

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR OBTIDA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

EVALUATION OF THE CHARACTERISTICS OF SUGARCANE BAGASSE ASH OBTAINED BY HIGH-ENERGY MILLING

Recebido em: 18/09/2017.

Aceito em: 24/10/2017.

Kelly Cristiane Gomes¹

Ithyara Dheylyle Machado de Medeiros²

Gabriela Oliveira Galvão³

Kerolayne Santos Leite⁴

Aline Karla Barbosa da Silva⁵

RESUMO

A ativação alcalina de materiais aluminosilicosos tem motivado diversos trabalhos científicos e o desenvolvimento de materiais com interessantes propriedades termomecânicas. As pesquisas apontam para várias possibilidades de uso de materiais residuais industriais. No Estado da Paraíba, existem materiais aluminosilicosos, cujo potencial de ativação alcalina para a síntese de matrizes cimentícias ainda não foram sistematicamente estudados, tais como a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC). Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar as características química, mineralógica, microestrutural e óptica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar obtida por moagem de alta energia, com destaque para suas adequações no tocante ao seu potencial na produção de superfícies seletivas absorvedoras solares empregadas em coletores de média e alta temperatura. Os resultados da pesquisa indicam que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída apresenta potencial de utilização para obtenção de materiais ativados alcalinamente, bem como para materiais empregados em superfície solares por apresentar resposta em nível de absorção na região do espectro UV-Vis e estabilidade térmica na faixa aplicada a coletores de média e alta temperaturas.

Palavras-chave: Cinza. Moagem. Caracterizações. Energia solar.

¹ Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Professor adjunto da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). E-mail: gomes@cear.ufpb.br

² Doutoranda em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). E-mail: ithyaramachado@gmail.com

³ Graduanda em Engenharia de Energias Renováveis pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). E-mail: gabriela.galvao@cear.ufpb.br

⁴ Mestranda em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). E-mail: kerolayne15@hotmail.com

⁵ Mestranda em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). E-mail: alinekarla.akbs@gmail.com

ABSTRACT

The alkaline activation of aluminosilicose materials has motivated several scientific works and the development of materials with interesting thermomechanical properties. The researches point to several possibilities of use of industrial wastes materials. In the State of Paraíba, there are aluminosilicose materials, whose alkaline activation potential for the synthesis of cementitious matrixes has not been systematically studied yet such as sugarcane bagasse ash (SBA). In this sense, the objective of this work was to evaluate the chemical, mineralogical, microstructural and optical characteristics of sugarcane bagasse ash obtained by high-energy milling with special emphasis on its adequacy in the production of selective surfaces solar absorbers used in medium and high temperature collectors. The results of the research indicate that the ground sugarcane bagasse ash presents potential of use to obtain alkaline-activated materials just as to materials used in the selective solar surfaces solar due to the fact that it presents a response in the level of absorption in the region of UV-Vis spectral and thermal stability in the range applied to medium and high temperature collectors.

Keywords: Ash. Grinding. Characterizations. Solar energy.

INTRODUÇÃO

O estudo de materiais com elevada eficiência tecnológica, energética e ambiental tem se tornado um tema que necessita de urgente atenção por parte de toda a sociedade. Desta forma, buscam-se materiais com propriedades mecânicas elevadas, que envolvam menores quantidades de energia no seu processo construtivo, que gerem menos poluentes e resíduos ou mesmo os incorporem como também sejam mais facilmente reabsorvidos na natureza, sendo, portanto, amigáveis ao meio ambiente.

Dentre os principais temas de investigação científica na área desses materiais, destacam-se os materiais alcalinamente ativados (MAA). No MAA a variação do tipo de matéria-prima precursora, utilizada para sua síntese, ainda requer avaliações sistemáticas, uma vez que os parâmetros de síntese (características físicas e químicas dos precursores) afetam as características no estado plástico e endurecido do produto sintetizado. Embora esteja determinado na literatura que todo material com teores representativos de SiO_2 e Al_2O_3 possam ser empregados na sua síntese, poucos são os materiais efetivamente empregados, com ênfase apenas na metacaulinita, nas cinzas volantes e as escórias.

