# DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL VITROCERÂMICO UTILIZANDO CINZA DE BAGAÇO DE CANA II: DIFERENTES FUNDENTES

S. R. Teixeira (1), R. S. Magalhães (1), A. E. Souza (1), J. M. Rincón (2), M. Romero (2)

rainho@fct.unesp.br

(1) Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Presidente Prudente – SP

(2) Instituto Eduardo Torroja de Ciência de la Construcción – IETCC, CSIC, Madrid – España

#### Resumo

Foi estudada a cristalização de três vidros obtidos a partir da cinza de bagaço de cana, coletadas em uma usina de açúcar e álcool em Santo Inácio-PR. Foi adicionado à cinza (fonte de sílica) carbonato de cálcio, carbonato de sódio (5 e 7 %) e de potássio (7% peso). Os materiais fundidos foram caracterizados utilizando fluorescência de raios X, análise termodiferencial e difratometria de raios X. A análise química mostra que os vidros com sódio corroem mais o cadinho aumentando a concentração de alumina. As curvas de ATD apresentam picos de cristalização largos, indicando a formação simultânea de mais de uma fase. A cinética de cristalização foi avaliada utilizando dados de ATD, em diferentes taxas de aquecimentos (entre 7 e 30 °C/min) e o método de Kissinger. As energias de ativação média de cristalização são maiores para as amostras com maiores concentrações de fundentes. Os dados de DRX mostram que as fases principais formadas são silicatos de cálcio, com silicatos de AI e Na como fases secundárias.

Palavras chave: vidro, vitrocerâmico, cinza, bagaço de cana, fundentes, cinética.

#### 1. Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de açúcar e etanol (45% da produção mundial) utilizando a cana de açúcar e tem diminuído as emissões de gases graças a utilização do etanol e a co-geração de energia elétrica pelo setor sucroalcooleiro. Como resultado deste processo, origina-se uma cinza rica em silicatos (>70% em peso) que não tendo nenhuma utilidade, é descartada nas plantações de cana. Do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, é necessário implementar novas tecnologias que contribuam para valorizar estes resíduos e assim, minimizar os problemas ambientais associados ao seu descarte. Tendo em vista a sua composição, uma das possibilidades de valorização das cinzas é vitrificá-las para a obtenção de vidro estável e posteriormente transformar o vidro em um vitrocerâmico. Vitrocerâmicos são materiais micro ou nano-cristalinos produzidos por nucleação e cristalização controladas de um precursor vítreo <sup>(1,2)</sup>. A composição do vidro e o tratamento térmico irão determinar o provável conjunto de fases que, por sua vez, governará muitas características físicas e químicas (dureza, densidade, expansão térmica) do material, bem como a microestrutura desenvolvida. Portanto, uma ampla variedade de configurações da microestrutura pode resultar do controle da composição do vidro e do tratamento térmico <sup>(3,4)</sup>.

A cristalização é um processo exotérmico que pode ser detectado por análise térmica diferencial (ATD). Para muitas transformações de estado sólido a dependência da cristalização em relação ao tempo é a mesma, isto é, uma curva em formato sigmoidal (forma de S) resulta quando a fração cristalizada é plotada em função do logaritmo do tempo. A cinética de cristalização é interpretada a partir do modelo de crescimento de núcleos e cristalização formulada por Avrami, que descreve a dependência temporal da fração cristalizada. A base teórica para interpretação dos dados de análise termo-diferencial (ATD) é fornecida pela teoria de Jonh-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), que descreve a evolução da fração (em volume) cristalizada com o tempo, durante uma transformação de fase sob condição isotérmica. Vários modelos foram propostos para obtenção dos parâmetros de cinética para condições não-isotérmicas. Dentre eles podemos citar o método de Ligero <sup>(6)</sup>, Kissinger <sup>(7)</sup> e Matusita <sup>(7,8)</sup>.

Neste trabalho, será aplicado o método de Kissinger que utiliza a equação (A), que depende da temperatura  $(T_p)$ , na posição de máximo do pico de cristalização, e da taxa de aquecimento ( $\phi$ ):

$$Ln(\frac{\phi}{T_p^2}) = -\frac{E_a}{R \cdot T_p} + const.$$
(A)

A energia de ativação é obtida do gráfico de  $Ln(\phi^2/T_p^2)$  pelo inverso da temperatura (1/T).

Estes modelos têm sido usados em muitos estudos de cinética de cristalização de vidros para vários sistemas vitrocerâmicos <sup>(6,9-15)</sup>, a partir de resíduos <sup>(7,16-18)</sup> e para estudar a cristalização de mulita a partir de diferentes materiais <sup>(7,19-21)</sup>, dentre outros.

