

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL VITROCERÂMICO UTILIZANDO CINZA DE BAGAÇO DE CANA I: CINZAS DE INDÚSTRIAS DIFERENTES.

R.S.Magalhães; R.A.Silva; A.E.Souza; G.C.Santos; S.R.Teixeira.

r.s.magalhaes@hotmail.com

Departamento de Física, Química e biologia

Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT)

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Presidente Prudente SP

RESUMO

Foi estudada a cristalização de vidros, obtidos a partir de cinza de bagaço de cana, coletadas em três usinas de açúcar e álcool das regiões: Araçatuba – SP, Presidente Prudente-SP e Santo Inácio-PR. As cinzas (fonte de sílica) foram misturadas a carbonatos de cálcio e sódio nas proporções de: 49,1; 45,9 e 5,0% em peso, respectivamente. Os materiais foram caracterizados utilizando fluorescência de raios X, análise termodiferencial e difratometria de raios X. As curvas de ATD para cada composição apresentam picos de cristalização largos, indicando a cristalização de mais de uma fase. Os vidros foram submetidos à ATD em diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C/min), resultando em energias de ativação de cristalização total, usando o método de Kissinger (tratamento não isotermico), que variaram de 223 ± 6 a 422 ± 20 kJ/mol. Os dados de DRX mostram que as fases principais formadas são: gehlenita, wollastonita, e rankinita.

Palavras chave: vidro, cristalização, cinza, bagaço de cana, wollastonita.

INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais amorfos que podem ser ajustados a diversas finalidades e são hoje muito utilizados em casa, na indústria, na ciência e até mesmo em artes. Eles podem ter diversos graus de resistência mecânica, ser densos ou leves, impermeáveis ou porosos. Alguns podem ser utilizados em temperaturas extremas, enquanto outros só são utilizados porque fundem a baixas temperaturas. Entre suas aplicações, eles podem filtrar, conter, transmitir ou resistir às radiações eletromagnéticas pertencentes à quase todas as faixas do espectro.

As cerâmicas são materiais cristalinos que também englobam uma ampla faixa de propriedades. Os materiais vítreos e os cerâmicos podem ser diferenciados utilizando técnicas experimentais avançadas como, por exemplo, difração de raios – X e microscopia eletrônica.

Os materiais vitrocerâmicos são materiais policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros que, ao contrário das cerâmicas, têm ausência de poros e grãos muito pequenos. Eles apresentam propriedades especiais, dificilmente alcançadas por outros materiais e são utilizados nas indústrias química, mecânica, eletrônica, de equipamentos médicos e científicos.⁽¹⁾

O estudo da cristalização dos vidros visa o controle da formação de novas fases cristalinas com composições e morfologias específicas. Estes estudos podem ser feitos através de métodos cinéticos baseados na descrição teórica proposta por Johnson – Mehl – Avrami.⁽²⁾

A compreensão do mecanismo de formação do vidro e da cinética de cristalização tem grande importância no âmbito científico, pois a forma de cristalização influencia as propriedades do material, como por exemplo, as propriedades mecânicas e térmicas. Na cristalização de um material fundido ocorrem os processos de nucleação, que é a formação de núcleos muito pequenos da nova fase e de crescimento, no qual os núcleos aumentam de tamanho. Nucleação/cristalização superficial ou nucleação interna, ou uma

combinação de ambas pode acontecer durante o tratamento térmico da amostra.

Nos últimos anos, a análise termo-diferencial (ATD) tem sido amplamente usada para estudar a cinética de processos de transformação de fases e os mecanismos de reações químicas envolvidos. Vários modelos foram propostos para obtenção dos parâmetros de cinética para condições não-isotérmicas. Dentre eles podemos citar o método de Ligeró, Kissinger e Matusita⁽³⁾. Neste trabalho é usado o método de Kissinger, descrito pela equação a seguir:

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

Onde, E_a é a energia de ativação, T_p temperatura do pico de cristalização, ϕ taxa de aquecimento (ATD ou DSC) e R é a constante dos gases.

O objetivo deste trabalho é comparar os materiais vítrocerâmicos obtidos a partir de cinzas de bagaço de cana de açúcar, de três usinas diferentes, e estudar a cinética de cristalização de cada vidro utilizando os dados provenientes das curvas de ATD.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas cinzas de bagaço de cana coletadas em três usinas diferentes: Usina Alto alegre (**AA**), em Presidente Prudente - SP, Usina Santo Inácio (**SI**), em Santo Inácio – PR e Usina Aralco (**MAR**), em Santo Antonio do Aracanguá, região de Araçatuba – SP. As cinzas são provenientes de grelha e da saída do lavador de gás (cinza volante).

