CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA COMO MATÉRIA PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE CERAMICA

C. Fredericci[(1)]; G. F. B. Lenz e Silva[(2)]; R. L. Indelicato[(1,2)], J. B. Ferreira Neto[(1)], T. R. Ribeiro[(1)], F. J. G. Landgraf[(1,2)].

[(1)]Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT
Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos
Rua Prof. Almeida Prado, 532 – 05508-901-São Paulo-SP-Brasil

[(2)]Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Poli/USP
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – 05508-030 – São Paulo –SP-Brasil
catiaf@ipt.br

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi analisar as cinzas resultantes da queima do bagaço de cana de três Usinas de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, mostrar as diferenças entre elas e compreender os motivos das discrepâncias, de modo que essa matéria-prima possa ser usada com maior controle de qualidade nas indústrias de cerâmicas. O bagaço de cana foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura. As cinzas provenientes do bagaço foram analisadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, e por separação granulométrica. Os resultados indicaram teores de SiO_2 *que variam de 50 a 80% em peso em função da granulometria do bagaço e da região onde o mesmo foi coletado. A análise de difração de raios X dessa fração indica como fases cristalinas* SiO_2, Fe_2O_3, K_2SO_4 *e* $Mg_2P_2O_7$.

Palavras-chave: cinzas, bagaço, cana.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor e o maior exportador mundial de etanol, produzido a partir do processamento da cana de açúcar. Tipicamente, no processo de produção do etanol no Brasil, é utilizada a rota de fermentação do melaço obtido por meio de várias operações unitárias, transformações químicas e bioquímicas que iniciam com a moagem da cana de açúcar. Após a moagem é gerado um coproduto denominado de bagaço, amplamente empregado na cogeração de energia em unidades de geração térmica (caldeiras) nas próprias usinas de beneficiamento e produção de açúcar e álcool. A literatura indica dados discrepantes com relação ao teor de cinzas geradas na queima de uma tonelada de bagaço, variando de 10 kg a 25 kg de cinzas [1,2]. Levando-se em conta a produção brasileira de cana (base 2010-estimativa) de 660 milhões de toneladas [3] e mesmo com a variação no teor de cinzas citada, há uma geração anual de 152 milhões de toneladas de bagaço de cana e uma geração acima de um milhão de tonelada de cinzas. A caracterização e o conhecimento das características físico-químicas, morfológicas e cristalográficas das cinzas podem propiciar o desenvolvimento de novos produtos utilizando as cinzas na indústria de adubos e fertilizantes agrícolas, indústria de cimento e pozolânas e indústria de materiais cerâmicos [4-6]. Este trabalho tem como objetivo analisar as cinzas provenientes da queima de bagaços de três Usinas de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, caracteriza-las e mostrar a importância de sua caracterização para que a mesma possa ser utilizada em formulações de cerâmica vermelha, cimento e vidros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo de caracterização das cinzas, foram utilizados bagaços de cana-de-açúcar de três usinas de Açúcar e Álcool do interior do Estado de São Paulo, que serão designados como B1, B2 e B3. Os bagaços foram colocados em formas para secagem em estufa a aproximadamente 80 ^{o}C, e a umidade antes da queima, para obtenção das cinzas, foi de aproximadamente 2% em peso.

Foram realizadas análises por calorimetria exploratória diferencial e termogravimétrica dos bagaços de cana utilizando-se o equipamento Mettler, com taxa de aquecimento de 10 ^{o}C/min, em atmosfera de ar.

Uma pequena amostra do bagaço foi depositada sobre uma fita adesiva de grafite e fixada em um porta amostra de latão e, então, recoberta como uma fina camada de ouro em uma campânula a vácuo. A análise morfológica das partículas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL, JSM 6300), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva, (EDS, sistema Noran), para a análise qualitativa dos elementos químicos. As imagens de elétrons secundários foram realizadas usando uma tensão de 5 kV.

