

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE VIDRO (SiO₂-CaO-K₂O) OBTIDO A PARTIR DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA UTILIZADA COMO FONTE DE SÍLICA.

P. Borim⁽¹⁾, G. T. A. Santos⁽¹⁾, R. S. Magalhães⁽¹⁾, R. A. da Silva⁽¹⁾, S. R. Teixeira⁽¹⁾.

borim.patricia@gmail.com

⁽¹⁾Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB
Faculdade de ciência e tecnologia - FCT
Universidade Estadual Paulista - UNESP
Presidente Prudente SP.

RESUMO

O uso de vidros e materiais vitrocerâmicos pela indústria da construção civil, oriundos da vitrificação de resíduos, se destaca por apresentar algumas vantagens, tais como: tirar estes resíduos do meio ambiente, poupar matérias primas e energia. Neste trabalho foi cristalizada uma cinza de bagaço de cana coletada em uma usina de açúcar/álcool de Santo Inácio-PR. A cristalização do vidro foi estudada utilizando análise térmica (ATD e DSC) e difração de raios X. A fase principal identificada foi a wollastonita que é muito utilizada como revestimento (piso e paredes) por apresentar aparência similar e propriedades superiores as das pedras naturais (granito e mármore). Foi identificada a cristalização simultânea de outro silicato de cálcio com a wollastonita. A energia de ativação de cristalização obtida pelo método de Kissinger apresentou um valor de 341 ± 33 kJ/mol. Essa energia de ativação é aproximadamente igual aquela obtida para a mesma concentração de sódio.

Palavras-chave: vidros, vitrocerâmicos, resíduos, cinza de bagaço de cana, cristalização.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos têm aplicações nos mais diferentes campos da atividade humana, são apontados como materiais indispensáveis em muitas aplicações tecnológicas, desde a fabricação de utensílios domésticos até a produção de instrumentos ópticos de alta precisão. Isso se deve as suas amplas variações nas propriedades ópticas, mecânicas e elétricas, pois estas dependem da composição química, conformação estrutural e da história térmica de sua elaboração.

A cristalização controlada de um vidro leva à produção de materiais com propriedades superiores, chamados *vitrocerâmicos*, apresentando características que dificilmente são alcançadas por outros materiais.

A definição de um vidro não pode ser dada de maneira precisa, pois este apresenta diferentes definições: a definição operacional é de um sólido que pode ser obtido pelo congelamento de um líquido sem cristalização e uma definição estrutural o considera um sólido não-cristalino. Estas definições apresentam controvérsias, as quais não são completamente satisfatórias. A primeira definição não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação da amostra forem desconhecidos, pois a mesma pode ser obtida por vários processos, por exemplo: decomposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processos sol-gel, entre outros. Já a definição estrutural é muito generalizada, pois um sólido não cristalino pode ser dividido em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. A diferença entre as duas classes está na presença do fenômeno de transição vítrea característica nos vidros.

Por fim, entre tantas controvérsias, a melhor definição a ser estabelecida para um vidro é dizer que ele é *um sólido não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea, formado através de qualquer técnica de preparação*⁽¹⁾.

Uma das formas de caracterização de um vidro é pela sua temperatura de transição vítrea, a qual define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Quando um vidro é aquecido acima desta temperatura, inicia-se o comportamento viscoelástico devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Sendo assim, quando existe a aplicação de uma força, as cadeias de

movimentam, mas a tração existente entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Neste caso, pode-se dizer que houve um aumento da entropia configuracional do sistema ⁽¹⁾.

A viscosidade, η , de um vidro é umas das propriedades mais consideráveis empregada na conformação de um vidro. A capacidade de conformação do mesmo pode ser em grande parte modificada pela alteração da sua composição e da temperatura.

A fusão correspondente é a transformação de um material sólido (estrutura ordenada de cadeias moleculares) em um líquido (estrutura aleatória) mediante aquecimento. A temperatura correspondente a esta transformação é chamada temperatura de fusão, T_f . Os materiais vítreos possuem uma temperatura de fusão definida, como os materiais cristalinos, pois se tornam gradualmente mais viscosos à medida que a temperatura diminui ⁽²⁾.

