

Estudo da interação de refratário $MgAl_2O_4$ e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera redutora

(Study of the interaction of $MgAl_2O_4$ refractory with sugarcane bagasse ash in reducing atmosphere)

C. Fredericci⁽¹⁾ e T. R. Ribeiro⁽¹⁾

(1) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

Av. Prof. Almeida Prado, 532 – 05508-901 – São Paulo – SP.

catiaf@ipt.br

Resumo

No Brasil, há décadas, a gaseificação é utilizada na produção de amônia, gás hidrogênio, CO_2 , e outros subprodutos. Essas plantas de gaseificação utilizam o gás natural e o carvão como matérias-primas. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e gera milhões de toneladas de bagaço, que poderia ser utilizado em gaseificadores de biomassa para a produção de gás de síntese (Syngas) gerando CO e H_2 . Na queima do bagaço há geração de cinzas inorgânicas que, dependendo da temperatura, podem fundir e interagir com o material refratário que reveste o interior do gaseificador. Este trabalho teve como objetivo, estudar a interação entre as cinzas do bagaço de cana com um refratário de espinélio ($MgAl_2O_4$) a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera redutora de aproximadamente 80% de $CO+H_2$ e 20% de CO_2 . Para auxiliar no estudo, foi utilizada simulação termodinâmica a partir do software FactSage® 7.1 para prever, antes de testes práticos, a reatividade entre refratário e cinza. Análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) não indicaram reatividade da cinza fundida com o espinélio, corroborando os resultados de simulação computacional.

Abstract

Gasification has been used in Brazil for decades in the production of ammonia, hydrogen gas, CO_2 and other by-products. In the Brazilian gasifier plants, natural gas, petroleum coke and coal are used as raw materials. Brazil is the world's largest producer of sugarcane and generates millions of tons of bagasse per year that could be used in biomass gasifier for producing synthesis gas (Syngas). During the sugarcane bagasse combustion, ash is formed which can melt and react with the refractory of the gasifier inner wall. This work aims to study the interaction between sugarcane bagasse with a spinel refractory ($MgAl_2O_4$) at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ in a reducing atmosphere of approximately 80% $CO+H_2$ and 20% CO_2 . A computational simulation (software FactSage® 7.1) was used to assist this study as a tool to predict, before practical tests, a possible reaction of them. Analyses performed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) did not indicate reactivity of melted ash and spinel, corroborating the results of computational simulation.

Palavras-chave: Biomassa, cana-de-açúcar, cinza, refratário, espinélio.

Keywords: Biomass, sugarcane, ash, refractory, spinel.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. A União da Indústria de Cana-de-Açúcar (ÚNICA)^[1] publica dados de acompanhamento das safras e relata que a produção de cana no período 2017/2018 foi de aproximadamente 596 milhões de toneladas, concentrada na região Centro-Sul do Brasil. Apesar de a estimativa da safra de 2018/2019 ser um pouco abaixo (573 milhões de toneladas), o Brasil ainda é um grande produtor de bagaço de cana-de-açúcar proveniente do processo de fabricação de açúcar e etanol. De acordo com Canilha et al.^[2], cada tonelada de cana-de-açúcar gera em torno de 270 kg de bagaço. Portanto, considerando a safra de 2017/2018, foram geradas aproximadamente 161 milhões de toneladas dessa biomassa. Apesar de ser utilizada na cogeração de energia nas Usinas de Açúcar e Álcool, há um excedente que poderia ser utilizado em processos de gaseificação para a geração de Syngas, composto principalmente de CO e H₂, utilizado na produção de combustíveis e produtos químicos.

Quitete et al.^[3] reportam a Shell, a General Electric (GE) e a Lurgi como as principais empresas desenvolvedoras de tecnologia de gaseificação no Brasil. No entanto, são utilizados carvão e resíduos de refinaria, em uma tecnologia bem estabelecida, o que ainda não ocorre para a gaseificação de biomassa.

Os gaseificadores podem ser classificados em leitos fluidizados, leitos fixos e por fluxo de arraste^[3]. De acordo com Carlborg et al.^[4] os gaseificadores com tecnologia de fluxo de arraste, atualmente em desenvolvimento para biomassas, são os que produzem o Syngas de melhor qualidade. Esse tipo de gaseificador opera em condições severas de temperatura e pressão, como 1300 °C a 1575 °C e 40 bar^[4], respectivamente. Nessas temperaturas elevadas as cinzas, geradas da combustão de biomassa, são fundidas e devem ser escoadas na parte inferior do gaseificador. Dependendo do tipo e da quantidade da matéria-prima, da temperatura do gaseificador e de outras condições, como quantidade de oxigênio, também são formados gases residuais (H₂S, CH₄, NH₃ e N₂)^[5], como mostra a Figura 1.