No entanto, materiais precursores diferentes dos tradicionais, que apresentem teores elevados desses óxidos, ainda não tiveram seu potencial de uso no desenvolvimento de novos materiais sistematicamente explorado. Dentre eles, podem-se destacar as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC). Este material apresenta

composição química predominantemente baseada na sílica (MARTIRENA, 1998; SINGH et al., 2000; PAYÁ, 2002; FERNANDES FILHO, 2012), sendo, portanto, compatível com a síntese alcalina de materiais ativados.

Neste sentido, esta pesquisa irá contribuir para a consolidação nacional no desenvolvimento de materiais alcalinamente ativados a partir de um resíduo abundante no nosso país, com ênfase para a utilização dos materiais residuais da própria região Nordeste, tanto pelo fornecimento de formulações de matrizes alcalinamente ativadas a base de resíduos industriais quanto pela contribuição na redução de emissão de gases poluentes e a contribuição para a mitigação do impacto ambiental relativo à disposição e à extração de matéria prima.

OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo é avaliar as características química, mineralógica, microestrutural e óptica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, obtida por moagem de alta energia com destaque para suas adequações, no tocante ao seu potencial na produção de superfícies seletivas absorvedoras solares, empregadas em coletores de média e alta temperatura.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os estudos em Materiais Alcalinamente Ativados (MAA) ganharam ênfase com a necessidade do desenvolvimento de materiais mais amigáveis ao meio ambiente e com propriedades termomecânicas eficientes (PALOMO et al., 1999; ALONSO; PALOMO, 2001; GOMES, 2008).

Um dos primeiros MAA's sintetizados utilizou caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2) e hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações variadas, à temperatura de 150°C (DAVIDOVITS, 1982). Atualmente os MAA's são sintetizados à temperatura de síntese variada (de 30°C a 100°C) e que irão influenciar tanto a cinética da reação de formação do geopolímero quanto às propriedades termomecânicas que determinaram o tipo de aplicação do produto sintetizado (GOMES, 2008).

Em síntese, no processo de ativação alcalina ocorrem reações exotérmicas de dissolução, durante as quais acontecem desarranjos das ligações em que íons de silício e alumínio passam para uma solução e começam a se acumular por um período de tempo (período de indução) em que o calor liberado é mínimo. Finalmente, há uma condensação da estrutura com o aparecimento de um material cimentante com uma estrutura mal ordenada que apresenta alta resistência mecânica (PALOMO et al., 1999). Portanto, de uma forma geral, a obtenção dos álcalis-ativados dependerá da matéria-prima utilizada, da mineralogia, da morfologia, da granulometria, da composição química e do teor de sílica reativa das matérias-primas, do ativador e sua concentração, bem como do tratamento térmico ao qual às amostras serão submetidas.

Embora cada precursor tradicional (metacaulinita, escória de alto forno e cinzas volantes) demande um estudo específico destes mecanismos quando relacionados ao efeito do tipo e razões molares dos ativadores, a temperatura de síntese e a energia de mistura (PALOMO et al, 1999; BARBOSA et al., 2000; ALONSO; PALOMO, 2001), este problema é ainda maior quando estes materiais são oriundos de matérias primas que ainda não foram estudadas como é o caso da cinza residual da queima do bagaço de cana-de-açúcar (GOMES, 2008; FERNANDES FILHO, 2012).

Desta forma, o MAA se apresenta como uma alternativa viável do ponto de vista da matriz energética de produção, pois permite o uso de sistemas renovável e não poluente como o aquecimento por energia solar, além de permitir a utilização de diversas matérias-primas precursores, especificamente materiais residuais como a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC), o que permite agregar valor a esse tipo de resíduo abundante no Brasil que é o maior produtor mundial com um cultivo de 8 milhões de hectares e uma produção de 612 milhões de toneladas de cana (MAPA, 2011) e no Estado da Paraíba que ocupa o 3º lugar em produção no norte/nordeste com safra 2009/2010 aproximada de 6,2 milhões de toneladas (MAPA, 2011).