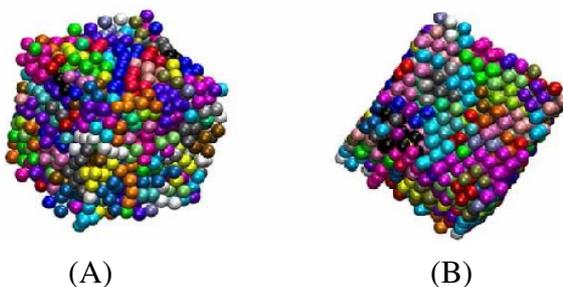


Figura 1: (A) Configuração aleatória das moléculas; (B) Ordenação cristalina

Há dois tipos de resfriamento:

1.1 Resfriamento lento:

Quando o material atinge sua temperatura de fusão, o volume específico sofre uma queda descontínua, pois as moléculas que inicialmente encontravam-se desorganizadas se ordenam na forma de cristais. Após a completa cristalização do material, uma continuação no resfriamento provoca novamente uma diminuição no volume específico. Pode-se dizer que a variação do volume específico é menor para o estado sólido do que para o líquido devido à menor liberdade de movimentação que os átomos arranjados na forma de cristais apresentam.

1.2 Resfriamento rápido:

Ocorre quando o volume específico diminui como função da redução na agitação das moléculas. A diminuição da temperatura provoca um aumento na viscosidade desse líquido, obtendo-se um líquido super-resfriado. Ao atingir a temperatura de transição vítrea, o material passa a se comportar como um sólido cristalino, mas mantendo as características da fase líquida. Tal mudança na curva de resfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro (1,3,4,5,6).

Dentro deste processo, a temperatura de transição vítrea pode assumir diversos valores de acordo com a taxa de resfriamento do material. A dependência desta temperatura com a taxa de resfriamento pode ser explicada pelo conceito de tempo de relaxação molecular (tempo necessário de adaptação da estrutura quando há uma variação de temperatura). As velocidades de resfriamento relativamente baixas significam que a oportunidade de relaxação estrutural é maior, onde a temperatura, na qual os átomos ficam congelados, é mais baixa (7).

Em temperaturas relativamente abaixo da temperatura de transição vítrea, a mobilidade de cadeias é muito pequena e o estado amorfo fica congelado quase que indefinidamente. Já as cadeias que se encontram acima da temperatura em questão, podem adquirir mobilidade suficiente para dar início ao processo de cristalização. Da mesma maneira, o resfriamento lento a partir de uma amostra fundida pode propiciar tempo suficiente para macromoléculas se acomodarem em sítios cristalinos.

Portanto, para que um vidro seja formado, é necessário que a taxa de resfriamento da massa fundida seja rápida o suficiente de modo que possa evitar a organização das cadeias moleculares.

Vários trabalhos utilizando resíduos, tais como, escória de alto-forno (7,8), cinzas (de grelha e volante) de incineradores de lixo municipal (6,9) mostram que é possível produzir vidros e materiais vitrocerâmicos com gelenita como fase principal. A gelenita, wolastonita e rankinita, se parecem com pedra natural (mármore e granito) e possuem propriedades superiores ou da ordem daquelas

apresentadas por estes materiais usados como revestimento. Todas elas têm dureza entre 5 e 6 (escala Mohs). Portanto, uma aplicação útil e interessante, para a cinza de bagaço de cana, é a produção de placas cerâmicas para a indústria da construção civil.

No presente trabalho, vidros e materiais vitrocerâmicos são formados a partir da cinza de bagaço de cana de açúcar após os processos de vitrificação e cristalização. Esses materiais formados são estáveis e podem ser utilizados como matéria prima na fabricação de materiais cerâmicos para a indústria da construção. O fato de um material ser estável significa que ele é resistente a qualquer transformação química, necessitando de uma quantidade de energia mínima, chamada energia de ativação, necessária para que aconteça a reação química ou uma transformação.

