

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Mariana Sayuri Nakamura Kudo

**Avaliação e caracterização das cinzas do
bagaço da cana de açúcar para emprego na
indústria vidreira como fonte de sílica e álcalis**

São Paulo

2012

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Mariana Sayuri Nakamura Kudo

**Avaliação e caracterização das cinzas do
bagaço da cana de açúcar para emprego na
indústria vidreira como fonte de sílica e álcalis**

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Graduação em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Toffoli

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

São Paulo

2012

Errata

Página	Onde se lê	Leia-se
53 (figura16)	ICBD	ICDD
67 (2º parágrafo)	Baseando na quantidade de óxido de ferro como fator limitante, é possível substituir até 48% da areia por CBC em vidros brancos e até 60% em vidros âmbar.	Baseando na quantidade de óxido de ferro como fator limitante, é possível substituir até 10% da areia por CBC em vidros brancos e até 13% em vidros âmbar.
18 (figura 4), 29 (parágrafo 8), 30 (tabela 7), 31(figura11), 32 (figuras 12 e 13),	(TOFFOLI <i>et al.</i> , 2009)	(AKERMAN <i>et al.</i> , 2009)

Agradecimentos

Aos meus pais, por todo o esforço e sacrifício que fizeram para me proporcionar sempre o melhor possível.

Ao meu irmão, Maurício Kudo, pelo companheirismo e ajuda.

Ao Fábio Yamazumi, pelo apoio e incentivo ao longo desses anos.

Ao Prof. Dr. Samuel Toffoli, pela orientação e supervisão do trabalho.

Ao Prof. Dr. Guilherme Lenz, pelo auxílio no trabalho, em especial, no tema de viscosidade.

Ao Ricardo Indelicato e Guilherme Wunsch, pelas análises da amostra.

Ao Gilmar Vieira Avancini, pelos ensaios de ceramografia.

À Valquíria de Fátima Justo, pelas análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Francisco Valenzuela Dias, pela participação como membro da banca.

Resumo

O bagaço da cana de açúcar é o resíduo fibroso resultante da moagem da cana. As usinas utilizam o bagaço para produção de bioeletricidade, alimentando caldeiras, que geram vapor e movimentam turbinas. No entanto, a queima do bagaço produz cinzas, que são depositadas novamente no solo, mesmo com baixo teor de nutrientes. Estudos mostram que a composição das cinzas do bagaço da cana (CBC) é predominantemente de sílica, com presença de óxidos alcalinos. Este trabalho tem o objetivo de caracterizar a CBC e verificar a possibilidade da utilização da CBC na produção de vidros, como substituinte da sílica e/ou da barrilha (Na_2CO_3), principal fundente. Para isso, foram realizados ensaios de ceramografia, análise química por fluorescência de raios X, difração de raios X e calorimetria exploratória diferencial. Resultados mostram que o teor de óxidos alcalinos na CBC é inferior a 1% em massa, tornando-se insuficiente para atuação como fundente. No entanto, a CBC apresenta alto teor de sílica, superior a 90% na amostra estudada e superior a 60% na literatura, e baixo teor de óxido de ferro, sendo um fator indicativo para a avaliação de sua utilização como fonte de sílica na fabricação do vidro.

Abstract

Sugar cane bagasse is the fibrous residue resulting from the milling of the cane. The mills use the bagasse for the production of bioelectricity, fueling boilers that generate steam and move turbines. However, bagasse burning produces ashes that are deposited again in the soil, despite their low nutrient content. Studies show that the composition of sugarcane bagasse ashes (CBC) is predominantly silica, with the presence of alkali oxides. This work aims to characterize and verify the possibility of the use of CBC in the production of glass, as a replacement for silica and/or soda ash (Na_2CO_3), the main flux. For this, tests of micrography, X-ray fluorescence chemical analysis, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry were performed. Results show that the content of alkali oxides in CBC is less than 1% by mass, making it insufficient to act as a flux. However, the CBC has high silica content of more than 90% in the sample and over 60% in the literature, and low in iron content, allowing its use as a source of silica in the manufacture of glass.

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma de produção de açúcar e etanol. (LEMOS <i>et al.</i> , 2010).	14
Figura 2. Cinzas do bagaço da cana de açúcar (UNICA).....	16
Figura 3. Bagaço de cana de açúcar (a) e cinzas após queima do bagaço em caldeira: cinza com alto teor de carbono, combustão incompleta (b), cinza com menor teor de carbono (c) e cinza a partir de combustão completa (d). Fonte: CORDEIRO, 2006 e MACEDO, 2009.	17
Figura 4. Tetraedros de silício-oxigênio SiO_4 e átomo de silício no interstício dos átomos de oxigênio (TOFFOLI <i>et al.</i> , 2009).....	18
Figura 5. (a) sílica cristalina; (b) sílica amorfa mostrando átomos de oxigênio (círculos brancos) de silício (esferas pretas). Os traços ligantes representam ligações covalentes (ZACHARIASEN, 1932).	19
Figura 6. Oxigênios pontantes e não-pontantes no vidro soda-cal (ZACHARIASEN, 1932).	19
Figura 7. Variação do volume específico com a temperatura. (a) definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido; LS: líquido super-resfriado) e (b) intervalo de transição vítrea (β : taxa de resfriamento, $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$). (ARAÚJO, 1997).	21
Figura 8. Cristal ao chumbo 24%. Fonte: Bohemia Crystal Australia	24
Figura 9. Formas em vidro borossilicato. Fonte: Santa Marina	25
Figura 10. Vidro de urânio sob luz ultravioleta. Fonte: Wikipedia.	26
Figura 11. Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH. (TOFFOLI <i>et al.</i> , 2009).....	31
Figura 12. Dissolução de álcalis do vidro pela água. (TOFFOLI <i>et al.</i> , 2009)	32
Figura 13. Ataque de solução básica à rede de sílica. (TOFFOLI <i>et al.</i> , 2009).....	32
Figura 14. Preparação da amostra para ceramografia. (a) amostra de CBC; (b) e (c) mistura de CBC e resina depositada em recipiente para embutimento; (d) lixamento da amostra embutida; (e) parte inferior da amostra embutida com acabamento; (f) parte superior da amostra embutida lixada.	45
Figura 15. Microscopia da CBC com aumento de 50x (a) e 100x (b).....	49
Figura 16. Difração de raios X da amostra de CBC com picos de quartzo de SiO_2 . .	53
Figura 17. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Hernández (2006).	54

Figura 18. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Coagro.	55
Figura 19. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Paraíso.	56
Figura 20. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Ganesan (2007).	57
Figura 21. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Akram <i>et al.</i> (2009).	58
Figura 22. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Massaza (1998).	59
Figura 23. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Singh <i>et al.</i> (2000).	60
Figura 24. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição da amostra.	61
Figura 25. Temperatura versus teor de Na_2O com 0% de K_2O versus viscosidade – modelo Fluegel.	63
Figura 26. Temperatura versus teor de K_2O com 0% de Na_2O versus viscosidade– modelo Fluegel.	64
Figura 27. Temperatura versus teor de Na_2O versus viscosidade para composições com % Na_2O e % K_2O somando 10% – modelo Fluegel.	65
Figura 28. Curva DSC do bagaço da cana de açúcar.	66

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produção de açúcar no mundo 2011/12 – milhões de toneladas métricas	12
Tabela 2. Produção de etanol - 2011.....	13
Tabela 3. Matriz de energia elétrica do Brasil (atualizado até jun/2012).....	15
Tabela 4. Diferentes composições químicas da CBC encontradas na literatura.....	17
Tabela 5. Formadores, modificadores de rede e intermediários (TOFFOLI).	20
Tabela 6. Produção mundial e reservas de barrilha – milhares de toneladas métricas	28
Tabela 7 – Principais colorantes do vidro e sua cor produzida. (TOFFOLI <i>et al.</i> , 2009)	30
Tabela 8. Coeficientes e valores de t para $\log(\eta/(\text{Pa.s})) = 1,5$	36
Tabela 9. Coeficientes e valores de t para $\log(\eta/(\text{Pa.s})) = 6,6$	36
Tabela 10. Coeficientes e valores de t para $\log(\eta/(\text{Pa.s})) = 12,0$	37
Tabela 11. Comparação das cinzas de bagaço e de garrafas de vidro (PATURAU, 1989).	38
Tabela 12. Composição teórica em % em massa de vidro com 75% de cacos de vidro branco, 25% de cinza de bagaço e 4% de carbonato de sódio (PATURAU, 1989).	39
Tabela 13. Composição da CBC e fritas de vidro em % em massa (ROMERO, 2009).	41
Tabela 14. Composições químicas de CBC da literatura e da amostra, sem perda ao fogo e normalizada a 100%.	46

Tabela 15. Composições de CBC para análise de sensibilidade de álcalis.	47
Tabela 16. Resultado da análise química, valores expressões em % óxidos, base calcinada normalizada a 100%. << = traços (menor que 0,01%).	50
Tabela 17. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Hernández (2006).	54
Tabela 18. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Coagro.	55
Tabela 19. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Paraíso.	56
Tabela 20. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Ganesan (2007).	57
Tabela 21. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Akram <i>et al.</i> (2009).	58
Tabela 22. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Massaza (1998).	59
Tabela 23. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Singh <i>et al.</i> (2000).	60
Tabela 24. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição da amostra.	61
Tabela 25. Valores de temperatura, viscosidade e teor Na ₂ O variando de 0% a 10%, com 0% de K ₂ O – modelo Fluegel.	63
Tabela 26. Valores de temperatura, viscosidade e teor K ₂ O variando de 0% a 10%, com 0% de Na ₂ O – modelo Fluegel.	64
Tabela 27. Valores de temperatura, viscosidade e teor Na ₂ O variando de 0% a 10%, com soma do teor de K ₂ O e Na ₂ O totalizando 10% – modelo Fluegel.	65

Lista de Siglas

BTC – bloco de terra comprimida

CBC – cinza do bagaço da cana de açúcar

DRX – difração de raios X

DSC - calorimetria exploratória diferencial

FRX – fluorescência de raios X

TGA – análise termogravimétrica

VFT – Vogel-Fulcher-Tammam

Sumário

1. Introdução	8
2. Objetivos.....	9
3. Revisão Bibliográfica	10
3.1. <i>Cana de Açúcar no Brasil</i>	<i>10</i>
3.2. <i>Vidros.....</i>	<i>18</i>
3.2.1. Temperatura de Transição Vítrea	20
3.2.2. Tipos de Vidros	22
3.2.3. Fabricação dos Vidros.....	26
3.2.4. Matérias-primas	27
3.2.5. Propriedades Ópticas.....	30
3.2.6. Propriedades Químicas	31
3.2.7. Propriedades Térmicas	33
3.2.8. Viscosidade	33
3.3. <i>Estado da Arte: alternativas do uso da CBC.....</i>	<i>38</i>
3.3.1. Fabricação de vidros.....	38
3.3.2. Fabricação de cerâmica vermelha	41
3.3.3. Fabricação de blocos de terra comprimida	42
3.3.4. Fabricação de concreto e argamassa – substituto da areia.....	42
3.3.5. Fabricação de concreto – substituto do cimento	43
4. Materiais e Métodos	44
4.1. <i>Ceramografia.....</i>	<i>44</i>
4.2. <i>Análise Química.....</i>	<i>45</i>
4.3. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	<i>46</i>
4.4. <i>Análise da Viscosidade através de Modelos.....</i>	<i>46</i>
4.5. <i>Análise de sensibilidade dos álcalis na viscosidade</i>	<i>47</i>
4.6. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC/TGA).....</i>	<i>48</i>
5. Resultados e Discussões.....	49
5.1. <i>Ceramografia.....</i>	<i>49</i>
5.2. <i>Análise Química.....</i>	<i>49</i>
5.2.1. Cálculo do teor de CBC em substituição da areia para fabricação de vidro “branco” ...	51
5.2.2. Cálculo do teor de CBC em substituição da areia para fabricação de vidro âmbar	52
5.3. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	<i>53</i>
5.4. <i>Análise da Viscosidade através de Modelos.....</i>	<i>53</i>

5.5.	<i>Análise de sensibilidade dos álcalis na viscosidade</i>	62
5.6.	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC/TGA)</i>	66
6.	Conclusões	67

1. Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, contribuindo com 35% de toda a produção, com cerca de 560 milhões de toneladas de cana moída na safra 2011/2012 (UNICA).

Dentre os resíduos do processamento da cana, destacam-se a torta de filtro, proveniente da moagem e da filtração do caldo no filtro rotativo, rica em fósforo e reutilizada como adubo; a vinhaça, líquido gerado na produção de álcool, rico em potássio e, por isso, utilizado como fertilizante; e o bagaço, resíduo fibroso que sobra após a moagem.

Cada tonelada de cana gera 250 kg de bagaço, que é utilizado na geração de bioeletricidade, alimentando caldeiras, produzindo vapor e movimentando turbinas. Desse modo, todas as usinas do país são auto-suficientes em energia.

No entanto, a queima do bagaço gera cinzas que, atualmente, são depositadas no solo como adubo nas lavouras de cana, mesmo com baixo teor de nutrientes. Cada 250kg de bagaço, gerado por 1 tonelada de cana, origina 6 kg de cinzas. Tendo como base a safra de 2011/2012 de cana de açúcar no Brasil, pode ser estimada a geração de 3,3 milhões de toneladas de cinzas.

Na fabricação do vidro comercial, são utilizados alguns tipos de matéria prima: vitrificante, substância passível de se tornar vidro – normalmente, sílica; fundente, que permitem que o vidro entre em fusão a temperaturas menores – normalmente, óxidos alcalinos; estabilizante, evitando a dissolução em água – em geral, óxido de cálcio; afinante, para retirar bolhas contidas no interior do vidro; e colorantes. (AKERMAN *et al.*, 2009)

Por conter alto teor de sílica e possibilidade da presença de álcalis, caracterizou-se a CBC e estudou-se a viabilidade da reutilização das cinzas do bagaço na indústria do vidro, tanto como fonte de sílica ou como fundente.

2. Objetivos

Este trabalho tem o objetivo de caracterizar a CBC e verificar a viabilidade da utilização da CBC na fabricação de vidros, como substituinte da sílica e/ou da barrilha.

Para isso, procurou-se analisar a composição química da CBC, retirada da Usina Santa Helena, em Piracicaba-SP, e, a partir de modelos de viscosidade, comparar o valor da viscosidade das composições de CBC com o valor de temperatura de fusão e analisar sua viscosidade conforme a variação de sua composição química.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. *Cana de Açúcar no Brasil*

O cultivo da cana de açúcar no país está presente em cerca de 8,4 milhões de hectares, o que corresponde a cerca de 2,5% das terras aráveis. Líder na produção mundial e responsável por cerca de 35% de toda a produção, o Brasil produziu 558,8 milhões de toneladas de cana moída na safra de 2011/12 (UNICA).

