

## PREPARAÇÃO DE CERÂMICA POROSA UTILIZANDO CINZA DO BAGAÇO DE CANA

M.L.Pedro(1), M.P. Silva(1), A.E.Souza(1), G.T.A.Santos(1), S.R.Teixeira(1)

[marcela.lpedro@bol.com.br](mailto:marcela.lpedro@bol.com.br)

(1) Departamento de Física, Química e Biologia

Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT)

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Presidente Prudente SP

### RESUMO

*O objetivo deste trabalho é a obtenção de cerâmica porosa utilizando como matéria-prima caulim e como formador de poros cinza volante de bagaço de cana, proveniente das usinas de açúcar/álcool. A cinza, composta de material orgânico e inorgânico, foi separada em grossa ( $> 1\text{ mm}$ ) e fina ( $\leq 1\text{ mm}$ ). Para a confecção dos corpos de prova (CPs) utilizou-se apenas a cinza de menor granulometria, que foi prensada com diferentes concentrações de caulim, e queimados a  $1100^\circ\text{C}$ . O material foi caracterizado utilizando análise térmica DSC/TGA para determinar as reações e quantidade de carvão na cinza. Porosidade aparente (40 a 45%), absorção de água (20 a 24%), e massa específica aparente ( $1,90$  a  $1,98\text{ g/cm}^3$ ) foram determinadas usando o método de Arquimedes. Os resultados de ATD/TG mostram que a cinza fina tem 22% de matéria orgânica e a argila é constituída predominantemente de caulinita que é desagregada em  $562^\circ\text{C}$  e cristaliza uma nova fase em  $1007^\circ\text{C}$ .*

**Palavras chave:** cerâmica porosa, caulim, análise térmica, cinza, bagaço de cana.

## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros, catalisadores, isolantes térmicos, materiais para proteção contra fogo, queimadores de gás, dentre outras.

Estes tipos de cerâmicas são materiais que apresentam estrutura celular com poros fechados ou abertos. Os poros abertos, também chamados de poros interligados, são aqueles que têm contato com a superfície externa do material, sendo bastante útil na fabricação dos filtros cerâmicos. Na fabricação de materiais isolantes é importante ter um grande número de poros fechados, ou seja, poros isolados. Esses poros isolados possuem ar em seu interior que constitui o poder isolante do material.

Um dos primeiros métodos desenvolvidos para a obtenção de cerâmica porosa é o da incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico, que posteriormente resultará na formação de poros. Portanto, a natureza dos poros está diretamente relacionada com a maneira que o material orgânico ficou situado ao corpo, ou seja, podemos ter poros abertos e poros fechados. <sup>(1)</sup>

O bagaço de cana de açúcar é o principal combustível usado nas caldeiras para geração de energia na fabricação do açúcar e álcool. O bagaço é calcinado em temperaturas por volta de 1000°C. O resultado da sua calcinação nas caldeiras é uma cinza grossa (cinza de grelha) e uma cinza fina (cinza volante). A primeira é retirada das fornalhas que aquecem as caldeiras, espalhada ou enterrada na área de plantação de cana. A segunda cinza é jogada na atmosfera junto com os gases (fumaça escura) que saem pelas chaminés da usina ou é coletada nos lavadores de gases, antes das chaminés. Depois de coletada ela também é descartada junto com a cinza de grelha. Além da alta concentração de quartzo a cinza volante tem grande volume de carvão em pó fino e pode ser incorporadas à massa cerâmica para obtenção de cerâmicas porosas. A incorporação deste resíduo, além de solucionar o problema da cinza de bagaço de cana descartado no meio ambiente, poderá auxiliar o processo de sinterização do material cerâmico, tendo em vista sua composição química e mineralógica. <sup>(2)</sup> Deve-se salientar aqui que o termo “cinza” é utilizado na indústria sucro-alcooleira, e neste trabalho, com o

significado de “resíduo de queima” do bagaço, incluindo a fração orgânica e a inorgânica.

A seguir serão apresentados os resultados preliminares deste trabalho, que tem por objetivo a elaboração de material cerâmico poroso. Será utilizada uma cinza (volante) de bagaço de cana para produção dos poros e um caulim comercial, utilizado como matriz na preparação do corpo cerâmico, que serão analisados para determinar suas propriedades físicas e mecânicas em função da variação da concentração de cinza.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi utilizado um caulim, produzido pela empresa Brasilminas, e uma cinza de bagaço de cana de açúcar coletada na usina Alto Alegre, da região de Presidente Prudente.