A partir da análise térmica, determinou-se a temperatura de 600 ^{o}C para a queima do bagaço para a obtenção de cinzas. O tratamento térmico foi realizado por 30 minutos em uma mufla (Mastercasting), previamente aquecida a 600 ^{o}C em atmosfera oxidante (ar). Para cada amostra de 20 g de bagaço seco (umidade ~ 2% em peso), foi determinada a porcentagem de cinza resultante. No total foram obtidas aproximadamente 20 g de cinzas.

O produto resultante da queima do bagaço foi analisado por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando-se o equipamento da marca Philips, modelo PW 2404. Os teores foram estimados por análise semi-quantitativa pelo método dos parâmetros fundamentais e foram normalizados a 100%. A análise foi realizada no material prensado com aglomerante.

A cinza foi analisada por difração de raios X em um difratômetro Schimadzu XRD 6000, com radiação Co K_{α}, no intervalo de 20 a 60º(2θ).

Foram determinadas as distribuições granulométricas das cinzas por peneira. Foi selecionado um conjunto de peneiras de malhas 325, 270, 170, 100 e 50 *mesh*. O conjunto foi colocado em um sistema de peneiramento, em ordem de tamanho de abertura, sendo no topo a de maior abertura e no final complementado por um recipiente coletor. Utilizou-se 15 g de cinzas. Cada fração retida foi pesada com precisão de 0,1 g.

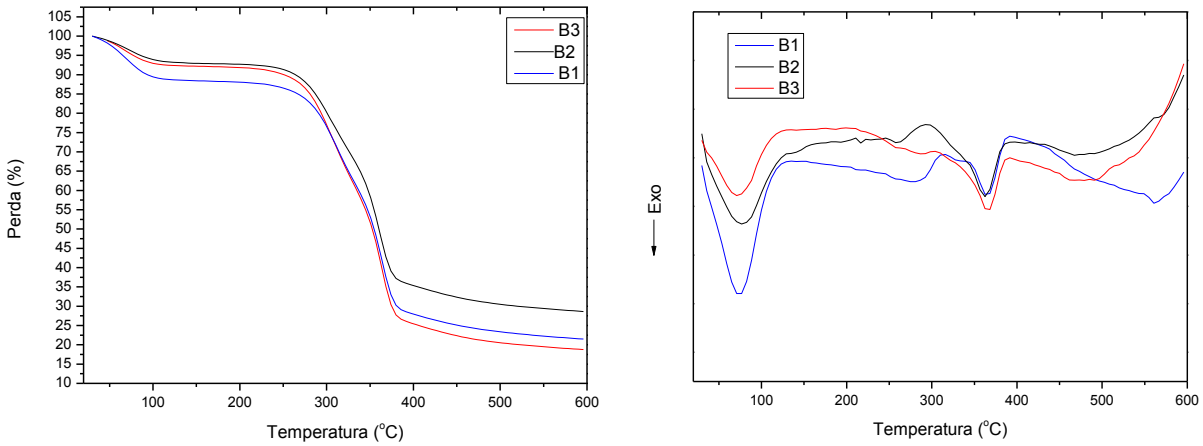
Amostras de cinzas, obtidas da separação granulométrica, foram analisadas em uma Lupa Wild Heerbrugg. Amostras nas faixas granulométricas abaixo de 325 *mesh* e -170+100 *mesh* foram depositadas sobre uma fita adesiva de grafite e fixada em um porta amostra de latão e, então, recoberta como uma fina camada de ouro em uma campânula a vácuo. A análise morfológica das partículas foi realizada em

um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL, JSM 6300), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva, (EDS, sistema Noran), para a análise qualitativa dos elementos químicos. As imagens de elétrons secundários foram realizadas usando uma tensão de 15 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Bagaço de Cana

A Figura 1 apresenta as curva de DSC e TG dos bagaços B1, B2 e B3. Pode-se observar um primeiro estágio de perda de massa em temperatura de aproximadamente 60 ^{o}C, referente à perda de umidade. Os demais estágios ocorrem em temperaturas próximas de 250 ^{o}C, que pode estar relacionado com a queima de hemicelulose e em aproximadamente 350 ^{o}C atribuído à decomposição da celulose e lignina [7]. A perda de massa foi de aproximadamente 70 a 80% em relação à amostra inicial.