O bagaço é gerado durante a extração do caldo por meio da moagem da cana-de-açúcar e é composto aproximadamente por 50% de umidade, 2% de Brix (sólidos solúveis em água), 46% de fibra (32-50% de celulose, 19-25% de hemicelulose e 23-32% de lignina) e 2% de impurezas (PANDEY et al., 2000). Aproximadamente 95% de todo o bagaço produzido no Brasil é queimado em caldeiras para geração de vapor, formando a cinza residual do bagaço que representa 2,5% em peso do bagaço antes da queima e apresenta uma composição química baseada na sílica, na qual devido às características de queima e granulometria pode desenvolver atividade pozolânica (FERNANDES FILHO, 2012).

METODOLOGIA

A CBC foi selecionada, a partir de uma indústria produtora do Estado da Paraíba, sendo obtidas do filtro do forno, as quais se classificam como cinzas leves. A cinza *in natura* passou por um processo de peneiramento, sendo selecionada a granulometria de 38 µm, em função de suas propriedades químicas e ópticas.

A cinza selecionada (passante na peneira de 38 µm) foi submetida a moagem de alta energia objetivando reduzir a granulometria da mesma. Para a moagem, utilizou-se um Moinho Planetário de alta energia do tipo Frittsch Pulverisette 5, com bolas, de tamanhos variados, e jarras de aço e moagem por 20 minutos. Foram estabelecidos 04 (quatro) processos de moagem com o objetivo de avaliar os parâmetros que mais influenciam suas propriedades mineralógicas, químicas, ópticas e microestruturais. Assim, as amostras de CBC moídas seguiram a seguinte nomenclatura:

- CBC.5.200** – CBC de 38 µm com processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 200 rpm
CBC.5.250 – CBC de 38 µm com processo de moagem com carga de bola de 5:1 e 250 rpm.
CBC.10.200 – CBC de 38 µm com processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 200 rpm.
CBC.10.250 – CBC de 38 µm com processo de moagem com carga de bola de 10:1 e 250 rpm.

Onde:



De maneira que, foram empregados, duas variáveis de moagem diferentes, sendo carga de bolas (5:1 e 10:1) e rotações (200 rpm e 250 rpm). Para a moagem do material precursor foi adicionado água e ácido oleico com o objetivo de evitar a aglomeração das partículas dos materiais. A Tabela 1 apresenta os parâmetros adotados no estudo.

Tabela 1. Parâmetros adotados no estudo.

Cinza	Bola - Massa	Ácido Oleico*	Água*	Tempo	Rotação
CBC.10.200	10:1	1%	4%	20 min	200rpm
CBC.10.250	10:1	1%	4%	20 min	250rpm
CBC.5.200	5:1	1%	4%	20 min	200rpm
CBC.5.250	5:1	1%	4%	20 min	250rpm

Fonte: Elaborado pelo Autor (2017).

(*) Os valores de ácido oleico e de água estão em função da massa da CBC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de Raios-X – FRX

A Tabela 2 apresenta a composição de óxidos da CBC após a realização do processo de peneiramento e moagem de alta energia.

Tabela 2. Composição química, em porcentagem, da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (matéria-prima e após moagem).