As cinzas coletadas foram caracterizadas usando difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD/ATG), para conhecer suas composições químicas e suas principais fases cristalinas.

Os vidros foram formulados de acordo com a composição da cinza de modo que a temperatura de fusão fosse menor que 1400 °C. Foram misturados às cinzas, óxidos (ou carbonatos) de cálcio e sódio, com combinações iguais para as três cinzas: Cinza (**49,1%** peso), óxido de cálcio (**45,9%**) e óxido de sódio (**5,0%**). Esta composição foi denominada de Vidro2 (**V2**) e os vidros foram denominados de (**V2AA**, **V2SI** e **V2MAR**). As temperaturas de fusão das composições pré-determinadas foram obtidas utilizando o artigo Wang Chengiu & Tao Ying (1983) ⁽⁴⁾.

As cinzas e os óxidos (ou carbonatos) foram pesados usando balança analítica, homogeneizados e aquecidos em um forno a 10°C/min até 950°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas, para volatilização de materiais que poderia contaminar o forno. Posteriormente, o material foi fundido na temperatura de 1500 °C, com taxa de aquecimento aproximadamente de 750 °C/hora e tempo de permanência de 60 minutos nesta temperatura. O líquido foi vertido em um recipiente contendo água destilada para que pudesse resfriar rapidamente e não permitir o processo de cristalização. As fritas produzidas foram submetidas à análise por fluorescência de raios X (FRX), para determinar suas composições químicas.

Os vidros foram moídos e peneirados (170 mesh) e submetidos a tratamento térmico (TA Instruments, modelo SDT Q600), com velocidades de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 °C/min. Amostras em pó foram cristalizadas (20 °C/min), durante uma hora, em temperaturas um pouco acima da temperatura de cristalização, fornecidas pelos termogramas (ATD). Os materiais vitrocerâmicos foram triturados e submetidos à análise difratométrica (DRX) para identificar as fases cristalizadas. A variação da temperatura de cristalização com a taxa de aquecimento foi avaliada utilizando o método de Kissinger.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise química

A **Tabela 1** fornece os resultados das análises químicas por fluorescência de raios X (concentrações de óxidos - %) das três cinzas de bagaço de cana. As análises mostram que a composição química varia de acordo com a região onde a cana é produzida. A cinza da Usina Santo Inácio tem maior concentração de sílica, e menor concentração de óxidos fundentes, porque ela foi coletada na canaleta onde passa a água que vem do lavador de gases e arrasta as duas cinzas (de grelha e volante).

Tabela 1: Composições químicas das cinzas (FRX).

Óxidos	AA	MAR	SI*
SiO ₂ **	81.47	90.57	96.43
Al ₂ O ₃	2.31	1.05	0.55
Fe ₂ O ₃	6.6	2.46	1.47
Na ₂ O	< 0.001	< 0.001	< 0.001
K ₂ O	3.85	3.03	0.72
CaO	1.69	0.56	0.10
MgO	1.17	0.62	0.17
TiO ₂	0.4	0.4	0.19
P ₂ O ₅	0.82	0.55	0.18
SO ₂	-----	-----	-----
P.F.	1.33	0.73	0.10
Total	99.73	99.97	99.91

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

** Principalmente quartzo.

A **tabela 2** fornece os resultados das análises químicas dos vidros. O aumento na concentração de alumina nos vidros indica que houve corrosão do

cadinho de alumina, que irá influenciar as fases formadas durante a cristalização.

Tabela 2: Composições químicas dos vidros (FRX).

Vidros	V2AA	V2MAR	V2SI
SiO ₂	34.89	38.26	42.58
Al ₂ O ₃	16.28	15.02	9.81
Fe ₂ O ₃	2.21	0.92	0.37
Na ₂ O	6.55	5.75	6.24
K ₂ O	1.31	1.29	0.45
CaO	37.06	36.94	38.12
MgO	1.06	0.91	0.70
TiO ₂	0.13	0.15	0.05
P ₂ O ₅	0.44	0.37	0.23
P.F.	0.29	0.30	0.61

Caracterização do vidro e do material vitrocerâmico.