O desenvolvimento de novas tecnologias que permitam a valorização de resíduos agroindustriais tem uma grande importância em países como o Brasil, onde a agricultura é parte fundamental da sua economia. Para isto, neste trabalho, será aplicada a metodologia convencional de pesquisa e desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos à cinza de bagaço de cana.

### 2. Materiais e Métodos

A cinza (denominada **SI**) foi coletada na saída do lavador de gases da **Usina Alto alegre,** unidade **Santo Inácio,** em Santo Inácio-PR. Cinza de grelha (bottom ash) tem pouco carvão e material orgânico enquanto que, a cinza volante (fly ash) tem um volume muito grande (~35% em peso da massa total) de pó de carvão e fibras de bagaço de cana. Nesta usina, as duas cinzas já não são separadas, ou seja, modificaram o processo de coleta das cinzas de modo que, a grelha basculante no fundo das caldeiras despeja a cinza numa canaleta com

água que vem do lavador de gases, misturando os dois tipos de cinzas. O carvão foi retirado destas cinzas para a preparação dos vidros.

As cinzas foram caracterizadas usando difratometria de raios X (FC/UNESP de Bauru) e fluorescência de raios X (Laboratório de Ensaios Químicos – LEQ, da **Escola SENAI Mario Amato**, em São Bernardo do Campo – SP). As cinzas foram usadas como fonte de sílica para obtenção dos vidros (fritas). Elas foram misturadas com óxidos (ou carbonato) de cálcio e de sódio (ou potássio) em três combinações diferentes de concentrações de óxidos e foram denominadas: **Vidro2 (V2), Vidro3 (V3)** e **Vidro4 (V4).** 

As composições iniciais dos vidros foram escolhidas baseadas na temperatura de fusão desejada para cada vidro ( $T_f < 1450 \,^{\circ}$ C), determinadas teoricamente utilizando o artigo de **Wang Chengyu & Tao Ying (1983)** <sup>(22)</sup>. A preparação dos vidros foi desenvolvida em duas etapas: (1) foram mantidos por duas horas, a 950 °C em uma mufla para evaporação d e materiais voláteis e (2) o material foi fundido (750 °C/hora) utilizando um forno para fusão de vidros (no LaMaV na UFSCar), a 1500 °C, por uma hora. O líquid o foi vertido para dentro de recipiente com água, a temperatura ambiente, para produção das fritas. Elas foram moídas e os pós foram analisados utilizando as técnicas de difratometria e fluorescência de raios X (DRX e FRX), para verificar se houve cristalização durante o resfriamento e determinar a composição química do vidro.

Os vidros foram moídos, passados em peneira 170 mesh (< 88 µm) e analisados utilizando um equipamento de Análise Térmica (**Ta Instruments**, modelo **SDT Q600**) para determinação das temperaturas de cristalização. Com base nestas informações, uma fração de cada amostra foi cristalizada (por 1 hora), utilizando um forno tipo mufla, em temperaturas um pouco acima das temperaturas de cristalização, determinadas por DTA/DSC. As fases formadas foram identificadas utilizando difratometria de raios X (DRX) e as fichas do banco de dados PDF (Powder Diffraction Files).

Para o estudo de cinética, a cristalização de cada amostra de vidro foi acompanhada utilizando o equipamento de análise térmica, em diferentes taxas de aquecimento. A cinética de cristalização dos vidros obtidos foi examinada usando o método de Kissinger (método não-isotérmico). Com os resultados de DRX foi utilizado o programa Origin para ajustar gaussianas a cada pico de cristalização (uma para cada fase identificada nos difratogramas das amostras cristalizadas). Os dados fornecidos por estes ajustes permitem avaliar a cinética de cristalização de cada fase separadamente.

## 3. Resultados e Discussão

A **Tabela 1** mostra as composições iniciais dos vidros. As composições químicas das cinzas (**Tabela 2**) variam de acordo com a região onde a cana é produzida. A concentração de sílica varia, de acordo com a literatura de ~70 a 95 % em peso de óxido de silício. A cinza **SI** tem alta concentração de sílica e baixa de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos devido à coleta na canaleta de água que arrasta as duas cinzas misturadas. A análise química dos vidros (fritas) mostra que ocorre corrosão do cadinho de alumina, aumentando bastante sua concentração nos vidros, principalmente para os vidros com sódio (**V2 e V4**).

Tabela 1: Composições das misturas usadas para obtenção dos vidros(V2,V3,V4).