Existem mais de 600 variedades de cana no Brasil, que devem ser escolhidas levando em consideração a produtividade e resistência a pragas, dado determinado solo e clima da região. Os resíduos do processamento da cana são reutilizados no campo, o que diminui a quantidade necessária de fertilizantes.

A torta de filtro, rica em fósforo, pode ser recuperada na usina para servir de adubo orgânico. Para isso, são estudadas amostras em laboratório para garantir a utilização em volumes adequados. Depois de conhecer seu conteúdo, os resíduos são carregados em caminhões e transportados até as áreas de plantio.

Outro subproduto da cana é a vinhaça, um líquido rico em potássio e outros nutrientes. Muitas usinas utilizam sistemas de canais para transportá-la a outros pontos do canavial. Utiliza-se a vinhaça como fertilizante orgânico e esse processo é chamado de fertirrigação. Desse modo, diminui-se a quantidade de fertilizantes químicos derivados do petróleo e a emissão de gases estufa. Utiliza-se ainda o controle biológico através de inimigos naturais das pragas, contribuindo também para a menor utilização de produtos químicos.

Para o plantio, são utilizadas mudas chamadas de toletes. As máquinas puxadas por trator abrem espaço na terra, separam os toletes e depositam a cana. É necessário o replantio em média a cada seis anos.

Cerca de 90% da cana brasileira está localizada na região Centro-Sul, onde a colheita é realizada nos meses de abril a dezembro, pois nessa época, a cana atinge melhor ponto de maturação.

A colheita mecanizada responde a mais de 55% no Estado de São Paulo, principal produtor de cana no Brasil. A queima da palha não é necessária quando a colheita é mecânica. Nesse tipo de colheita, a palha é separada da cana pela máquina e é depositada sobre o solo, o que aumenta o teor de matéria orgânica e protege o solo contra a erosão. A cana é picada e colocada no caminhão. Uma colheitadeira chega a colher cerca de até 800 toneladas de cana por dia. Em diversas usinas, a palha é retirada do campo e usada na geração de bioeletricidade. No futuro, a palha poderá ser utilizada na fabricação de etanol de segunda geração. Quando se termina a jornada, a cana é passada para um caminhão de maior capacidade e levada até a usina.

A colheita manual é realizada por meio de trabalhadores rurais, que cortam a cana rente ao solo com auxílio de facões. A queima da palha, realizada antes da colheita de acordo com padrões estabelecidos por órgãos ambientais, torna mais fácil o trabalho dos cortadores, além de afastar animais peçonhentos. Depois de cortada, carregadeiras depositam a cana em caminhões, que a transportam até a usina. Segundo o Protocolo Ambiental 2007, acordo realizado entre a indústria da cana e o Governo de São Paulo, até 2017 deve-se encerrar a colheita manual no estado, independente do tamanho da propriedade.

Uma vez colhida, a cana é perecível, devendo chegar à usina rapidamente para que não ocorram perdas. Esse intervalo de tempo costuma ser menos de 24 horas. Depois da pesagem do caminhão, é retirada uma amostra da cana, que é analisada em laboratório. O principal fator a ser analisado é o teor de sacarose, que orienta a gestão e a eficiência do processo industrial. Nos principais meses da safra do Centro-Sul, agosto e setembro, o teor de sacarose pode atingir 150 kg/tonelada de cana de açúcar.

Depois da análise da amostra, inicia-se o processamento da cana. O caminhão deposita a carga em uma esteira, levando-a até a moagem. A cana colhida manualmente passa por uma lavagem para retirar impurezas e a água usada é tratada e reutilizada. Em seguida, picadores preparam os colmos para moagem. A cana colhida de forma mecanizada é picada pelas colheitadeiras e não passa por essa etapa.

Após a moagem, realizada através da pressão de rolos ou por meio de difusores, resta o bagaço, resíduo fibroso da cana, que é encaminhado a caldeiras para geração de bioeletricidade.

O caldo é destinado à fabricação de açúcar e etanol. A maioria das 430 usinas brasileiras pode produzir ambos. A proporção de produção varia de acordo com as condições de mercado e aspectos técnicos. Os caldos da primeira e da segunda moagem são mais ricos em sacarose e são encaminhados para a produção de açúcar. A primeira etapa é a realização de um tratamento químico para purificação seguido de evaporação e cozimento. Nesse ponto, a sacarose encontra-se cristalizada. Os cristais de açúcar são separados do melaço em uma centrífuga. O melaço pode, posteriormente, ser fermentado para a produção de etanol. Os cristais são encaminhados para secadores e são peneirados e armazenados. Em geral, o processo entre a chegada da cana na usina e o armazenamento leva 15 horas. Cada tonelada de cana produz cerca de 120 kg de açúcar.

A tabela 1 mostra os principais países produtores de açúcar. O Brasil é o maior produtor de açúcar do mundo, responsável por cerca de 36% da produção mundial (USDA).

Tabela 1. Produção de açúcar no mundo 2011/12 – milhões de toneladas métricas

País	Produção	%
Outros	39,35	23,0
Brasil	36,15	21,1
Índia	28,83	16,9
União Européia	17,46	10,2
China	12,32	7,2
Tailândia	10,42	6,1
EUA	7,52	4,4
Rússia	5,50	3,2
México	5,19	3,0
Paquistão	4,32	2,5
Australia	3,90	2,3
Total	170,97	100,0

Fonte: Depto. de Agricultura dos Estados Unidos (USDA – United States Department of Agriculture). Disponível em <http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/Sugar.pdf>. Acesso em 30/06/12.

O Brasil também é um importante país produtor de etanol, como se pode ver na tabela 2.

Tabela 2. Produção de etanol - 2011

Região	Bilhões de galões
América do Norte e Central	14,40
América do Sul	5,77
Brasil	5,57
Europa	1,17
Ásia	0,89
China	0,55
Canadá	0,46
Austrália	0,09
África	0,04

Fonte: RFA, F.O. Lichts, disponível em <http://ethanolrfa.org/pages/World-Fuel-Ethanol-Production>. Acesso em 30/06/12.

O etanol é produzido através da fermentação e destilação do caldo de cana, que é purificado por diversos processos de filtragem. Forma-se o mosto, que é fermentado e misturado a leveduras. Nessa etapa, o líquido é conhecido como vinho fermentado. O álcool proveniente desse vinho é recuperado por meio de colunas de destilação e retificação. Surge então o etanol hidratado, utilizado como combustível em automóveis com motores flex. Para se obter o etanol anidro, que é misturado à gasolina, é necessário mais uma etapa de desidratação. O processo desde a entrada da cana na usina leva cerca de 15 horas. Cada tonelada de cana produz cerca de 85 litros de etanol.

A figura 1 mostra um fluxograma de produção de açúcar e etanol.

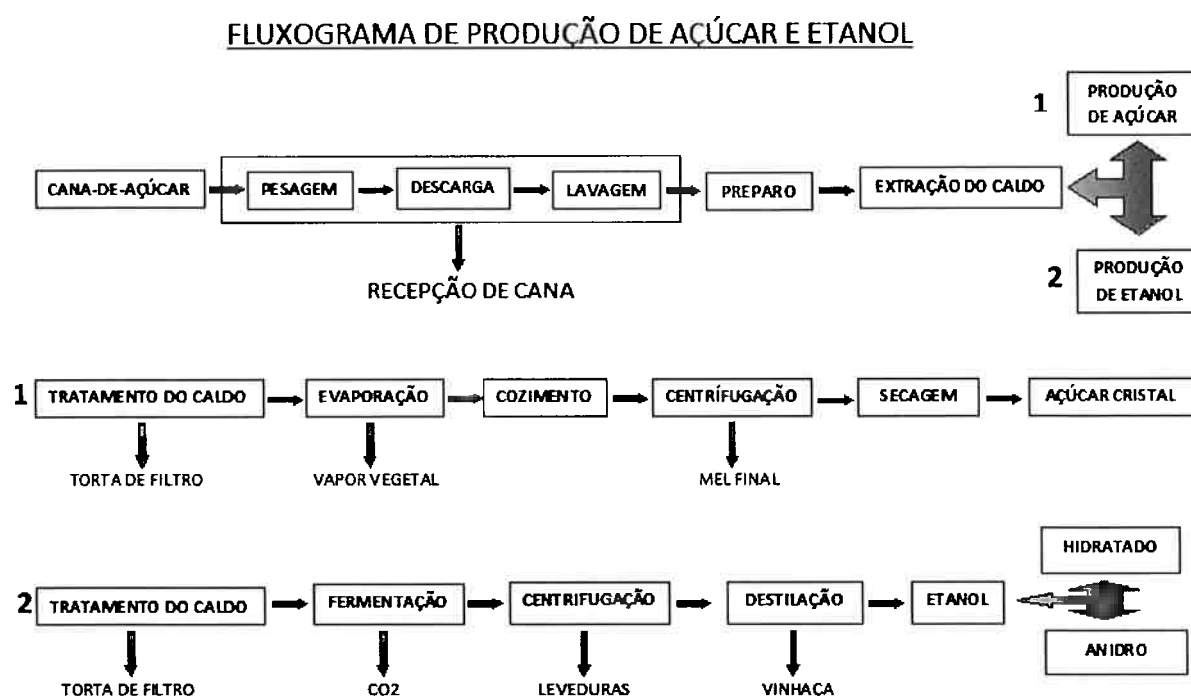


Figura 1. Fluxograma de produção de açúcar e etanol. (LEMOS *et al.*, 2010).

O bagaço é o resíduo fibroso que sobra após a moagem da cana. Cada tonelada de cana gera cerca de 250 kg de bagaço, armazenadas em montanhas, visíveis em todas as usinas brasileiras. O bagaço é transportado por esteiras e abastece caldeiras, que produzem vapor e movimentam turbinas, gerando eletricidade renovável. Todas as usinas brasileiras são auto-suficientes em energia. Um número crescente de usinas produz mais que o necessário e comercializa o excedente, que é enviado à grade de distribuição e ajuda na iluminação de inúmeras cidades brasileiras.

A tabela 3 mostra a matriz de energia elétrica no Brasil. A cana de açúcar é a terceira maior fonte da matriz energética do país, considerada a mais limpa do mundo, dada a crescente produção de bioeletricidade e a ampla utilização de etanol. No início de 2010, a cana contribuía com 2.000 MW médios, ou 3% da eletricidade usada no país. Caso todo o potencial da cana for utilizado, o total gerado pode chegar a 13.000 MW médios até 2021, suficiente para iluminar países inteiros como a Suécia ou Argentina (UNICA).

Tabela 3. Matriz de energia elétrica do Brasil (atualizado até jun/2012)

Empreendimentos em Operação							
Tipo		Capacidade Instalada		%	Total		%
		N.º de Usinas	(kW)		N.º de Usinas	(kW)	
Hidro		999	82.928.324	65,55	999	82.928.324	65,55
Gás	Natural	106	11.561.813	9,14	146	13.393.496	10,59
	Processo	40	1.831.683	1,45			
Petróleo	Óleo Diesel	927	3.230.647	2,55	961	7.166.958	5,66
	Óleo Residual	34	3.936.311	3,11			
Biomassa	Bagaço de Cana	353	7.618.288	6,02	437	9.349.937	7,39
	Licor Negro	14	1.245.198	0,98			
	Madeira	43	376.535	0,3			
	Biogás	19	77.308	0,06			
	Casca de Arroz	8	32.608	0,03			
Nuclear		2	2.007.000	1,59	2	2.007.000	1,59
Carvão Mineral	Carvão Mineral	10	1.944.054	1,54	10	1.944.054	1,54
Eólica		76	1.543.042	1,22	76	1.543.042	1,22
Importação	Paraguai		5.650.000	5,46		8.170.000	6,46
	Argentina		2.250.000	2,17			
	Venezuela		200.000	0,19			
	Uruguai		70.000	0,07			
Total		2.641	126.508.656	100	2.641	126.508.656	100

Fonte: ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica)

O resíduo da queima do bagaço da cana de açúcar são as cinzas do bagaço de cana (CBC). Para cada tonelada de cana, forma-se 250 kg de bagaço que, se queimado, gera cerca de 6 kg de cinzas. (ROMERO, 2009) Portanto, na safra 2011/2012, tem-se cerca de 3,3 milhões de toneladas de cinzas. Atualmente, elas são descartadas no solo, servindo de adubo nas próprias lavouras de cana de açúcar, mesmo com baixo teor de nutrientes e sem comprovação sobre sua eficiência. A figura 2 ilustra a grande quantidade de CBC (UNICA).



Figura 2. Cinzas do bagaço da cana de açúcar (UNICA).

A CBC é composta por grande quantidade de dióxido de silício, superiores a 60% em massa. As raízes da planta absorvem o silício encontrado no solo na forma de ácido monossílico (H_4SiO_4). A água é eliminada por transpiração e o silicato é depositado na parede externa das células da epiderme como sílica gel. Outra fonte de sílica possível é a areia da lavoura, não retirada completamente na lavagem da cana de açúcar (SOUTO, 2009).

A composição da CBC apresenta muita variação, pois depende do bagaço de que é originado e do processo de lavagem e queima. A composição química do bagaço varia conforme a espécie da cana, com os tipos de herbicida e fertilizantes e fatores naturais, como clima, solo e água. No processo de lavagem, são retiradas impurezas, dentre elas a areia (quartzo), o que pode influenciar no teor de sílica da CBC. Além disso, durante a queima é liberado carbono, gerando cinzas com colorações diferentes. Quanto maior a temperatura no interior do salão da caldeira e/ou tempo de exposição ao calor, maior é a quantidade de carbono liberada. A figura 3 apresenta o bagaço e as cinzas produzidas com diferentes tonalidades. A CBC mais escura indica grande quantidade de carbono e a mais clara indica a combustão completa (CORDEIRO, 2006).

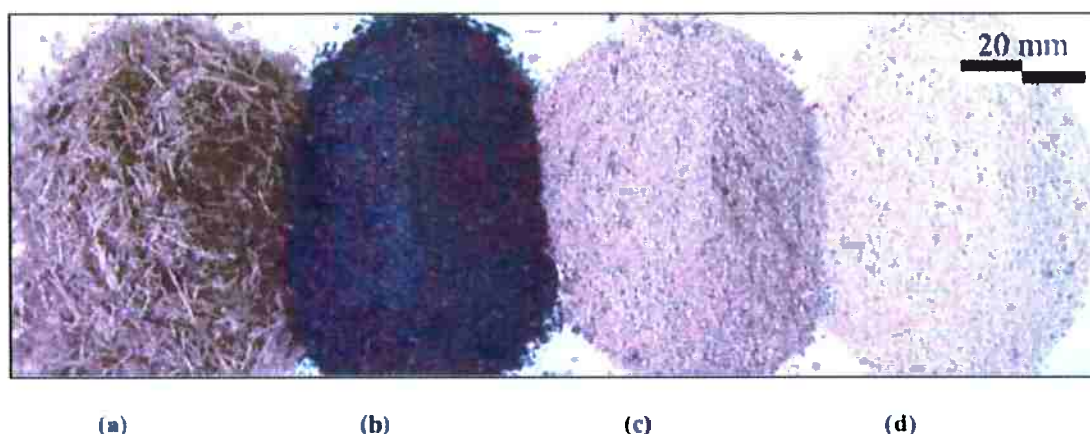


Figura 3. Bagaço de cana de açúcar (a) e cinzas após queima do bagaço em caldeira: cinza com alto teor de carbono, combustão incompleta (b), cinza com menor teor de carbono (c) e cinza a partir de combustão completa (d). Fonte: CORDEIRO, 2006 e MACEDO, 2009.