Matematicamente, a energia de ativação pode ter um valor numérico obtido pela equação de Arrhenius, que fornece a relação entre a energia de ativação e a velocidade na qual a reação se processará. Da equação de Arrhenius (A), a energia de ativação pode ser expressa por:

$$E_a = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{K}{A}\right) \quad (A)$$

Onde A é o fator de frequência para a reação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (em Kelvin) e K é a constante de velocidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os vidros e materiais vitrocerâmicos foram obtidos da seguinte forma: fusão de composições de vidros, resfriamento rápido (também conhecido como *quenching*) para a obtenção do vidro e a cristalização controlada. Foi usada cinza de bagaço de cana como fonte de sílica proveniente da usina de Santo Inácio – PR (**cinza SI**), que foi misturada com carbonato de cálcio e óxido de potássio. As misturas foram fundidas em $T < 1500$ °C e vertidas em água a temperatura ambiente, formando o vidro (fritas).

Estes vidros foram fundidos no Laboratório de Materiais Vítreos LaMaV na UFSCar, em São Carlos-SP. Estes compostos foram aquecidos em um forno marca EDG, a 10 °C/min, até 950 °C e permaneceram nesta temperatura por 2 horas, para volatilização de materiais que poderiam contaminar o forno de fusão de vidros. Na etapa seguinte o material foi fundido na temperatura de 1500 °C, com taxa de aquecimento aproximada de 750 °C/hora e tempo de permanência de uma hora nesta temperatura (**Figura 2**).

O vidro foi analisado por análise termo-diferencial (ATD) para determinação da temperatura de transição vítrea e de cristalização. Com base nestas informações, amostras foram cristalizadas em diferentes temperaturas usando um forno do tipo mufla e analisadas usando difratometria de raios X para a identificação das fases formadas.



Figura 2: Preparação dos vidros no laboratório de materiais vítreos (LaMaV – São Carlos/SP).

A cristalização controlada foi realizada usando a análise termo-diferencial (ATD), em diferentes taxas de aquecimento. A cinética de cristalização dos vidros foi examinada a partir de métodos não-isotérmicos. Os parâmetros cinéticos de cristalização foram obtidos usando o método de Kissinger, baseado no modelo isotérmico JMA (Johnson-Mehl-Avrami).

Os vidros e os materiais vitrocerâmicos foram submetidos a diferentes técnicas analíticas para determinação de suas propriedades físicas e químicas. A **Tabela 1** apresenta as etapas de desenvolvimento do material.

Tabela 1: Etapas para a preparação do vidro e do material vitro-cerâmico.

<i>Etapas</i>	<i>Processo</i>	<i>Descrição</i>
1	Caracterização da cinza	- Análise química (FRX) e mineralógica (DRX).
2	Preparação das misturas	- Composições com fundentes para fusão da sílica em temperaturas < 1500 °C.
3	ATD	- Determinação das temperaturas de transição vítrea T_g , cristalização T_c e fusão T_f .
4	Cristalização do vidro	- Obtenção de vitrocerâmicos através de tratamento térmico do vidro em $T > T_c$.
5	Identificação de fases formadas	- DRX dos vidros cristalizados em $T > T_c$.
6	Cristalização do vidro em diferentes taxas de aquecimento	- Uso de ATD para o estudo da cinética e determinação da energia de ativação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Tabela 2** mostra a composição de partida do vidro, denominado de **V3**. A composição foi escolhida com base na temperatura de fusão pré-determinada (< 1450 °C) e calculada utilizando o artigo de ⁽¹⁰⁾.

Tabela 2: Composição da mistura utilizada para a obtenção do vidro.

<i>Vidro</i>	<i>Cinza SI</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>
<i>Santo Inácio</i>	59,5 %	33,4 %	7,1 %

A **Tabela 3** mostra as composições químicas (porcentagem de óxidos) da cinza e do vidro, obtidas por fluorescência de raios X (FRX).