Nos gaseificadores para carvão e derivados do petróleo, os refratários à base de Cr₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ são estabelecidos, apesar de ser reportado um tempo de vida útil de apenas 3 a 18 meses^[5,6]. Fredericci et al.^[7] observaram corrosão acentuada de cinzas de cana-de-açúcar fundidas em um concreto refratário à base de Cr₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. Autores que estudam a interação de cinzas, como cavacos de madeira e palhas de trigo^[5,8], reportam que os refratários desenvolvidos para uma determinada

biomassa não necessariamente são os indicados para biomassas diferentes, devido à variação da composição das cinzas geradas, sendo indispensáveis estudos nessa área. Devido às considerações de custo e desempenho, a composição do refratário varia nas diferentes zonas do gaseificador. O objetivo desse trabalho foi analisar a reatividade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, na zona de cinza fundida, com um refratário de espinélio ($MgAl_2O_4$), a 1400 °C em atmosfera redutora, para verificar se esse refratário pode ser um material em potencial para compor as paredes internas de gaseificadores de biomassa de cana-de-açúcar, que podem operar nessa temperatura.

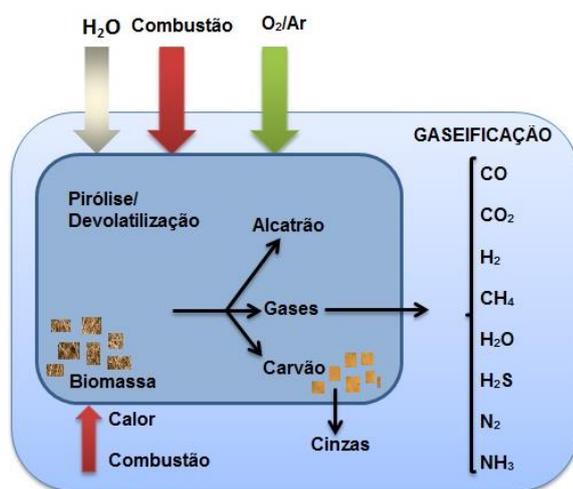


Figura 1 – Processo de gaseificação (adaptado de Lindoino^[9]).

MATERIAIS E MÉTODOS

Biomassa - Cinza de bagaço de cana-de-açúcar

Foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar coletado em uma Usina de Açúcar e Álcool do interior do Estado de São Paulo. Foi utilizada a fração do bagaço com tamanho superior a 2 mm, pois nas frações grosseiras dessa biomassa há menor contaminação de solo (partículas de quartzo e argilominerais)^[10].

O bagaço seco foi queimado a 600 °C por 30 minutos para a formação de cinza, as quais foram totalmente passadas em peneira malha 100 *mesh*. A baixa temperatura foi escolhida para evitar perda por volatilização de compostos de metais alcalinos. A análise química da cinza foi realizada por Fluorescência de raios X (FRX) utilizando o equipamento Philips, modelo PW 2404. As fases cristalinas presentes na cinza foram determinadas por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Shimadzu com radiação $Co K\alpha$, no intervalo de 15° a 70° (2 θ) com varredura de 1°/min.

Preparação do material refratário

O material refratário utilizado foi uma pastilha de 2 cm de diâmetro, obtida da prensagem uniaxial (600 MPa) e de tratamento térmico a 1650 °C/2h com taxa de aquecimento média de 5 °C/min, de um pó de espinélio (MgAl₂O₄). A porosidade aparente medida (10,2 ± 0,8) %, foi determinada pelo método de Arquimedes. A pastilha foi obtida no Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT.

Teste de Reatividade Cinza/Refratário

A cinza com granulometria inferior a malha 100 *mesh* foi colocada sobre a pastilha de espinélio, como mostra a Figura 2. O tratamento térmico a 1400 °C/3h, do conjunto pastilha/cinza (Figura 2), foi realizado em um forno da marca Thermal em atmosfera redutora com 2,5 % de H₂, 77,3 % de CO e 20,2 % de CO₂ (% em peso). As quantidades de gases utilizadas foram baseadas num trabalho interno do IPT, utilizando-se as características do bagaço de cana-de-açúcar, para simular uma condição redutora de um gaseificador. Como os gases formados, em maior quantidade, num processo de gaseificação de bagaço de cana são CO, CO₂ e H₂, nesse caso não foram utilizados H₂O e CH₄. Após atingir o ciclo determinado, o forno foi desligado e resfriado até temperatura ambiente.

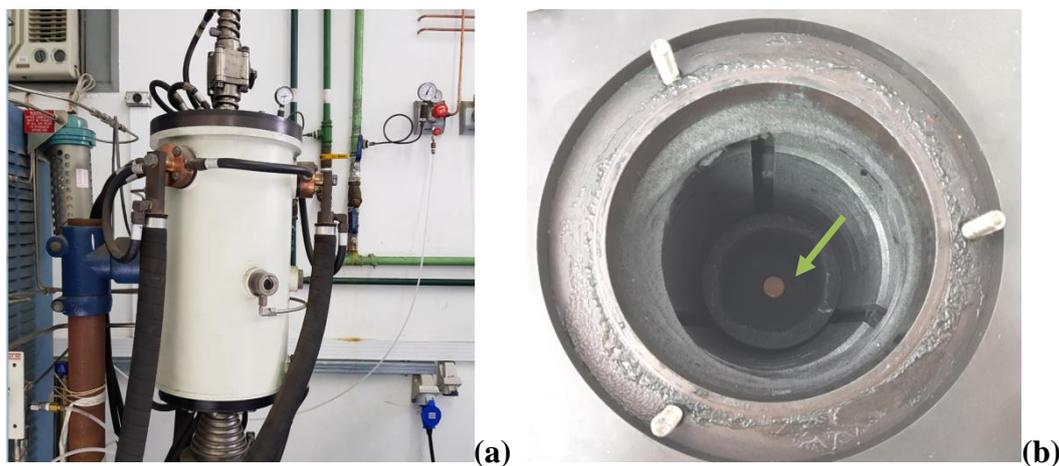


Figura 2 – (a) Foto geral do Forno Thermal utilizado no ensaio de reatividade cinza/refratário e (b) interior do forno (seta indica a amostra de cinza sobre a pastilha de refratário).