Por causa dos fatores citados, a CBC apresenta grande variação de composição química, ilustrada na tabela 4.

Tabela 4. Diferentes composições químicas da CBC encontradas na literatura.

Composto	Quantidade (% massa)						
	FREITAS (2006)				AKRAM <i>et al.</i> (2009)	MASSAZA (1998)	SINGH <i>et al.</i> (2000)
	HERNÁNDEZ (1998)	COAGRO sem calcinar	PARAÍSO sem calcinar	GANESAN (2007)			
SiO ₂	72,7	65,7	83,1	64,5	62,4	75	63,2
Al ₂ O ₃	5,3	13,8	5,1	26,7	6,7	6,7	9,7
Fe ₂ O ₃	3,9	4,1	2,6	5,8	5,8	6,3	5,4
TiO ₂	0,3	0	0	0	0,0	0	0
CaO	8,0	3,5	1,9	0,8	6,2	2,8	3,1
MgO	2,8	0	0	0,6	3,0	1,1	2,9
SO ₃	0,0	2,4	2,1	0	0,7	0	2,9
K ₂ O	3,5	8,1	4,5	2,6	6,9	2,4	0
Na ₂ O	0,8	0	0	0,2	3,2	1,1	0
P ₂ O ₅	1,6	0	0	0,6	0,0	4	0
Perda ao fogo	0,8	1	0,9	4,9	2,6	0,9	6,9

3.2. Vidros

O vidro é um sólido inorgânico, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea. Pode ainda ter a seguinte definição, segundo a American Society for Testing and Materials – ASTM: “vidro é um produto inorgânico de fusão que foi resfriado até uma condição de rigidez sem se cristalizar”.

Os vidros de sílica, SiO_2 , possuem uma estrutura não organizada a longas distâncias, não cristalina e podem possuir ligações tanto covalentes como iônicas. São compostos por redes, formadas por tetraedros silício-oxigênio, em que um átomo de silício se encontra no interstício de 4 átomos de oxigênio, que pode ser observado na figura 4.



Figura 4. Tetraedros de silício-oxigênio SiO_4 e átomo de silício no interstício dos átomos de oxigênio (TOFFOLI *et al.*, 2009)

Os tetraedros de sílica se ligam através de seus vértices. Os átomos de silício possuem valência quatro, estabelecendo ligações com quatro átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio estabelecem ligações com dois átomos de silício. Desse modo, há um compartilhamento de um átomo de oxigênio entre dois tetraedros, formando-se então uma rede tridimensional. A figura 5 mostra a estrutura formada pelos tetraedros de sílica.

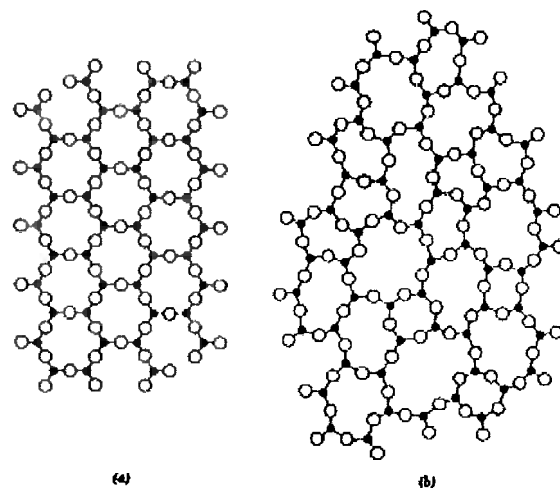


Figura 5. (a) sílica cristalina; (b) sílica amorfa mostrando átomos de oxigênio (círculos brancos) de silício (esferas pretas). Os traços ligantes representam ligações covalentes (ZACARIASEN, 1932).

Os átomos de oxigênio que são compartilhados são denominados “pontantes”. No entanto, existem átomos que se ligam ionicamente com o oxigênio, quebrando a continuidade da rede de tetraedros. Esse átomo de oxigênio é denominado “não-pontante”, que pode ser visto na figura 6. Um exemplo da aplicação de oxigênios não-pontantes é na utilização óxidos alcalinos como fundentes, quebrando algumas ligações e diminuindo a viscosidade do vidro.

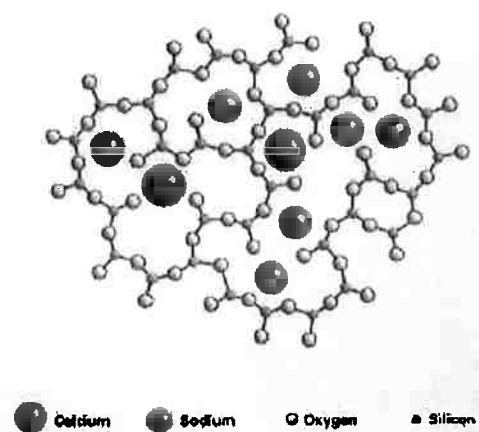


Figura 6. Oxigênios pontantes e não-pontantes no vidro soda-cal (ZACHARIASEN, 1932).

Muitos tipos de óxidos podem ser incorporados no vidro. Os elementos substitutos do silício são denominados “formadores de rede”. Os elementos que formam ligações iônicas com oxigênios não-pontantes são denominados “modificadores de rede”, que são a maioria dos cátions mono ou bivalentes. Alguns íons de maior valência, como o magnésio, o zinco e o alumínio podem ser

formadores ou modificadores de rede, dependendo da natureza e quantidade dos outros elementos do vidro. A tabela 5 mostra os principais formadores, modificadores de rede e intermediários.

Tabela 5. Formadores, modificadores de rede e intermediários (AKERMAN, 2009).

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Em 1932, Zachariasen publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros), em que propôs que “o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis às daquelas do cristal correspondente”. A análise das estruturas levou Zachariasen a estabelecer as seguintes regras para a formação dos vidros de óxidos:

1. Nenhum oxigênio pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
2. O número de coordenação do cátion deve ser pequeno: 3 ou 4;
3. Os poliedros devem se ligar através de seus vértices, não por arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados para a formação da rede tridimensional.

3.2.1. Temperatura de Transição Vítea

Uma característica com muita importância no estudo dos vidros é a temperatura de transição vítea. Conforme o material líquido é resfriado, ele passa pela temperatura de fusão (T_f). Nesse momento, o material pode se cristalizar, sofrendo uma descontinuidade em seu volume específico – geralmente uma contração, ou pode se tornar um líquido super-resfriado sem que haja

descontinuidade na temperatura de fusão. No último caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial. Decrescendo a temperatura, há um aumento contínuo da viscosidade e ocorre uma mudança de fase até que o material se torne um sólido rígido não cristalino, em uma determinada temperatura. Essa temperatura é chamada temperatura de transição vítrea (T_g), já que o líquido super-resfriado se transforma em estado vítreo. Esse fenômeno pode ser observado na figura 7(a).

A T_g varia com a taxa de resfriamento: um resfriamento rápido desloca a T_g para temperaturas mais elevadas e um resfriamento lento desloca a T_g para temperaturas mais baixas. Por isso, é comum atribuir um intervalo de T_g , entre valores a alta e baixa taxa de resfriamento, ilustrado na Figura 7(b), chamado faixa de transformação.

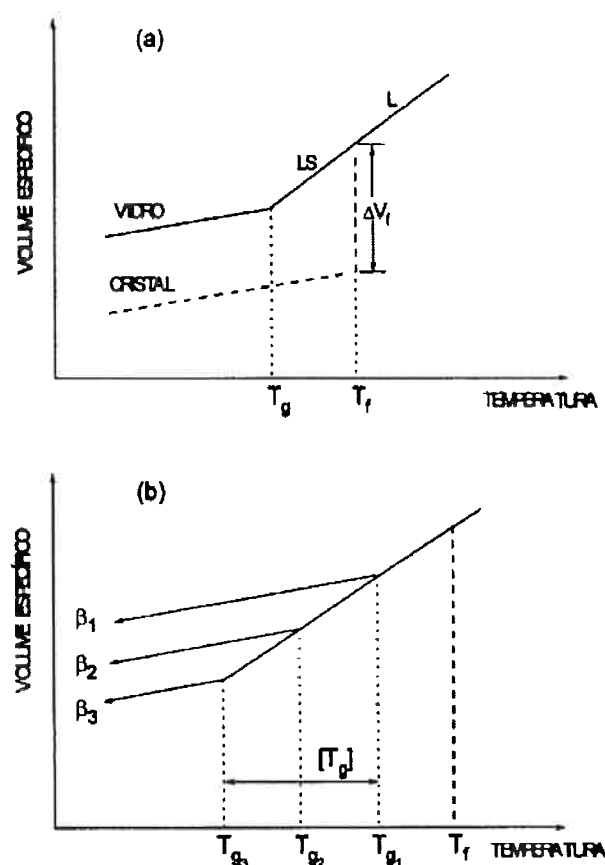


Figura 7. Variação do volume específico com a temperatura. (a) definição da temperatura de transição vítrea (L: líquido; LS: líquido super-resfriado) e (b) intervalo de transição vítrea (β : taxa de resfriamento, $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$). (ARAÚJO, 1997).

3.2.2. Tipos de Vidros

Os vidros podem ser divididos em famílias principais: sílica vítrea, silicatos alcalinos, vidros sodo-cálcicos, vidros ao chumbo, vidros borosilicatos, vidros alumino-borosilicatos e vidros de urânio.

Sílica vítrea

A sílica vítrea pode ser fabricada a partir do aquecimento de areia de sílica ou cristais de quartzo até uma temperatura superior ao ponto de fusão da sílica de 1725°C. O resultado é um vidro muito viscoso, onde qualquer bolha de gás formada na fusão não se liberta sozinha do banho. Pode ser produzida ainda pelo processo de deposição de vapor. Nesse processo, tetracloreto de silício reage com oxigênio a temperaturas superiores a 1500°C. São formadas partículas de sílica finamente divididas, que podem ser consolidadas, coletando-as em um substrato em temperaturas acima de 1800°C.

Devido a seu coeficiente de expansão baixo, podem ser empregadas em aplicações que requerem baixa expansão térmica, resistências a choques térmicos ou estabilidade dimensional, como em janelas de veículos espaciais e espelhos para astronomia.

Elas também são utilizadas na produção de fibras ópticas para telecomunicações, dada sua extrema pureza e excelentes propriedades ópticas.

As sílicas vítreas também são encontradas em vidrarias especiais de laboratório, onde é necessário resistência em elevados gradientes de temperatura, pois resistem bem ao choque térmico e possuem boa estabilidade química.

Silicatos alcalinos

Para reduzir a viscosidade do vidro fundido de sílica, é preciso adicionar um fluxo ou fundente ou modificador de rede. Os óxidos alcalinos atuam como

excelentes fundentes. Eles “amolecem” estrutura do vidro, pois geram oxigênios não-pontantes.

Os óxidos alcalinos participam da composição do vidro na forma de seus carbonatos correspondentes. Em temperaturas maiores que 550°C, sua reação com a sílica forma um líquido silicoso. Com a proporção de sílica e carbonato alcalino adequada, haverá formação de um vidro no resfriamento.

No entanto, a presença de álcalis diminui a resistência química do vidro. Vidros com altas concentrações de álcalis são solúveis em água e formam a base da indústria de silicatos solúveis, presentes em dispersantes na indústria cerâmica, em adesivos, produtos de limpeza e películas protetoras.

Vidros sodo-cálcicos

Com objetivo de reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos e manter a facilidade de fusão, substituem-se parte dos fluxos alcalinos por fluxos estabilizantes. O óxido estabilizante mais usado é o de cálcio, combinado muitas vezes com óxido de magnésio em menores quantidades. Assim, formam-se os vidros sodo-cálcicos ou soda-cal, que são a família de vidros mais antiga e mais usada: são encontrados em garrafas, potes, janelas e tubos de lâmpadas.

A maioria das composições desse tipo de vidros se encontra em uma estreita faixa: entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e entre 12 a 17% de óxido alcalino, principalmente, óxido de sódio. Se houver um teor de cálcio em excesso, o vidro tende a cristalizar ou devitrificar. Caso o teor de cálcio for muito baixo ou o teor de óxidos alcalinos for muito alto, o vidro perde durabilidade química.

Para aumentar a durabilidade química, utiliza-se óxido de alumínio (alumina) em baixas quantidades, cerca de 0,6 a 2,5%.

Vidros ao chumbo

O óxido de chumbo atua como modificador de rede e, em algumas composições, pode atuar como formador de rede. Vidros alcalinos ao chumbo possuem uma faixa de trabalho extensa, o que garante pequena alteração de viscosidade com a diminuição de temperatura. O chumbo também aumenta o brilho do vidro, devido ao maior índice de refração que confere ao vidro. Por esses motivos, o vidro ao chumbo é muito usado na produção de artigos finos de mesa e decoração.

O vidro ao chumbo também é conhecido como “cristal”, um vidro mais nobre, usado na fabricação de taças e copos finos.



Figura 8. Cristal ao chumbo 24%. Fonte: Bohemia Crystal Australia

Vidros ao chumbo são muito usados na indústria eletro-eletrônica, pois o óxido de chumbo não abaixa a resistividade elétrica, como faz os óxidos alcalinos.

O chumbo é um metal pesado e de transição, o que faz com que absorva bem os raios X e outras radiações. Portanto, vidros com altíssimos teores de chumbo, chegando a 70% em massa, podem ser usados em instalações onde há manipulação de radioatividade. Vidros ao chumbo em espessos blocos são utilizados na fabricação de janelas blindadoras de radiação em usinas nucleares, em que são necessárias operações remotas do reator ou de dispositivos radioativos.

Devido a seus altos índices de refração, os vidros ao chumbo também podem ser usados em óptica.

Vidros borosilicatos

O óxido de boro puro forma um vidro, porém, tem uma estrutura composta por uma rede de triângulos boro-oxigênio ao invés da estrutura tridimensional da sílica vítrea.

Em vidros silicatos com baixo teor de álcalis e em altas temperaturas, o boro apresenta a estrutura trigonal plana, diminuindo a coesão tridimensional da estrutura desse tipo de vidro.

O óxido de boro é bastante utilizado como agente fluxante em vidros que necessitam de alta resistência ao choque térmico, como em produtos de mesa que podem ser levados ao forno (Pyrex e Marinex).