A cinza foi seca em estufa a 80°C por três dias e posteriormente passadas em peneiras de 1 mm (18 mesh). A fração mais fina foi adicionada a um caulim, nas concentrações 4 (CP1), 8 (CP2) e 16% (CP3) em peso.

Aproximadamente 12 mg das amostras de cinza e caulim foram submetidas à análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG/DTG), usando um cadinho de alumina. As análises foram feitas até 1300°C com taxa de aquecimento de 20°C/min, em fluxo de ar (100 ml/min), usando um equipamento marca TA Instruments, modelo SDT Q600.

Para cada composição (mistura caulim/cinza) foi adicionado ~15% em peso de água para obtenção da massa plástica adequada para compactação. As amostras úmidas foram guardadas, por 48 horas, dentro de embalagens plásticas vedadas, que foram manipuladas neste período, para obtenção de uma melhor homogeneização da umidade. A conformação dos corpos de prova CPs prismáticos, de dimensões 60 × 20 × ~5 mm<sup>3</sup>, foi feita utilizando-se uma prensa hidráulica manual SCHULZ (**Figura 1a**), com matriz uniaxial para triplicatas (**Figura 1b**) e uma pressão equivalente a 6 toneladas durante a compactação. Os corpos de prova foram sinterizados a 1100°C por 1 hora, com razão de aquecimento de 20°C/min.

Os corpos de prova compactados foram submetidos a ensaios tecnológicos de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), massa

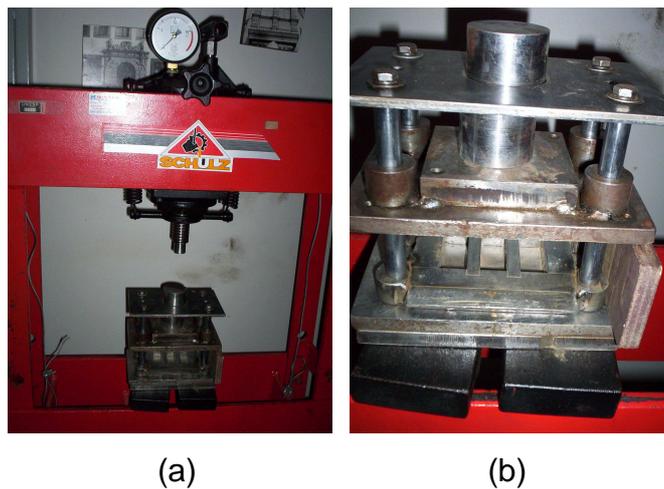
específica aparente (MEA) e resistência mecânica à flexão (RM), que foram determinadas utilizando as equações (A), (B), (C) e (D), respectivamente. As medidas de massa específica aparente foram obtidas pelo *método de Arquimedes*.

$$PA = \frac{P_{SAT} - P_S}{P_{SAT} - P_i} \times 100 \quad (A)$$

$$AA = \frac{P_{SAT} - P_S}{P_S} \times 100 \quad (B)$$

$$MEA = \frac{P_{SAT}}{P_{SAT} - P_i} \quad (C)$$

Nas equações acima,  $P_{SAT}$  é o peso do CP saturado (por 24 h) em água,  $P_i$  é o peso do CP imerso e  $P_S$  é o seu peso seco, todos medidos em uma balança analítica. Os  $P_i$  dos corpos de prova foram obtidos utilizando um suporte sobre uma balança analítica (**Figura 2**).



**Figura 1:** (a) Prensa hidráulica manual SCHULZ; (b) Matriz uniaxial para conformação de corpos de prova em triplicatas.

