

# MATERIAL VITRO-CERÂMICO DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$ SINTERIZADO A PARTIR DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA DE AÇUCAR

S.R.Teixeira<sup>1</sup>, M.Romero<sup>2</sup>, J.Ma.Rincón<sup>2</sup>, R.A.Silva<sup>1</sup>, G.C.Santos<sup>1</sup>, G.T.A.Santos<sup>1</sup>,  
V.C.S.Reynoso<sup>3</sup>  
rainho@fct.unesp.br

<sup>1</sup>Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB  
Faculdade de ciência e tecnologia - FCT  
Universidade Estadual Paulista - UNESP  
Presidente Prudente SP

<sup>2</sup>IETCC/CSIC/Madri – Espanha

<sup>3</sup>UNESP/FEIS-Ilha Solteira

## RESUMO

*Foi estudada a cristalização de vidros obtidos a partir de duas amostras de cinza de bagaço de cana (Cinza07 e Cinza08) misturadas com carbonatos (cálcio e potássio). O vidro e sua cristalização foram caracterizados utilizando análise termo-diferencial, fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X. A caracterização da cinza mostra que ela é constituída principalmente de materiais cristalinos, predominantemente quartzo. As curvas de ATD para a Cinza07 apresentam picos de cristalização sobrepostos e largos, indicando a cristalização de mais de uma fase e as da Cinza08 apresentam dois picos de cristalização separados. Os picos individuais e bem definidos (Cinza08), permitiram a obtenção da energia de ativação (355 kJ/mol) para a fase majoritária (wolastonita). Resultados com pós de vidro de granulometrias diferentes mostram que a altura dos picos de cristalização aumenta com o decréscimo do tamanho das partículas do pó, sugerindo que cristalização de superfície desempenha papel importante no mecanismo de cristalização.*

Palavras-chave: vidro, vitro-cerâmico, cristalização, cinza, cana de açúcar.

## INTRODUÇÃO

Materiais vitro-cerâmicos, com wollastonita como principal fase cristalina, são produzidos a partir de vidros do sistema Si-Al-Ca por cristalização superficial controlada, usando no processo agentes nucleantes convencionais tais como,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Cerâmica vítrea deste tipo demonstra efeitos ópticos especiais e outras propriedades importantes (dureza superior a das pedras naturais, zero de absorção de água, menor densidade etc.) e, por isso, são produzidas em larga escala e usados como revestimento (interno e externo) na indústria da construção civil. O vitro-cerâmico mais importante para aplicações na indústria da construção é produzido pela indústria japonesa “Nippon Electric Glass” com o nome NEOPARIES. Ele é produzido em larga escala para revestimento de paredes exteriores e interiores de prédios. Uma grande vantagem deste material, em relação às pedras naturais, é que ele permite a produção de grandes placas planas e curvas. Em temperaturas acima de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , inicia a cristalização de superfície controlada da fase beta – wollastonita ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). A  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , a wollastonita cresce na forma de agulhas da superfície para o interior dos grãos de vidro, fazendo o material se parecer com granito ou mármore, devido a diferença nos índices de difração da luz pelos cristais e pela matriz vítrea. A  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  a beta wollastonita apresenta morfologia granular, com cristais mais opacos (**Hölland and Beall, 2002**)<sup>(1)</sup>.

Segundo **Navarro (2003)**<sup>(2)</sup>, este meta-silicato cálcico apresenta duas modificações cristalinas diferentes: alfa-wollastonita (ou pseudowollastonita) e a beta-wollastonita. A primeira corresponde a forma estável acima de  $1180\text{ }^\circ\text{C}$  e só aparece em massas de vidro esfriadas muito lentamente na forma de esferas ou de agregados cristalinos de tamanho grande. A beta - wollastonita, ou modificação de baixa temperatura, é a encontrada com maior frequência. Esta se apresenta, preferencialmente, na forma de agulhas, prismas ou faixas.

O óxido de potássio favorece a formação do vidro diminuindo sua temperatura de fusão. Os fundentes atuam como modificadores de rede, sendo os óxidos de metais alcalinos os mais eficientes. A incorporação destes óxidos modificadores de rede à rede vítrea determina a abertura das ligações Si-O-Si, diminuindo a energia de ligação do

retículo. O óxido de potássio produz um vidro com viscosidade bem maior que o obtido com óxido de sódio e aumenta seu intervalo térmico de trabalho.