Figura 9. Formas em vidro borossilicato. Fonte: Santa Marina

Os vidros borosilicatos apresentam menor quantidade de óxidos modificadores, são mais resistentes ao choque térmico e ao ataque químico. Por isso, são encontrados em diversos equipamentos de vidraria de laboratório, como provetas, béqueres e pipetas.

Vidros alumino-borosilicatos

Ao adicionar óxido de alumínio na formulação de um vidro silicato alcalino, ele se torna mais viscoso em altas temperaturas. Em vidros ao silicato, o óxido de alumínio pode atuar como formador de rede, assumindo coordenação tetraédrica similar à sílica. Já que o alumínio tem valência 3 e a sílica tem valência 4, a

coordenação tetraédrica da alumina diminui o número de oxigênios não-pontantes, aumentando a coesão da estrutura desse vidro.

Desse modo, os vidros alumino-silicatos podem ser aquecidos a temperaturas superiores sem que haja deformação, se comparado aos vidros sodo-cálcicos ou à maioria dos borosilicatos.

Vidros de urânio

Os vidros de urânio são vidros contendo o elemento, normalmente na forma de óxido diuranato, que é acrescentado antes da fusão do vidro. Sua cor varia entre o amarelo e o esverdeado dependendo do estado de oxidação e da concentração de íons metálicos. O interessante do vidro de urânio é que, ao incidir luz ultravioleta, adquire um brilho esverdeado.



Figura 10. Vidro de urânio sob luz ultravioleta. Fonte: Wikipedia.

O vidro de urânio apresenta pequena quantidade de urânio, cerca de 2% em massa, e não é considerado um material que apresenta risco à saúde.

3.2.3. Fabricação dos Vidros

O processo de produção de vidros é, em grande maioria, um processo contínuo, onde o vidro fundido é produzido continuamente no forno de fusão. Tudo o que entra no forno de fusão estará presente no produto final. Diferentemente de processos como na siderurgia, onde as impurezas se direcionam à escória e são eliminadas, na produção de vidros, não há separação de fases.

Uma propriedade importante na fabricação do vidro é a viscosidade. No início da conformação, a viscosidade não pode ser muito baixa, caso contrário,

impossibilita a conformação, porém não pode ser muito alta, pois dificultaria o processo. Durante a conformação, ao resfriar, o vidro torna-se mais viscoso e, ao final do processo, deve estar viscoso o suficiente para manter sua conformação definitiva. O comportamento da viscosidade, assim como o de outras propriedades, é variável com a composição do vidro, por isso, o controle da matéria-prima torna-se muito importante.

3.2.4. Matérias-primas

As matérias-primas vitrificáveis são, em sua maioria, sólidos granulados de tamanhos na faixa de 0,1 a 2 mm.

A granulometria é importante, sobretudo, na fusão e na mistura das matérias-primas.

Quanto menor o grão, maior é sua superfície específica e mais fácil é sua fusão. No entanto, partículas muito finas formam muito pó, que se perde na manipulação ou é arrastado por gases da combustão, o que constitui material particulado, indesejável nas emissões atmosféricas.

Para que se obtenha a composição adequada que irá ao forno e, através da fusão, constituirá o vidro, é preciso misturar diversas matérias-primas. Se os tamanhos de suas partículas forem muito diferentes, será mais difícil produzir uma mistura homogênea.

Industrialmente, as matérias-primas podem ser agrupadas em classes segundo suas funções no vidro:

A) Vitrificantes

Os vitrificantes são as substâncias passíveis de se tornarem vidros. O principal vitrificante é a sílica (SiO_2), originada principalmente da areia.

B) Fundentes

O vidro formado somente pela sílica é um vidro de ótima qualidade, porém, necessita de altíssimas temperaturas para fundir e ser conformado, elevando muito

o custo do vidro. Para evitar esse problema, utilizam-se os fundentes, que se fundem a temperaturas muito inferiores à sílica, baixando a temperatura de fusão do vidro.

O principal fundente é a barrilha, um carbonato de sódio (Na_2CO_3) produzido industrialmente através da salmoura ou da purificação da trona, um mineral também conhecido como barrilha natural. A barrilha, embora presente em cerca de 20% em peso na composição, tem custo equivalente a cerca de 60% do custo total das matérias-primas. O Brasil não produz barrilha, sendo necessária sua importação de países da Europa e dos Estados Unidos. A tabela 6 mostra os principais produtores mundiais e suas reservas de barrilha.

Tabela 6. Produção mundial e reservas de barrilha – milhares de toneladas métricas

Produtor (natural)	Produção		Reservas
	2010	2011	
EUA	10.600	10.700	23.000.000
Botswana	250	250	400.000
Quênia	460	460	7.000
México	-	-	200.000
Turquia	1.500	1.500	200.000
Uganda	não disp.	não disp.	20.000
Outros países	-	-	260.000
Mundo (natural)*	12.800	13.000	24.000.000
Mundo (sintético)*	34.700	36.000	
Mundo (total)*	47.500	49.000	

*números aproximados

Fonte: United States Geological Survey (USGS) disponível em http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/soda_ash/mcs-2012-sodaa.pdf. Acesso em 30/06/12.

C) Estabilizantes

Um vidro formado apenas por areia e barrilha pode ser produzido em temperaturas razoáveis, porém são vidros que se tornam cada vez mais solúveis à medida em que o teor de Na_2O aumenta, dissolvendo-se na presença de água. Por isso, são acrescentados óxidos estabilizantes. O principal óxido é o óxido de cálcio, fornecido pelo calcário, uma rocha extraída em forma de pedreiras e moída na granulometria adequada.

Por isso, o nome da família de vidros mais comum é vidro sodo-cálcico ou sílico-sodo-cálcico (sílica da areia, sódio da barrilha e cálcio do calcário).

Outros estabilizantes também podem ser usados juntamente com o cálcio. Os principais são o óxido de magnésio, vindo da dolomita, e o óxido de alumínio ou alumina, vinda do feldspato.

D) Afinantes

O vidro é um material muito viscoso, mesmo em altas temperaturas, e as matérias-primas geram muitos gases durante a fusão. No primeiro estágio da fusão, forma-se uma massa vítrea com muitas bolhas, que ficam presas em seu interior devido à alta viscosidade.

Por isso, é necessário afinar a massa, retirando suas bolhas. Acrescenta-se pequenas quantidades de sulfato de sódio (Na_2SO_4), que consegue se liquefazer sem se misturar ao vidro, acumulando-se em torno das bolhas.

Ao atingir temperaturas acima de 1000°C , o sulfato de sódio se decompõe violentamente, gerando grande quantidade de gases (SO_2), que formam bolhas grandes e possibilitam-nas de subirem à superfície, arrastando outras menores.

E) Colorantes

Os vidros sem contaminantes até aqui descritos são incolores. Para que o vidro apresente cores, são adicionados determinados óxidos ou elementos metálicos (metais de transição), que se dissolvem na massa e interagem com a luz (TOFFOLI *et al.*, 2009). Os colorantes mais comuns podem ser vistos na tabela 7:

Tabela 7 – Principais colorantes do vidro e sua cor produzida. (TOFFOLI *et al.*, 2009)

Colorantes	Cor produzida
Cobalto	Azul
Selênio	Rosa
Manganês	Vinho
Ferro	Verde (vidro plano de automóvel)
Cromo	Verde (vidro de garrafa de vinho)

3.2.5. Propriedades Ópticas

O vidro apresenta estrutura randômica em todas as direções, por isso, tem a característica de ser isotrópico. Desse modo, um vidro com massa homogênea e que não está sujeita a tensões é opticamente isotrópico.

Um feixe de luz, ao incidir na superfície do vidro, é, em parte, refletido e refratado, devido à diferença de densidade entre o vidro e o ar. Ao sair pela superfície oposta, a reflexão e a refração se repetem.

Ao passar do ar para um meio mais denso, a velocidade da luz é reduzida. O índice de refração n é a relação entre essas velocidades:

$$n = \frac{\text{velocidade no ar}}{\text{velocidade no vidro}}$$

Caso o feixe de luz incida sobre a superfície de forma não perpendicular, o feixe irá se desviar em relação à perpendicular. Nesse caso, o índice de refração pode ser determinado por:

$$n = \frac{\text{seno do ângulo de incidência}}{\text{seno do ângulo de refração}} = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r}$$

Em uma superfície polida, a refração usualmente é pequena. A fração de luz refletida para incidência perpendicular depende do índice de refração e pode ser obtida através da relação de Fresnel:

que está o vidro. Nesse estágio, a estrutura da sílica não é alterada. Há liberação de álcalis para a solução, o que provoca aumento de seu pH. A figura 12 descreve esse estágio.

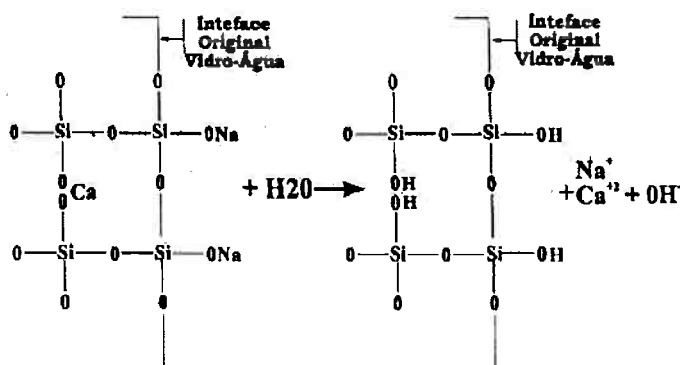


Figura 12. Dissolução de álcalis do vidro pela água. (TOFFOLI *et al.*, 2009)

Estágio 2: caso o estágio 1 ocorra em uma situação em que o volume de solução é baixo, o aumento do pH faz com que haja ataque da superfície do vidro, alterando a estrutura da sílica. Esse processo pode ser observado na figura 13. Isso acontece principalmente no período de estocagem do vidro, em que gotículas de umidade se condensam em sua superfície. Para evitar esse problema, por exemplo, em placas de vidro, utilizam-se folhas de papel ácido entre as placas.

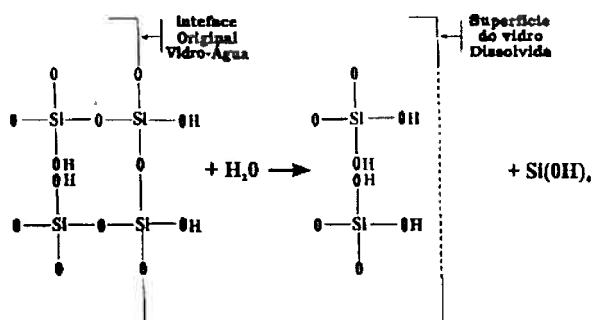


Figura 13. Ataque de solução básica à rede de sílica. (TOFFOLI *et al.*, 2009)

A resistência do vidro quanto ao ataque da água depende, portanto, do teor de álcalis no vidro. Em vidros em que é necessária alta resistência química, utiliza-se como fundente o óxido de boro, que reduz a viscosidade da sílica e é um formador de rede.

3.2.7. Propriedades Térmicas

O vidro apresenta má condução de calor e, desse modo, existe uma diferença de temperatura entre as superfícies quando se coloca calor em uma das superfícies. Essa diferença de temperatura, por mais que momentânea, gera tensões de tração na superfície que está fria, já que a superfície quente dilata, podendo fazer com que o vidro se quebre. A capacidade de resistir aos choques térmicos, portanto, é inversamente proporcional à dilatação do vidro.

A dilatação térmica de um vidro varia também com a sua composição química. Por exemplo, um vidro sodo-cálcico de 4 a 5 mm de espessura resiste a cerca de 60°C de diferença de temperatura, o que torna desaconselhável, por exemplo, despejar água fervendo em um copo de vidro.

No entanto, quanto menor é a espessura da peça, menor é a diferença de temperatura entre o local quente e o frio e mais resistência tem a peça.

Existem dois meios através dos quais se pode aumentar a resistência do vidro quanto ao choque térmico: a têmpera e a mudança de composição. A têmpera resulta na superfície do vidro comprimida, o que dificulta sua quebra. Pode-se também mudar a composição do vidro para outra com menor dilatação, por exemplo, a dos vidros borossilicatos, que dilatam cerca de 50% menos que os vidros sodo-cálcicos.

3.2.8. Viscosidade

Uma das propriedades mais importantes na fabricação do vidro é a viscosidade, já que interfere nas condições de fusão e consumo de energia, interferindo no custo de produção. Para produzir um vidro de boa qualidade, é necessário controlar a viscosidade por meio da temperatura na formação do vidro e no resfriamento.

A viscosidade depende também da composição química. Calcular a viscosidade e sua variação com a temperatura a partir de uma dada composição é muito conveniente para o controle do processo de fabricação. Por isso, muitos estudos foram realizados em relação a esse assunto.

Neste trabalho, serão abordados dois tipos de modelos de viscosidade que possuem base de dados relativamente extensa: um modelo estatístico utilizando regressão múltipla e um modelo termodinâmico.

3.2.8.1. Modelo de viscosidade estatístico

Muitos modelos empíricos ou estatísticos utilizam como fonte de dados as medições próprias de cada pesquisador. No entanto, a viscosidade experimental de cada laboratório pode variar em 50°C ou mais, resultando em diversos modelos com conflitos entre si (FLUEGEL, 2007).

O modelo proposto por Alexander Fluegel (FLUEGEL, 2007) tem como fonte de dados a SciGlass¹. Esses dados de viscosidade foram utilizados para interpolar temperaturas de uma viscosidade constante (isokom) em $\log(\eta(\text{Pa.s}))=1,5; 6,6$ e $12,0$ (próximo à T_g). As composições do vidro em mol% foram empregadas como variáveis independentes do modelo, que obteve como resultado as temperaturas isokom. A vantagem deste método é que não são feitas suposições em relação à curva temperatura-viscosidade, ao contrário de modelos que descrevem os parâmetros de Vogel-Fulcher-Tammam (VFT).

Seria interessante incluir mais níveis de viscosidade, além dos três citados, com um para cada potência decimal, isto é, $\log(\eta(\text{Pa.s}))= 0, 1, 2, 3, \dots, 14,5$, já que existem alguns valores de viscosidade de referência industriais.

- temperatura de fusão: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=2$
- temperatura de gota: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=3$;
- temperatura de trabalho: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=4$, com viscosidade conveniente para o início das operações de conformação;
- temperatura de amolecimento: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=7,65$, abaixo da qual não se pode mais conformar o vidro plasticamente;

¹ SciGlass – Glass Property Information System, maior base de dados de vidros, com mais de 360 mil composições de vidros.

- temperatura de recozimento: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=13$, quando as temperaturas são praticamente relaxadas em cerca de 15 minutos;
- temperatura de transformação: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=13,5$, quando surge a primeira anomalia na curva de dilatação;
- temperatura inferior de recozimento: temperatura para $\log(\eta(\text{Poise}))=14,5$, quando as tensões são praticamente relaxadas em tempos de até 4 horas.