As **Figuras 1 a 3** mostram os termogramas (ATD) para os três vidros. O **V2SI** apresenta somente um pico de cristalização em 935 °C, enquanto que O vidro **V2 AA** e o **V2 MAR** apresentam dois picos de cristalização entre 891 °C e 1011 °C. Todas as amostras apresentam pico de transição vítrea (T_g) próximo de 710°C.

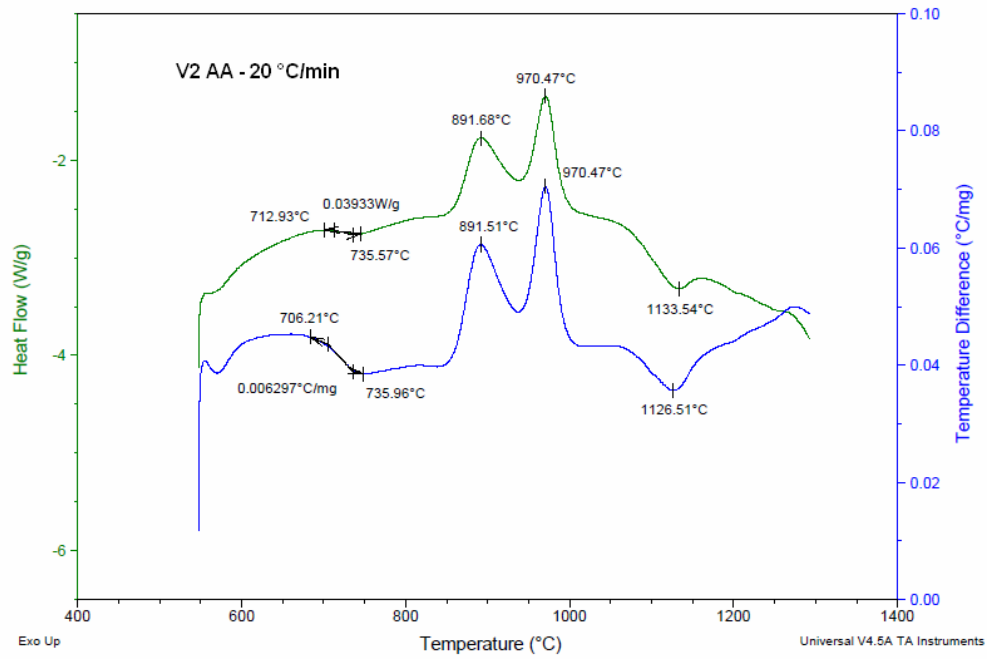


Figura 1: Termogramas (ATD/DSC – 20 °C/min) do vidro **V2 AA**.