Caracterização microestrutural (MEV/EDS)

A amostra foi cortada ao meio e a seção transversal foi lixada com lixas de SiC de #320 a #1200 e polidas com pasta de diamante (1 µm), para análise microestrutural

em microscópio eletrônico de varredura FEG Quanta 3 D, com voltagem de 20 kV, no modo elétrons secundários e retroespalhados. As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e mapeamento de elementos foram realizados utilizando o Sistema Noran e EDAX. As amostras foram recobertas com carbono.

Simulação Termodinâmica (FactSage)

O software *FactSage*® 7.1 foi utilizado para verificar se essa ferramenta pode ser utilizada para prever, antes de testes práticos, a reatividade da cinza fundida com o material refratário. Trabalhar com atmosfera controlada como a do interior de um gaseificador de biomassa não é muito simples, uma vez que envolve gases como monóxido de carbono e hidrogênio. Na simulação foi utilizada a composição de gases com 2,5 % de H₂, 77,3 % de CO e 20,2 % de CO₂ (% em peso). O método utilizado foi baseado nos trabalhos de Berjonneau^[10] e Luz^[11]. A simulação consistiu em avaliar a mistura proporcional entre refratário e um líquido (cinza fundida), possibilitando avaliar a reação dos materiais em todas as possíveis proporções, em função de uma taxa de reação (<A>) na temperatura de 1400 °C, na atmosfera citada. Neste caso a pressão e a temperatura foram consideradas constantes. Foram utilizadas as bases *FToxid*, *FACT*, *FTmisc*, *FSstel* e *SPINA#*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição Química e Cristalográfica da Cinza

A Tabela 1 apresenta a composição química da cinza, obtida por fluorescência de raios X. Pode-se observar a presença dos elementos Si, Al, P, K, Mg, Fe, Ca e Ti em teores maiores que 0,2 % em peso, e outros elementos como Mn, Cu, Zn, Mo, Na e Cl, que são macro e micronutrientes essenciais para o desenvolvimento da cana-de-açúcar, em porcentagem abaixo de 0,2 % em peso. Fredericci et al.^[10] observaram, no entanto, que há uma diferença significativa na composição de um bagaço de cana processado em laboratório e o processado nas Usinas de Açúcar e Álcool, devido à contaminação do bagaço com o solo. Um dos indícios dessa contaminação é o elevado teor de alumínio que é um elemento tóxico para a cana. A Figura 3 apresenta o difratograma de raios X da cinza, indicando que as fases majoritárias são SiO₂ (quartzo) e Fe₂O₃ (hematita), e um pequeno halo que pode estar relacionado com a parte fina da cinza (Figura 3b), de

baixa cristalinidade, formado pelos demais elementos presentes na Tabela 1. É importante salientar que parte do silício determinado na análise de FRX é contaminação do solo, mas uma parte é proveniente da absorção desse elemento do solo pela planta. O silício proveniente da planta é muito fino quando transformado em sílica, após combustão do bagaço, diferente do quartzo do solo, mais grosseiro, como pode ser visto na Figura 3b. O bagaço de cana foi obtido da região Araraquara – Piracicaba (Estado de São Paulo – Brasil), que apresenta solo altamente rico em óxido de ferro. Os demais elementos como K, Al, Mg, Ca, e P são provenientes de argilominerais e fertilizantes presentes no solo. A cinza apresenta formadores de rede vítrea como SiO_2 e P_2O_5 , e modificadores de rede como óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K_2O , MgO , CaO) e intermediários como Al_2O_3 e Fe_2O_3 . O tratamento térmico a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera redutora, indicou a formação de fase vítrea, como pode ser observado na Figura 4.

Tabela 1 - Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar obtida da queima da fração grosseira do bagaço ($> 2\text{ mm}$) (porcentagem em peso).