A análise química da cinza mostra uma alta concentração de sílica e baixa concentração de materiais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes valores são diferentes de outras cinzas estudadas porque ela foi coletada na canaleta com água onde as cinzas (de grelha e volante) misturadas são arrastadas. Portanto, trata-se de uma cinza “lavada”, com menor concentração de sais. A composição química do vidro está de acordo com a composição de partida, sendo a

concentração de alumina levemente superior a da cinza devido a corrosão do cadinho de alumina.

Tabela 3: Composições químicas da cinza e do vidro (FRX).

Óxidos	Cinza SI*	Vidro SI (V3)
SiO ₂ **	96.43	56.97
Al ₂ O ₃	0.55	1.92
Fe ₂ O ₃	1.47	0.48
Na ₂ O	< 0.001	< 0.001
K ₂ O	0.72	6.34
CaO	0.10	32.5
MgO	0.17	0.54
TiO ₂	0.19	0.09
P ₂ O ₅	0.18	0.25
P.F.	0.10	0.22
Total	99.91	99,31

* Cinza "lavada" (coletada na canaleta com água que arrasta as duas cinzas).

** Principalmente quartzo.

O termograma da **Figura 3** mostra o pico de cristalização (930 °C) do vidro SI obtido pelas duas técnicas (ATD/DSC), para uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A temperatura de transição vítrea T_g não está bem definida (cerca de 740 °C) e a fusão parece ocorrer em temperatura acima de 1250 °C.

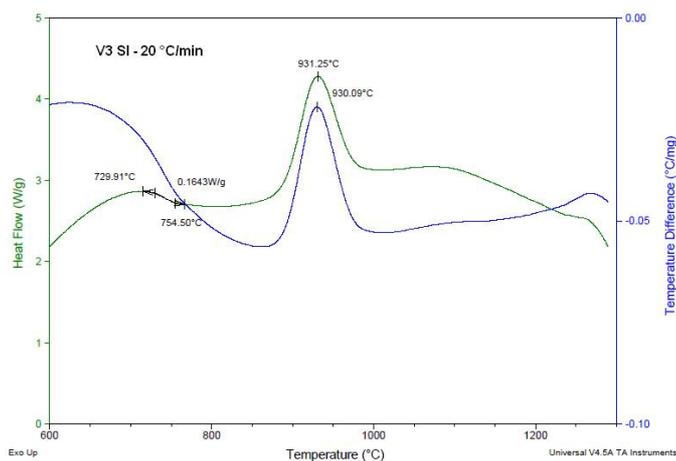


Figura 3: Termograma (DTA/DSC – 20 °C/min) do Vidro SI (V3).

Amostras em pó do vidro foram submetidas à análise térmica, sob diferentes taxas de aquecimento ($\phi = 10, 15, 20, 25$ e 30 °C/min). As temperaturas de cristalização (T_p), para cada taxa de aquecimento, foram

utilizadas para calcular a energia de ativação (E_a) de cristalização (total, sem separar as fases), utilizando o método de **Kissinger** (B). A **Figura 4** mostra o ajuste dos dados utilizando a equação (B) que fornece a energia de ativação de cristalização (341 ± 33 kJ/mol). Este valor é ligeiramente menor do que a energia de ativação obtida (~ 374 kJ/mol) para cristalização, da cinza de outra indústria⁽¹¹⁾, utilizando sódio (5%) como fundente.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + Const. \quad (B)$$

Amostra em pó foi cristalizada, por uma hora, em temperatura (980 °C) ligeiramente acima da temperatura de cristalização determinadas por análise térmica (ATD/DSC). O resultado de difração de raios X do material cristalizado mostra que ocorre a cristalização simultânea de alguns silicatos, com temperaturas de cristalização muito próximas, resultando em um pico de cristalização (DTA/DSC) largo. A **Figura 5** mostra o difratograma de raios X do vitrocerâmico obtido a partir do vidro **V3 SI**. Os resultados indicam a formação de duas fases: Wollastonita (PDF: 72-2294) e Silicato de Cálcio (89-6485).