Os valores da resistência mecânica (RM) dos corpos de prova foram calculados pela seguinte equação:

$$RM = \frac{3PL}{2bh_m^2} \quad (D)$$

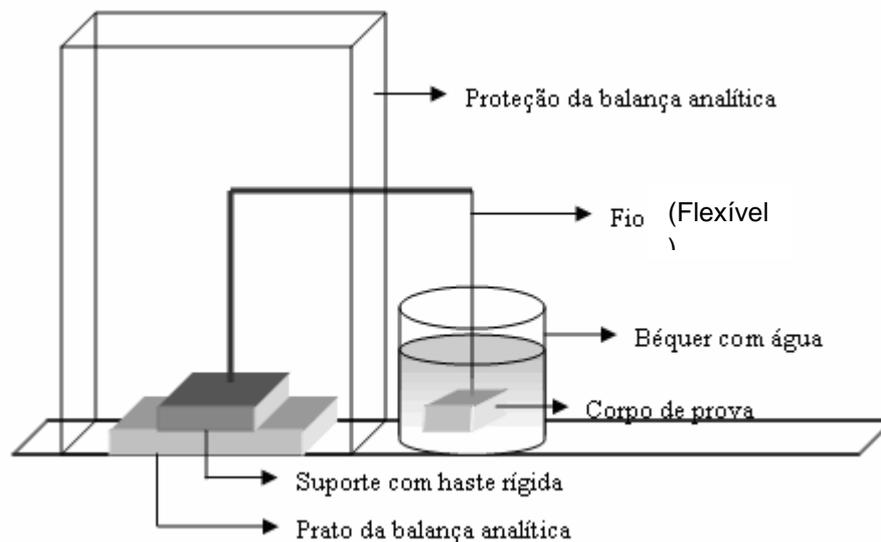
Na qual:

$P$  é a carga atingida no momento da ruptura (kg);

$L$  é a distância entre os apoios do corpo de prova (m);

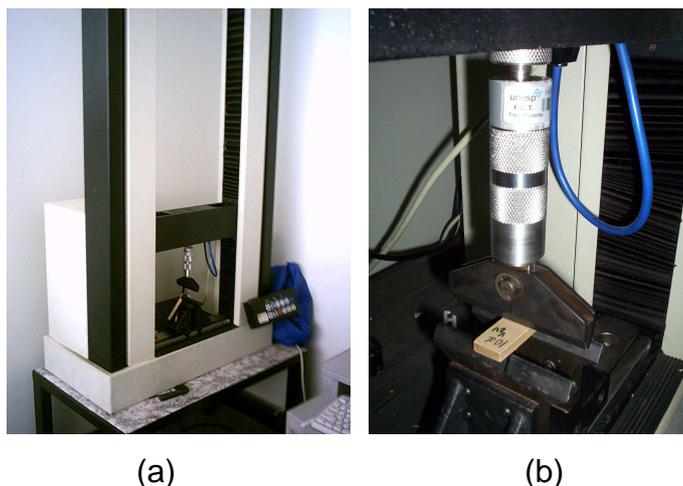
$b$  é a largura do corpo de prova (m);

$h_m$  é a altura média do corpo de prova, isto é, sua espessura (m).



**Figura 2:** Esquema de funcionamento da “balança hidrostática”.

Os valores obtidos para a RM (Equação (D)), foram determinados automaticamente durante o teste, com o uso de uma máquina de ensaios, marca EMIC modelo DL 2000 (**Figuras 3a e 3b**). O corpo de prova é colocado sobre dois apoios, distantes 40 mm um do outro, e um cutelo articulado aplicou uma força (velocidade de 1 mm/min) no centro do CP, até sua ruptura. A área da secção reta do corpo de prova, no ponto de aplicação da força, é calculada pelo programa através das dimensões (medidas com paquímetro) fornecidas ao programa a cada ensaio. O programa utilizado permite obter, no final de cada ensaio, os valores de RM dados em  $\text{kgf/cm}^2$  ou em MPa, bem como a intensidade da força que rompeu o corpo de prova, em kgf ou N.



**Figura 3:** (a) Máquina de ensaio EMIC de tensão de ruptura; (b) Ponto de apoio dos corpos de prova e cutelo de ruptura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise química

A **Tabela 1** fornece os resultados da análise química da cinza de bagaço de cana, obtida por fluorescência de raios X (FRX). Observa-se que a composição da cinza de bagaço de cana tem predominância química de  $\text{SiO}_2$ , principalmente quartzo, além de concentrações consideráveis de óxidos de alumínio e de ferro. Os óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), combinados com sílica amorfa, auxiliam na formação da fase mulita. Os óxidos de ferro reforçam a ação fundente dos alcalinos, fazendo com que a fusão se inicie em temperaturas mais baixas e com fases líquidas mais abundantes, ou seja, estes óxidos atuam como fundentes e promovem ou antecipam a nucleação e a cristalização da mulita <sup>(3)</sup>. Os alcalinos  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  originam líquidos com dificuldade em cristalizar, que tendem a permanecer no corpo sinterizado, como fases vítreas <sup>(4)</sup>. Estes íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  dentre outros) são denominados modificadores, pois entram nos interstícios do reticulado do vidro, enfraquecem as ligações e provocam a diminuição da temperatura de fusão, facilitando a formação do vidro <sup>(5)</sup>. O  $\text{CaO}$  juntamente com o  $\text{MgO}$  atuam como modificadores de rede e tendem a baixar a refratariedade dos materiais