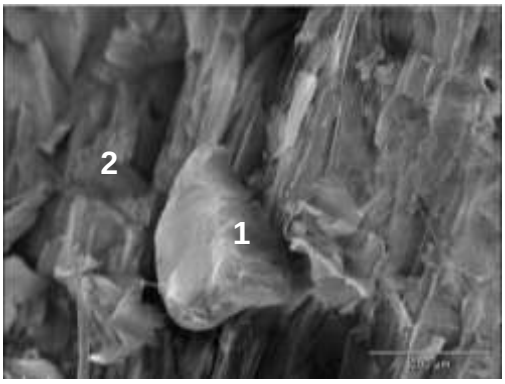


(a) (b)

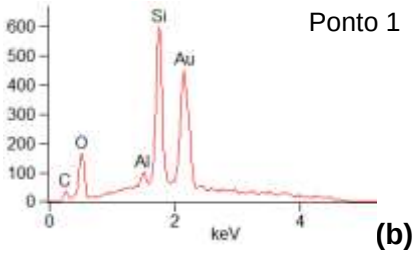
Figura 1. Curvas de (a) TG e (b) DSC para os bagaços de cana-de-açúcar B1, B2 e B3.

Na Figura 2 são apresentados uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do bagaço B2 e espectros de EDS de alguns pontos indicados na mesma. Pode-se observar, que no bagaço há a presença de partículas ricas em Si e O, que são contaminações do solo. Portanto, quando o bagaço é queimado, além das cinzas provenientes dos elementos inorgânicos que compõem as fibras, restam as partículas do solo. Dessa forma, a composição das cinzas que

já varia em função da região onde a cana é plantada e das condições de adubagem do solo, tem o agravante da contaminação de partículas de areia e argilas no bagaço em função das condições de lavagem do mesmo antes do processamento da cana-de-açúcar. A mesma análise foi realizada para os bagaços B1 e B3 e foram observadas as partículas ricas em silício. A literatura indica vários teores de cinzas obtidos da queima do bagaço de cana, variando de 2,4% [8] a 10% em peso [5].



(a)



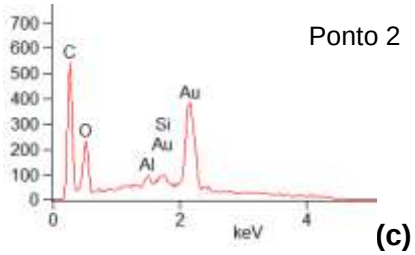


Figura 2. (a) Imagem de elétrons secundários, obtida por MEV, da morfologia do bagaço de cana B2, (b) e (c) espectros de EDS dos pontos indicados na figura.

Caracterizações das Cinzas

A Figura 3 mostra a porcentagem média e o desvio padrão de cinzas provenientes da queima de sete amostras de cada um dos bagaços B1, B2 e B3 a 600 ^{o}C/30 min. Quando o bagaço foi colocado para queima, não foi realizada nenhuma tentativa de separar as partículas provenientes do solo dos bagaços B1 e B2, pois a contaminação sempre ocorrerá na prática. No entanto, para a amostra B3 foram consideradas a amostra como recebida, e uma amostra que ficou retida em peneira malha 50 *mesh*, e foi denominada fração grossa da amostra B3. A porcentagem de cinzas geradas foi de 4,20 ± 0,15, 4,5 ± 0,5 e 5,5 ± 0,5 para os bagaços B1, B2 e B3 respectivamente (Figura 3). Um fato interessante observado foi a porcentagem de cinzas residuais da queima do bagaço B3, quando separada a fração mais finas do bagaço, em peneiras malha 50 *mesh* (Figura 4). O teor médio de cinzas obtido da queima da fração grossa foi de 1,3%, indicando que a maior

parte da contaminação do bagaço com as partículas de solo, encontra-se na fração mais fina (abaixo de malha 50 *mesh*).