Este trabalho faz parte de um projeto mais amplo que visa estudar e aplicar o processo de cristalização não-isotérmico de vidros, para estudar os mecanismos de formação e obtenção de materiais vitro-cerâmicos, obtidos a partir de cinza de bagaço de cana e outros resíduos ricos em silicatos. O interesse neste tipo de resíduo é devido ao volume que é produzido no Brasil (> 1 milhão de toneladas/ano) e a perspectiva de aumento na sua produção, devido ao aumento previsto para os próximos anos na produção de álcool para uso como combustível para veículos. Também, a região oeste do estado de São Paulo está se transformando em uma região produtora de álcool e açúcar, com previsão de construção de mais de dez novas usinas.

## MATERIAL

O material estudado foi a cinza de grelha, coletada em uma usina de álcool/açúcar da região de Presidente Prudente em duas safras (2007 e 2008) diferentes. Esta cinza é produzida durante a queima do bagaço de cana para produção de vapor nas caldeiras da empresa.

## MÉTODOS

As cinzas, denominadas **cinza07** e **cinza08**, foram caracterizadas utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Termo-Diferencial e Termogravimétrica (ATD/ATG) e difratometria de Raios-X (DRX), para conhecer sua composição química e suas principais fases cristalinas.

Os vidros foram formulados, usando diagramas de fases ternários, de acordo com a composição da cinza e da fase final desejada <sup>(2)</sup>. Utilizando o artigo de **Wang Chengyu & Tao Ying (1983)**<sup>(3)</sup> foram estimadas as temperaturas de fusão das composições pré-determinadas para produção de vidros de silicatos. Dentre as composições estudadas, que permitisse a fusão em temperaturas menores do que 1450 °C, foram selecionadas as seguintes: cinza07 (35%) com carbonatos de cálcio (59%) e de potássio (6%) e cinza08 (46%) com carbonatos de cálcio (46%) e de potássio (8%), .

Os componentes dos vidros foram pesados usando balança analítica, homogeneizados e tratados termicamente a 1450 °C (Cinza07) por uma hora e a 1500 °C (Cinza08) por 40 minutos (**Figura 1**). Os líquidos foram vertidos em um recipiente de alumina com água destilada, para resfriar rapidamente (quenching) não dando tempo para iniciar o processo de cristalização.

Os vidros foram submetidos a análise por DRX para verificar se houve cristalização durante o processo de resfriamento. Parte deles foi pulverizada e submetida a tratamento térmico, com velocidade de aquecimento controlada, utilizando um equipamento de análise térmica. O vidro da cinza07 foi separado em três partes (pó, pó < 230 mesh e um pedaço) e submetidas à análise térmica (ATD), até 1400 °C com taxa de aquecimento de 50 °C/min. O vidro da cinza08 (pó sem controle de granulometria) foi submetido a ATD, 20 °C/min até 1200 °C. Deste termograma foram obtidas as temperaturas de transição vítrea e de cristalização de cada vidro.

Os vidros em pó foram então cristalizados, durante uma hora, em temperaturas próximas das dos picos de cristalização. Após esfriarem os vitro-cerâmicos foram moídos e analisados (DRX) para identificar as fases formadas.

A cristalização do vidro da cinza08 foi estudada utilizando um equipamento de análise térmica, marca TA-Instruments, modelo SDT-Q600. A amostra foi pulverizada e peneirada (<170 mesh) e os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (100 ml/min) em taxas de aquecimento entre 10 e 30 °C/min



