na fase vítrea. Sua presença nos esferólitos vítreos (classe 3c) caracteriza cinzas mais reativas, formadas em condições de mais alta temperatura, observada nas cinzas de Jorge Lacerda e com menor frequência nas cinzas de Presidente Médici. O conteúdo de mulita nas cinzas está associado ao teor de caulinita no carvão e às suas condições de calcinação. É observada com maior frequência nas cinzas de Jorge Lacerda (em média 23%), refletindo a natureza argilosa do carvão de Santa Catarina. A quase ausência de mulita nas cinzas de Figueiras, reflete condições insuficientes de temperatura para a sua formação, decorrente de condições insatisfatórias de combustão do carvão.

O quartzo presente nos carvões minerais, diminui de frequência em função da temperatura de calcinação e finura, participando na formação da fase vítrea e transformando-se parcialmente em cristobalita, em condições particulares de alta temperatura. Ocorre isoladamente como grãos irregulares (classe 1a) ou associados à grãos grosseiros com estruturas reliquias do carvão (classe 1b). Secundariamente pode ocorrer como inclusões na

fase vítrea. As cinzas volantes de Presidente Médici e Charqueadas são as que apresentam os maiores teores de quartzo (de 29 a 40%), refletindo a natureza silicosa dos carvões do Rio Grande do Sul.

A magnetita e a hematita presentes em baixa frequência, exceto nas cinzas de Figueiras e São Jerônimo, formam-se a partir da decomposição de pirita, marcassita e pirrotita. Normalmente são os constituintes principais dos grãos magnéticos esféricos (classe 5) ou apresentam-se irregularmente em grãos grosseiros (classe 1b) associados a partículas carbonosas e fase vítrea. Ocorrem também como inclusões esféricas ou regulares (cristais) na fase vítrea. Frequentemente nos esferólitos opacos (classe 5) ocorrem intimamente associados, com intercrescimento cristalino de formas variadas (alongados, digitados, equidimensionais, etc).

A reatividade de uma pozolana é indicada pelo grau de combinabilidade da pozolana com a cal. Nas cinzas volantes, a fase vítrea é o componente ativo da pozolana e a sua reatividade com cal, de desenvolvimento lento, é evidenciada pelo aspecto corroído dos grãos e pelo desenvolvimento e intercrescimento cristalino das fases hidratadas, produtos da reação entre cal e vidro.

A composição química, conteúdo de carbono, finura, mineralogia e morfologia dos grãos influem na qualidade das cinzas volantes. Nas idades iniciais a finura é fator importante na atividade pozolânica sendo que nas idades tardias, o conteúdo e natureza da fase vítrea tornam-se mais influentes.

As cinzas volantes das termelétricas de Jorge Lacerda (SC), Charqueadas (RS) e Presidente Médici (RS) utilizadas como pozolanas são, como tal, parcialmente qualificadas pela composição química, mineralógica e morfológica dos grãos componentes. Todavia, a finura, principal fator de atividade pozolânica às primeiras idades, está aquém do valor ideal, sendo recomendada a moagem para torná-las mais ativas e liberar os grãos esféricos as

sociados aos grãos esponjosos (classe 3).

O maior conteúdo de fase vítrea, menor frequência de quartzo, maior frequência de grãos esféricos (classe 3) e de inclusões de mulita (classe 3c) e maior desenvolvimento de esferólitos evidenciam que as cinzas de Jorge Lacerda entre as brasileiras, são as que apresentam as melhores características pozolânicas. A maior dimensão e frequência dos grãos esféricos (classe 3) sugere que as cinzas de Jorge Lacerda se formaram em condições de alta temperatura. Sua fusão teria sido favorecida pelo maior teor em álcalis do vidro.

As cinzas de Charqueadas e Presidente Médici se assemelham na alta frequência de quartzo, baixa frequência de mulita e proporção equivalente vítrea. Diferenciam-se pela menor frequência de compostos carbonosos, maior frequência de grãos esféricos e tendência a menores grãos observáveis em Presidente Médici. As características das cinzas de Charqueadas evidenciam condições de formação e coleta distintas das de Presidente Médici, como também, maior flutuação nas condições de calcinação e qualidade do carvão. As características mineralógicas e morfológicas das cinzas de Presidente Médici apontam melhores condições de desenvolvimento de propriedades pozolânicas que em Charqueadas.

A alta frequência de carbono, baixa frequência de mulita e de grãos esféricos e baixo grau de desenvolvimento de formas esféricas nas cinzas de Figueiras e São Jerônimo indicam sistema de coleta inadequado e condições de combustão do carvão insuficientes para a formação de formas esféricas. As características mineralógicas e morfológicas das cinzas de Figueiras e São Jerônimo são desfavoráveis para o desenvolvimento de propriedades pozolânicas.

