



Análise Centesimal Das Cinzas De Caldeira E Aplicação Em Cimento De Portland

Alunas: Evelin Guielcer de Fór e Natalia Pimentel; Instituto Federal de Santa Catarina, Lages, Santa Catarina

Prof. Dr. Marco Aurélio Woehl

RESUMO: As cinzas de caldeira são um resíduo gerado por muitas empresas de celulose e papel, que não possuem um descarte correto. Este material, que se obtém com abundância, ainda possui pouca utilidade sustentável, sendo muitas vezes descartado em lixões comuns e aterros sanitários. O objetivo principal deste trabalho é analisar os componentes e utilizar tal resíduo para a formação de uma argamassa, substituindo componentes da argamassa de cimento de Portland e acrescentando cinzas de Pinnus cedidas pela indústria Kimberly Klark/ Correia Pinto, sendo um material diferenciado, o qual ainda não se tem no mercado. Pelo fato de possuir custos mais baixos na fabricação e por ter como matéria prima um resíduo de descarte faz com que este novo produto se torne sustentável. Para caracterizar o material serão realizadas determinação de Cálcio, Cloretos, densidade, cinzas e alguns outros componentes que podem alterar as principais características de uma argamassa. As técnicas usadas para produzir a mesma, tem como principal intuito achar um método de recuperar esses resíduos e aplicá-los de forma útil e produtiva para a empresa, sendo técnicas de fácil manuseio. Sendo assim espera-se que seja possível determinar o teor de cinzas, pois a mesma não é queimada por completo em sua incineração. Resíduos de cinzas de caldeira ainda são um tipo de matéria prima sem descarte certo, porém após a produção desta nova argamassa, o mercado irá obter um novo destino para tal produto, trazendo benefícios não só as industriais como também ao meio ambiente.

Palavras chaves: **argamassa, indústrias, resíduo**

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose produzem toneladas de resíduos de cinzas de caldeira. Para cada 100 toneladas de celulose produzida, são gerados aproximadamente 48 toneladas de resíduos. As cinzas de caldeira, são um tipo de matéria muito abundante e rica em minerais. O fato deste material na maioria das vezes não ter utilidade para a indústria gera o seu descarte em aterros sanitários ou até mesmo no ambiente. Dessa forma o presente trabalho busca alguma forma de utilização destas cinzas.

O frequente descarte desta matéria em meio ambiente pode causar vários impactos. O desenvolvimento ou aperfeiçoamento de um produto já existente acrescentando este tipo de cinzas pode ser uma alternativa. Como esta matéria pode possuir uma composição química variada, além de vários tipos de contaminantes. Pensou-se em uma forma de inibir estes, o melhor método de aplicação e reaproveitamento de seus componentes pode ser feito na elaboração de uma argamassa, onde se fará a retirada de uma parte do cimento de Portland e irá ser acrescentado o resíduo.

O maior diferencial deste tipo de argamassa será a sustentabilidade. Este aperfeiçoamento do produto trará benefícios, tais como, um menor custo de produção e comércio, além de, ser um material reaproveitado e sustentável. O objetivo deste trabalho é avaliar a composição química das cinzas de caldeira e assim, sugerir uma nova aplicação que livre aterros sanitários destes descartes, buscando trazer melhorias na qualidade de solo e de vida da população.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1CINZAS DE CALDEIRA

São resíduos gerados pela queima de madeira em caldeiras de indústria de celulose e papel.

2.1.2 ONDE E COMO É PRODUZIDA

Produzida a partir da queima de madeira em caldeira de biomassa, na indústria de celulose e papel, as cinzas são encontradas em grande quantidade. Estes resíduos normalmente servem como nutrientes para plantas. Sua qualidade de nutrientes e metais pesados depende da origem da biomassa utilizada e da intensidade da carbonização que a matéria foi submetida, estes dois fatores interferem diretamente na quantidade existente destes na matéria (MAEDA; SILVA e MAGALHÃES).

2.2 APLICAÇÕES

As cinzas de caldeira tem uma grande utilidade como fertilizantes e adubos, cerâmicas vítreas e argamassas. Cada tipo de cinza possui alguma melhor aplicação.

As cinzas vegetais, pouco utilizadas na agricultura como adubo do solo, contêm cálcio, magnésio, fósforo e outros elementos que podem ter influência no desenvolvimento das plantas. Dentre estes elementos, alguns são micronutrientes essenciais para o desenvolvimento dos seres vivos, como, por exemplo, Cu, Zn, Mg Fe e B (RIGAU; DAROLT e OSAKI).