**Figura 1:** Preparação do vidro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos Vidros

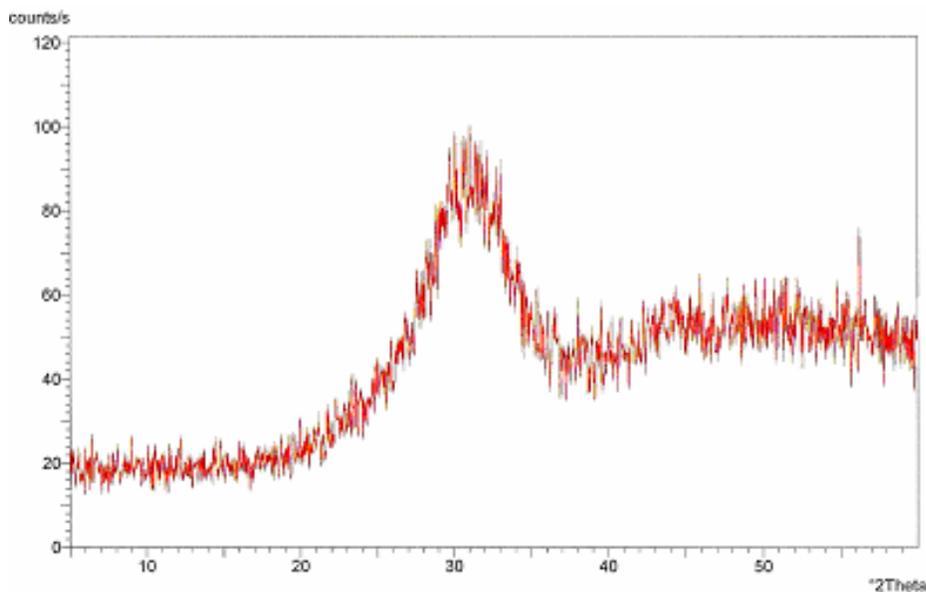
A análise difratométrica (DRX) confirmou a formação dos vidros, para as duas cinzas (**Figura 2**). O vidro formado com a cinza07 (**VK07**) tinha cor verde e o da cinza08 (**VK08**) marrom, devido à diferença nas concentrações dos elementos minoritários, como os óxidos de ferro, que é bem maior para o VK08, e outros contaminantes da cinza.

A **Tabela 1** fornece os resultados da análise química, por fluorescência de raios -X (% de óxidos) das cinzas de bagaço de cana. Como observado anteriormente, quartzo é a fase majoritária nestas cinzas <sup>(4)</sup>. Em outro trabalho (V3Na) <sup>(5)</sup>, foi observado que durante a fusão para preparação do vidro houve corrosão das paredes internas do cadinho, aumentando a concentração de alumina (que variou de 3 a 8%) no vidro.

**Tabela 1:** Análise química por fluorescência de raios – X (% de óxidos).

	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe
<b>Cinza07</b>	N.D.	0.980	1.617	89.614	1.370	0.050	3.537	1.012	0.294	0.078	1.325
<b>Cinza08</b>	<0.001	1.17	2.31	81.47	0.82	----	3.85	1.69	0.40	-----	6.60

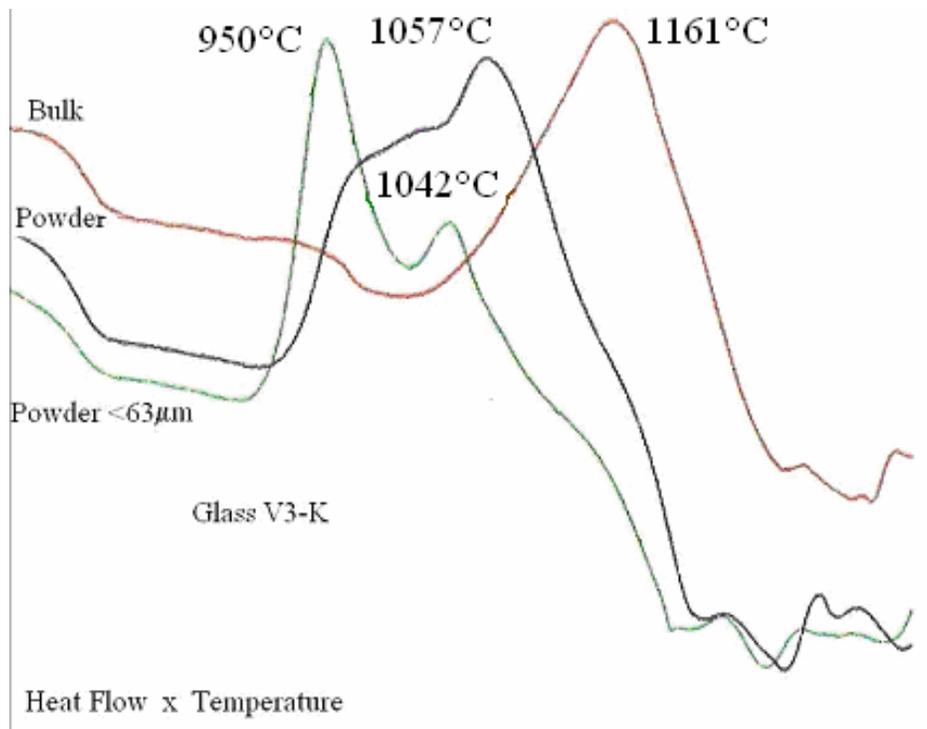
**Obs:** A Cinza08 apresentou uma PF de 1.33%.