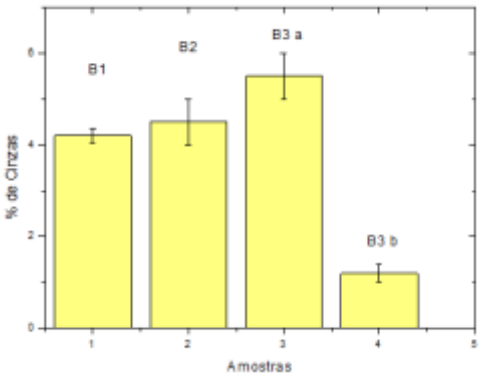


Figura 3. Porcentagem de cinzas geradas a partir da queima do bagaço de cana B1, B2 e B3a (amostra com fibras grossas e finas) e B3b (amostra do bagaço B3 com fibras grossas).

(a)

(b)

Figura 4. Amostras do bagaço B3: (a) fração fina (abaixo de malha 50 *mesh*) e (b) fração grossa (acima de malha 50 *mesh*) do bagaço B3.

A Tabela 1 apresenta os resultados de distribuição granulométrica por peneiras da cinza do bagaço B1, obtida após queima a 600 ^{o}C/30 min.

Tabela 1. Distribuição granulométrica por peneiras da cinza obtida da queima do bagaço B1.

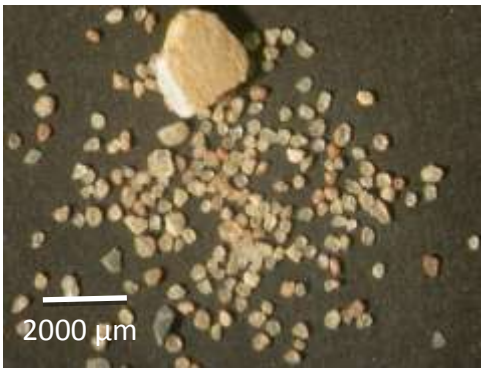
Peneiras*Mesh*	**massa retida (g)**	**porcentagem retida (%)**
+50	1,06	6,6
-50+100	3,20	20,1
-100+170	0,70	4,4
-170+270	6,26	39,2
-270+325	0,75	4,7
menor	3,86	24,2
total	15,83	

Na Figura 5 são apresentadas micrografias obtidas a partir de microscopia ótica de algumas das frações granulométricas apresentadas na Tabela 1. As partículas com tamanho acima de granulometria com 53 µm (peneira malha 270 *mesh*), apresentam morfologia semelhante a grãos de areia (Figura 5b).

Na Figura 6 são mostradas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas nas faixas granulométricas abaixo de 325 *mesh* (< 44 µm) e +170-100*mesh* (-88+149 µm), obtidas na separação granulométrica por peneiras. Pode-se observar que as partículas retidas nas peneiras acima de 170 *mesh* (abertura 88 µm) são constituídas basicamente de quartzo, e as partículas passantes nas peneiras abaixo de malha 325 *mesh* (44 µm) são constituídas de Si, Na, Al, K, Ca, Mg, Fe, P e S e O.

(a)

(b)



(c)

Figura 5. Micrografias, obtidas por microscopia ótica, da amostra de cinza obtidas da queima do bagaço B1: (a) -325 (-44µm), (b) +270-170 (+53-88µm), (c) +50 (+297 µm*) mesh*.