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	MgO	Fe_2O_3	CaO	TiO_2
% peso	48,3	9,7	4,4	13,1	2,0	13,4	6,2	2,8

MnO , ZnO , CuO , MoO , Na_2O , $\text{Cl} < 0,2$

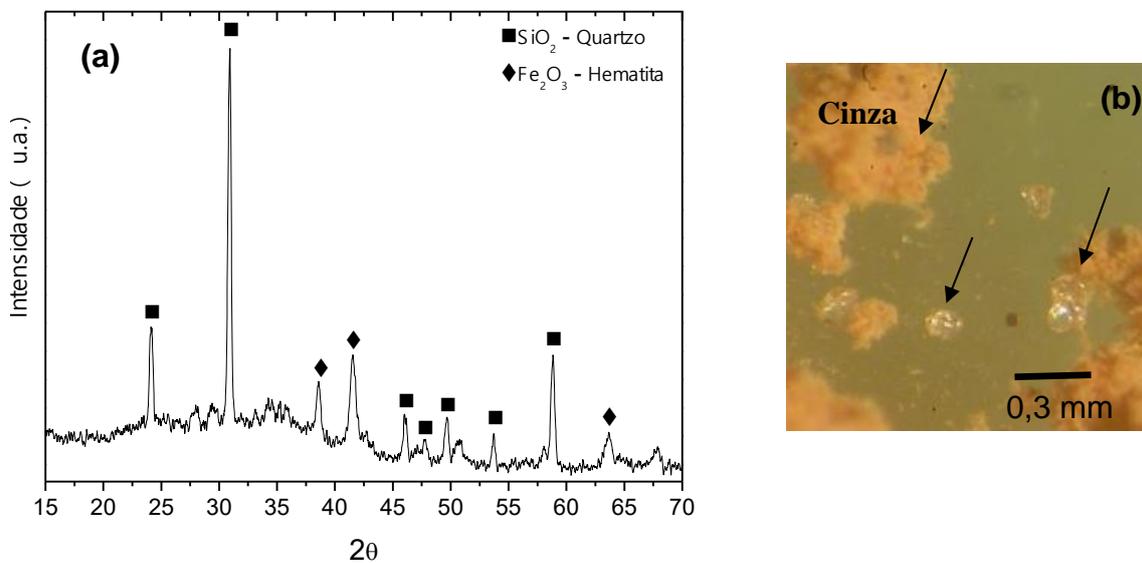


Figura 3 – (a) Difratoograma de raios X da cinza proveniente da queima do bagaço de cana-de-açúcar da região de Araraquara-Piracicaba – SP – Brasil e (b) cinza mostrando grãos de quartzo (flechas pretas) proveniente do solo e a fração fina da cinza.

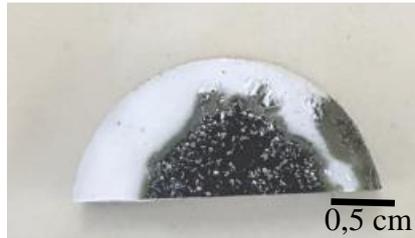


Figura 4 – Parte da amostra de cinza fundida em contato com o refratário de espinélio, após tratamento a 1400 °C em atmosfera redutora (2,5 % de H₂, 77,3 % de CO e 20,2 % de CO₂ (% em peso)).

Simulação Computacional (*FactSage*) e Análise Microestrutural

A Figura 5 mostra a simulação realizada no *FactSage*® da interface refratário MgAl₂O₄/cinza em atmosfera redutora (2,5 % H₂, 77,3 % CO, 20,2 % CO₂). Pode-se observar que não houve a reação da cinza fundida (SLAGA) com o material refratário, pois a formação de outra fase cristalina inorgânica ou vítrea não foi prevista pelo software. A fase (SPINA#1) refere-se ao refratário espinélio. No entanto, a simulação previu a redução do ferro trivalente (Fe₂O₃) para ferro metálico (FeLQ).

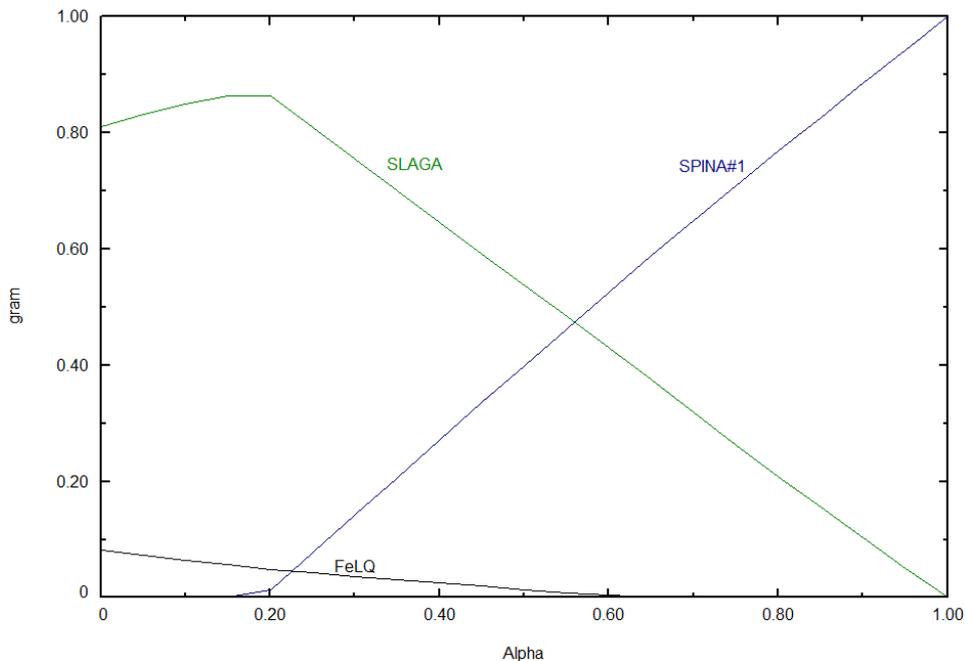


Figura 5 - Interação entre cinza fundida e espinélio (MgAl₂O₄) – fases formadas em função do avanço da reação <A> a 1400 °C em atmosfera redutora (2,5 % H₂, 77,3 % CO, 20,2 % CO₂). Foi utilizada a composição da cinza especificada na Tabela 1.