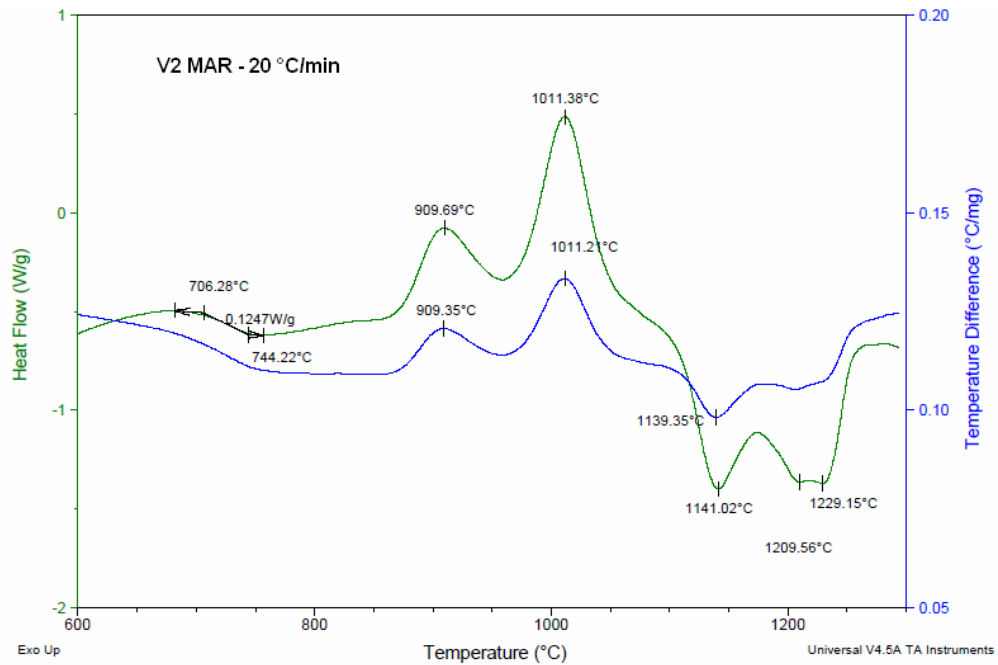


Figura 2: Termogramas (ATD/DSC – 20 °C/min) do vidro **V2 Mar.**

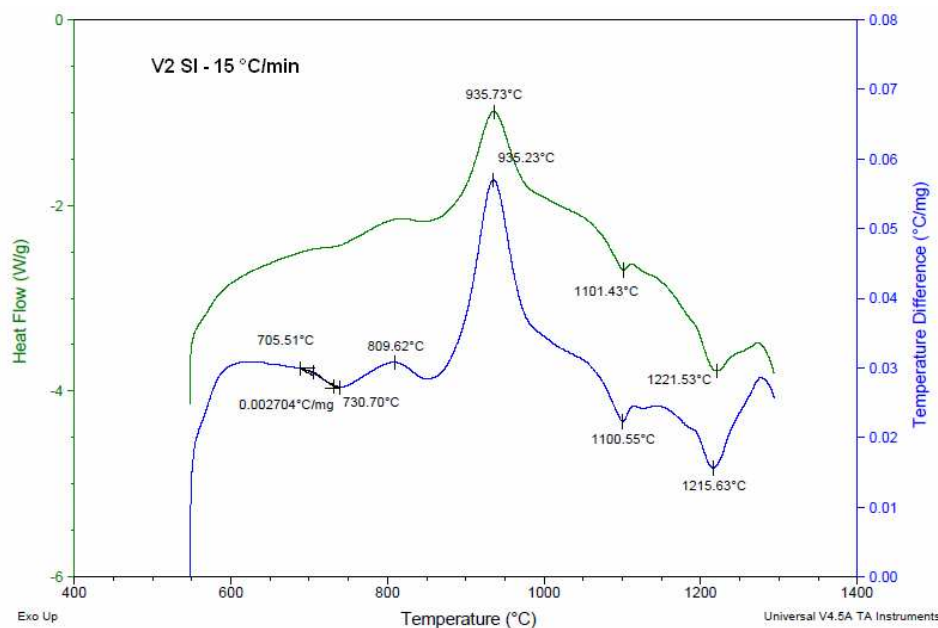


Figura 3: Termogramas (ATD/DSC – 15 °C/min) do vidro **V2 SI**.

Amostras em pó foram cristalizadas usando um forno EDG (1200 °C), em temperaturas ligeiramente acima da temperatura de cristalização determinadas nas análises térmicas (ATD/DSC). Os resultados de difração de raios-X do material cristalizado mostram que ocorre a cristalização simultânea de vários silicatos, com temperaturas de cristalização muito próximas, como mostrado nos resultados de ATD/DSC (Figura 3).

A **Tabela 3** mostra as posições de máximo dos picos de cristalização (ATD, com taxa de aquecimento de 20 °C/min), as temperaturas de cristalização (**em negrito**) e as fases cristalinas identificadas, para cada amostra. As fases cristalizadas foram identificadas usando o banco de dados Powder Diffraction Files - PDF (**Figura 4**). Foi observado que gehlenita [$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$] é formada em todas as amostras, sendo que no **V2AA** ela é a fase predominante. É um silicato de cálcio e alumínio que pode apresentar várias cores, aparência vítrea, com dureza entre 5 e 6 (Mohs). Esta fase predomina no material cristalizado para os três vidros. Dois silicatos de cálcio, Rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) e wollastonita (CaSiO_3), com propriedades parecidas com as da gehlenita foram identificadas como fases principais, nas outras duas amostras (**V2MAR** e **V2SI**). As fases identificadas por DRX, nos materiais

cristalizados, estão de acordo com o diagrama de fases (**Figura 5**) do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