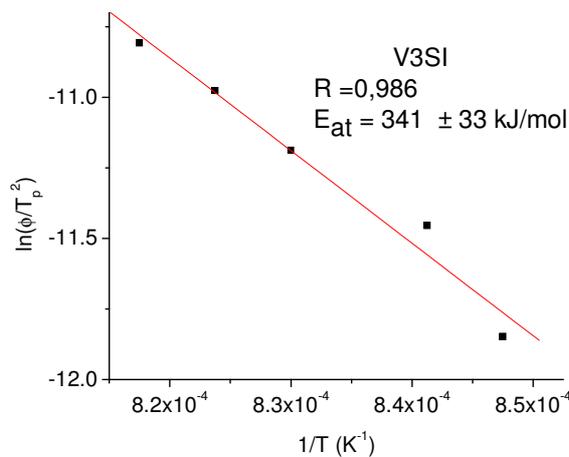


Figura 4: Energia de ativação (**Kissinger**) para o vidro SI.

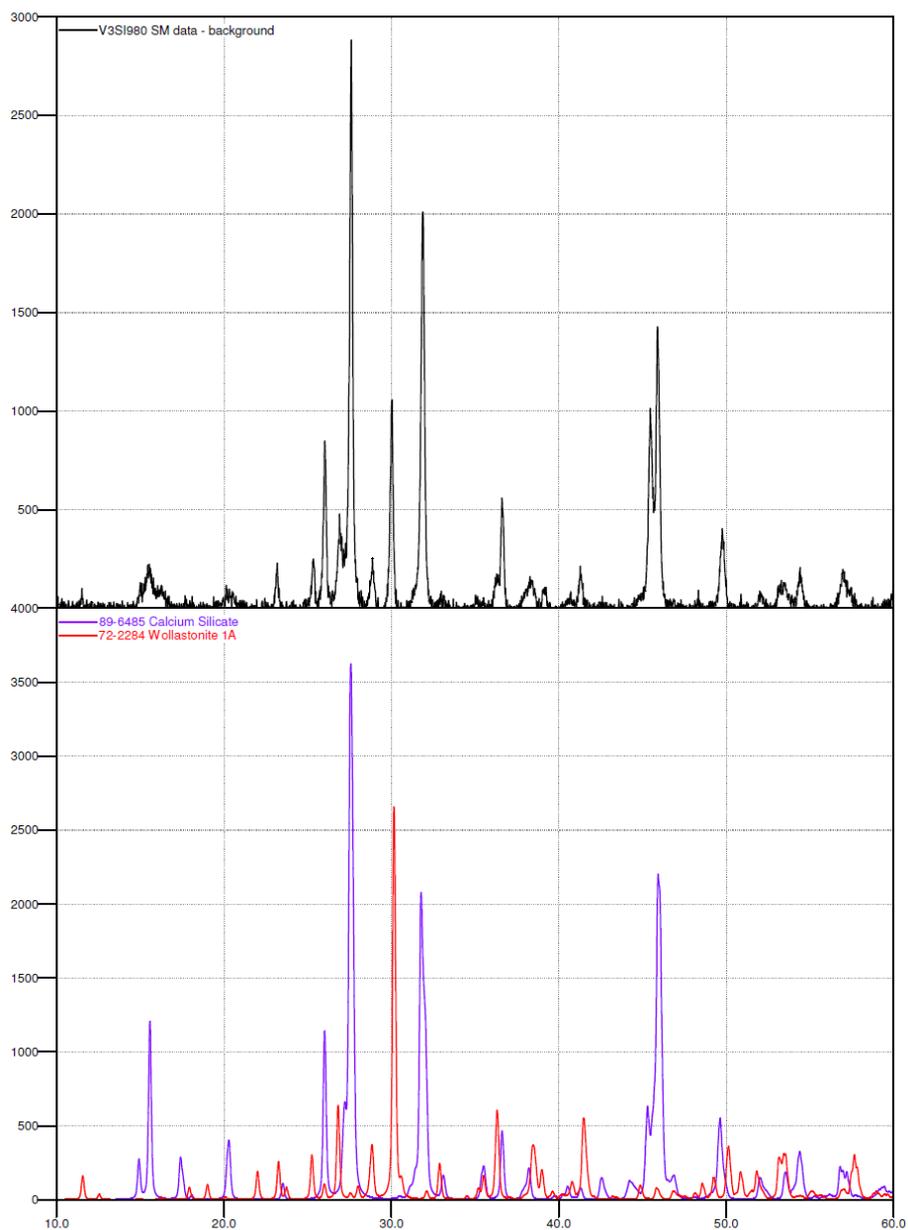


Figura 5: Difratoograma de raios X da amostra **V3 SI**.

4. CONCLUSÕES

O vidro obtido a partir da cinza SI apresentou um único pico de cristalização embora a análise difratométrica tenha identificado a presença de duas fases cristalinas: wollastonita e um silicato de cálcio. A presença da wollastonita mostra que este material tem grande potencial de aplicação na indústria da construção civil, como material de revestimento. A energia de ativação obtida (341 ± 33 kJ/mol) está dentro da faixa de valores encontrados na literatura, para formação de silicatos de cálcio.

Agradecimentos: Os autores agradecem a FUNDUNESP pelos auxílios concedidos e a FAPESP pelo financiamento do projeto (2008/04368)

REFERÊNCIAS

- (1) Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola – Vidros, Edição especial, Maio de 2001.
- (2) CALLISTER, W. D. J.; Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª Edição, Ed. LTC, 2002.
- (3) AKERMAN, M.; Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain – Vidros Brasil, Nov. de 2000.
- (4) www.cienciadosmateriais.org (site acessado em 26.03.2010 as 11h19 min).
- (5) www.demet.ufmg.br (site acessado em 26.03.2010 as 11h47 min).
- (6) CHENG, T.W.; Chu, J.P.; Tzeng C.C.; Chen, Y.S. **Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology.** Waste Management, 22, 485-490, 2002.
- (7) ÖVEÇOĞLU, M.L. **Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slag-based Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1100°C.** J. Eur. Ceram. Soc. 18, 161-168, 1998.