A Figura 6a mostra uma micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, no modo elétrons retroespalhados, da interface refratário/cinza fundida.

Pode-se observar na Figura 6 (ponto 4) os elementos Mg, Al e O correspondentes ao refratário. A formação de ferro metálico está evidenciada na Figura 6 (ponto 1), mas trata-se de uma liga Fe-P-S, também observada por Fredericci et al.^[13], no estudo de interação de cinzas de bagaço de cana com refratários de Al_2O_3 . A presença de uma partícula de quartzo não fundida, da ordem de 90 μm , pode ser observada no espectro de EDS referente ao ponto 2 da Figura 6. Análises de microscopia eletrônica de varredura com aumentos maiores foram realizadas na interface refratário/cinza fundida, como mostra a Figura 7. Somente foi observada a penetração dos elementos presentes na cinza como Si, K, Ca e Fe (Figura 7), mas não foi observado sinal de corrosão na interface, reforçando os resultados da simulação computacional, como mostra os espectros de EDS na interface refratário/cinza fundida (Figura 8). Nesse caso, a penetração de escória não causou expansão térmica significativa e consequente fratura no refratário, devido à porosidade, promovendo a acomodação da expansão.

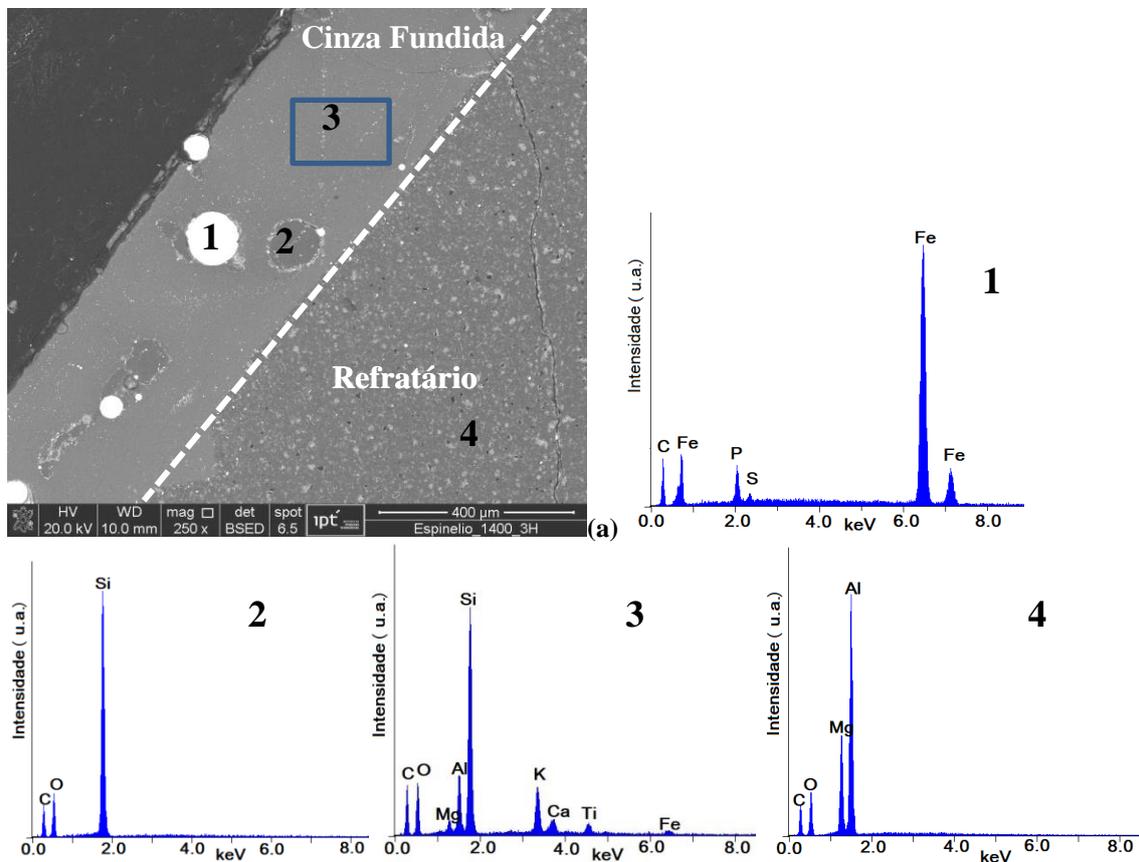


Figura 6 – (a) Micrografia obtida por MEV, no modo elétrons retroespalhados, da interface refratário $MgAl_2O_4$ /cinza fundida de bagaço de cana-de-açúcar e espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 4 e da área 3 indicados na figura (a). C é referente ao recobrimento da amostra.