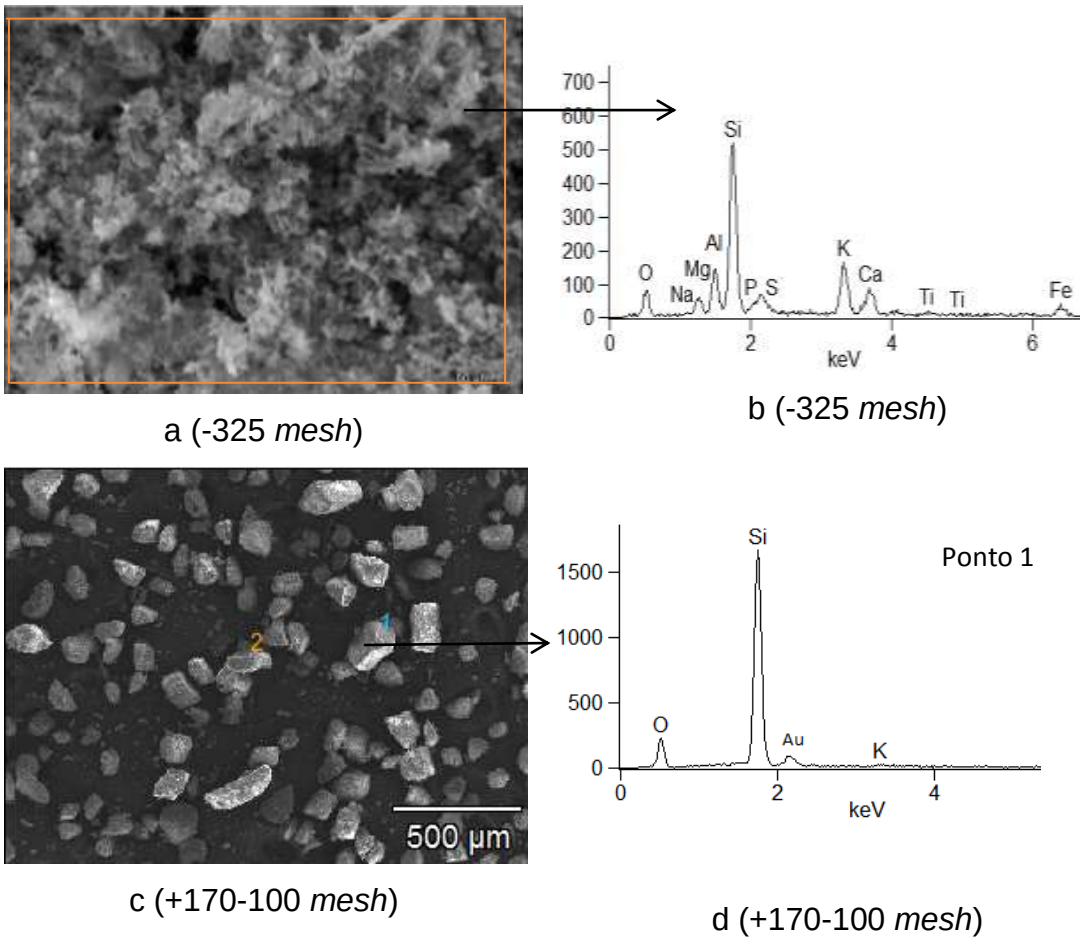


Figura 6. (a) e (c) Imagens de elétrons secundários, obtida por MEV, da morfologia das partículas de cinzas, em função da granulometria, e (b) e (d) espectros de EDS da região ou ponto indicado na figura.

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X das cinzas obtidas da queima do bagaço B3, com granulometria -270 + 325 mesh (Figura 7a) e com granulometria abaixo de malha 325 *mesh (*Figura 7b). Pode-se observar nos difratogramas que a fase predominante é SiO_2, na forma de quartzo. No difratograma da amostra obtida do peneiramento, abaixo de malha 325 *mesh*, os picos referentes aos compostos Fe_2O_3, K_2SO_4 e $Mg_2P_2O_7$ são observados, indicando que o teor de quartzo é inferior nas amostras com granulometria abaixo dessa malha. Esses dados são consistentes com os obtidos na análise química por fluorescência de raios X que serão apresentados a seguir.