Vidro	Cinza	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
V2	49,1%	45,9%	5,0%	
V3	59,5%	33,4%		7,1%
V4	50,3%	42,6%	7,1%	

	SiO <sub>2</sub>	$AI_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	$P_2O_5$	P.F.
V2	42.58	9.81	0.37	6.24	0.45	38.12	0.70	0.05	0.23	0.61
V3	56.97	1.92	0.48	<0.001	6.34	32.5	0.54	0.09	0.25	0.22
V4	45.44	9.66	0.37	9.55	0.49	32.99	0.75	0.07	0.16	0.38
SI	96.43	0.55	1.47	<0.001	0.72	0.10	0.17	0.19	0.18	0.10

Tabela 2: Composições químicas dos vidros (fritas) e da cinza SI (FRX).

A **Figura 1** mostra os termogramas (DSC/DTA), dos três vidros, nos quais podem ser visualizados os picos de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e os de fusão ( $T_f$ ). O **V3** apresenta o menor valor ( $T_g - T_c$ ) e o maior valor ( $T_f - T_c$ ) indicando um vidro com unidades estruturais com elevada tendência a

cristalização, ou seja, com pouca estabilidade térmica e, portanto, de mais fácil obtenção de material vitrocerâmico. Os picos de fusão, para este vidro, não são observados no termograma, indicando que a fase líquida é formada em temperaturas maiores que as dos outros dois vidros.



Figura 1: Termogramas (DSC/DTA) obtidos para os três vidros, mostrando: T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> e T<sub>f</sub>: (a) V2 SI 15℃/min; (b) V3 SI 20℃/min; (c) V4 SI 20℃/min

Tabela 3: Temperaturas de cristalização determinadas por DTA/DSC,
temperaturas de tratamento das amostras (negrito) e fases identificadas
(DRX) nas amostras tratadas.

	T <sub>c</sub> (℃)	Temp. Cristalização (℃)	Fases DRX
V2SI	960	980	Gehlenita (79-2421) Wollastonita 2M (84-0655) Rankinita (76-0623)
V3SI	931	980 e 1050	Silicato de Cálcio (89-6485) Wollastonita 1A (72-2284)
V4SI	929	940	Silicato de Cálcio (89-6485) Cristobalita (11-0695) Silicato Ca-Al-Na (71-2066) Nephelina (71-0954)

Rankinita (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), Gehlenita (Ca<sub>2</sub>Al(AlSi)O<sub>7</sub>), Wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>), Nephelina (NaAlSiO<sub>4</sub>).

As temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) foram utilizadas para obtenção do material vitrocerâmico, cujas fases cristalinas foram identificadas utilizando difratometria de raios X (**Tabela 3**). A maior concentração (7%) de fundentes, tanto Na como K, diminuem a temperatura de cristalização  $T_c$  do vidro para ~930°C, que é menor (~30 °C) do que a observada para a menor co ncentração (5%) de sódio.

A Figura 2 mostra o resultado da análise difratométrica para os vitrocerâmicos obtidos a partir dos três vidros. Os difratogramas mostram que

predominam a formação de silicatos de cálcio e nas amostras com maior concentração de alumínio, V2 e V4, também são identificados alguns silicatos com este elemento químico em sua composição. Estes resultados estão de acordo com o que era esperado, baseando-se no diagrama de fases (**Figura 3**) do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. Vários trabalhos utilizando resíduos, tais como, escória de altoforno <sup>(1,23)</sup>, cinzas (de grelha e volante) de incineradores de lixo municipal <sup>(24,25)</sup> mostram que é possível produzir vidros e materiais vitrocerâmicos com gelenita como fase principal. A gelenita, como a wolastonita e rankinita, se parece com pedra natural (mármore e granito) e possui propriedades superiores ou da ordem daquelas apresentadas por estes materiais usados como revestimento. Todas elas apresentam dureza entre 5 e 6 (escala Mohs) e são empregadas na construção civil na forma natural ou sintetizadas, como as produzidas no Japão (Neoparies<sup>TM</sup> e Cryston<sup>®</sup>) que são vitrocerâmicos de wollastonita. 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.



**Figura 2:** Dados de DRX: (a) vidro **V2** cristalizado a 980℃ por uma hora; (b) vidro **V3** cristalizado a 980℃ por uma hora; (c) vidro **V4** cristalizado a 940℃ (1hora).