argilosos. O titânio atua como óxido vítreo intermediário e pode, ou não, contribuir para formar ou modificar a rede vítrea dos materiais. Assim, a incorporação da cinza irá alterar a composição do material argiloso (caulim) e poderá provocar modificações nas propriedades do produto final.

**Tabela 1:** Composição química da cinza (FRX).

<b>Óxidos</b>	<b>Cinza</b>
<b>SiO<sub>2</sub> *</b>	81.47
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.31
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.60
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	< 0.001
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.85
<b>CaO</b>	1.69
<b>MgO</b>	1.17
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.40
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.82
<b>SO<sub>2</sub></b>	-----
<b>P.F.</b>	1.33
<b>Total</b>	99.73

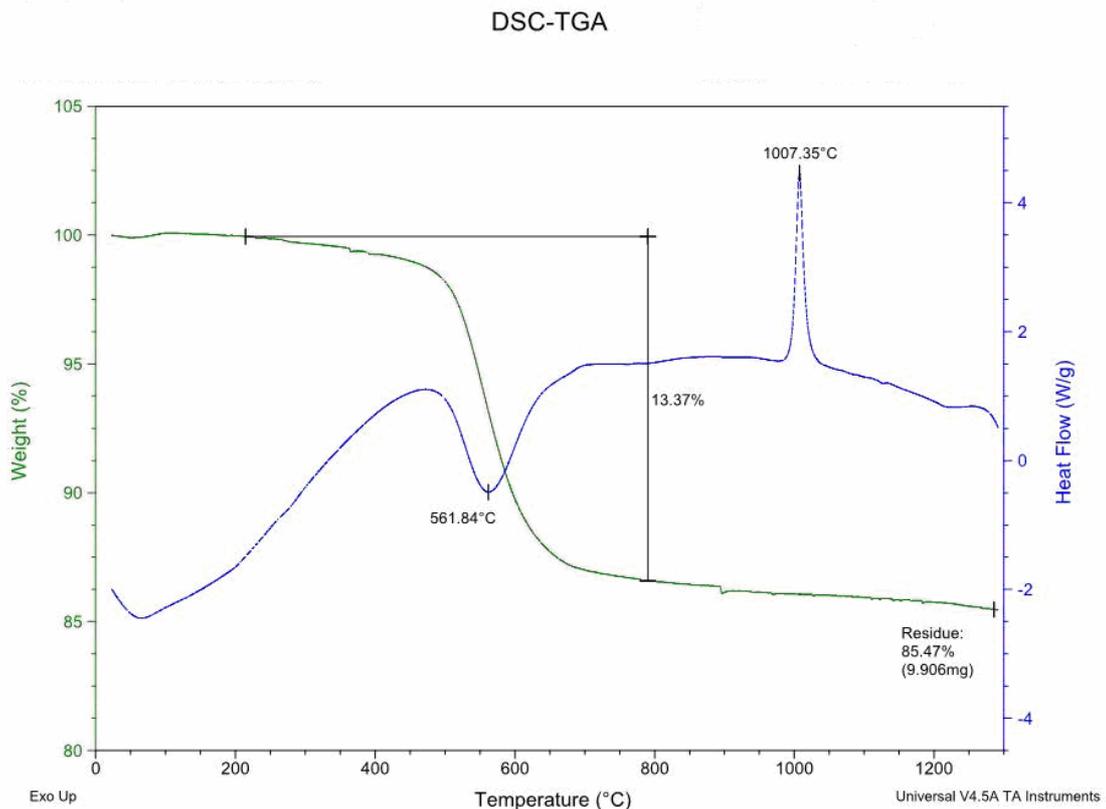
\* Principalmente quartzo

### 3.2 Análise Térmica

O termograma (**Figura 4**) corresponde à análise térmica do caulim (DTA/DSC e TGA) mostra um pico endotérmico à, aproximadamente, 562°C corresponde à perda de hidroxilas da caulinita, argilomineral predominante no caulim. Na mesma faixa de temperatura é observada uma queda na curva de TG, que corresponde à maior perda de massa (13,37%) do material, associada à perda das hidroxilas, observada nos dados de DTA/DSC. Com a perda das hidroxilas, a folha octaédrica perde a estrutura lamelar e adquire uma estrutura

de fitas ou cadeias de grupos  $\text{AlO}_4$ , dando origem a uma metafase denominada metacaulinita.