Cinza	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Outros (%)
38 µm	54,34	15,75	6,22	3,46	3,14	5,59	5,10	6,40
CBC.5.200	60,64	5,05	3,12	12,65	4,08	6,87	5,38	2,21
CBC.5.250	57,11	6,93	3,84	12,71	3,83	5,58	4,81	5,19
CBC.10.200	58,38	5,90	2,00	12,26	3,40	4,60	4,92	8,54

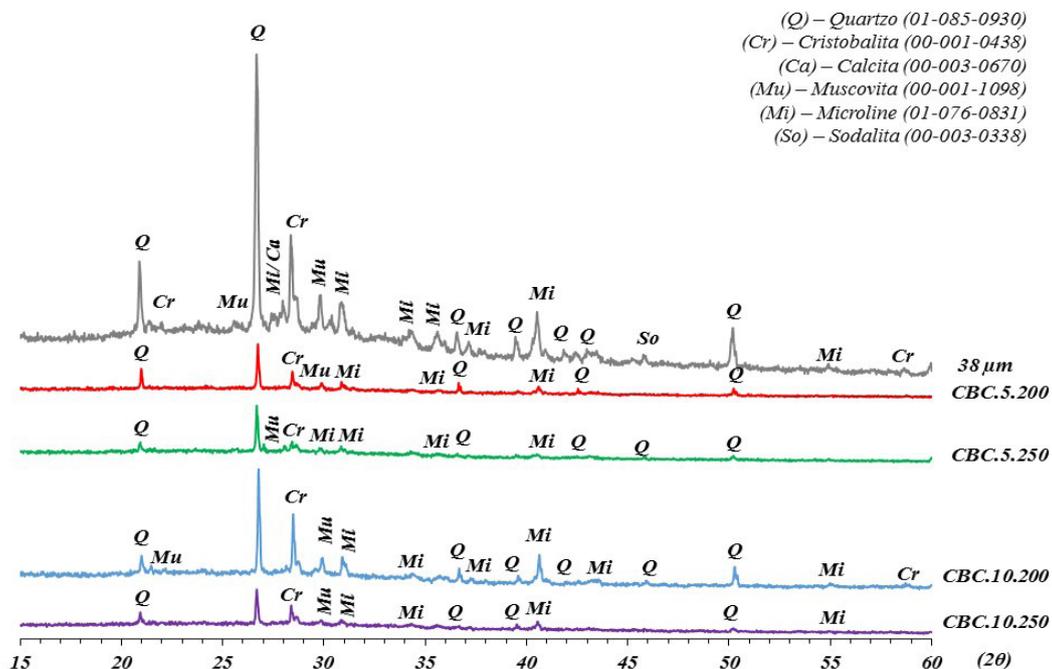
Percebe-se, a partir da Tabela 2, que mesmo após a moagem, a CBC continua sendo constituída, em sua maior parte, por sílica, assim como verificado nos estudos de Hernández et al. (1998); Anjos (2009); Castaldelli et al (2014) e Massazza (2004). Tal resultado era esperado visto os parâmetros de moagem utilizados serem compatíveis apenas para diminuição da granulometria e não para possíveis modificações químicas.

Pode-se observar ainda que os valores de aluminossilicatos variam entre 60 e 66%, sendo passíveis de utilização como material precursor na síntese de MAA (PEREIRA, 2014; GOMES, 2008). Nota-se, também, que a CBC moída apresentou elevado nível de Fe_2O_3 , quando comparada com a cinza peneirada de 38 μm . Este resultado, elevação na quantidade de Fe_2O_3 pode estar associado a contaminação da CBC pelo material da jarra utilizada na moagem. No entanto, a presença de Fe_2O_3 no material pode ser favorável, pois o mesmo poderá auxiliar na maior absorção, além de não interferir na sua utilização para a ativação alcalina (GOMES, 2008).

Difração de Raios-X – DRX

Os difratogramas das cinzas moídas podem ser observados na Figura 1.

Figura 1. Difratogramas das cinzas após o processo de moagem de alta energia.