O estudo mineralógico das cinzas volantes, utilizando o conhecimento e recursos analíticos empregados na mineralogia, na determinação da composição mineralógica e das caracte-

rísticas morfológicas e microestruturais, contribui decisivamente para a compreensão dos processos de formação das cinzas de diferentes termelétricas brasileiras e permite, desse modo, a avaliação direta dos fatores que influem na qualidade das cinzas como materiais pozolânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. Froês. 1973 *Combustíveis fósseis*. In: _____. *Recursos minerais do Brasil*. 2.ed. São Paulo, Edgard Blicher/EDUSP. v.2, cap.13, p.321-450.
- ARAUJO, N.W. 1982 *O carvão no Brasil. Energia: Fontes Alternativas*, São Paulo, 4(19): 26-43, mar./abr..
- AZAMBUJA, D.S. & FORMOSO, M.L.L. & BRISTOTI, A. 1981 *Estudo da associação de alguns elementos menores com a fração orgânica e inorgânica do carvão da mina do Leão. Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, 45 (426): 4-12, mar.
- BRINK, R.H. & HALSTEAD, W.J. 1954 *Studies relating to the testing of fly ash for use in concrete. American Society for Testing and Materials, Proc. Philadelphia*, 54: 1129-58.
- CALLEJA CARRETE, J. 1958 *Las puzolanas*. Madrid, Instituto Eduardo Torroja.
- CATÃO, A. 1982 *Metas e realidades do carvão nacional. Engenharia*, São Paulo, 41 (433): 8-19, jan./fev.
- COMPANHIA Auxiliar de Empresas Elétricas Brasileiras (CAEEB). 1978 *O carvão mineral: fonte alternativa de energia*. Santos.
- COMPANHIA de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM) 1980 *Jazidas de carvão nos estados do Rio Grande do Sul. Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, 44 (421): 8-11, jul./ago.
- DMITRIEV, A.M. et alii 1980 *Hydration, morphology and properties of ash cements*. In: *INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement*, 7th, Paris, v.3, p.IV/98-103.
- DRON, R. 1978 *L'activité pouzzolanique. Bulletin de Liaison*

des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Paris, (93): 66-9 , Jan./Fev.

ENTINE, Z.B. et alii 1974 *On the hydration and hardening of cements with fly ash addition. In: INTERNATIONAL Symposium on the Chemistry of Cement, 6th, Moscow. Apud. CRI Abstracts, New Delhi, 8(1): 84-5, Jan. 1975.*

FISCHER, G.L. et alii 1977 *Size dependence of the physical and chemical properties of coal fly ash. In: SYMPOSIUM Properties of Coal Ash, Montreal, Canada, May.*

FORMOSO, M.L.L. 1980 *Difratometria de raios X. In: SOCIEDADE Brasileira de Geologia. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia; 31º Congresso Brasileiro de Geologia . Camboriú. p. 5-26 (Bol. n.4).*

FUNDAÇÃO de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) 1980 *Carvões minerais do Brasil: características de carvões brutos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Centro de Informações sobre Carvão.*

FURNAS Centrais Elétricas S.A. 1976-77 *Resultados de ensaios com fly-ash: barragem de Itumbiara. s.L.p. (Relatórios n. LCC 33 e LCC 57).*

GÁUDIO, A.G. 1982 *O emprego de carvão na geração de termelétricidade. Engenharia. São Paulo, 41 (433): 30-5, jan./fev.*

GOBETTI, A.F. & SCARRONE, A. 1969 *Característica da cinza de carvão da termoelétrica de Charqueadas e sua influência no comportamento do cimento portland. Porto Alegre, Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul. (Bol. 49).*

GUINIER, A. 1959 *Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris, Dunod.*