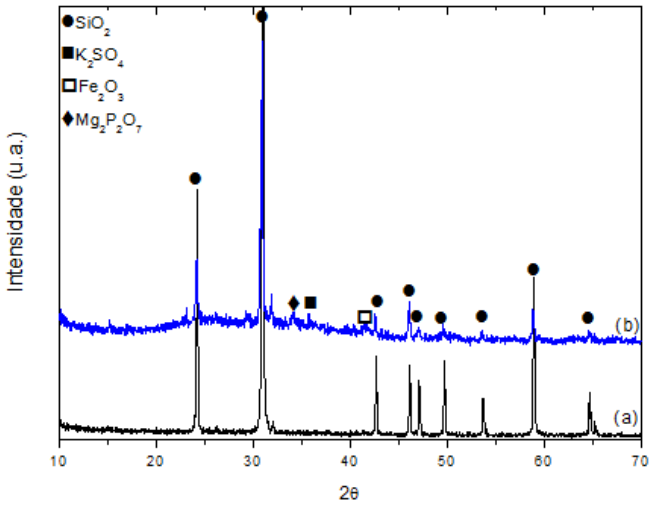


Figura 7. Difratogramas das cinza obtidas da queima do bagaço B3: (a) granulometria -270 + 325 *mesh* e (b) granulometria abaixo de malha 325 *mesh*.

A Tabela 2 apresenta os resultados de análise química dos produtos obtidos da queima do bagaço B1, B2 e B3a (fração grossa acima de malha 50 *mesh*) e B3b (fração fina abaixo de malha 50 *mesh*). A quantidade de quartzo é superior a 65% em peso nas cinzas obtidas de B1, B2 e B3a. No entanto, é menor nas cinzas obtidas da queima do bagaço B3 quando somente a fração mais grossa é utilizada (amostra B3b). Este resultado é condizente com obtido da análise de porcentagem de cinzas obtidas da queima do bagaço, como apresentado na Figura 3. É importante ressaltar que o teor de sílica variou de 65 a 80% em peso, mesmo para os bagaços B1, B2 e B3 que foram queimados integralmente, ou seja, sem separação granulométrica que é o que acontece nas caldeiras das Usinas de Açúcar e Álcool. As diferenças dos teores de óxido de ferro e de óxido de alumínio também são bastante significativas de uma amostra para outra, variando de 1,5 a 8,3 de B1 para B3, respectivamente para Fe_2O_3 e de 5,6 para 10,6 para Al_2O_3. Essas análises mostram a variação na composição das cinzas e o cuidado que se deve ter quando se intenciona adiciona-las em composições de cerâmicas vermelhas, cimentos e vidros. Se a intenção é adicionar cinzas resultantes da queima do bagaço de cana-de-açúcar em caldeiras de Usinas de Açúcar e Álcool é importante, antes da adição nas formulações, conhecer a composição química das cinzas e a distribuição granulométrica, para acerto na formulação desejada.

Tabela 2. Composição química das cinzas (em porcentagem em peso) obtida da queima do bagaço de cana B1, B3 e B3.

Óxidos	B1	B2	B3a	B3b
SiO_2	80,5	73,4	65,3	49,2
Al_2O_3	5,6	7,7	10,6	11,2
P_2O_5	4,7	5,1	5,5	10,0
K_2O	3,1	3,1	3,0	8,9
MgO	1,8	1,7	1,7	3,5
Fe_2O_3	1,5	5,1	8,5	8,3
CaO	1,4	1,6	1,9	3,5
SO_3	0,5	0,5	0,7	1,6
TiO_2	0,4	1,3	2,5	2,9
MnO	0,1	0,1	0,1	0,2
ZrO_2	<0,1	0,1	0,1	<0,1
Na_2O	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cl	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BaO	<0,1	-	-	<0,1
Cr_2O_3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Borloni et al [4], por exemplo, estudaram a adição de 5 a 20% em peso de cinzas de bagaço de cana em uma formulação de cerâmica vermelha com a seguinte composição: $77{,}5SiO_2$-$4{,}7Al_2O_3$-$3{,}8Fe_2O_3$-$0{,}3TiO_2$-$5{,}4K_2O$-$3{,}0MgO$-$2{,}3CaO$-$0{,}3MnO$-$2{,}3P_2O_5$-$0{,}06ZrO_2$ (% em peso). As cinzas são provenientes da queima de bagaço de cana de indústrias sucroalcooleira do município de Goytacazes-RJ. Os autores observaram que a granulometria influenciou ligeiramente as propriedades mecânicas na composição estudada, que pode estar relacionada com a presença de quartzo com partículas mais grosseiras atuando como defeito crítico na cerâmica. Uma forma de melhorar as propriedades das cerâmicas com adição de cinzas é a

moagem prévia das cinzas antes da adição. A composição da cinza [4] tem algumas semelhanças com as cinzas provenientes de B1 e B2, mas é diferente da B3, que tem teores de SiO_2 menor e Al_2O_3 e Fe_2O_3 muito maior.