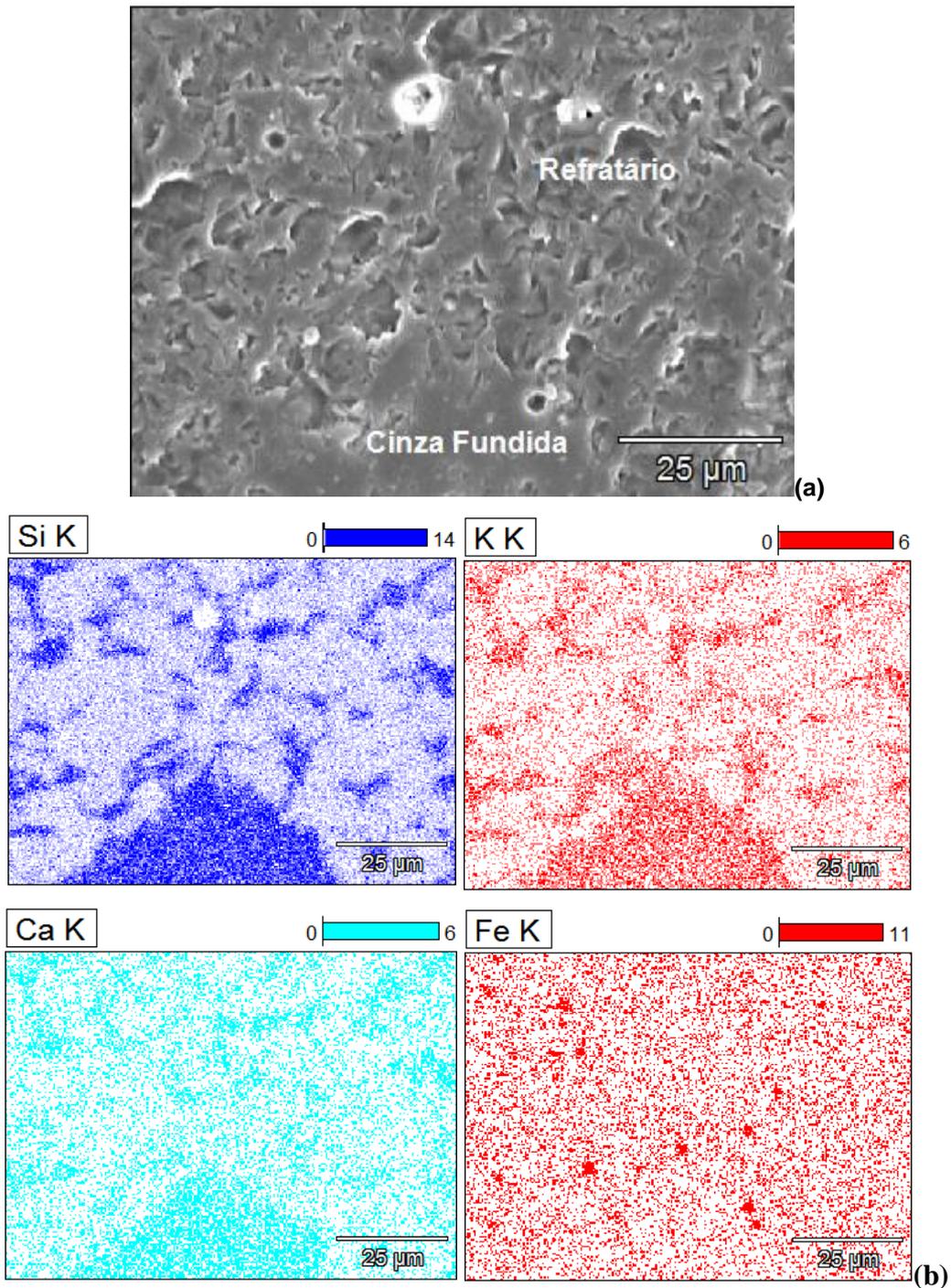


Figura 7 – (a) micrografia, obtida por MEV, no modo elétrons secundários da interface refratário $MgAl_2O_4$ /cinza fundida de bagaço de cana-de-açúcar e (b) mapeamento dos elementos Si, K, Ca e Fe presentes na composição da cinza fundida.

Os teores de O, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe na região da cinza fundida são semelhantes aos determinados na interface refratário/cinza. Portanto não foi detectada variação de composição que indicaria corrosão da cinza no refratário. O elemento cloro foi determinado na análise do ponto 2 (Figura 8), que é um dos elementos analisados

nas cinzas. No entanto em teor de 0,41%, maior que o de 0,2% determinando por FRX (Tabela 1), uma vez que a análise de EDS é pontual.