Desse modo, seria possível observar melhor a validade dos modelos que utilizam equações de temperatura-viscosidade em intervalos maiores de temperatura. No entanto, o presente modelo utiliza apenas os três níveis, sendo que os outros são estimados através da equação de VFT, onde η é a viscosidade, A, B e T_0 são constantes que valem dependentes da composição do vidro e calculadas com base em fatores empíricos para cada óxido:

$$\log_{10} \left(\frac{\eta}{Pa \cdot s} \right) = A + B/(T - T_0)$$

A equação para estimar a viscosidade nos três níveis citados é descrita por:

$$temperatura\ isokom = b_0 + \sum_{i=1}^n \left[b_i C_i + \sum_{k=i}^n \left(b_{ik} C_i C_k + \sum_{m=k}^n b_{ikm} C_i C_k C_m \right) \right]$$

Onde a temperatura isokom é expressa em °C, os valores de b são os coeficientes mostrados nas tabelas 8 a 10, os valores de C são as concentrações dos componentes do vidro em mol% excluindo a sílica e n é o número total de componentes do vidro excluindo a sílica.

Nas tabelas 8 a 10, também é possível obter os valores de t para o modelo global de viscosidade. O erro em um coeficiente é dado pelo valor do coeficiente dividido por seu valor de t correspondente.

Tabela 8. Coeficientes e valores de t para $\log(\eta/(\text{Pa.s})) = 1,5$

Variável	Coeficiente	t	Variável	Coeficiente	t	Variável	Coeficiente	t
Constante	1824-497	-	Li ₂ O	-30-336	-30-42	ZrO ₂	10-173	15-86
Al ₂ O ₃	19-341	12-40	(Li ₂ O) ²	0-22499	7-95	B ₂ O ₃ ×Na ₂ O	-0-28237	-7-95
B ₂ O ₃	-22-347	-25-97	MgO	-5-038	-12-38	B ₂ O ₃ ×K ₂ O	-0-27890	-3-27
(B ₂ O ₃) ²	0-60376	11-69	MnO ₂	-17-050	-5-11	B ₂ O ₃ ×Li ₂ O	-0-16843	-3-47
BaO	-18-931	-25-61	K ₂ O.MgO	0-59449	2-51	Al ₂ O ₃ ×Na ₂ O	-0-23085	-3-16
Bi ₂ O ₃	-42-416	-8-05	Na ₂ O	-30-610	-53-42	Al ₂ O ₃ ×Li ₂ O	-0-38421	-3-94
CaO	-17-453	-20-28	(Na ₂ O) ²	0-27887	25-22	Al ₂ O ₃ ×MgO	-0-44589	-3-53
(CaO) ²	0-12038	5-09	Nd ₂ O ₃	-39-662	-9-41	Al ₂ O ₃ ×CaO	-0-93909	-12-38
CeO ₂	-22-418	-8-07	PbO	-21-349	-144-74	Na ₂ O×K ₂ O	0-58773	6-70
Cl	-8-563	-2-33	SO ₃	-13-908	-2-54	Na ₂ O×Li ₂ O	0-20691	5-64
CuO	-30-913	-5-31	SrO	-17-292	-22-94	Na ₂ O×CaO	0-19254	5-61
F	-11-739	-15-51	ThO ₂	-17-185	-2-97	K ₂ O×Li ₂ O	0-24924	5-98
Fe ₂ O ₃	-13-611	-15-81	TiO ₂	-10-323	-13-63	K ₂ O×CaO	0-29628	2-78
K ₂ O	-31-907	-27-61	UO ₂	-17-672	-6-67	MgO.CaO	-0-17394	-4-19
(K ₂ O) ²	0-61234	9-51	V ₂ O ₅	-21-727	-5-80	Al ₂ O ₃ ×Na ₂ O×CaO	0-033620	5-44
(K ₂ O) ³	-0-006662	-6-13	ZnO	-6-280	-5-78			

Tabela 9. Coeficientes e valores de t para $\log(\eta/(\text{Pa.s})) = 6,6$

Variável	Coeficiente	t	Variável	Coeficiente	t
Constante	939-479	-	TiO ₂	-2-862	-1-81
Al ₂ O ₃	5-812	10-67	ZnO	-1-065	-1-98
B ₂ O ₃	-4-366	-6-23	ZrO ₂	12-425	7-20
(B ₂ O ₃) ²	-0-17367	-4-99	B ₂ O ₃ ×Na ₂ O	0-32005	13-98
BaO	-3-385	-7-51	B ₂ O ₃ ×K ₂ O	0-42514	16-31
CaO	-1-791	-7-64	B ₂ O ₃ ×Li ₂ O	0-39626	5-61
F	-9-328	-17-11	B ₂ O ₃ ×CaO	-0-24066	-9-82
Fe ₂ O ₃	-11-013	-8-21	Al ₂ O ₃ ×Na ₂ O	0-08442	2-71
K ₂ O	-20-659	-22-15	Al ₂ O ₃ ×K ₂ O	0-48055	7-95
(K ₂ O) ²	0-58116	8-45	Na ₂ O×K ₂ O	0-15519	3-53
(K ₂ O) ³	-0-009370	-5-99	Na ₂ O×Li ₂ O	0-20781	4-37
Li ₂ O	-25-075	-29-30	Na ₂ O×CaO	0-09392	6-65
(Li ₂ O) ²	0-46012	16-42	K ₂ O×Li ₂ O	0-46938	13-40
MgO	0-930	2-88	K ₂ O×MgO	0-26354	9-29
Na ₂ O	-19-051	-25-01	K ₂ O×CaO	0-47564	14-72
(Na ₂ O) ²	0-32209	8-93	MgO×CaO	-0-15553	-6-35
(Na ₂ O) ³	-0-002080	-3-59	B ₂ O ₃ ×Al ₂ O ₃ ×Na ₂ O	-0-033573	-6-23
P ₂ O ₅	14-857	2-01	Al ₂ O ₃ ×Na ₂ O×CaO	-0-006780	-2-71
PbO	-8-871	-57-79	Na ₂ O×MgO×CaO	-0-012589	-4-64
SrO	-2-191	-4-			

Tabela 10. Coeficientes e valores de t para $\log(\eta/(\text{Pa.s}))=12,0$

Variável	Coeficiente	t	Variável	Coeficiente	t
Constante	624.829		PbO	-4.349	-54.42
Al ₂ O ₃	4.929	16.68	SrO	1.388	4.80
B ₂ O ₃	-1.121	-3.24	TiO ₂	3.864	18.70
BaO	-1.110	-3.75	ZrO ₂	8.927	4.82
CaO	6.840	20.93	B ₂ O ₃ ×Na ₂ O	0.38413	18.10
(CaO) ²	-0.08269	-14.07	B ₂ O ₃ ×CaO	-0.20958	-7.91
F	-8.123	-9.93	B ₂ O ₃ ×Al ₂ O ₃	-0.33380	-4.55
Fe ₂ O ₃	-8.453	-1.77	Al ₂ O ₃ ×CaO	-0.13741	-5.44
K ₂ O	-12.460	-21.02	Na ₂ O×K ₂ O	0.06169	3.35
(K ₂ O) ²	0.39706	8.42	Na ₂ O×Li ₂ O	0.08558	5.26
(K ₂ O) ³	-0.005382	-5.05	Na ₂ O×CaO	-0.10283	-8.56
Li ₂ O	-11.571	-19.38	K ₂ O×Li ₂ O	0.17538	9.30
(Li ₂ O) ²	0.27802	7.75	K ₂ O×MgO	0.27425	3.61
(Li ₂ O) ³	-0.002576	-4.41	K ₂ O×CaO	0.22470	6.09
MgO	1.141	4.41	MgO×CaO	-0.21563	-8.30
Na ₂ O	-12.854	-29.36	CaO×Li ₂ O	-0.88170	-7.97
(Na ₂ O) ²	0.35785	15.09	Al ₂ O ₃ ×Na ₂ O×CaO	0.013868	4.21
(Na ₂ O) ³	-0.004179	-10.37			

3.2.8.2. Modelo Termodinâmico

O modelo aqui descrito é o modelo utilizado no programa FactSage². Este modelo direciona-se à escória líquida e vidros contendo uma fase, relacionando diretamente a viscosidade à estrutura do fundido. A estrutura, então, é calculada a partir da termodinâmica utilizando o modelo quasi químico modificado, dentro de limites de erro experimentais.

O modelo foi testado em relação aos dados experimentais disponíveis para escórias fundidas de Al₂O₃-B₂O₃-CaO-FeO-Fe₂O₃-K₂O-MgO-MnO-Na₂O-NiO-PbO-SiO₂-TiO₂-Ti₂O₃-ZnO-F e vidros de Al₂O₃-B₂O₃-CaO-K₂O-MgO-Na₂O-PbO-SiO₂.

Existem duas bases de dados de viscosidade. A base de dados para fundidos é válida para escórias líquidas e superresfriadas com viscosidades não muito altas, ou seja, $\log(\eta/(\text{Pa.s}))$ é menor que 15, o que em muitos casos corresponde a uma temperatura de 900°C. Já a base de dados para vidros pode ser

² FactSage – Integrated Thermodynamic Databank System é um programa com uma das maiores bases de dados em termodinâmica química.

utilizada na temperatura de transição vítrea ou abaixo dela. Ela pode ser usada, em princípio, para todo o intervalo de temperatura desde escória líquida até vidros, no entanto, pode ser menos precisa para escória líquida se comparada à primeira base de dados.

3.3. Estado da Arte: alternativas do uso da CBC

Com a crescente produção da usina de açúcar e álcool, é evidente a necessidade de se encontrar um destino apropriado aos resíduos do bagaço. Nesta parte do trabalho, serão mostrados estudos já realizados que visam à utilização das cinzas do bagaço da cana de açúcar como matéria prima para outros produtos.

3.3.1. Fabricação de vidros

Como se pode notar na tabela 11, a composição da cinza do bagaço da cana de açúcar é semelhante à composição das garrafas de vidro (PATURAU, 1989). Em 1936, nas Filipinas, Salvador Del Mundo reportou que a maior vinícola do país produzia diariamente 5.000 garrafas de vinho com cinzas CBC, parcial ou integralmente (MUNDO, 1936).

Tabela 11. Comparação das cinzas de bagaço e de garrafas de vidro (PATURAU, 1989).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O	MnO
Cinza									
Java	73,5	7,6	2,7	3,0	2,6	7,1	-	1,7	-
Índia	71,0	1,9	7,8	3,4	0,3	8,2	3,4	-	0,2
África do Sul	82,5	0,5	2,4	4,0	3,5	4,6	-	2,1	0,3
Filipinas	76,8	24,0	-	4,3	5,1	8,3	-	-	0,1
Havaí	56,1	2,2	6,5	5,6	4,6	13,4	1,7	-	0,3
Ilhas Maurício	71,4	1,6	1,9	4,3	3,8	11,0	0,8	3,4	-
Egito	65,8	-	0,9	8,2	2,5	10,7	3,3	-	-
Clínquer									
Índia	75,4	2,3	9,2	4,4	0,3	5,1	2,3	-	-
África do Sul	76,0	3,6	1,3	3,5	5,2	3,7	3,0	-	-
Composição típica das garrafas de vidro									
Vidro colorido	76,2	1,3	0,1	7,2	0,2	-	14,9	-	-
Verde escuro	69,3	3,5	1,8	11,8	1,6	-	11,1	-	-
Garrafas de vinho artesanais	61,9	4,4	1,7	17,9	6,4	1,1	6,2	-	-

Um produtor no Reino Unido realizou no ano de 1965 experimentos com cinzas de bagaço originadas das Ilhas Maurício. Os resultados indicaram que não era possível obter um vidro satisfatório apenas com cinzas, devido ao alto teor de fósforo (3,4%) (PATURAU, 1989).

Um segundo experimento foi realizado utilizando uma mistura composta de 85% de cinza do bagaço adicionada de areia, carbonato de sódio e cal. Após ser fundido a 1.450 °C durante quatro horas, o resultado obtido foi um vidro pouco refinado de coloração verde pálida (PATURAU, 1989).

Em outra tentativa, a mistura foi reformulada para reduzir o percentual de fosfato presente na composição do vidro anterior. Desta forma, a nova composição passou a ter 75% de cacos de vidro branco, 25% de cinza de bagaço e 4% de carbonato de sódio. A composição teórica é mostrada na tabela 12. Após fusão por duas horas a 1.450 °C, o vidro obtido era claro, com cor semelhante ao verde Georgia, mas mostrou não ter ficado tempo suficiente em fusão para que ficasse completamente refinado. Com isso, concluiu-se que a cinza do bagaço de cana poderia ser utilizado na proporção de até 25% junto com qualquer vidro normal para a produção de vidro na cor verde ou âmbar (PATURAU, 1989).

Tabela 12. Composição teórica em % em massa de vidro com 75% de cacos de vidro branco, 25% de cinza de bagaço e 4% de carbonato de sódio (PATURAU, 1989).

SiO ₂	73,30%
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	1,80%
Fe ₂ O ₃	0,40%
CaO	9,20%
MgO	1,00%
K ₂ O	2,90%
Na ₂ O	11,10%
P ₂ O ₅	0,80%
SO ₃	0,30%

Um estudo de Romero, Rincón e Teixeira (ROMERO *et al.*, 2009) analisa a viabilidade de reciclar as cinzas do bagaço da cana, utilizando-as para produzir vitrocerâmica.

As cinzas, coletadas em uma usina de açúcar e álcool em Presidente Prudente, São Paulo, são compostas principalmente por SiO_2 (>89%).

Foi realizado um experimento utilizando uma mistura de 100g contendo 49,1g de cinzas, 45,8g de CaO e 5g de Na_2O . Esta mistura foi aquecida a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fundida a 1450°C por uma hora. Em seguida, esta fusão foi despejada na água para a formação de fritas de vidro.

Os autores analisam a mistura e as fritas sob diversos aspectos. A composição química é analisada por meio da fluorescência de raios X. Para o comportamento da cristalização é realizado um experimento de análise térmica DTA/TG em uma amostra de pó e vidro monolítico, aquecendo da temperatura ambiente até 1.400°C a uma taxa de $50^\circ\text{C}/\text{min}$. O DTA foi realizado em fluxo de ar, cadinhos de platina e Al_2O_3 calcinada como referência. Um estudo cinético da mistura por meio de método não isotérmico foi aplicado a amostras de pó ($<63 \mu\text{m}$) de 20 a 1.300°C e taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 30, 40 e $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Para estudar o desenvolvimento de fases cristalinas, amostras de pó foram cristalizadas a diferentes temperaturas por 15 minutos. Depois de resfriadas à temperatura ambiente, foram analisadas por difração de raios X.