2.2.1 ADUBOS (AGRÍCOLA)

Com sua aplicação ao solo, soluciona-se ainda o problema do descarte das cinzas, que é comum em muitas empresas no setor de celulose e papel no Brasil. O seu uso inadequado, como pode ser o caso da aplicação de quantidades excessivas desse resíduo, pode resultar em danos ao solo da área onde é realizada sua aplicação pelos desequilíbrios

provocados entre os nutrientes, resultando na indisponibilidade desses para as plantas (MAEDA; SILVA e MAGALHÃES).

Um tipo de adubo é o feito a partir de cinzas de caldeira de biomassa. Se sabe que as cinzas, de um modo geral, causam várias melhorias físicas e químicas no solo, como por exemplo, elevação de níveis de pH, Ca, K, Mg, entre outros (VOEGEL).

2.3 ARGAMASSAS

2.3.1 COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS

Argamassas comuns, utilizadas em obras, são compostas de areia natural lavada; e os aglomerantes são, em geral, o cimento de Portland e a cal hidratada.

Disponível em: [file:///C:/Users/Aluno/Downloads/AULA_Argamassas%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Aluno/Downloads/AULA_Argamassas%20(1).pdf). Acesso em 23 de maio de 2016.

2.3.2 COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSAS COMUNS

A argamassa mais comum utilizada na construção civil é feita com areia, água, cimento e cal hidratada. As proporções (“traço”) destes elementos variam de acordo com a finalidade da argamassa. Alguns exemplos: a argamassa para revestimento interno é diferente da destinada ao externo, uma massa para assentar tijolo comum é diferente daquela onde se colocarão azulejos cerâmicos (CAMPOS).

2.3.3 COMPOSIÇÃO DE ARGAMASSAS COM PRODUTOS ALTERNATIVOS

A substituição parcial do cimento Portland tem demonstrado um grande potencial de utilização no mercado. Além de, na maioria dos casos, diminuir impactos ambientais, ela também é uma ótima forma de as produtoras de resíduos, como estes, terem uma utilização destes que normalmente seriam descartados.

Existem vários tipos de argamassas alternativas, algumas destas são bagaço da cana de açúcar: o objetivo desta é diminuir o impacto ambiental causado pelas argamassas. Através de procedimentos experimentais este projeto produziu cimento utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar nas porcentagens de 20% e 40%.

Também pode se obter a partir da queima de madeira, esta no caso, não seria aconselhada para se usar em fins estruturais (JULIO et al.).

2.4 RESISTÊNCIA DO PRODUTO ALTERNATIVO

Muitas vezes o produto alternativo não possui a resistência maior ou igual ao produto comum, isso se deve ao fato de que não se é investido dinheiro em pesquisas para se aperfeiçoar este. Mas as diferenças de resistência, em alguns casos, são muito pequenas, conforme graus de granulometria do produto e detalhes pequenos como este, que fazem diferença e devem ter atenção quando fabricado o produto (SESSA).

2.5 SUSTENTABILIDADE

2.5.1 IMPORTÂNCIA

De todas as maneiras, formas de reutilização de materiais, que iriam ser descartados e poluir os ambientes, são importantes para o bem geral de toda a sociedade. Além de ajudar, de alguma forma, as empresas que possuem este tipo de resíduo, pode trazer lucro para a mesma e diminuir custos no mercado (SILVEIRA).

3.METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 DETERINAÇÃO DE CÁLCIO (TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTICA):

3.1.1Preparação do EDTA (sal dissódico do ácido etilenodiamino tetracético):

- Pesar 13,5 g de NH_4Cl transferir para balão de 250 mL e adicionar 88 mL de NH_4OH concentrado.
- Completa volume com água deionizada. *Faça na capela.*

3.1.2 Preparação do indicador negro de eriocromo-T:

- Pesar 10 mg de negro de eriocromo -T e misturar num almofariz com 990 mg de NaCl puro e seco.

3.1.3 Padronização do EDTA:

- Pesar exatamente cerca de 0,05 g de CaCO_3 anidro e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 50 mL de água deionizada.
- Adicionar $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ cuidadosamente (gota a gota) até dissolver todo o carbonato. Neutralizar com $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$.