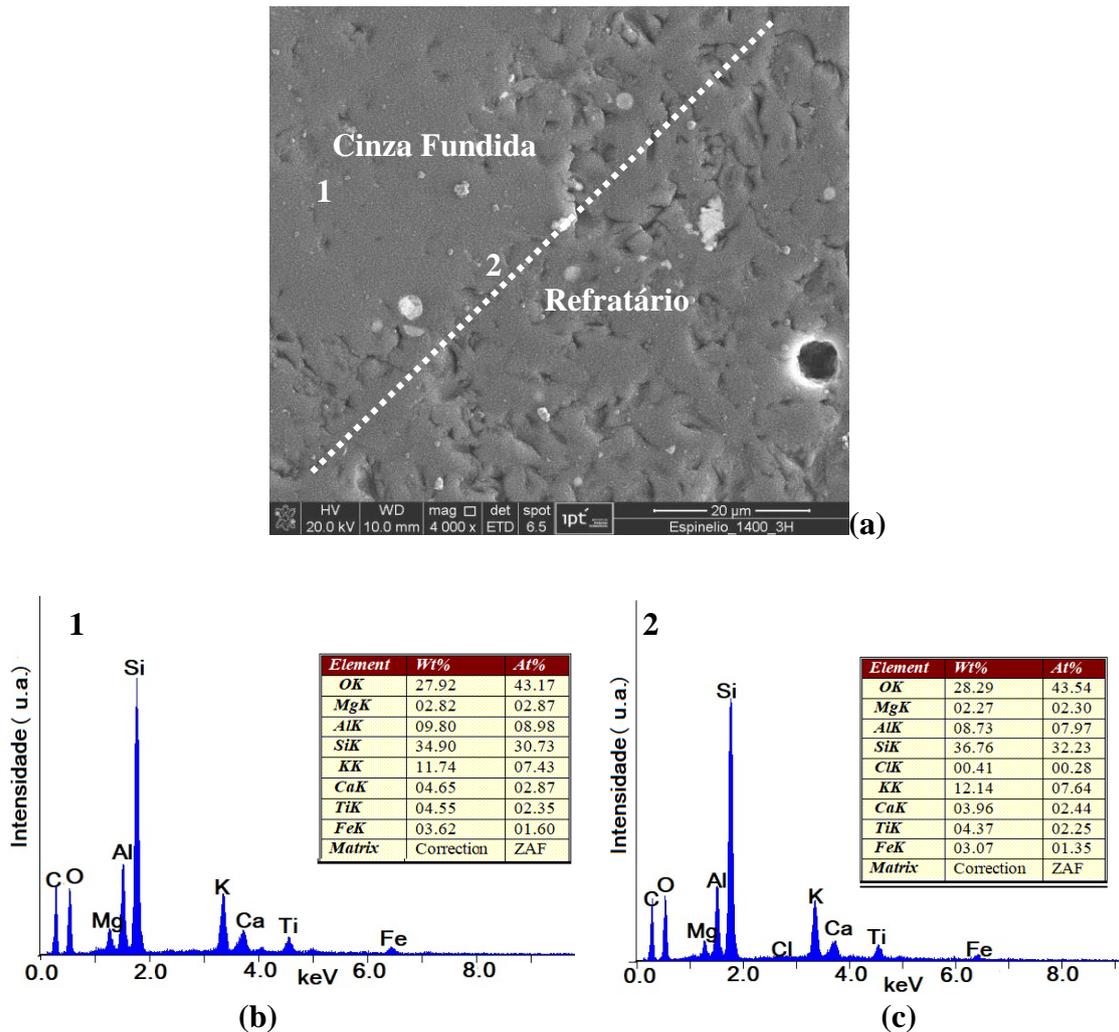


Figura 8 – (a) Micrografia obtida por MEV, no modo elétrons secundários, da interface refratário $MgAl_2O_4$ /cinza fundida de bagaço de cana-de-açúcar, (b) e (c) espectros de EDS dos pontos 1e 2 indicados na figura (a).

Como visto nas Figuras 6, 7 e 8 a composição da cinza foi modificada durante o tratamento térmico em atmosfera redutora, devido à redução de Fe^{3+} (Fe_2O_3) para uma liga metálica de ferro (Fe-P-S), diminuindo o teor desses elementos na cinza fundida, o que poderia influir no resultado de simulação computacional. A conversão dos elementos determinados por MEV da cinza (tabela de composição na Figura 8b), em óxidos, é apresentada na Tabela 2. A simulação computacional dessa composição, da mesma forma que foi realizada para a composição global da cinza (Figura 5), antes do teste em atmosfera redutora, é apresentada na Figura 9. Mesmo com a mudança da composição da cinza fundida, não foi observada a formação de novas fases, indicando a

estabilidade do refratário à corrosão na temperatura de 1400 °C. Um fato a ser destacado é o elevado teor de Fe₂O₃ na cinza de cana-de-açúcar, devido à contaminação do bagaço com solo. A redução do ferro na forma de hematita, para liga de Fe-P-S, pode trazer implicações de diferenças de coeficiente de expansão térmica entre liga metálica e refratário, principalmente devido à penetração da cinza fundida e formação de liga metálica no interior do refratário. Caso a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar seja um processo em potencial para produção de Syngas, um método para limpeza da cana deve ser levado em consideração.