Os autores analisam os resultados obtidos e concluem que é possível utilizar as cinzas do bagaço da cana para produzir cerâmica de vidro com a wollastonita como principal fase cristalina a temperaturas maiores que 970°C .

As curvas DTA indicam que a cristalização de superfície desempenha o papel principal na cristalização da amostra de vidro.

Os resultados das análises também sugerem que o estágio inicial da cristalização de superfície ocorre através do crescimento tridimensional dos cristais de morfologia poliédrica.

Tabela 13. Composição da CBC e fritas de vidro em % em massa (ROMERO, 2009).

	Cinzas	Frita
SiO ₂	89.61	42.38
Al ₂ O ₃	1.62	3.10
Fe ₂ O ₃	1.33	0.93
Na ₂ O	----	4.72
K ₂ O	3.54	0.84
CaO	1.01	47.03
MgO	0.98	0.43
TiO ₂	0.29	0.11
P ₂ O ₅	1.37	0.20
Cr ₂ O ₃	0.08	0.13

3.3.2. Fabricação de cerâmica vermelha

A indústria cerâmica da região oeste do Estado de São Paulo usa argila composta essencialmente por caulinita, com baixa concentração de álcalis. Essa argila apresenta alta plasticidade devido à alta concentração de argilominerais, principalmente caulinita, e precisa ser misturada a materiais não plásticos, como quartzo, feldspato ou resíduos, para melhorar sua trabalhabilidade.

Um artigo de Souza, Teixeira, Santos, Costa e Longo (SOUZA *et al.*, 2011) estuda a possibilidade de se utilizar cinzas do bagaço da cana como aditivo em materiais cerâmicos usados na indústria de construção civil. Os aditivos podem acelerar a nucleação e o crescimento de cristais de mulita, uma fase muito importante, pois melhora as propriedades mecânicas da cerâmica. Quando ricos em álcalis, os aditivos atuam como modificadores de rede e reduzem a temperatura de sinterização e porosidade do produto.

No entanto, conclui-se que a adição das cinzas inibe a formação de mulita na sinterização, já que aumenta a concentração de SiO₂ cristalino e diminui a concentração de sílica não cristalina e alumina, que formarão a mulita. As cinzas, por outro lado, atuam como materiais não plásticos e diminuem a contração linear das cerâmicas na secagem e queima. Experimentos mostraram que até 1000°C, 20% em massa de cinzas pode ser incorporada na argila para fabricação de tijolos.

Acima dessa temperatura, pode-se incorporar até 60% em massa de cinzas para fabricar tijolos e telhas. O artigo conclui que é possível usar as cinzas do bagaço da cana na produção de materiais cerâmicos.

3.3.3. Fabricação de blocos de terra comprimida

Os blocos de terra comprimida (BTCs) são utilizados na construção civil, fabricados por meio da compactação de terra úmida em uma prensa mecânica. Muitos aditivos foram testados com intenção de melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade dos BTCs. O cimento Portland é o material mais utilizado para a estabilização da terra. No entanto, devido à grande quantidade de energia necessária e a eliminação de gases-estufa na fabricação do cimento, muitas pesquisas foram realizadas para tentar substituir o cimento por ligantes pozolânicos.

Um estudo de Ramírez, García, Reyes, Juaréz e Ponce (RAMIREZ *et al.*, 2012) analisa o uso do cal e das cinzas do bagaço da cana de açúcar como estabilizantes em blocos de terra comprimida. Eles concluem que a adição de 10% de cinzas do bagaço da cana juntamente com 10% de cal apresenta melhora significativa na durabilidade dos blocos de terra comprimida. O acréscimo das cinzas do bagaço da cana resultou em melhora da força de flexão e compressão de blocos comparado à mistura de terra e cal. Conclui-se então que utilização do cal e das cinzas do bagaço da cana pode ser uma alternativa ao cimento na estabilização dos blocos de terra comprimida.

3.3.4. Fabricação de concreto e argamassa – substituto da areia

O uso de CBC como substituto da areia no concreto e argamassa foi estudado por Sales e Lima (SALES *et al.*, 2010). Amostras da região de São Carlos, interior de São Paulo, foram analisadas e os resultados indicaram que a CBC apresentou propriedades físicas similares às da areia natural. Foram identificados também muitos metais pesados, apontando um uso restrito da CBC como fertilizantes, uma prática comum entre as usinas de açúcar e álcool.

As argamassas produzidas com 20% e 30% de CBC obtiveram melhores resultados mecânicos do que a amostra sem CBC. Em concreto a partir de cimento

Portland Composto (com adição de escória granulada de alto-forno), concluiu-se que a CBC pode ser substituta parcial da areia.

3.3.5. Fabricação de concreto – substituto do cimento

Um estudo de Tinôco, de Paula, Rodrigues, Silva e Souza (DE PAULA *et al.*, 2008) avaliou o potencial do CBC como substituinte parcial do cimento Portland em argamassa. As cinzas apresentam grande quantidade de sílica e outros óxidos e podem ser utilizadas como pozolanas. As pozolanas são materiais capazes de reagir com o hidróxido de cálcio liberado no processo de hidratação do cimento para formar compostos estáveis com poder aglomerante. Os resultados comprovaram que é viável a substituição de até 20% de cimento por CBC sem que haja perda de resistência.

4. Materiais e Métodos

Para caracterizar a amostra de CBC, foram realizadas análises de ceramografia, análise química por fluorescência de raios X, utilização de modelos de viscosidade a partir das composições de CBC da literatura e da amostra, análise de DSC para verificar o ponto de fusão, e análise de sensibilidade dos álcalis Na_2O e K_2O na viscosidade da CBC.

4.1. Ceramografia

A amostra das cinzas da cana de açúcar passou pelo processo de embutimento. O recipiente do embutimento recebeu uma camada de vaselina para evitar que a amostra grudasse no fundo.

Uma mistura formada por 30% em volume de catalisador e 70% de resina epóxi foi adicionada ao pó de cinzas que continha também cinzas da palha da cana de açúcar, mostrado na Figura 14.a. Após obter uma mistura homogênea, esta foi depositada no recipiente, atingindo profundidade de cerca de 5 mm (Figura 14.b e c.)

Após a secagem, o recipiente foi completado com a mistura de catalisador e resina inicial. Depois de seco, obteve-se a amostra embutida.

A amostra foi lixada na lateral e na parte de trás para dar acabamento (Figura 14.d e e). Na parte onde está o pó, a amostra passou por diversas lixas (320, 600, 1200 e 2400), sendo a direção de lixamento perpendicular à direção do lixamento anterior, e foi polida com pasta de diamante. Desse modo, obteve-se uma superfície lisa (Figura 14. f).

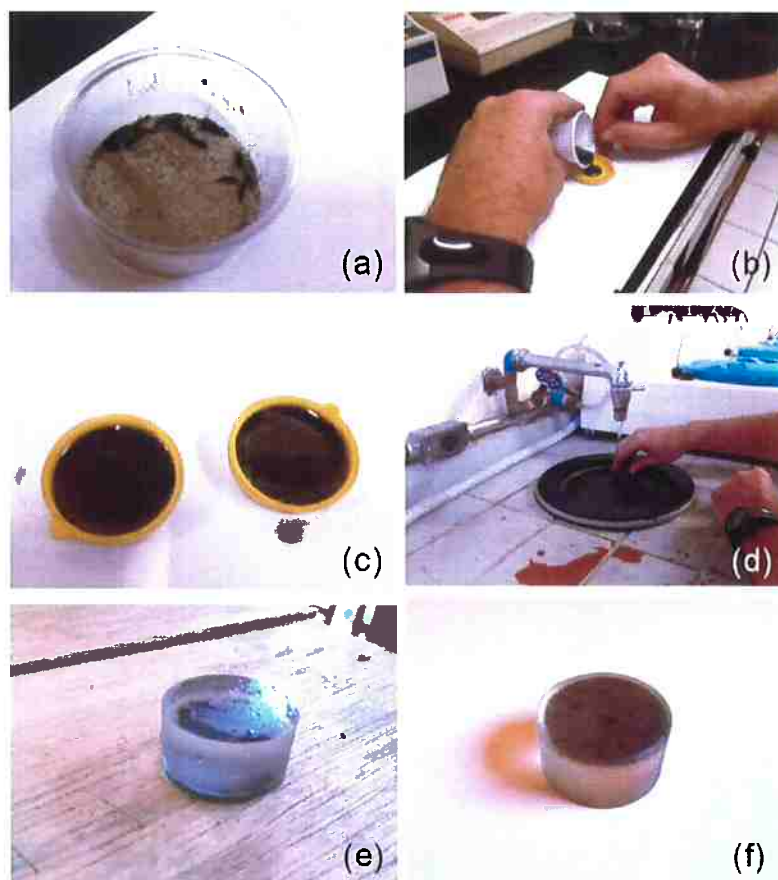


Figura 14. Preparação da amostra para ceramografia. (a) amostra de CBC; (b) e (c) mistura de CBC e resina depositada em recipiente para embutimento; (d) lixamento da amostra embutida; (e) parte inferior da amostra embutida com acabamento; (f) parte superior da amostra embutida lixada.

Após a preparação da amostra, foi possível sua visualização no microscópio óptico. Foram tiradas fotos com magnificação de 50x e 100x da amostra.

4.2. Análise Química

A CBC foi submetida à análise química semiquantitativa sem padrões (*standardless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical, no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.3. Difração de Raios X (DRX)

A amostra de CBC passou por análise de difração de raios X em difratômetro Philips XPert MPD, passo de 0,02, 1 segundo por passo, varredura 2θ de 2° a 90° e radiação Cu K α de 1,540598Å.

4.4. Análise da Viscosidade através de Modelos

As diferentes composições químicas encontradas na literatura, previamente mostradas na tabela 4, e a composição química da amostra de CBC foram inseridas nos modelos estatístico e termodinâmico (Fluegel e Fact Sage) com o objetivo de obter as temperaturas necessárias para se atingir determinadas viscosidades e comparar o resultado dos dois modelos. Para isso, foram desconsiderados os valores de perda ao fogo das amostras e a composição foi então normalizada a 100%.

Podem-se observar as composições utilizadas nos modelos na tabela 14.

Tabela 14. Composições químicas de CBC da literatura e da amostra, sem perda ao fogo e normalizada a 100%.

Composto	Quantidade (% massa) - Sem perda ao fogo e normalizado							
	FREITAS (2006)							Amostra de CBC
	HERNÁNDEZ (1998)	COAGRO sem calcinar	PARAÍSO sem calcinar	GANESAN (2007)	AKRAM et al. (2009)	MASSAZA (1998)	SINGH et al. (2000)	
SiO ₂	73,54%	67,32%	83,69%	63,36%	65,85%	75,45%	72,48%	95,43%
Al ₂ O ₃	5,32%	14,14%	5,14%	26,23%	7,11%	6,74%	11,12%	1,43%
Fe ₂ O ₃	3,96%	4,20%	2,62%	5,70%	6,09%	6,34%	6,19%	0,56%
TiO ₂	0,32%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,21%
CaO	8,08%	3,59%	1,91%	0,79%	6,50%	2,82%	3,56%	0,34%
MgO	2,81%	0,00%	0,00%	0,59%	3,13%	1,11%	3,33%	0,48%
SO ₃ *	0,00%	2,46%	2,11%	0,00%	0,76%	0,00%	3,33%	0,13%
K ₂ O	3,51%	8,30%	4,53%	2,55%	7,25%	2,41%	0,00%	0,83%
Na ₂ O	0,85%	0,00%	0,00%	0,20%	3,32%	1,11%	0,00%	0,08%
P ₂ O ₅ *	1,60%	0,00%	0,00%	0,59%	0,00%	4,02%	0,00%	0,42%
Cl*	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%
Cr ₂ O ₃ *	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,02%
MnO	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%
ZrO ₂ *	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%
Perda ao fogo	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

* não foi utilizado no modelo

É importante notar que no modelo de Fluegel existem limites de composição para sua validade. No entanto, em algumas composições, as composições testadas extrapolaram esse limite. Ainda, no modelo FactSage, alguns compostos não foram incluídos no modelo devido à falta de abrangência. No entanto, possuíam teores baixos e foram indicados na tabela 14.

4.5. *Análise de sensibilidade dos álcalis na viscosidade*

Foi realizada uma análise de sensibilidade dos álcalis Na_2O e K_2O com o objetivo de verificar a sua influência na viscosidade. A composição química utilizada nesta análise foi a de Ganesan (GANESAN, 2007) sem perda ao fogo e normalizado a 100%.

A análise se dividiu em três partes: (i) análise da sensibilidade de Na_2O , variando sua composição de 0% a 10%, com passo de 2,5% e considerando 0% de K_2O ; (ii) análise da sensibilidade de K_2O , variando sua composição de 0 a 10%, com passo de 2,5% e considerando 0% de Na_2O ; (iii) análise da sensibilidade de Na_2O e K_2O , com passo de 2,5% em sentido oposto e somando 10% no total de Na_2O e K_2O . As composições analisadas são mostradas na tabela 15.

Tabela 15. Composições de CBC para análise de sensibilidade de álcalis.

Parte	Composição	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3
(i)	1	65,15%	26,97%	0,81%	0,61%	0,00%	0,00%	0,00%	5,86%
	2	63,52%	26,30%	0,79%	0,59%	2,50%	0,00%	0,00%	5,71%
	3	61,89%	25,62%	0,77%	0,58%	5,00%	0,00%	0,00%	5,57%
	4	60,27%	24,95%	0,75%	0,56%	7,50%	0,00%	0,00%	5,42%
	5	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	10,00%	0,00%	0,00%	5,27%
(ii)	6	65,15%	26,97%	0,81%	0,61%	0,00%	0,00%	0,00%	5,86%
	7	63,52%	26,30%	0,79%	0,59%	0,00%	2,50%	0,00%	5,71%
	8	61,89%	25,62%	0,77%	0,58%	0,00%	5,00%	0,00%	5,57%
	9	60,27%	24,95%	0,75%	0,56%	0,00%	7,50%	0,00%	5,42%
	10	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	0,00%	10,00%	0,00%	5,27%
(iii)	11	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	0,00%	10,00%	0,00%	5,27%
	12	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	2,50%	7,50%	0,00%	5,27%
	13	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	5,00%	5,00%	0,00%	5,27%
	14	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	7,50%	2,50%	0,00%	5,27%
	15	58,64%	24,27%	0,73%	0,55%	10,00%	0,00%	0,00%	5,27%

As 15 composições diferentes foram testadas no modelo estatístico de Fluegel, que calculou as temperaturas para determinados valores de viscosidade.

4.6. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC/TGA)*

A análise exploratória diferencial (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) do bagaço da cana foram realizadas através do equipamento Netzsch, com taxa de aquecimento de 10°C /min em atmosfera de ar sintético e argônio.

A precisão do equipamento para a TG é de seis casas decimais de uma balança analítica. Possui dois termopares e dois cadinhos, um para a amostra e outro para a referência, no caso, alumina, devido à sua estabilidade até 200°C.