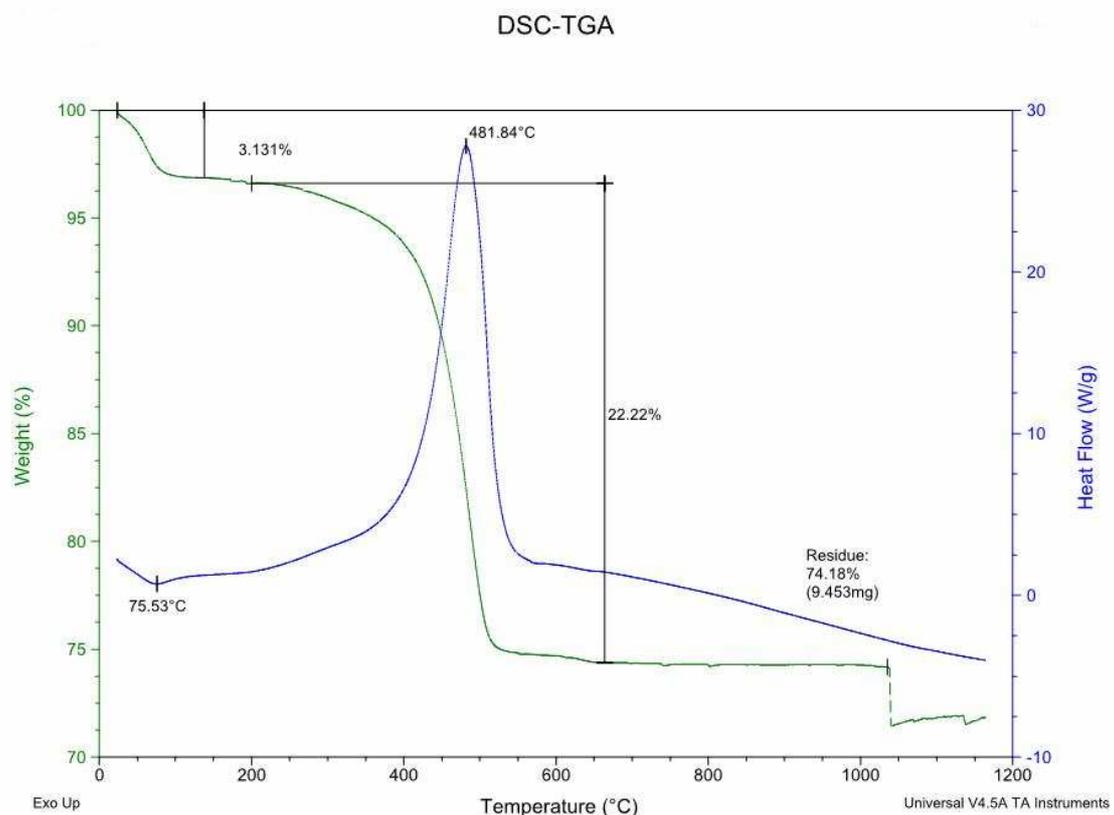
O segundo pico observado na curva de DTA/DSC, em torno de  $1007^\circ\text{C}$ , representa uma reação exotérmica. Esta reação exotérmica é proporcionada pela metacaulinita e pode ser atribuída a vários efeitos como cristalização de uma fase espinélio de alumina-gama ( $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cristalização da sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ), formação de um espinel Al-Si estruturalmente defeituoso, com composição aproximada  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  ou nucleação da mulita <sup>(3)</sup>. Portanto, o pico exotérmico observado está diretamente relacionado com a formação de fase cristalina, que poderá contribuir com as propriedades finais dos CP's, após o processo de sinterização.