**Figura 2:** Difratograma de raios-X do vidro V3K07.

## Cristalização dos Vidros

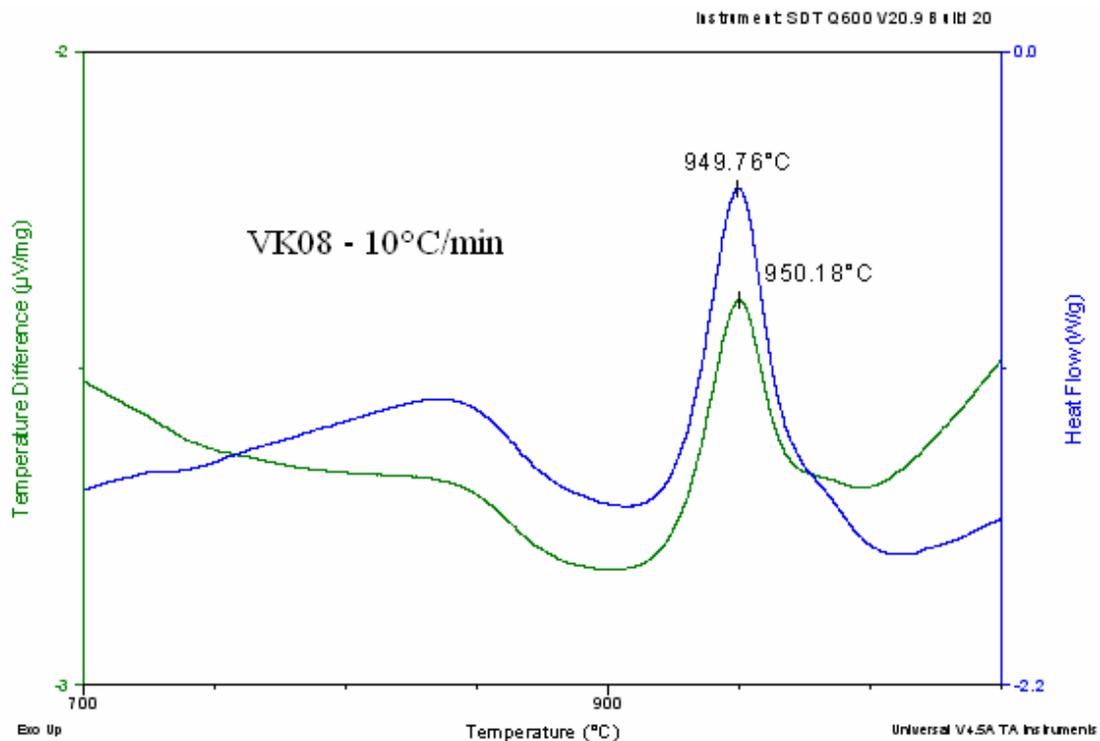
Os termogramas do vidro **VK07** (pó, pó < 63 mesh e um pedaço) apresentam picos largos e, para os pós, ocorre a separação dos picos de cristalização evidenciando a formação de mais de uma fase durante a cristalização. Para estas três amostras os picos de cristalização estão localizados entre 930 e 1200 °C (**Figura 3**). A morfologia diferente dos picos das três amostras mostra que o tamanho de grão da amostra interfere na temperatura de cristalização, na ordem e na intensidade das fases formadas. O pico mais intenso, a 950 °C, para o pó fino (< 63 $\mu$ m) esta associado a cristalização da wollastonita que, para as outras duas amostras cristaliza em temperaturas maiores. Ela é a fase principal formada em todas as amostras, mas ao contrário do que acontece com o pó fino, ela não é a primeira cristalização que ocorre.