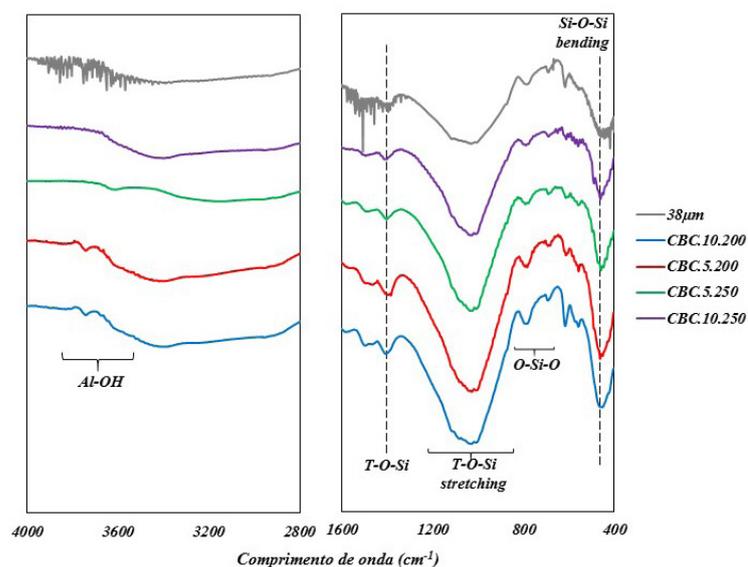
Pode-se observar pelos difratogramas apresentados na Figura 1 que as cinzas, obtidas após o processo de moagem de alta energia, são compostas basicamente de Quartzo e Cristobalita (fontes de SiO_2), Muscovita ($\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$) e Microline ($(\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) que é um Sílico Aluminato Potássico Sódico, diferentemente da cinza utilizada como material precursor para a moagem (Cinza 38 μm) que além destes minerais apresenta Calcita (CaCO_3) e Sodalita ($\text{Na}_4(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) na sua composição. Desta forma, pode-se observar que o processo de moagem pode ter afetado, de forma minimizada, a mineralogia das cinzas moídas.

De modo similar a cinza peneirada (CBC 38 μm), nas cinzas moídas o mineral majoritário foi o Quartzo, corroborando os resultados obtidos pela FRX, bem como observado por Cordeiro et al. (2008). Pode-se observar ainda, que a moagem de alta energia acarretou mudança na estrutura das cinzas (amorficidade / cristalinidade), como pode ser observado pela ausência do halo entre 20° e 35° (2θ) que caracteriza a fase amorfa da CBC 38 μm .

Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier por Transmitância – FTIR

Os espectros de infravermelho das cinzas moídas e da cinza passante pela peneira (CBC 38 μm) estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2. Espectro FTIR das cinzas moídas.



As bandas que aparecem em torno de 3900 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , referentes ao modo de deformação axial assimétrica e simétrica das hidroxilas ligadas ao Al e da água livre, são perceptíveis, embora não tão acentuadas, confirmando certa amorficidade do material precursor.

Picos relacionados a presença do quartzo foram identificados para as bandas 773, 696 e 439 cm^{-1} . Alguns picos mais estreitos podem ser atribuídos a presença de matéria orgânica existente nas cinzas, possivelmente em função da presença de ligações do tipo C-O (PEREIRA, 2014).

Após a moagem, percebe-se que não houve influência em relação as mudanças vibracionais nas amostras, apenas melhorando a definição dos picos, quando comparado ao espectro de FTIR da cinza peneirada.

Espectroscopia de absorptância na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Estabilidade Térmica das Cinzas

O comportamento óptico, obtido por espectroscopia de UV-Vis, da CBC 38 μm e de suas diferentes condições de moagem, está ilustrado na Tabela 3, bem como seu comportamento térmico relacionado a sua perda de massa com o incremento da temperatura, obtido por Termogravimetria.

Tabela 3. Parâmetros de Absorção e Perda de Massa das Cinzas Peneirada e Moídas.