**Figura 3:** Diagrama de fases do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO<sup>(1,2)</sup>.

As energias de ativação de cristalização dos vidros foram calculadas, usando o método de Kissinger, para cada pico de cristalização completo e, também, para cada fase individualmente. Para isso, foi ajustado aos picos de DTA (**Figura 4**) um número de gaussianas igual ao número de fases identificadas nos difratogramas de raios X. O gráfico pontilhado (preto) são os pontos experimentais, a curva (vermelha) sobre eles é a resultante da soma das gaussianas ajustadas (coloridas), para cada fase. A tabela em anexo mostra as posições ajustadas dos picos de cristalização, para cada fase e para cada taxa de aquecimento do DTA.

A **Tabela 4** mostra os valores das energias de ativação calculadas para cada fase identificada (**Figura 2**), para cada vitrocerâmico. As fases que apresentam menor energia de ativação tendem a se formar primeiro, mas não significa que sejam as fases majoritárias no final do processo de cristalização, podendo ser atribuída a uma fase intermediária, meta-estável. Para o vidro **V3** são identificadas somente duas fases, sendo uma delas wollastonita de ampla aplicação na construção civil, com energia de ativação da ordem de 340 kJ/mol.



**Figura 4a:** Ajuste dos picos de cristalização **V2 SI**: (a) 7℃/min; (b) 10℃/min; (c) 15℃/min; (d) 20℃/min; (e) 25℃/min; (f) 30℃/min.



**Figura 4b:** Ajuste dos picos de cristalização **V3 SI**: (a) 10℃/min; (b) 15℃/min; (c) 20℃/min; (d) 25℃/min; (e) 30℃/min.



**Figura 4c:** Ajuste dos picos de cristalização **V4 SI**: (a) 7℃/min; (b) 10℃/min; (c) 13℃/min; (d) 15℃/min; (e) 18℃/min; (f) 20℃/min; (g) 30℃/min.

Tabela 4: I	Energias de	e ativação	de cristaliz	ação dos	vidros,	calculadas	para o pico
d	le DTA (tota	al) e para a	as gaussiai	nas ajusta	adas pa	ra cada fas	e.

Vidro	E <sub>a</sub> Total (kJ/mol)	E <sub>a</sub> por fase (kJ/mol)		∮ (℃/min)	R
V2	$235\pm3.4$	Pico 1	$162\pm13$	7,15,20,25,30	0,991
		Pico 2	199 ± 9	7,15,20,25,30	0,997
		Pico 3	208 ± 17	7,15,20,25,30	0,991
V3	$341\pm33$	Pico 1	$342\pm48$	10,15,20,25,30	0,972
		Pico 2	$576\pm108$	10,15,20,25,30	0,951
V4	355 ± 10	Pico 1	307 ± 14	7,10,13,20,30	0,997
		Pico 2	$400\pm29$	7,10,13,20,30	0,992
		Pico 3	$354\pm16$	7,10,13,20,30	0,997
		Pico 4	$352\pm27$	7,10,13,20,30	0,991

## 4. Conclusão

O sódio ataca mais o cadinho do que o potássio aumentando a concentração de alumina no vidro (V2 e V4). O V3, com potássio, apresenta

menor estabilidade térmica, com unidades estruturais com elevada tendência a cristalização. A temperatura de cristalização diminue com o aumento na concentração de fundentes, independente do tipo usado. Nos vidros com sódio são formados silicatos com alumínio, além dos silicatos de cálcio. O **V3** apresenta o melhor resultado, pois forma somente dois silicatos de cálcio sendo um deles, a Wollastonita, largamente utilizado para revestimento de pisos e paredes.