Tabela 2 - Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar após teste a 1400 °C por 3 h, determinada a partir da análise de EDS apresentada na Figura 8b.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
% peso	56,9	14,1	10,8	3,6	3,9	4,9	5,8

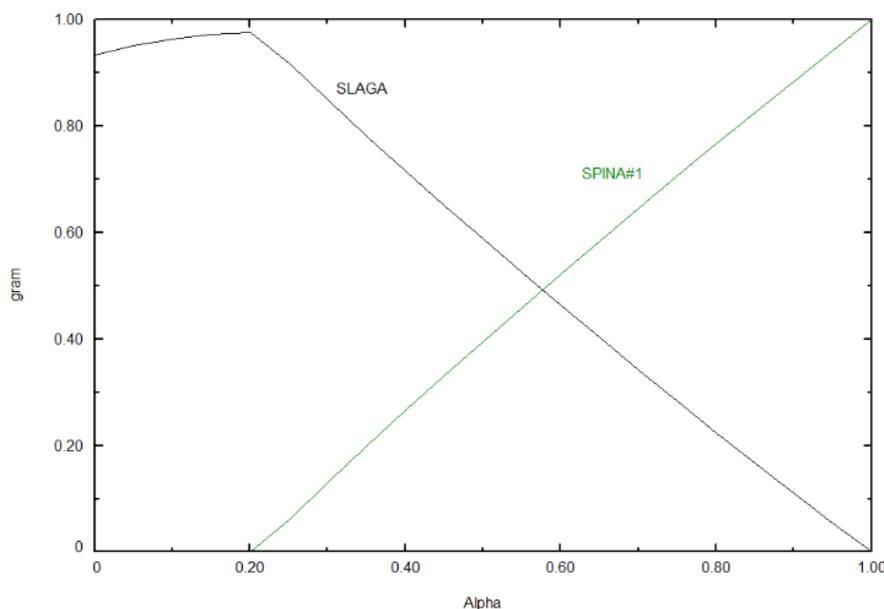


Figura 9 - Interação entre cinza fundida e espinélio (MgAl₂O₄) – fases formadas em função do avanço da reação α a 1400 °C em atmosfera redutora (2,5 % de H₂, 77,3 % de CO, 20,2 % de CO₂). A composição da cinza utilizada na simulação refere-se à apresentada na Tabela 2.

CONCLUSÕES

As principais conclusões do trabalho podem ser resumidas como:

- A cinza de cana-de-açúcar apresenta elevados teores de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ devido à contaminação do solo, que ficam impregnados no bagaço durante o seu processo de moagem nas Usinas de Açúcar e Álcool;

- A partir de análises de MEV/EDS foi observada a penetração de escória nos poros do refratário $MgAl_2O_4$, mas não houve indícios de corrosão nas condições experimentais utilizadas: 1400 °C/3 h em atmosfera redutora (2,5 % H_2 , 77,3 % CO , 20,2 % CO_2). Esse resultado mostra um potencial para a utilização do refratário de espinélio em gaseificadores de biomassa na zona de cinza fundida.
- A simulação computacional utilizando o software *FactSage*® 7.1 mostrou-se uma ferramenta útil nos estudos de reatividade refratário-cinza de bagaço de cana-de-açúcar. A simulação previu a formação de ferro metálico, devido à redução de Fe_2O_3 em ferro metálico em atmosfera redutora a 1400 °C, assim como a não reatividade da cinza com o $MgAl_2O_4$.
- A remoção de contaminação de solo no bagaço de cana deve ser estudada.

AGRADECIMENTO

A autora C. Fredericci agradece ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora (Processo: 310603/2012-9).

REFERÊNCIAS

- [1] <http://www.unicadata.com.br>, página acessada em 26 de maio de 2019.
- [2] L. Canilha, A.K. Chandel, T.S.S. Milese, et al. – **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, (2012), 1-15.
- [3] C.P.B. Quitete, M.M.V.M Souza – **Química Nova**, 37, 4, 2014, 689-698.
- [4] M. Carlborg, F. Weiland, C. Ma, R. Backman, I. Landalv, H. Wiinikka – **Journal of the European Ceramic Society**, 38, (2018), 777-787.
- [5] J. P. Bennett, K-S Kwong – **Metallurgical and Materials Transactions A**, 42A, (2011), 888.
- [6] G. Sukul, P.V. Balaramakrishna – **Journal of Australian Ceramics Society**, 50, 2, (2014), 83-92.
- [7] C. Fredericci, M.S. Menossi, I.A. Cruz, R.L. Indelicato - **Anais 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Aracaju, (2015), 1-12.
- [8] G. Zhang, M. Reinmöller, M. Klinger, B. Meyer – **Fuel**, (2015), 457-465.
- [9] V. G. Lindoino – Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – COPPE – RJ, (2015), 124 p.
- [10] C. Fredericci, G. Ett, G.F.B.L. Silva, J.B. Ferreira Neto, F.J.G. Landgraf, R.L. Indelicato, T.R. Ribeiro – **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, (2014), 1-15.
- [11] J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier – **Ceramics International**, 35, 2, (2009), 623-635.
- [12] A.P. Luz, V.C. Pandolfelli – **Cerâmica**, 57, (2011), 294-304.
- [13] C. Fredericci, I.A. Cruz, T.R. Ribeiro, T. Y. Fukuhara - **Anais 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Águas de Lindóia, (2016), 985-996.