Amostra	(%) Global Absorption (0,3 to 0,85 μm)	(%)WeightLoss (25 °C a 500 °C)
38 μm	54,34	15,75
CBC.5.200	60,64	5,05
CBC.5.250	57,11	6,93
CBC.10.200	58,38	5,90
CBC.10.250	55,19	7,78

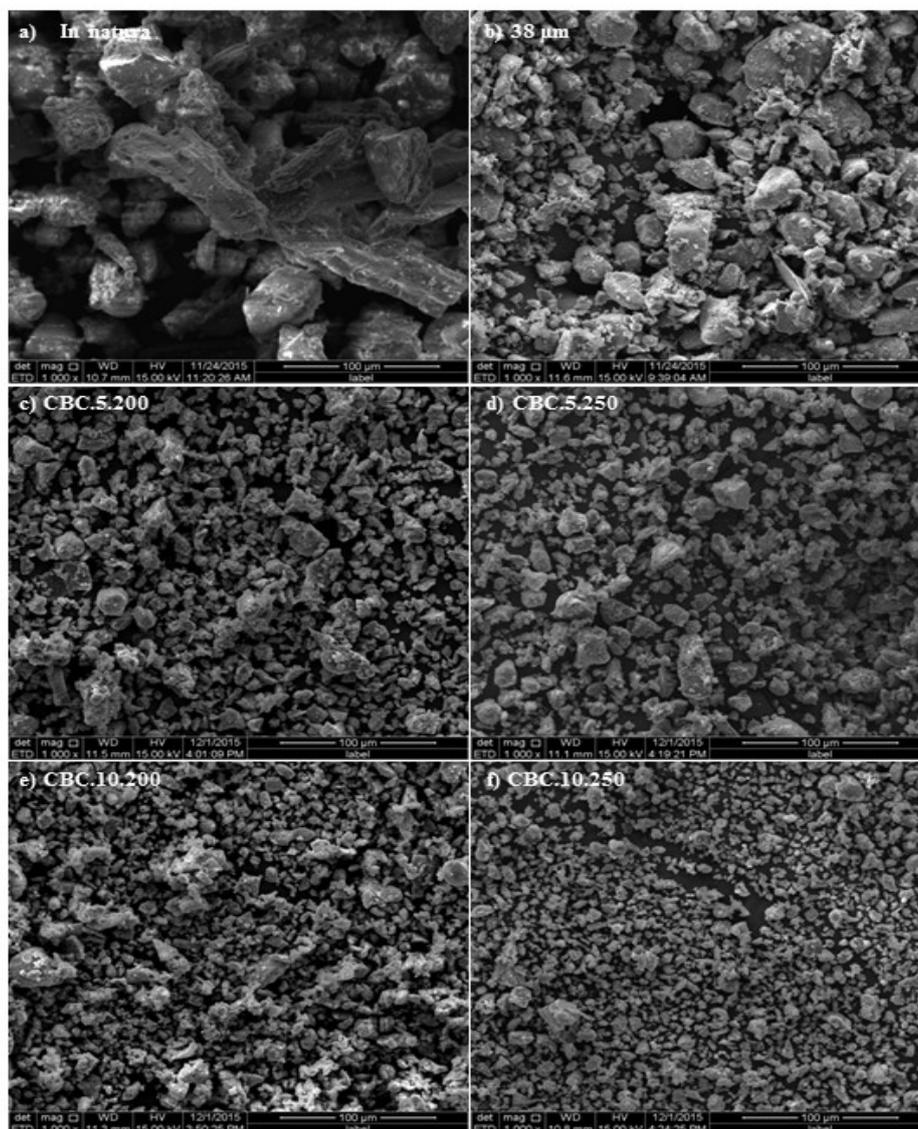
Percebe-se pela Tabela 3 que ao se comparar a CBC 38 μm com as cinzas moídas, ocorreu um leve incremento na porcentagem de absorptância do material em termos totais. Pode-se observar ainda que além de aumentar os teores totais de absorptância, a moagem possibilitou uma menor perda de massa do material. Isto pode estar associado diferentes fases cristalinas observadas para a cinza peneirada e as cinzas moídas.