A calibração do equipamento é de acordo com a formação de picos de energia/mg que indicam leituras de temperatura e diferença de calor de substâncias padrão, com pontos de fusão e calor latente conhecidos.

5. Resultados e Discussões

5.1. *Ceramografia*

As imagens visualizadas no microscópio óptico podem ser vistas na Figura 15 (a) e (b), com aumentos de 50x e 100x, respectivamente.

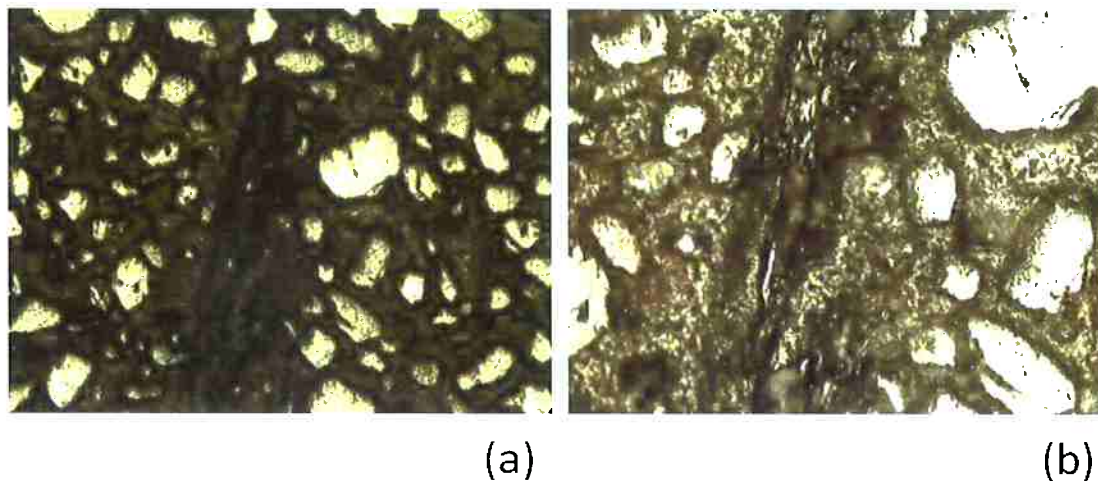


Figura 15. Microscopia da CBC com aumento de 50x (a) e 100x (b).

A região mais escura e alongada é a palha da cana queimada. Os grãos mais claros são pós da CBC. Nota-se que o formato das partículas da cinza é uniforme, diferindo apenas em seu tamanho.

5.2. *Análise Química*

A composição química obtida é apresentada na tabela 16, com valores expressos em % de óxidos, base calcinada, normalizada a 100%.

Tabela 16. Resultado da análise química, valores expressões em % óxidos, base calcinada normalizada a 100%. << = traços (menor que 0,01%).

Amostra	Cinza
SiO ₂	95,4
Al ₂ O ₃	1,43
Na ₂ O	0,08
K ₂ O	0,83
CaO	0,34
MgO	0,48
Fe ₂ O ₃	0,56
P ₂ O ₅	0,42
TiO ₂	0,21
Cr ₂ O ₃	0,02
MnO	0,01
ZrO ₂	0,03
SO ₃	0,13
Cl	0,03
NiO	<<
SrO	<<
PbO	<<

Como se pode notar, a porcentagem da sílica é bastante alta na composição da CBC e o teor de álcalis é baixo. O teor de sílica da amostra difere dos encontrados na literatura e mostrados na tabela 14, que mostrou valores entre 65 e 84%.

A utilização da CBC como fonte de álcalis pode ser comprometida, já que se utiliza 15% de álcalis na fabricação do vidro. No entanto, o teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) é baixo, não inviabilizando seu uso na fabricação do vidro.

O ferro é um metal de transição que confere coloração esverdeada ao vidro. A indústria vidreira trabalha com teor de óxido de ferro de apenas 0,06% no vidro denominado "branco" (incolor). Um teor muito alto de óxido de ferro é indesejado em muitas aplicações devido ao excesso de coloração. Assim, o teor de óxido de ferro de uma matéria-prima pode ser um fator que limita seu uso na fabricação.

A areia utilizada na fabricação do vidro apresenta teor máximo de 0,45% de óxido de ferro. Como se pode notar, o teor de óxido de ferro na CBC é 0,56%, superior ao valor contido na areia.

Utilizando-se os teores máximos de óxido de ferro presentes nos vidros adotados pelas indústrias brasileiras, ou seja, de 0,1% no vidro “branco” e 0,3% no vidro âmbar, ainda é possível adicionar-se CBC às matérias-primas sem ultrapassar o teor máximo de óxido de ferro no vidro. Dessa maneira, pode-se estimar a quantidade de areia a ser substituída por CBC.

A seguir, são apresentados os cálculos da quantidade de areia a ser substituída por CBC no vidro “branco” e no vidro âmbar.

5.2.1. Cálculo do teor de CBC em substituição da areia para fabricação de vidro “branco”

Supondo um vidro com massa de 1.000g, teor de óxido de ferro no vidro “branco” de 0,06% e teor máximo de óxido de ferro no vidro “branco” de 0,1%, obtém-se a quantidade em massa de óxido de ferro em gramas disponível para adicionar ao vidro por meio da CBC, apresentada na equação (1).

$$m_{Fe_2O_3} = 1000 \cdot (0,1\% - 0,06\%) = 0,40 \quad (1)$$

A areia contribui com 75% da massa do vidro, ou seja, 750g.

O teor de óxido de ferro na areia utilizado para o cálculo será de 0,05%.

A quantidade de óxido de ferro contido no vidro deverá ser a quantidade máxima permitida, que é a quantidade na condição em que não há CBC mais a quantidade de óxido de ferro calculada na equação (1). A equação (2) ilustra essa situação, sendo x a quantidade em massa de CBC.

$$\underbrace{0,05\% \cdot (750 - x)}_{\text{Massa de óxido de ferro na areia}} + \underbrace{0,56\% \cdot x}_{\text{Massa de óxido de ferro na CBC}} = \underbrace{0,05\% \cdot 750}_{\text{Massa de óxido de ferro na areia quando só há areia}} + \underbrace{0,40}_{\text{Massa de óxido de ferro disponível para acrescentar}} \quad (2)$$

Resolvendo a equação, obtém-se:

$$x = 78g$$

Ou seja, em 1000g gramas de vidro, pode-se utilizar até 78g de CBC, que representa substituição de 10% da areia.

5.2.2. Cálculo do teor de CBC em substituição da areia para fabricação de vidro âmbar

Para o vidro âmbar, considera-se um vidro de 1000g, com teor de óxido de ferro no vidro de 0,25% e que o teor máximo de óxido de ferro no vidro seja de 0,30%. Dessa maneira, obtém a massa de óxido de ferro em gramas disponível para ser adicionada ao vidro através da CBC, apresentada na equação (3).

$$m_{Fe_2O_3} = 1000 \cdot (0,30\% - 0,25\%) = 0,50 \quad (3)$$

A areia representa 75% da massa do vidro, ou seja, 750g.

A equação (4) mostra um cálculo análogo à equação (2) pode ser realizado, utilizando teor de óxido de ferro na areia de 0,05%. No entanto, a fabricação do vidro âmbar poderia tolerar areia com maior teor de óxido de ferro.

$$\underbrace{0,05\% \cdot (750 - x)}_{\text{Massa de óxido de ferro na areia}} + \underbrace{0,56\% \cdot x}_{\text{Massa de óxido de ferro na CBC}} = \underbrace{0,05\% \cdot 750}_{\text{Massa de óxido de ferro na areia quando só há areia}} + \underbrace{0,50}_{\text{Massa de óxido de ferro disponível para acrescentar}} \quad (4)$$

A resolução fornece:

$$x = 98g$$

No vidro âmbar de 1000g, pode-se substituir até 98 g de areia por CBC, ou 13%.

A partir dos cálculos mostrados acima, pode-ser reproduzir o mesmo raciocínio para outras composições de CBC.

5.3. Difração de Raios X (DRX)

A análise difração de raios X identificou somente picos de quartzo de sílica, como pode ser visto na figura 16.

Como mostrou a análise química, a presença de SiO_2 é bastante significativa, respondendo por mais de 95% da composição da CBC. Isso pode ter impedido a visualização de outras fases detectadas na análise química. É importante notar que as duas análises se complementam, não significando que as fases detectadas na análise química e não encontradas na DRX não estejam presentes na amostra.

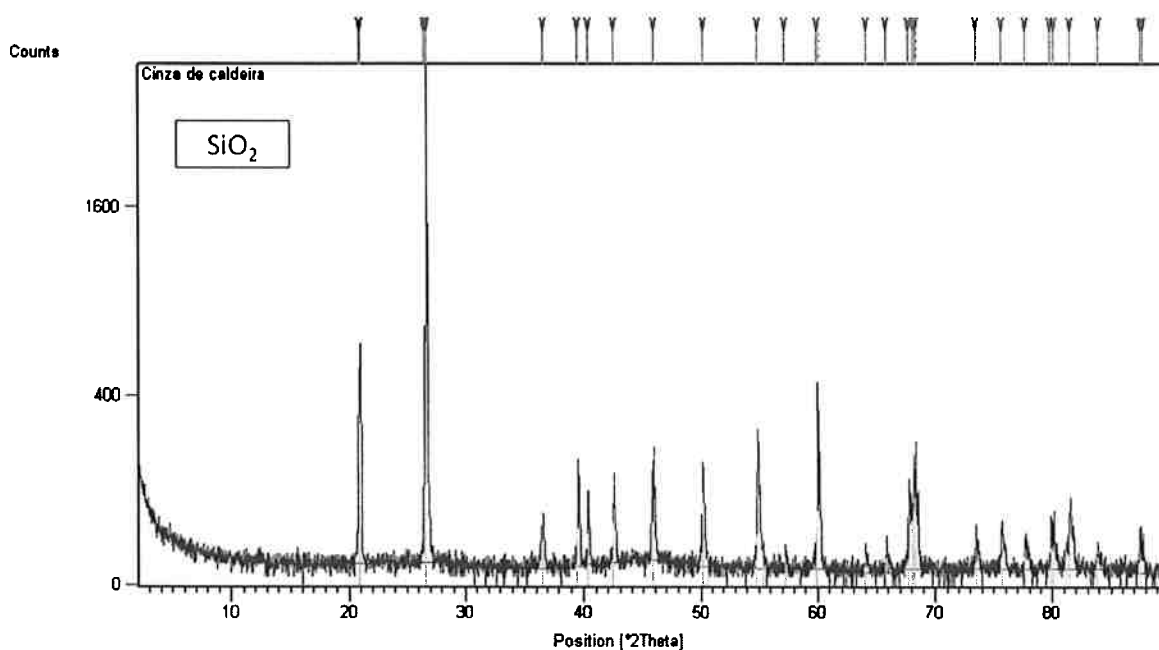


Figura 16. Difração de raios X da amostra de CBC com picos de quartzo de SiO_2 . Ficha catalográfica ICBD 00-046-1045, quartzo.

5.4. Análise da Viscosidade através de Modelos

As viscosidades obtidas nos modelos de Fluegel e FactSage podem ser observadas nas tabelas 17 a 24 e figuras 17 a 24 para as composições em análise.

Para o programa FactSage, foram testadas as duas bases de dados, escória e vidro, que apresentaram resultados idênticos.

Tabela 17. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Hernández (1998).

Hernández (1998)		
T (°C)	Fluegel	FactSage
	log (visc/Poise)	log (visc/Poise)
1713,7	2,00	2,27
1569	2,50	2,80
1450,3	3,00	3,31
1264	4,00	4,27
1125	5,00	5,17
1017	6,00	6,00
932	7,00	6,77
889	7,60	7,20
862	8,00	7,49
804	9,00	8,16
756	10,00	8,78
714	11,00	9,37
695	11,50	9,66
678	12,00	9,92
646	13,00	10,45
637	13,30	10,60
618	14,00	10,94
605	14,50	11,18

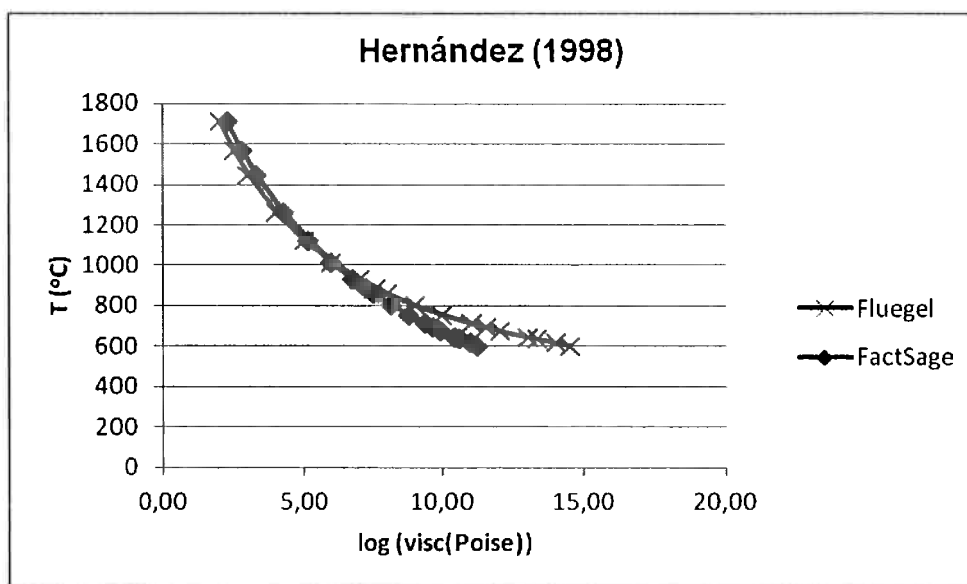


Figura 17. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Hernández (2006).

Tabela 18. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Coagro.