- (8) HÖLAND, W.; Beall, G. (2002). **Glass – Ceramic Technology**, The American Ceramic Society, OHIO, USA.
- (9) CHENG, T.W.; Chen, Y.S. **Characterization of glass ceramics made from incinerator fly ash.** Cer. Int. 30, 343-349, 2004.
- (10) CHENGYU, W.; YING, T. (1983). **Calculation of the melting temperatures of silicate glasses**, Glass Technology 24(5), p. 278-282.
- (11) TEIXEIRA, S.R.; Romero, M.; Rincón, J. (2010) **Crystallization of SiO₂–CaO–Na₂O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source.** J. Am. Ceram. Soc. 93[2], 450-455.

CRYSTALLIZATION KINETICS OF (SiO₂-CaO-K₂O) GLASS USING SUGAR-CANE BAGASSE ASH AS SILICA SUPPLY

ABSTRACT

The use of glass and glass-ceramic materials for the construction industry, from the vitrification of waste, stands out by offering some benefits such as: remove these wastes from the environment, save raw materials and energy. In this work a sugar-cane bagasse ash collected in a sugar/alcohol mill (district of Santo Inácio-PR) was crystallized. The glass crystallization was studied using thermal analysis (DTA and DSC) and X ray diffraction. The major phase identified was the wollastonite which is widely used as coating (floor and walls) since it presents similar appearance and superior properties to those of natural stones (granite and marble). Moreover it was identified the simultaneous crystallization of other calcium silicate with wollastonite. The total activation energy of crystallization obtained by the Kissinger method presented a value of 341 ± 33 kJ / mol. This activation energy is approximately equal to that obtained for the same concentration of sodium in this kind of ash.

Key words: glasses, glass-ceramic, residues, ash, sugar-cane, crystallization.