- Adicionar 5 mL de solução tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ e 15 mL de água desionizada, e se necessário, ajustar pH da solução com NaOH 0,5 mol/L até atingir pH 10.
- Acrescentar uma ponta de espátula ou 4 – 5 gotas do indicador negro de eriocromo-T; a solução ficará vermelho vinho.
- Titular com EDTA 0,1 mol/L, até a solução ficar de cor azul puro, sem traços de violeta. Anotar o volume de EDTA gasto. (1 mL de EDTA 0,1 mol/L corresponde a 0,004 g de Ca).
- $f = \frac{P \times 100}{V}$ onde: P = massa em gramas de CaCO_3 utilizado.
- $V \times 0,1$ V = volume em mL de EDTA gastos na padronização.

3.1.4 Procedimento com amostra:

- Em becker de 250 mL dissolver as cinzas da amostra com $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) e 20 mL de água.
- Cobrir o Becker com vidro de relógio e aquecer brandamente em capela até dissolução.
- Diluir em pequenas porções de água e filtrar em papel qualitativo, recebendo o filtrado.
- Em balão volumétrico de 100 mL. Lavar becker e o filtro com água deionizada pelo menos 10 vezes e complete volume.

3.1.5 Cálculo

- **Cálcio (%) = $\frac{V \times f \times 0,4}{P}$ onde:**

V = volume em mL de EDTA 0,1 mol/L gastos na titulação

P = massa em gramas da amostra usado na titulação

f = fator da solução de EDTA 0,1 mol/L

3.2 DETERMINAÇÃO DE CINZAS:

3.2.1 Procedimento:

- O cadinho deve ser lavado previamente e seco em estufa (105 °C) por 24h.

- Retire-o com auxílio de tenax e coloque-o em dessecador até que o cadinho arrefeça a temperatura ambiente.
- Com o dessecador próximo à balança, retire o cadinho com auxílio de tenax e o identifique na parte de baixo, na sequência anote sua massa (m. do cadinho vazio).
- Pese aproximadamente 5 g de amostra no cadinho ou volume para amostras líquidas.

3.2.2 Incineração:

- As amostras são levadas à mufla e transferidas sempre com tenax.
- Aumente a temperatura de 50 em 50 °C até que chegue a 500 °C.
- Incinere por 4 a 6 h consecutivas até obter um resíduo de cor cinza claro.
- Retirar os cadinhos da mufla após estarem frios e transferi-los com tenax e luvas térmicas para estufa (105 °C) por 3 h.
- Deixar em dessecador e resfriar por 30 min.
- Pesar e anotar a massa (m.cadinho + cz).

3.2.3 Cálculo:

- $\% \text{cinzas} = \frac{\text{m. cadinho} + \text{cz} - \text{m. cadinho vazio}}{\text{Peso da amostra}} \times 100$

Peso da amostra

3.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE:

3.3.1 Com auxílio da proveta:

- Pesar aproximadamente 5g de pregos.
- Colocar água destilada na proveta até se aproximar da sua capacidade média, ajuste o menisco e introduza os pregos na proveta.
- Anotar o novo volume e meça a diferença entre o volume inicial e o volume final, assim você terá o volume da amostra.
- Calcular a densidade da amostra e comparar com a densidade dos outros pregos.

3.3.2 Com auxílio do picnômetro:

- Calibrar o picnômetro de forma adequada.
- Pesar o picnômetro com água, anote a massa.
- Utilizar um pedaço de papel para carregar o picnômetro, repetir a pesagem mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem.
- A diferença entre essa massa e a massa do picnômetro vazio permitirá determinar a massa de água contida no picnômetro.
- Lavar o picnômetro com álcool.
- Determinar a massa do picnômetro vazio.
- Utilizar um pedaço de papel para carregar o picnômetro. Adicionar o(s) prego(s).
- Colocar água destilada até aproximadamente metade do volume do picnômetro e mergulhar em um béquer contendo água destilada em ebulição para remover as bolhas de ar que ficaram aderidas na superfície do sólido.
- Mergulhar o picnômetro em um béquer com água à temperatura ambiente durante 10 minutos. Trocar a água do béquer algumas vezes durante este período.
- Retirar o picnômetro do béquer e preenche-lo com água destilada.
- Colocar a tampa de maneira que o excesso de água escorra pelo capilar. Com um pano ou papel poroso, enxugue o líquido presente na parte de fora do picnômetro;
- Pesar novamente o picnômetro contendo (amostra + água destilada) e anote sua massa. Pesar mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem; Utilize um pedaço de papel para carregar o picnômetro; repetir a operação para as demais amostras (aparas de alumínio e fios de cobre).
- Calcular os valores de suas densidades.
- Retirar a 250° ou 300°C e esfriar em dessecador até chegar a temperatura ambiente e pesar novamente.