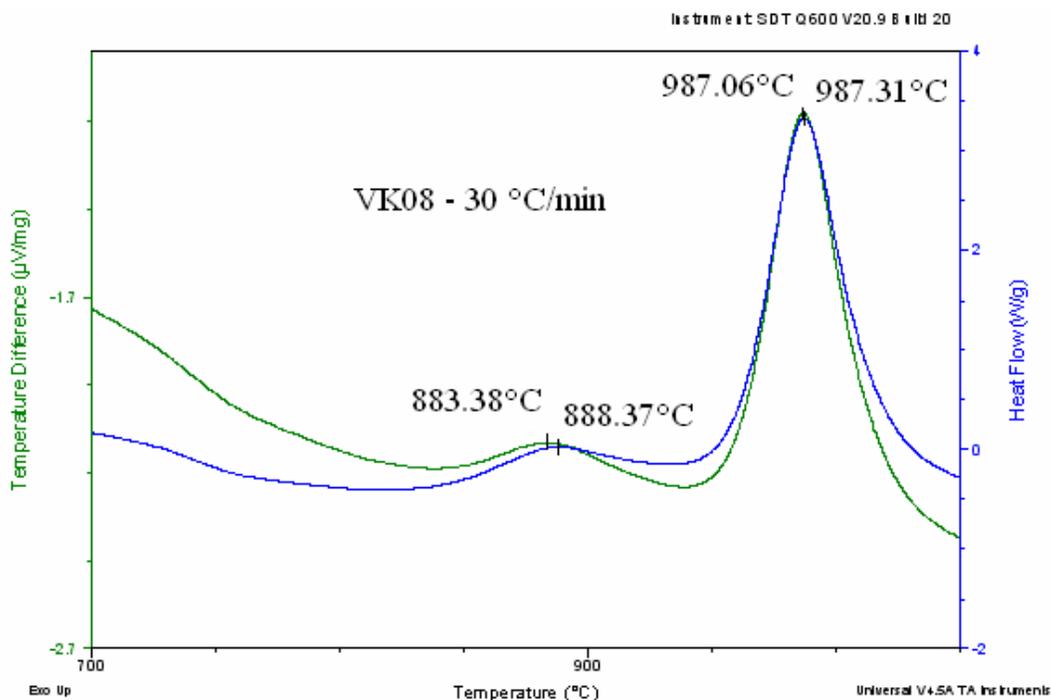
**Figura 3:** Termogramas para o vidro **VK07**, para a amostra em pó, pó < 63 $\mu$ m e um pedaço de amostra.

O decréscimo no tamanho da particular leva a um deslocamento da temperatura de pico, para valores menores, e um aumento na altura dos picos. Considerando que a altura dos picos de cristalização é proporcional ao número de núcleos formados no vidro, o resultado observado na figura 3 implica que a cristalização superficial é o mecanismo principal na cristalização da amostra em pó. Segundo **Li and Mitchel (1999)** <sup>(6)</sup> esta variação da intensidade com o tamanho das partículas sugere que elas sofrem primeiro uma cristalização de superfície. **Ray et al. (1996)** <sup>(7)</sup> também mostrou este efeito em diferentes tipos de vidros quando a cristalização de superfície é o mecanismo dominante.

A **Figura 4** mostra os termogramas (Heat Flow e Temperature Difference) para o vidro **VK08** para duas taxas de aquecimento (10 e 30°C/min). O termograma obtido a 30 °C/min mostra a formação de uma fase principal em torno de 980 °C/min e, um pico pequeno, indicando a formação de uma fase diferente, ou uma fase metaestável, antes da formação da fase principal.