Ao analisar exclusivamente o comportamento das cinzas moídas, nota-se que os parâmetros de moagem não causaram interferências significativas em termos de absorptância e estabilidade térmica. Exceção se faz a CBC.5.200 que obteve o melhor resultado em termos de absorção global e menor perda de massa em temperaturas variando de 25 °C a 500 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 3 apresenta a micrografia com a morfologia das partículas de CBC *in natura*, CBC 38 μm e das cinzas moídas, com aumento de 1000 vezes.

Figura 3. Micrografias das cinzas *in natura*, passantes na peneira de 38 μm e moídas, ampliadas 1000 vezes.



A redução das partículas e a melhoria da homogeneidade é notória ao se comparar as cinzas moídas com a matéria-prima precursora (CBC 38 μm) e com a cinza *in natura*. Dentre as cinzas moídas, visualmente, a que obteve um melhor resultado em termos de diminuição granulométrica foi a CBC.10.250, provavelmente em função da maior carga de bolas e rotação. Este resultado não parece ter influenciado na melhoria da absorvância do material.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das caracterizações realizadas tanto na cinza peneirada quanto na moída em suas quatro condições, pode-se concluir que:

- i) Os valores de aluminossilicatos variaram entre 60 e 66%;

- ii) O processo de moagem afetou relativamente a mineralogia das cinzas moídas, através da ausência de alguns minerais quando comparada a cinza peneirada;
- iii) A moagem não influenciou mudanças vibracionais nas amostras, apenas melhorando a definição dos picos, quando comparado ao espectro de FTIR da cinza peneirada;
- iv) Os parâmetros de moagem não causaram interferências significativas em termos de absorvância, com exceção da CBC.5.200 que obteve o melhor resultado em termos de absorção global;
- v) A moagem teve uma evidente influência sobre o comportamento termogravimétrico das cinzas moídas quando comparada a cinza precursora (CBC 38 μm);
- vi) A redução das partículas e a melhoria da homogeneidade é notória ao se comparar as cinzas moídas com a matéria-prima precursora (CBC38 μm) e com a cinza *in natura*, contudo não parece ter influenciado significativamente na melhoria da absorvância do material.

Em função dos resultados obtidos, a CBC moída é passível a utilização como material precursor na síntese de MAA para aplicação como superfície seletiva solar.

REFERÊNCIAS

ANJOS, M. A. S. **Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados**. 2009. 172f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, n. 47, p. 55-62, 2001.

BARBOSA, V.F.F.; MACKENZIE, K.J.D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, n. 2, p. 309–317, 2000.

CASTALDELLI, V.N.; TASHIMA, M.M.; MELGES, J.L.; AKASAKI, J.L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Preliminary studies on the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) in the manufacture of alkali activated binders. **KEM – Key Engineering Materials**, Suíça, v. 600, p.689-698, mar. 2014.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; TAVARES, L.M.; FAIRBAIRN, E.R.M. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement & Concrete Composites**, n. 30, p. 410-418, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**. US Patent 4.349.386. 14 Set 1982.

FERNANDES FILHO, P. **Utilização da cinza residual do bagaço de cana de açúcar na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados**. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2012.

GOMES, K. C. G. **Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, p. 1525-1536, 1998.

MAPA. **Evolução da produtividade e da produção de cana-de-açúcar no Brasil por safra**. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Secretaria de produção e agroenergia. Departamento da cana de açúcar e agroenergia, 2011.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1525-1536, 1998.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and Pozzolanic Cements**. In: *Lea's chemistry of cement and concrete*, por P. HEWLLETT, 471-602. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

PEREIRA, A. M. **Análise da viabilidade da utilização da CBC como aglomerante para a produção de matrizes cimentantes**. 2014. 202f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, n. 29, p. 1323-1329, 1999.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 69-80, 2000.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., DÍAZ-PINZÓN, L., ORDÓÑEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n.1, p. 321-325, 2002.

SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1485-1488, 2000.