**Figura 4:** Gráficos de análises térmicas TGA e DTA/DSC do caulim.

O termograma apresentado na **Figura 5** mostra os resultados da análise térmica da cinza fina (DTA/DSC e TGA). Ao observar a curva de TGA na faixa

de temperatura entre 100°C e 200°C verifica-se uma perda de 3,13% em massa representando a eliminação de umidade. Na faixa de temperatura entre 200° e 700°C verifica-se um pico exotérmico na curva de DTA/DSC e a maior perda de massa na curva de TGA (próxima a 23%) que corresponde a combustão do carvão (matéria orgânica) presente na cinza. Essa combustão do carvão será responsável pela formação de poros abertos no material cerâmico. O salto acima de 1000°C, na curva de TGA, indica um erro de medida do equipamento no final desta análise.

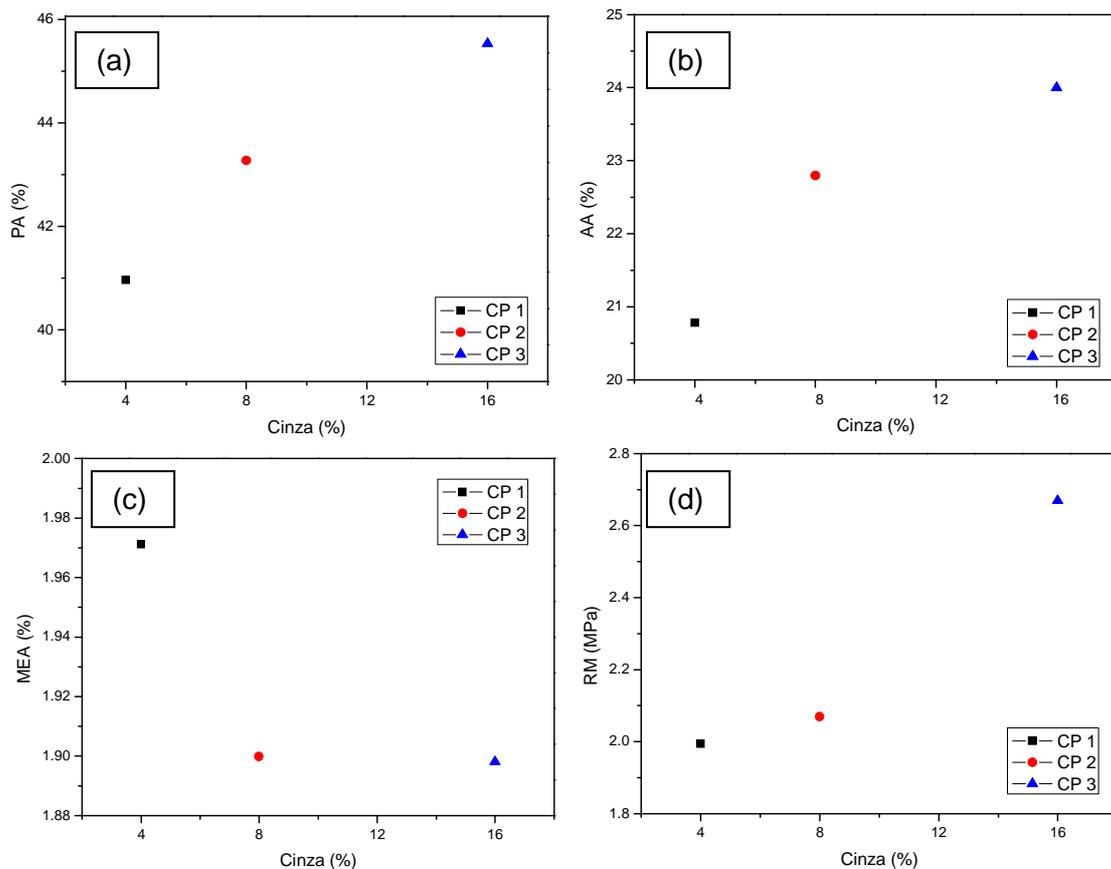


**Figura 5:** Gráficos de análises térmicas TGA e DTA/DSC da cinza fina.

### 3.3 Ensaios Tecnológicos

Os resultados de PA, para os corpos de prova 1, 2 e 3, são mostrados na **Figura 6a**. Observa-se que a porosidade destas amostras aumenta com a concentração de cinza. Esta porosidade, correspondente à porosidade aberta, concorda com os outros dados: aumento na AA e diminuição da MEA (**Figuras 6b e 6c**). Na temperatura de queima destes corpos de prova (1100°C)