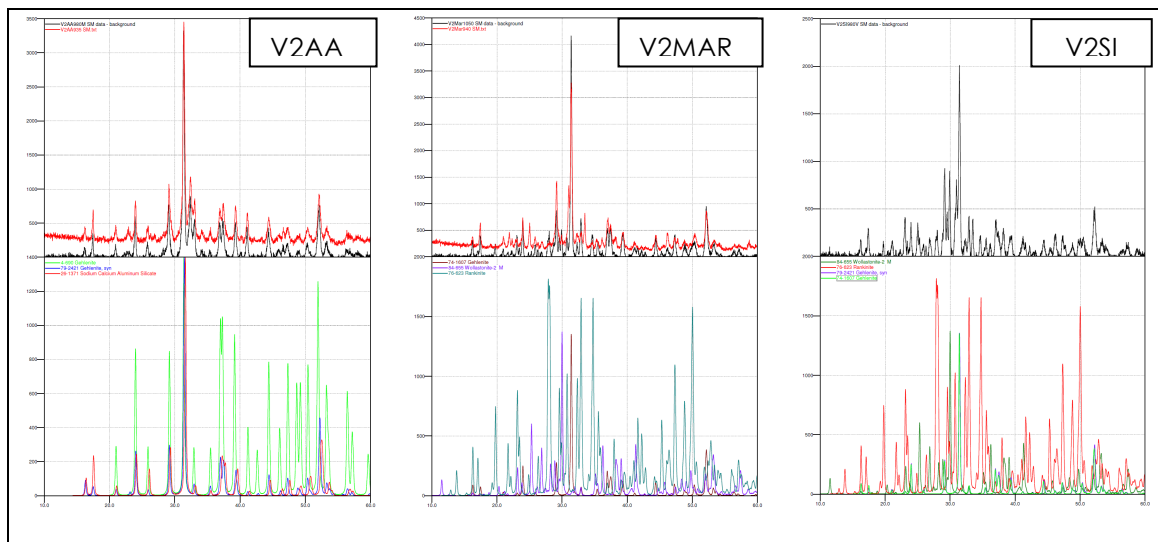


Figura 4: Difractogramas de raios X para as três cinzas, com as fases (Fichas PDF) identificadas.

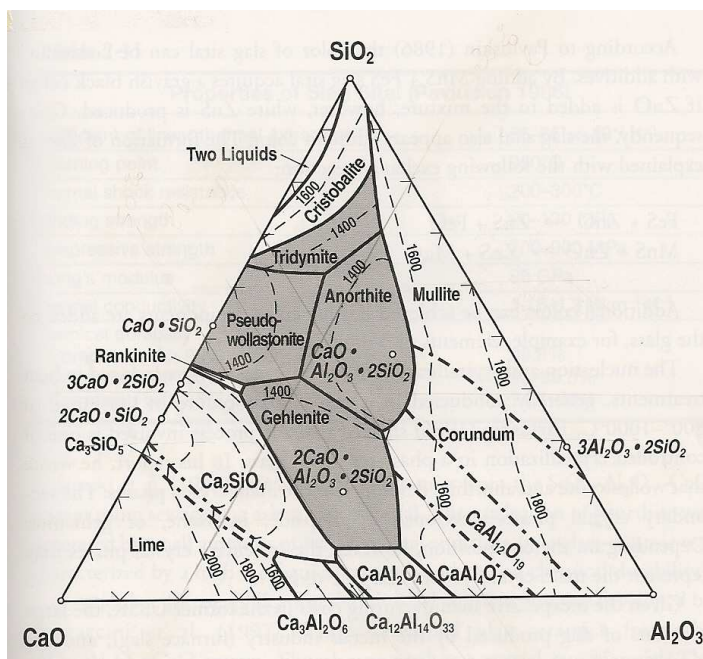


Figura 5: Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ^(5,6).

Tabela 3: Temperaturas de cristalização (ATD/DSC) e de tratamento das amostras (**negrito**), com as fases identificadas (DRX) nas amostras tratadas.

	Pico 1* °C	Fases DRX	Pico 2* °C	Fases DRX
V2AA	892/ 935	Gehlenita (79-2421) Traços de outro silicato de Ca	971/ 980	Gehlenita (79-2421) Traços de outro silicato de Ca
V2MAR	910/ 940	Gehlenita (79-2421) Silicato Na e Ca (23-0670) Wollastonita 2M (84-0655)	1011/ 1050	Gehlenita (79-2421) Rankinita (76-0623) Wollastonita 2M (84-0655)
V2SI	960/ 980	Gehlenita (79-2421) Wollastonita 2M (84-0655) Rankinita (76-0623)	-----	-----

* O Primeiro valor é a T_c e, em **negrito**, a temperatura de tratamento térmico da amostra (1 h).