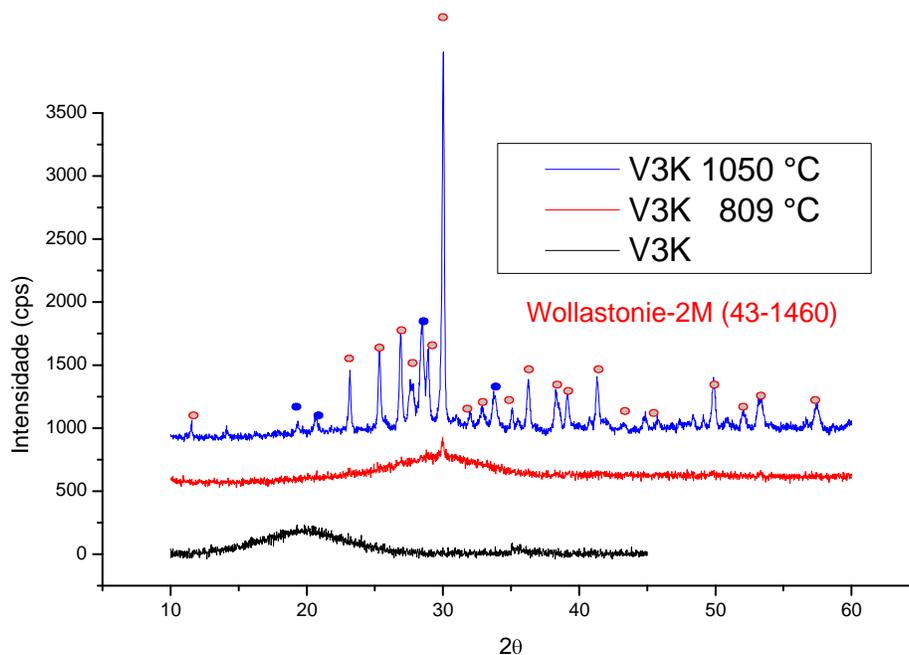
**Figura 4(a)**



**Figura 4(b)**

**Figura 4:** Termogramas (Heat Flow e Temperature Difference) para o vidro **VK08**, para duas taxas de aquecimento: **(a)** 10 °C/min e **(b)** 30 °C/min.

A **Figura 5** mostra os difratogramas de raios-X do vidro **VK08** e, também, dele tratado por uma hora a 809 °C e a 1050 °C. Nesta figura pode-se observar a formação do vidro e que o processo de cristalização já teve início em 809 °C, temperatura bem abaixo da temperatura de cristalização. A amostra tratada a 1050 °C tem como fase principal a wollastonita-2M  $\text{CaSiO}_3$  (ficha 43-1460) e alguns picos (6.27, 4.59, 4.29, 3.23, 3.13 e 2.66 Å) que não foram identificados. Destes últimos, os picos em 3.23, 3.13 e 2.66 Å são bem definidos e apresentam maiores intensidades. Analisando as fichas de identificação (PDF) e considerando os componentes químicos das cinzas e da wollastonita, acreditamos que estes picos estão associados à formação de óxidos de alumínio e ferro bem como silicatos envolvendo os elementos químicos minoritários mais abundantes: Fe, K, Al e Mg.



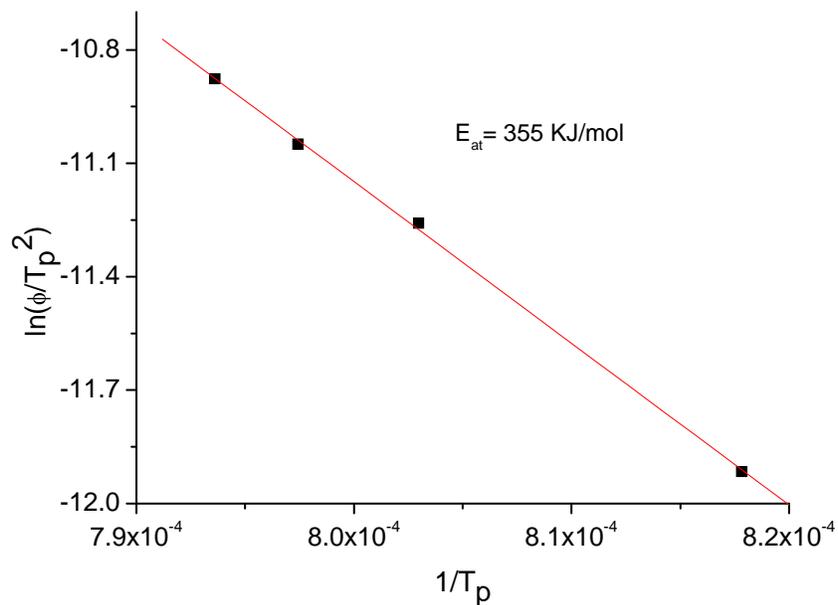
**Figura 5:** Difratoograma de raios-X do material vitrocerâmico obtido com a cinza **VK08**. A fase principal formada foi identificada como sendo wollastonita  $\text{CaSiO}_3$  (43-1460).