3.3.3 Cálculo:

- **Cinzas ou material mineral % = $\frac{(A - B)}{C} \times 100$**

Legenda

A: peso do cadinho ou capsula com o resíduo;

B: peso do cadinho ou capsula;

C: peso da amostra em gramas.

3.4 DETERMINAÇÃO DE CLORETOS SOLÚVEIS (PRECIPITAÇÃO):

3.4.1 Procedimento:

- Pesar 5g da amostra em uma capsula e levar a mufla a 500°C por 2 horas, retirar e deixar esfriar em temperatura ambiente.
- Solubilizar o resíduo com HNO₃ 2% quente, transferir quantitativamente para o balão volumétrico de 100mL com auxílio do papel filtro qualitativo, lavando de 2 a 3 vezes com HNO₃.
- Completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Retirar um alíquota de 50 mL para um erlenmayer de 250 ou 300mL e neutralizar com CaCO₃ utilizando o papel tornassol como indicador, adicionar um excesso de aproximadamente 0,5 de carbonato de cálcio.
- Adicionar em chapa aquecedora até a ebulição, aguardando de 2 a 3 minutos o desprendimento de todo o CO₂ formado, esfriar.
- Adicionar de 2 a 3 gotas de dicromato de potássio 5% e titular com nitrato de prata 0,05 até viragem para a cor vermelho tijolo clara.

3.4.2 Cálculo:

- **Cloretos % = $\frac{V \times N \times F \times S \times 0,0355 \times 100}{P \times A}$**

- $$\text{NaCl}\% = \frac{\text{V} \times \text{N} \times \text{F} \times \text{S} \times 0,0585 \times 100}{\text{P} \times \text{A}}$$

$$\text{Na \%} = \text{Na}(\%) \times 0,3934$$

Legenda:

V: volume do nitrato de prata

N: normalidade

F: fator de correção do nitrato de prata

S: volume da solução em estoque

P: peso original da amostra (g)

A: volume da alíquota utilizada

3.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS CINZAS:

3.5.1 Procedimento com a amostra:

- Pesar uma dada quantidade de TFSA que corresponda a 50 g de TFSE e colocar no copo metálico do agitador.
- Adicionar 10mL de NaOH 1mol/L.
- Agitar durante 10 minutos a 12.000 rpm em agitador tipo Hamilton Beach.
- Passar todo conteúdo para proveta de 1000 mL, através de peneira de 0,053 mm e completar o volume da proveta com água destilada.
- Homogeneizar com agitador próprio e deixar em repouso durante o tempo t.
- Após o tempo t, coletar a suspensão em proveta de 250 mL. (profundidade de coleta = 5 cm).
- Colocar o hidrômetro (ou densímetro) e fazer a leitura da fração argila. Determinar a temperatura da suspensão (°C).

4. REAGENTES E MATERIAIS

4.1 Reagentes e Soluções:

HNO ₃ ;	NH ₄ OH;	Negro de eriocromo –T;
NaCl;	NH ₄ Cl;	CaCO ₃ ;
Álcool 70%;	EDTA;	CaCO ₃
NaOH;	HCl	CaCl ₂ ;

4.2 Amostras:

-Cinzas.

4.3 Materiais:

Balança;	Papel filtro;	Suporte universal;
Pipetas 5mL, 10mL, 25mL	Prego;	Funil;
Buretas 20mL, 100mL;	Peneira;	Espátula;
Balões volumétricos 50mL, 100mL, 200mL;	Bastão de vidro;	Almofariz;
Vidro de relógio;	Papel tornassol;	Capsula de porcelana;
pHmêtro;	Picnômetro;	Chapa de Aquecimento

5. TRATAMENTO DE RESÍDUOS

- Fazer o ajuste de pH ideal, deixando todas as amostras com pH neutro (entre 6 e 8).
- As amostras calcinadas foram descartadas em lixo orgânico.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1- Determinação de Cálcio:

Amostra	Valor de Cálcio em porcentagem	
	Resultado	Média
Cinza 1	4,07%	
Cinza 2	3,60%	3,82%
Cinza 3	3,80%	
g/100g- porcentagem		

Tabela 2- Determinação de Cinzas:

Amostra	Valor de Cinzas em porcentagem	
	Resultado	Média
Cinza 1	71,52%	
Cinza 2	68,43%	71,48%
Cinza 3	74,51%	
g/100g- porcentagem		

Tabela 3- Determinação de Cloretos:

Amostra	Valor de Cloretos em porcentagem	
	Resultado	Média
Cinza 1	8,11%	
Cinza 2	8,21%	8,20%
Cinza 3	8,30%	
g/100g- porcentagem		

Tabela 4- Determinação da Densidade:

Amostra	Valor da Densidade em
---------	-----------------------

	g/cm ³	
	Resultado	Média
Cinza 1	1,58g/cm ³	
Cinza 2	1,28g/cm ³	1,49g/cm ³
Cinza 3	1,62g/cm ³	
g/cm ³		

Tabela 5- Determinação de pH

Amostra	Valor do pH		
	Fitas	pHmêtro	laudo
Cinza 1	6	6,54	7,50
Cinza 2	7	7,20	7,50
Cinza 3	6	6,38	7,50

7.CITAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

“De todas as maneiras, formas de reutilização de materiais, que iriam ser descartados e poluir os ambientes, são importantes para o bem geral de toda a sociedade. Além de ajudar, de alguma forma, as empresas que possuem este tipo de resíduo, pode trazer lucro para a mesma e diminuir custos no mercado.”

-SILVEIRA, Thiago, Avaliação de cinza de caldeira de indústria de concentrados de fruta cítrica sobre as propriedades de solo degradado e solo cultivado com cana-de-açúcar; 2010, 45 f, Universidade Estadual Paulista.

“As cinzas de caldeira tem uma grande utilidade como fertilizantes e adubos, cerâmicas vítreas e argamassas. Cada tipo de cinza possui alguma melhor aplicação.

As cinzas vegetais, pouco utilizadas na agricultura como adubo do solo, contêm cálcio, magnésio, fósforo e outros elementos que podem ter influência no desenvolvimento das plantas. Dentre estes elementos, alguns são micronutrientes essenciais para o desenvolvimento dos seres vivos, como, por exemplo, Cu, Zn, Mg Fe e B”

-DAROLT, M.R.; OSAKI. F. Efeito da cinza de caldeira de cal sobre a produção da aveia preta, no comportamento de alguns nutrientes. 1989, 33p. In: Calagem & Adubação. Campinas,SP: Instituto Brasileiro de Ensino Agrícola,-1991.

“Um tipo de adubo é o feito a partir de cinzas de caldeira de biomassa. Se sabe que as cinzas, de um modo geral, causam várias melhorias físicas e químicas no solo, como por exemplo, elevação de níveis de pH, Ca, K, Mg, entre outros.”

-VOGEL, Hamilton L. M.; Utilização de cinza de caldeira de biomassa como fonte de nutrientes em Acacia Mearnsii de Wild. 8 f, UFPR

8. CONCLUSÕES

Com base em todos os resultados obtidos e devidamente comparados com o laudo cedido pela empresa as parciais são compatíveis e nas análises básicas feitas o resíduo não interfere na secagem, na aparência ou na qualidade total efetiva do produto final.

Quanto a argamassa já seca a única desvantagem é que, quando adicionada uma grande quantidade de cinzas a granulometria da mesma se torna diferente e isso afeta não qualidade do mesmo, fazendo com que este tenha uma qualidade pouco inferior ao produto comum, não podendo ser usado em grandes construções ou em estruturas de base para a planta de residências.

9.REFERÊNCIAS

MAEDA, Shizuo et al. (2007), “Aplicação de Cinza de Biomassa Florestal para Plantio de Pinus taeda em Latossolo e Cambissolo de Pirai do Sul, PR”. Comunicado Técnico, 198, 1-6.

Campos, Iberê M.(2007), Cal Hidratada nas Argamassas. Fórum da Construção.

JULIO, Alessandro L. et al., “Utilização de cinzas provenientes da queima de madeira em caldeira de agroindústria como aditio em argamassas para fins não estruturais. 5 f, UNOCHAPECÓ.

SESSA, Thiago da C.,Avaliação da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em concreto usando construções residencias de menos impacto; 2013, 98 f, UFRJ.

SILVEIRA, Thiago, Avaliação de cina de caldeira de industria de concentrados de fruta cítrica sobre as propriedades de solo degradado e solo cultivado com cana-de-açúcar; 2010, 45 f, Universidade Estadual Paulista.