A **Tabela 4** mostra as energias de ativação calculadas para cada pico de cristalização utilizando o método de Kissinger. Neste método são utilizadas a posição (temperatura) do pico de cristalização e a taxa de aquecimento para determinar a energia de ativação. Todas as amostras foram tratadas (DTA/DSC) utilizando cinco taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C/min). As energias de ativação foram calculadas utilizando os cinco pontos para a amostra **V2 SI** e quatro pontos para o pico 1 do **V2 AA** e para os dois picos do **V2 MAR** onde foi descartada uma taxa de aquecimento para cada justê.

Comparando com as outras duas amostras, o vidro **V2AA** resultou num material cristalino quase puro (com menor número de fases) e com menor temperatura de cristalização, mas com uma maior energia de ativação, sugerindo um processo de cristalização mais lento e complexo. Este resultado é interessante para um processo industrial de cristalização controlado, para produção de material vitrocerâmico.

Tabela 4: Energias de ativação obtidas usando o Método de Kissinger, para os picos de cristalização dos vidros.

	Pico 1 °C	Energia de Ativação (E_a)	Pico 2 °C	Energia de Ativação (E_a)
V2AA	892	340 ± 28 kJ/mol	971	422 ± 20 kJ/mol
V2MAR	910	223 ± 5.6 kJ/mol	1011	228 ± 4.7 kJ/mol
V2SI	960	235 ± 3.4 kJ/mol	-----	

CONCLUSÕES

Durante a fusão dos vidros o cadinho de alumina foi corroído aumentando a concentração de alumínio no vidro, influenciando o processo de cristalização e as fases formadas. Os resultados de DRX mostram que o material vitrocerâmico obtido com as três cinzas apresentam as mesmas fases, ou seja, uma combinação de silicatos de cálcio e de cálcio-alumínio, com propriedades importantes e numerosas aplicações. O vidro **V2AA** apresenta o melhor resultado, cristalizando uma fase quase pura (gehlenita) com menor temperatura de cristalização, mas com uma maior energia de ativação, sugerindo um processo de cristalização mais lento e complexo. Este resultado é interessante para um processo industrial de cristalização controlado, para produção de material vitrocerâmico.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

(1) Akerman, M.; Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint-Gobain - Vidros Brasil, Novembro 2000.

(2) COSTA, F. B. ***Cinética de cristalização de vidros pelo método Johnson-Mehl-Avrami***. 2008, 46p. Exame de Qualificação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, SP.

(3) ROMERO, M.; MÁRQUEZ, J.M.; RINCÓN, J.Ma.. ***Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production***. J. Eur. Ceram. Soc., v. 26, 2006, p.1647–1652.

(4) CHENGYU, W.; YING, T. (1983). Calculation of the melting temperatures of silicate glasses, Glass Technology 24(5), p. 278-282.

(5) HÖLAND, W., BEALL, G. Glass – Ceramic Technology, ***The American Ceramic Society***, OHIO, USA, 2002.

(6) Chiang, Y.M., Birnie III, D., Kingery, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering, MIT Series, ***John Wiley & Sons***, Inc., USA, 1997.

DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMIC MATERIAL USING SUGAR-CANE BAGASSE ASH I: ASHES FROM DIFFERENT INDUSTRIES.

ABSTRACT

It was studied the crystallization of glasses, made from sugar cane bagasse ash, collected in three sugar/ ethanol mills from different regions: Araçatuba - SP, Presidente Prudente-SP and Santo Inácio-PR. The ash (silica source) was mixed with calcium and sodium carbonates in the proportions: 49.1, 45.9 and 5.0 wt%, respectively. The materials were characterized using X-ray fluorescence, thermal (DTA/DSC/TG) analysis and X-ray diffraction. DTA curves for each composition show broad crystallization peaks, indicating the crystallization of more than one phase. The glasses were analyzed (DTA/DSC) at different heating rates: 10, 15, 20, 25 and 30 °C/min, giving an average activation energy of crystallization, using the Kissinger method (non-isothermal treatment), ranging from 223 ± 6 to 422 ± 20 kJ/mol. The XRD data show that the main phases formed are: gehlenite, wollastonite and rankinita.

Key words: glass, crystallization, ash. Bagasse, glass-ceramic.