inicia-se o processo de cristalização de novas fases que alteram as propriedades do corpo cerâmico. A formação de mulita é muito importante, pois ela aumenta a resistência mecânica do material cerâmico. Por sua vez, o aumento na concentração de carvão aumenta a porosidade e a absorção de água e, conseqüentemente, diminuindo a massa específica aparente e a resistência mecânica. Os resultados mostram que a resistência mecânica aumenta de 1,9 a 2,7 MPa, com o teor de cinza (**Figura 6d**). Este aumento na resistência mecânica aparentemente é incompatível com o comportamento das outras propriedades (PA, AA, MEA), entretanto, pode estar ocorrendo a formação de fase vítrea, ou cristalizando alguma fase nova, que aumenta a resistência mecânica do CP cerâmico. Nesta temperatura pode ter iniciado a formação da fase mulita, devido aos componentes da cinza (**Tabela 1**) que favorecem a formação de fase líquida e a nucleação de novas fases em temperaturas menores.



**Figura 6:** Ensaios tecnológicos dos corpos de prova: (a) PA; (b) AA; (c) MEA; (d) RM

Para esta temperatura de sinterização, a resistência mecânica dos corpos de prova apresenta valores baixos, mesmo para o caulim puro, indicando que o pico de cristalização observado nos dados de DTA/DSC não está associado à formação de mulita. Portanto, para a próxima etapa deste trabalho, novos corpos de prova serão preparados e outras técnicas (difração de raios X, microscopia e porosidade) serão utilizadas para complementar os dados obtidos com as técnicas usadas neste trabalho.

#### 4. CONCLUSÕES

Materiais cerâmicos porosos foram obtidos utilizando a incorporação de cinza de bagaço de cana de açúcar. Os resultados mostraram que a porosidade dos materiais aumenta com o teor de cinza incorporado. Como consequência deste resultado, a absorção de água aumenta e a massa específica aparente diminui. Estes resultados são incompatíveis com a variação da resistência mecânica, que aumenta com a concentração de cinza, indicando a presença de fase vítrea ou de outras fases cristalizadas. Os componentes da cinza, fundentes e agentes nucleantes, podem estar favorecendo a formação destas fases. O baixo valor de resistência mecânica indica que não está sendo formada a fase mulita. Novos dados são necessários para uma interpretação criteriosa destes resultados.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDUNESP pelos auxílios concedidos e a FAPESP pelo financiamento concedido ao laboratório (2008/04368).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DUTRA R. P. S.; PONTES L. R. A. *Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. Cerâmica*, v.48, n.308, p.223-230, 2002.

- (2) SOUZA, A.E. *Argilominerais: Influência dos Aditivos (Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar e Rocha Sedimentar) no Processo de Sinterização. Dissertação de Mestrado*, Bauru, 2008.
- (3) GOMES, C.F. *Argilas: O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa, 1988.
- (4) MENEZES, R. R. et al. *Análise da Expansão por Umidade e Absorção de Água de Pisos Cerâmicos Comerciais em Relação à Composição Química e à Quantidade Estimada de Fase Vítreas. Cerâmica*, v.49, p.72-81, 2003.
- (5) FERRARI, C. R. et al. *Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico. Cerâmica Industrial*, v.5, n.2, p. 53-58, 2000.

## PREPARATION OF POROUS CERAMIC USING SUGAR-CANE BAGASSE ASH

### Abstract

The purpose of this study is to obtain porous ceramics using kaolin as raw material and pore-forming fly ash from bagasse ash, which comes from sugar and alcohol mills. The ash was separated into coarse (>1mm) and thin ( $\leq 1$  mm). It was used only the finer particles of ash for the preparation of the probes, which were pressed with different combinations of kaolin-ash, and fired (1 h) at 1100 °C. The material was characterized using thermal analysis DSC / TGA to determine the reactions and the amount of organic material in the ash. Porosity (40 to 45%), water absorption (20 to 24%), and bulk density (1.90 to 1.98 g/cm<sup>3</sup>) were calculated using the Archimedes method. The ATD/DSC results show that the fine ash encloses 22% of charcoal and the clay is predominantly kaolinite, which is disaggregated at 562 °C and crystallizes a new phase at 1007 °C.

**Key-words:** porous ceramics, kaolin, organic matter, ash, sugarcane, bagasse.