### Cinética de Cristalização

Para o estudo da cinética de cristalização (**Figura 6**) da wollastonita, utilizando os dados de análise termodiferencial (ATD), foi aplicado o método de Kissinger (A) <sup>(8)</sup>:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_{at}}{R \cdot T_p} + \text{constante} \quad (\text{A})$$

onde,  $\phi$  é a taxa de aquecimento,  $T_p$  é temperatura do pico de cristalização,  $E_{at}$  é a energia de ativação e  $R$  é a constante dos gases ( 8,31 J/mol.K). O valor obtido para a energia de ativação é de **355 ± 7 kJ/mol**, que é um valor muito próximo do valor obtido (**374 ± 10 kJ/mol**) para o vidro de cinza de bagaço de cana (**Cinza 07**) com sódio em lugar do potássio <sup>(5)</sup>.



**Figura 6:** Energia de ativação de cristalização da wollastonita, usando o Método de Kissinger.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à **PROPE/UNESP/SANTANDER** pela bolsa de pós-doutorado, à **FAPESP** pelo auxílio pesquisa (2008/04368-4) e à **FUNDUNESP** pelo auxílio concedido.

## REFERÊNCIAS

- (1) HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass–Ceramic Technology**, The American Ceramic Society, OHIO, USA (2002).
- (2) NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**, CSIC, Madrid, España (2003).
- (3) CHENGYU, W.; YING, T. Calculation of the melting temperatures of silicate glasses, **Glass Technology**, v.24, n. 5, p. 278-282 (1983).

- (4) TEIXEIRA, S. R., SOUZA, A. E., SANTOS, G. T. A., PEÑA, A. F. V., MIGUEL, A. G. Sugar cane bagasse ash (SCBA) as a potential quartz replacement in red ceramic. **J. Am. Ceramic Society**, v.91, p.1883 - 1887 (2008).
- (5) TEIXEIRA, S. R.; ROMERO, M.; RINCÓN, J. Ma. Crystallization of SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O glass using sugarcane bagasse ash (SCBA) as silica source, trabalho recomendado para publicação, com correções, na revista: **J. Am. Ceramic Society** (2009).
- (6) LI, W.; MITCHELL, B. S. Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses, **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 255, p. 199–207 (1999).
- (7) RAY, C. S.; YANG, Q.; HUANG, W.; DAY, D. E. Surface and Internal crystallization in glasses as determined by Differential Thermal Analysis, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 3155-3160 (1996).
- (8) ROMERO, M.; MARTIN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. Ma. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, p. 1647–1652 (2006).

GLASS-CERAMIC MATERIAL OF THE Si-Ca-K SYSTEM SINTERED FROM  
SUGARCANE BAGASSE ASH (SCBA)

ABSTRACT

This study analyses the crystallization of glasses obtained from two samples of sugarcane bagasse ash - SCBA (named Cinza07 and Cinza 08) mixed with carbonates (calcium and potassium). The glasses and their crystallization were examined using differential thermal analysis (DTA), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). The characterizations of the ashes show that they consist mainly of crystalline materials, predominantly quartz, with iron, potassium and aluminum oxides as minor elements. For the sample “Cinza07” the DTA data presents broad and overlaid crystallization peaks, indicating crystallization of more than two different phases. The

DTA results of samples with different grain-size distribution show that the crystallization peak intensities increase as the sample grain-size decreases, suggesting that surface crystallization actively participate on the mechanism of crystallization. For the sample "Cinza08" the DTA data presents two well defined peaks. In this case, the more intense peak was evaluated to obtain kinetic data ( $E_{at}= 355$  kJ/mol) to the major phase (Wollastonita).

Keywords: glass, glass-ceramic, crystallization, ash, sugar cane

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.