- JARRIGE, A. 1971 *Les cendres volantes: propriétés, applications industrielles*. Paris, Eyrolles.
- KIHARA, Y. & SHUKUZAWA, J.K. 1982 *Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil*. *Cerâmica*, São Paulo, 28(14): 15-24, jan.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. 1954 *X ray diffraction procedures*. London, John Wiley.
- KOKUBU, M. 1968 *Fly ash and fly ash cement*. In: *INTERNATIONAL Symposium on the Chemistry of Cement*, 5th, Tokyo. v.4, p.73-103.
- KOVACS, R. 1973 *Influence des produits d'hydratation sur les propriétés des ciments aux cendres volantes*. *Építőanyag, Hon* grie, 25(11): 401-8, Nov. Apud. *Bulletin Analytique*, Paris , 6(3), Mar. 1974.
- LEES, B. 1948 *The artificial production of spherical particles resembling fly ash, from inorganic substances*. *Journal Institute of Fuel*, London, 21: 210-2, Apr.
- LONGUET, P. 1975a *Les ajouts au clinker de ciment*. *Ciments , Bétons, Plâtres, Chaux*, Paris, (693): 113-6, Mar./Avr.
- _____. 1975 *Compte rendu d'activité du Département de Ciment en 1974*. *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, Paris, (693): 116-9, Mar./Avr.
- _____. 1968 *The use of thermogravimetric measurements in cement chemistry*. In: *INTERNATIONAL Symposium on the Chemistry of Cement*, 5th, Tokyo. v.1, p. 239-51.
- MCCRONE, W.C. & DELLY, J.G. 1973 *The particle atlas*. 2. ed. Ann Arbor, Ann Arbor Science. p.323-4.
- MASSAZA, F. 1976 *Chemistry of pozzolanic additions and mixed*

cements. *Il Cemento*, Milano, 73(1): 3-38, Gen./Mar.

MASSAZA, F. & COSTA, U. 1979 *Aspetti dell'attività pozzolanica e proprietà dei cementi pozzolanici. Il Cemento*, Milano, 76(1): 3-18, Gen./Mar.

MEDINA, J. 1978 *The use of fly ash and carbide lime in soil stabilization in Brasil*. In: LABORATOIRE Central des Ponts et Chaussées. *Colloque international sur l'utilisation des sous-produits et déchets dans le génie civil*, Paris, 28 a 30 Nov. v.2, p. 379-85.

MONTGOMERY, D.G. & HUCHES, D.C. & WILLIAMS, R.I.T. 1981 *Fly ash in concrete: a microstructure study. Cement and Concrete Research*, London, 11(4): 591-603, Jul.

MORSE, J.G. 1979 *Use of fly ash in cement: an analysis of potencial environmental problems. Mineral Industries Bulletin*, Colorado, 2(3): 1-12.

PINTO, S. & NARDI, J.V. & MARCON, A.F. 1977 *Misturas do tipo areia-cal-cinza volante: pista experimental de Santa Catarina*. In: ASSOCIAÇÃO Brasileira de Pavimentação. *Reunião anual da ABPv*, 13^a, Curitiba, 4 a 8 de julho.

PONTE, F.C. & MARINI, O.J. 1979 *Contribuição da Sociedade Brasileira de Geologia ao plano de aproveitamento do carvão energético nacional. Jornal do Geólogo*, São Paulo, (9/ supl.).

RAASK, E. 1980 *Utilization of pozzolanic and cenospheric ashes*. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th, Paris. v.3, p. IV/1-6.

_____ & BHASKAR, M.C. 1975 *Pozzolan activity of pulverised fuel ash. Cement and Concrete Research*, London, 5(4): 363-75, Jul.

- REGOURD, M. 1975 *Synthese des communications du VI Congrès International de la Chimie du Ciment; chimie du ciment: techniques physiques d'analyses. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, Paris, (692): 9-14, Jan./Fev.
- REHSI, S.S. 1973 *Studies on Indian fly ashes and their use in structural concrete*. In: *SYMPOSIUM on Fly Ash Utilization*, 3rd, Pittsburg. p. 231-45.
- SCANDIUZZI, L. & ANDRIOLO, F.R. 1981 *Materiais pozolânicos: utilização e benefícios*. In: *INSTITUTO Brasileiro do Concreto. Colóquio sobre concreto massa*, São Paulo, julho.
- SCHNEIDER, A. W. 1978 *Contribuição ao estudo dos principais recursos minerais do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, Cia. Riograndense de Mineração.
- SERSALE, R. 1980 *Structure and characterisation of pozzolanas and of fly ashes*. In: *INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement*, 7th, Paris. v.1, p. IV-1/3-18.
- SILVEIRA, R. 1972 *Comentário técnico sobre as usinas brasileiras*. *Mundo Elétrico*, São Paulo, 14(157A): 16-46, nov.
- SIMON, H.S. & JEFFERY, J.W. 1960 *An X-ray study of pulverised fuel ash*. *Journal of Applied Chemistry*, London, 10 (8): 328-36, Aug.
- SMOTHERS, W.J. & CHIANG, Y. 1966 *Handbook of differential thermal analysis*. New York, Chemical Pub.
- SOUZA, G.F. Soares de. 1973 *Perfil analítico do carvão*. Rio de Janeiro, DNPM.
- TAKEMOTO, K. & UCHIKAWA, H. 1980 *Hydration of pozzolanic cement*. In: *INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement*, 7th, Paris. v.1, p. IV-2/2-29.