### Agradecimentos

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

## Referências

- (1) HÖLAND, W., BEALL, G. Glass Ceramic Technology, *The American Ceramic Society*, OHIO, USA, 2002.
- (2) CHIANG, Y.M., BIRNIE III, D., KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering, MIT Séries, *John Wiley & Sons*, Inc., USA, 1997.
- (3) PINCKNEY, L.R., BEALL, G.H. Microestrutural Evolution in Some Silicate Glass-Ceramic: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* v.91, n.3, p.773-779, 2008.
- (4) NAVARRO, J. M. F. El Vidrio, CSIC, Madrid, Espanha, 2003.
- (5) CALLISTER, W.D. Materials science and engineering: an introduction, 5.ed. New York: *John Wiley & Sons*, p.204-206, 1999.
- (6) LIGERO, R. A., VAZQUES, J. CASAS-RUIZ, M., JIMÉNEZ-GARAY, R. A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *J. Mater. Sci.*, v.26, p.211-215, 1991.
- (7) 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, p.1647-1652, 2006.
- (8) MATUSITA, K., SAKKA, S. Kinetic-study on crystallization of glass by differential thermalanalysis: Criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Crystalline Solids*, v.38-39, p.741–746, 1980.
- (9) OPREA, C., STAN, C., ROTIU, E., POPESCU, C. Non-Isothermal crystallization of cordierite glasses. *J. Therm. Analysis Calorimetry*, v.56, p.611-615, 1999.
- (10) HWANG, S.P., WU, J.M. Effect of composition on microstructural development in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* v.84, p.1108-12, 2001.
- (11) WANGE, P. HÖCHE, T., RÜSSEL, C., SCHNAPP, J.D. Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics, *J. Non-Crystalline Solids*, v.298, p.137-145, 2002.
- (12) WONDRACZEK, L., DEUBENER, J., MISTURE, S.T., KNITTER, R. Crystallization kinetics of lithium orthosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.89, n.4, p.1342-1346, 2006.
- (13) CHEN, G.H. Effect of replacement of MgO by CaO on sintering crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics, *J. Mater. Sci.*, published online. 2007.
- (14) RAY, C.S., ZHANG, T., REIS, S.T., BROW, R.K. Determining kinetic parameters for isothermal crystallization of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* v.90, n.3, p.769-773, 2007.
- (15) GOEL, A., SHAABAN, E.R., MELO, F.C.L., RIBEIRO, M.J., FERREIRA, J.M.F. Nonisothermal crystallization kinetic studies on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> glass. *J. Non-Crystalline Solids*, v.353, p.2383-2391, 2007.

- (16) BARBIERI, L., LANCELLOTI, I., LEONELLI, C., RINCÓN J.Ma., ROMERO, M. Crystallization of (Na<sub>2</sub>O-MgO)-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glassy systems formulated from waste products. *J. Am. Ceram. Soc.* v.83, p.2515-520, 2000.
- (17) BERNARDO, E., CASTELLANO, R., HREGLICH, S. Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes. *Ceram. Int.* v.33, p.27-33, 2007.
- (18) DJANGANG, C.N., ELIMBI, A., MELO, U.C., LECOMTE, G.L., NKOUMBOU, C., SORO, J., BONNET, J.P., BLANCHART, P., NJOPWOUO, D. Sintering of clay-chamote ceramic composites froe refractory bricks, *Ceram. In.*, 2007.
- (19) NASCIMENTO, N.F., SILVA, N.T., THIM, G.P. Estudo da cinética de cristalização de mulita. Instituto de Tecnologia Aeronáutica, Departamento de Química, São José dos Campos-SP, <u>www.bibl.ita.br/ixencita/artigos/FundNatalia.pdf</u>, 2004.
- (20) MONTEIRO, R.R., SABIONI, A.C.S., COSTA, G. M. Preparação de mulita a partir do mineral topázio, *Cerâmica*, v.50, p.318-323, 2004.
- (21) CAMPOS, A.L., KAWACHI, E.Y., OLIVEIRA, T.C., THIM, G.P. Mullite crystallization mechanism obtained from kinetic parameters determination for seeded and non-seeded gel. *Mater. Sci. Eng. B*, v.122, p.169-173, 2005.
- (22) CHENGYU, W.; YING, T.; Calculation of the melting temperatures of silicate glasses, *Glass Technology*, v.24, n. 5, p. 278-282 (1983).
- (23) ÖVEÇOĞLU, M.L. Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slagbased Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1100℃. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.18, p.161-168, 1998.
- (24) CHENG, T.W.; CHEN, Y.S. Characterization of glass ceramics made from incinerator fly ash. *Ceram. Int.* v.30, p.343-349, 2004.
- (25) CHENG, T.W., CHU, J.P., TZENG C.C., CHEN, Y.S. Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology. *Waste Management*, v.22, p.485-490, 2002.

# DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMIC MATERIALS USING SUGAR CANE BAGASSE ASH II: DIFERENT FLUXING AGENTS

#### Abstract

It was studied the crystallization of three glass obtained from sugar cane bagasse ash, from a Santo Inácio-PR mill. Calcium, sodium (5 and 7% weight) and potassium (7%) carbonates was added to the ash (silica font) and fused. The glasses were characterized by using XRF, XRD and DTA. The chemical analysis shows that the aluminum concentration in the glass is higher than that one prepared with sodium. The crystallization DTA peaks show that more than one phase is formed at the same time. The crystallization kinetics was evaluated using the DTA data at different heating rates (7 to 30 °C /min) and the Kissinger method. The activation energy has higher values to that glasses prepared with higher concentration of fluxing agent. The XRD data show that the major phases.

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