CONCLUSÕES

Os bagaços de cana-de-açúcar estudados, apresentam contaminação do solo. Portanto, o produto proveniente da queima desses bagaços é uma mistura do material inorgânico (cinzas) que compõe o bagaço mais o quartzo, muito provavelmente proveniente de areia. Há uma variação significativa de quartzo,e de outros componentes, principalmente de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 de uma amostra para outra. Também há uma larga distribuição granulométrica de grãos de quartzo no produto proveniente da queima do bagaço. As discrepâncias nos resultados obtidos com relação à composição química, mostra que é necessária uma avaliação das cinzas antes de a mesma ser utilizada como matéria-prima em formulações cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

À Cláudia Maria G. de Souza, Miguel Papai e Pedro Yuri G. Kobata, do Centro de Metrologia Química do IPT, pelas análises de Fluorescência de Raios X, à Wagner Aldeia e Douglas da Silva Santos, do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT pelas análises de DSC e TG.

REFERÊNCIAS

1. Fredericci, C. - Caracterização de Cinzas de Bagaço de Cana – relatório interno do Projeto Gaseificação de Biomassa, IPT, 1-17, 2011.

2.Pitol-Filho, L. - Aplicações sustentáveis de biomassa: novas perspectivas – ***Revista da Unifebe*** (online), 9, 100-109, 2011.

3.BRAZIL *Sugar Annual Report* 2010 – disponível em: http://www.thebioenergysite.com/articles/625/brazil-sugar-annual-report-2010, acesso em: 25/04/2012.

4. Borloni, M.C.; Mendonça, J.L.C.C.; Pinatti, D.G.; Conte, R.A.; Vieira, C.M.F.; Monteiro, S.N. – Cerâmica com cinza de bagaço de cana de açúcar: avaliação da influencia da cinza e de sua granulometria nas propriedades físicas e mecânicas – ***Anais do17º. CBECIMAT***, 2033-2011, 2006.

5. de Paula M.O.; Tinôco I.F.F.; Rodrigues C.S.; et al. – Potencial da cinza de bagaço de cana de açúcar como material para a substituição parcial de cimento Portland – ***Revista de Engenharia Agrícola e Ambiental***, v.13, n.3, 353-357, 2009.

6. Faria, K.C.P.; Gurgel, R.F.; Holanda, J.N.F. – Characterization of sugarcane bagasse ash for use in ceramic bodies – ***Materilas Science Forum***, 660-661, 1049-1052, 2010.

7. Dos Santos, M.L.; Lima,O.J.; Nassar, E.J.; Ciuffi, K.J.; Calefi, P.S. – Estudo da Condição de Estocagem do Bagaço de Cana-De-Açúcar por Analise térmica - ***Quim. Nova***, 34, 3, 507-511, 2011.

8. Souto, J.M.F. – Avaliação do desempenho da cinza de bagaço de cana de açúcar na produção de concreto – ***dissertação apresentada na Universidade Estadual de Maringá*** - PR, 104 pag., 2010.

CHARACTERIZATION OF SUGAR CANE BAGASSE ASH AS RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF CERAMICS

The aim of this paper was to analyze the sugar cane bagasse ash from three Sugar and Alcohol Plant of the State of São Paulo – Brazil. We intend to show the discrepancies between them, so that this raw material could be used with greater quality control in ceramic industries. The bagasses were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy. The ashes were analyzed by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and granulometric separation. The results indicated that the content of SiO_2 ranging from 50-80% by weight depends on the granulometry of the bagasse and on the region where it was collected. The analyses of X-ray diffraction indicate SiO_2, Fe_2O_3, K_2SO_4 and $Mg_2P_2O_7$ as crystalline phases.

Key-words: ash, bagasse, sugar cane