- TERRIER, P. & MOREAU, M. 1966 *Recherche sur le mécanisme de l'action pouzzolanique des cendres volantes dans le ciment*. Paris, CERILH. (Pub.Tech. n.176).
- THURET, B. 1976 *Le traitement des cendres volantes. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, Paris, (699): 110-1, Mar./Avr.
- UCHIKAWA, H. & UCHIDA, S. & OGAWA, K. 1982 *Influence on the characters of fly ash on the fluidity and structure of fly ash cement paste*. In: *INTERNATIONAL Symposium on the Use of Pulverized Fuel Ash in Concrete*, Leeds, Avr.
- URDININEA, J.S.A. & PINTAUDE, D. A. 1972 *Elementos menores nos carvões das jazidas das bacias carboníferas de Butiã-Leão e Candiota, RS. Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, 36 (331): 10-5, jul.
- VILLAS BÔAS, Roberto C. 1982 *Beneficiamento do carvão. Energia: Fontes Alternativas*, São Paulo 4(19): 44-8, mar./abr.
- VOINOVITCH, I.A. 1971 *L'analyse minéralogique des sols argileux*. Paris, Eyrolles.
- WATT, J.D. & THORNE, D.J. 1965a *The composition and pozzolanic properties of pulverised fuel ashes; part 1: composition of fly ashes from some British power stations and properties of their component particles*. *Journal of Applied Chemistry*, London, 15(12): 585-94.
- _____ & _____ 1965b *The composition and pozzolanic properties of pulverised fuel ashes; part 2: pozzolanic properties of fly ash as determined by crushing strength on lime mortars*. *Journal of Applied Chemistry*, London, 15(12). 595-604, Dec.

ANEXO I

ANEXO I.1

ANEXO I.2

ANEXO I.3

AMOSTRA N.º 3617
 Cíngulo volante
 MATERIAL: Pignatras
 RADIAÇÃO: Ca K filtro de NI
 INTENSIDADE: 1 x 10³
35 KV 15 mA
 GRÁFICO N.º 655
 DATA 27 / 02 / 78

Qz - Quartzo
 Mu - Múla
 M - Magnetita
 H - Hematita

ANEXO I.4

AMOSTRA N.º 545
 MATERIAL: Cinza volante
longa lacerda
 RADIAÇÃO: Cu K α filtro de Ni
 INTENSIDADE: 8 x 10²
35 KV 15 mA
 GRÁFICO N.º 2503
 DATA 27 / 12 / 82

Qz - Quartzo
 Ma - Malita
 M - Magnetita
 H - Hematita

ANEXO I.5

ANEXO I.6

ANEXO I.7

ANEXO I.8

ANEXO I.9

ANEXO I.10

AMOSTRA N.º 4619
 MATERIAL: Cinza volante
Jorge Jacarda
 RADIAÇÃO: Cu K α filtro de Ni
 INTENSIDADE: 8×10^2
35 KV 15 mA
 GRÁFICO N.º 2338
 DATA 08 / 09 / 82

Qs - Quartzo
 Mz - Mirlita
 N - Magnetita
 H - Hematita

ANEXO I.11

ANEXO I.12

ANEXO I.13

AMOSTRA N.º: 4799
 MATERIAL: Cinza volante
 MATERIAL: Jorge Leocádia
 RADIAÇÃO: Cu K α filtro de Ni
 INTENSIDADE: 8×10^2
 35 KV 15 mA
 GRÁFICO N.º: 2342
 DATA 08 / 09 / 82

Qz - Quartzo
 Mu - Múlitá
 M - Magnetita
 H - Hematita

ANEXO I.15

ANEXO I.16

ANEXO I.18

ANEXO I.20

ANEXO I.21

ANEXO I.22

ANEXO I.23

ANEXO I.24

ANEXO I.25

ANEXO I.27

ANEXO I.28

ANEXO I.29

ANEXO I.30

ANEXO II

TERMOGRAMA : Cinzas Figueiras (Pr)

TERMOGRAMA : Cinzas Figueiras (Pr)

TERMOGRAMA : Cinzas Figueiras (Pr)

TERMOGRAMAS : Cinzas de Jorge Lacerda (SC)

TERMOGRAMAS: Cinzas de Jorge Lacerda (SC)

TERMOGRAMAS: Cinzas de Jorge Lacerda

TERMOGRAMAS: Cinzas São Jerônimo (RS)

TERMOGRAMAS: Cinzas de Charqueadas (RS)

TERMOGRAMAS : Cinzas de Charqueadas (RS)

TERMOGRAMAS : Cinzas de Presidente Medici