Freitas (2006) - Coagro		
T (°C)	Fluegel	FactSage
	log (visc/Poise)	log (visc/Poise)
1840	2,00	2,44
1677	2,50	3,20
1541	3,00	3,97
1329	4,00	5,52
1171	5,00	7,14
1049	6,00	8,95
951	7,00	10,97
901	7,60	12,20
871	8,00	12,98
805	9,00	14,79
749	10,00	16,41
701	11,00	17,91
679	11,50	18,64
659	12,00	19,33
623	13,00	20,66
613	13,30	21,05
591	14,00	21,93
576	14,50	22,57

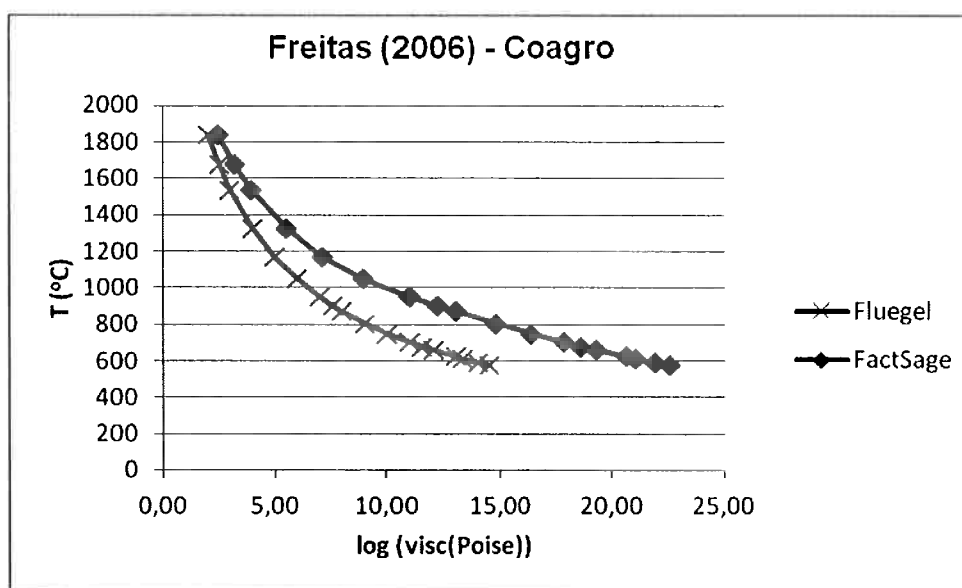


Figura 18. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Coagro.

Tabela 19. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Paraíso.

Freitas (2006) - Paraíso		
T (°C)	Fluegel	FactSage
	log (visc/Poise)	log (visc/Poise)
1896,8	2,00	3,23
1715,5	2,50	4,18
1567,2	3,00	5,13
1339,2	4,00	7,05
1172,1	5,00	9,02
1044,4	6,00	11,11
943,6	7,00	13,21
892,7	7,60	14,44
862	8,00	15,24
794,7	9,00	17,05
738,1	10,00	18,69
690	11,00	20,15
668,5	11,50	20,82
648,4	12,00	21,51
612,3	13,00	22,73
602,3	13,30	23,09
580,5	14,00	23,85
566	14,50	24,41

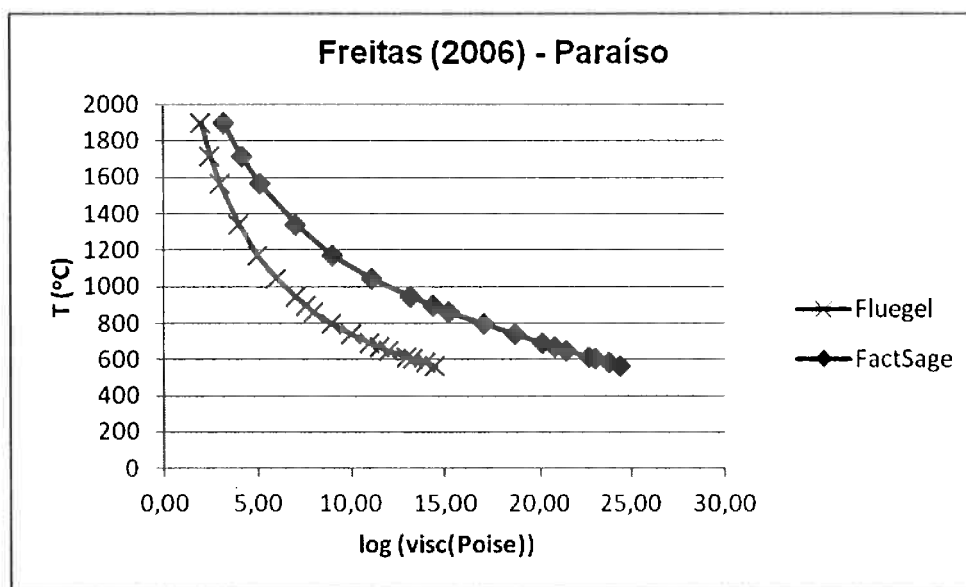


Figura 19. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Freitas (2006) – Paraíso.

Tabela 20. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Ganesan (2007).

Ganesan (2007)		
T (°C)	Fluegel	FactSage
	log (visc/Poise)	log (visc/Poise)
2275,8	2,00	0,34
2030	2,50	0,93
1834,1	3,00	1,52
1541,7	4,00	2,68
1333,9	5,00	3,83
1178,5	6,00	4,93
1058	7,00	6,00
997,8	7,60	6,61
961,8	8,00	7,02
883,2	9,00	8,00
817,8	10,00	8,92
762,5	11,00	9,81
737,9	11,50	10,25
715,2	12,00	10,68
674,2	13,00	11,50
662,9	13,30	11,74
638,3	14,00	12,29
622,1	14,50	12,67

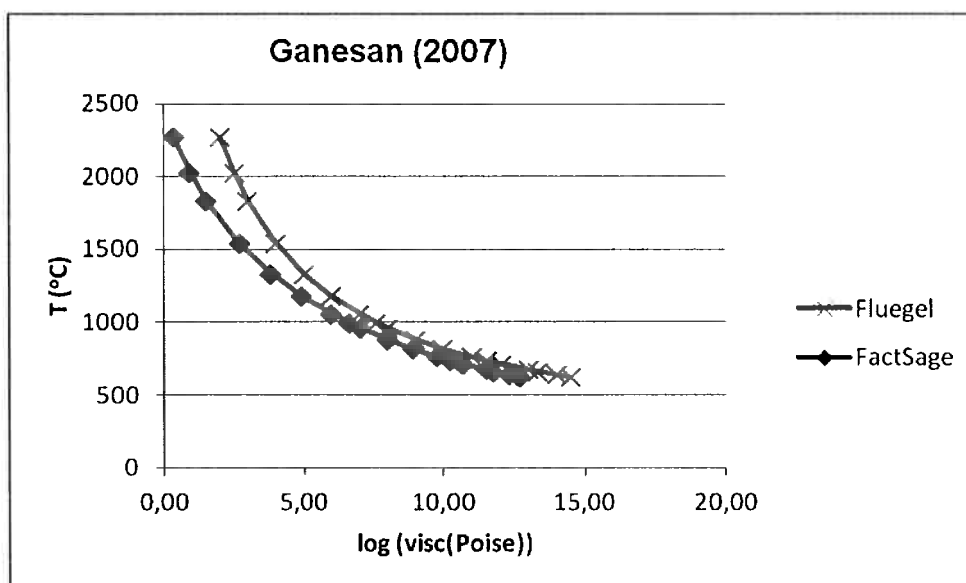


Figura 20. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Ganesan (2007).

Tabela 21. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Akram *et al.* (2009).

Akram <i>et al.</i> (2009)		
T (°C)	Fluegel	FactSage
	log (visc/Poise)	log (visc/Poise)
1608	2,00	2,17
1464,2	2,50	2,69
1346,5	3,00	3,18
1165,5	4,00	4,08
1032,8	5,00	4,90
931,3	6,00	5,64
851,2	7,00	6,31
810,8	7,60	6,68
786,4	8,00	6,93
732,8	9,00	7,49
687,8	10,00	8,01
649,5	11,00	8,50
632,4	11,50	8,74
616,4	12,00	8,96
587,7	13,00	9,38
579,7	13,30	9,50
562,4	14,00	9,78
550,8	14,50	9,96

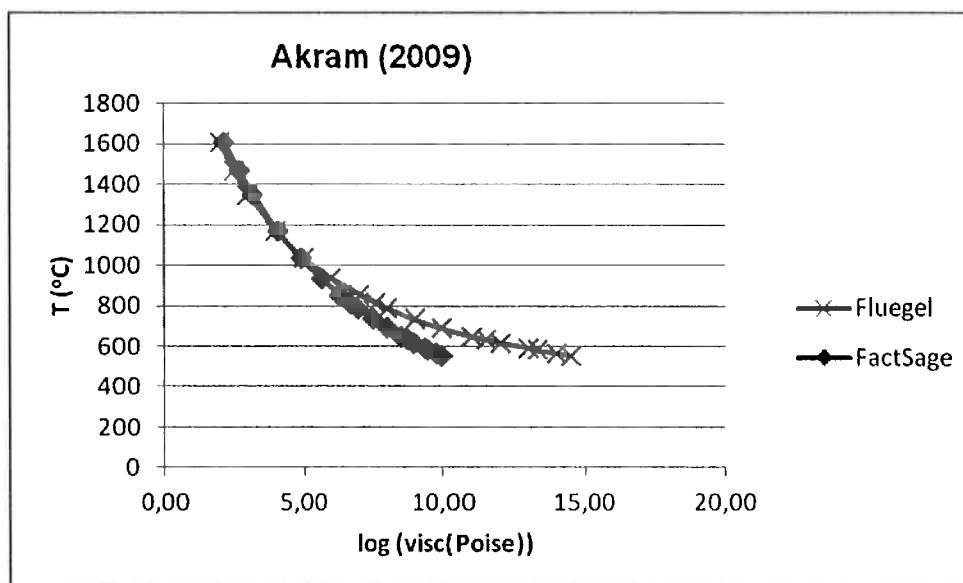


Figura 21. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Akram *et al.* (2009).

Tabela 22. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Massaza (1998).

Massaza (1998)		
T (°C)	Fluegel	FactSage
	log (visc/Poise)	log (visc/Poise)
1866,4	2,00	2,46
1705,9	2,50	3,14
1571	3,00	3,83
1356,7	4,00	5,23
1194,1	5,00	6,69
1066,5	6,00	8,26
963,7	7,00	10,02
911,1	7,60	11,18
879,2	8,00	11,97
808,4	9,00	13,99
748,2	10,00	15,90
696,5	11,00	17,64
673,3	11,50	18,49
651,6	12,00	19,25
612,1	13,00	20,75
601,2	13,30	21,17
577,3	14,00	22,11
561,3	14,50	22,76

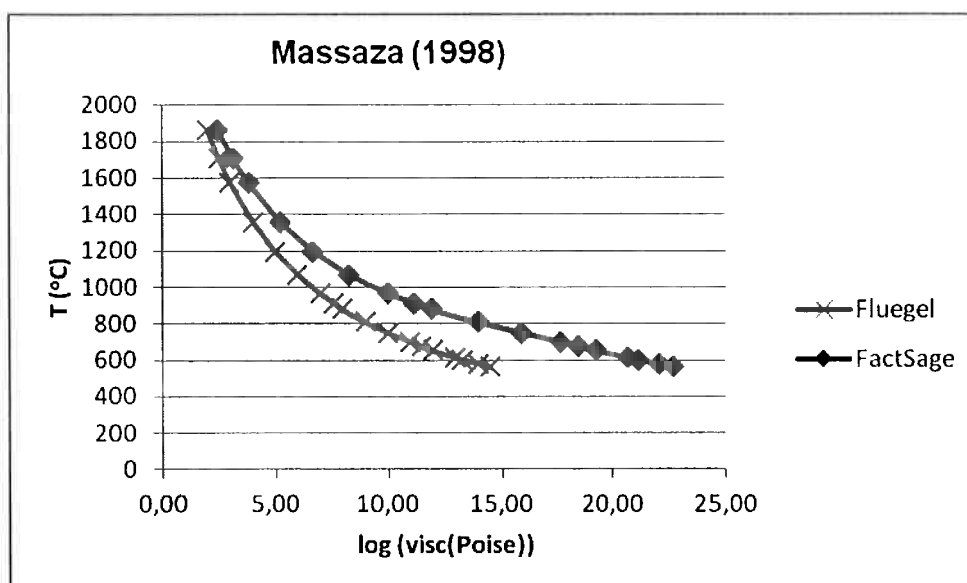


Figura 22. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Massaza (1998).

Tabela 23. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Singh *et al.* (2000).

Singh <i>et al.</i> (2000)		
T (°C)	Fluegel log (visc/Poise)	FactSage log (visc/Poise)
1913,7	2,00	1,74
1744,9	2,50	2,38
1605	3,00	3,03
1386,6	4,00	4,33
1224	5,00	5,67
1098,2	6,00	7,07
998	7,00	8,56
947,1	7,60	9,53
916,3	8,00	10,22
848,4	9,00	11,98
791,1	10,00	13,74
742	11,00	15,41
720,1	11,50	16,20
699,6	12,00	16,94
662,5	13,00	18,37
652,3	13,30	18,80
629,9	14,00	19,69
615	14,50	20,31

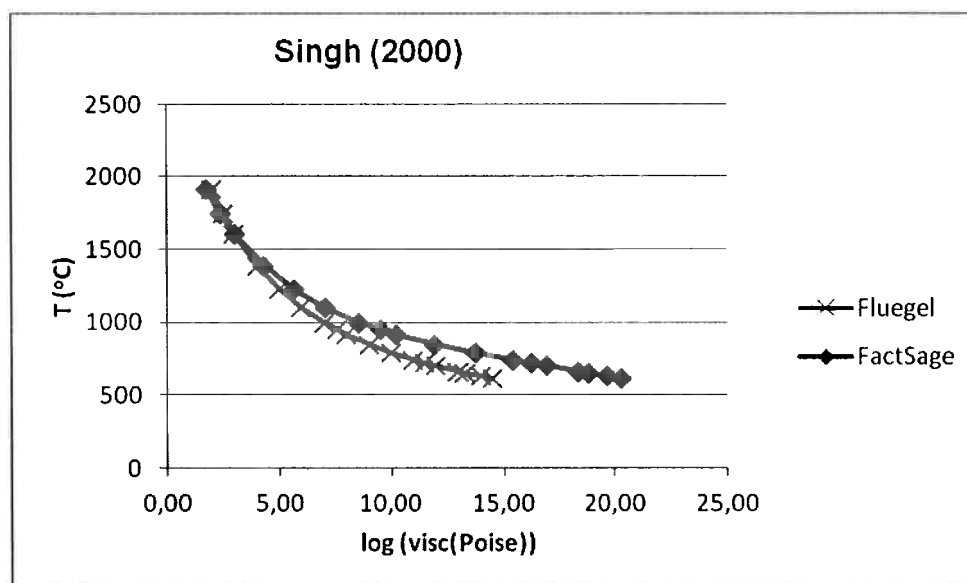


Figura 23. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição de Singh *et al.* (2000).

Tabela 24. Comparação dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição da amostra.

Amostra		
T (°C)	Fluegel log (visc/Poise)	FactSage log (visc/Poise)
1990,9	2,00	3,94
1804,9	2,50	4,90
1651,2	3,00	5,86
1411,9	4,00	7,78
1234,1	5,00	9,73
1097	6,00	11,71
987,8	7,00	13,67
932,5	7,60	14,81
899	8,00	15,55
825,3	9,00	17,30
763,1	10,00	18,90
709,9	11,00	20,39
868,1	11,50	16,26
663,9	12,00	21,80
623,8	13,00	23,12
612,7	13,30	23,51
588,4	14,00	24,41
572,3	14,50	25,01

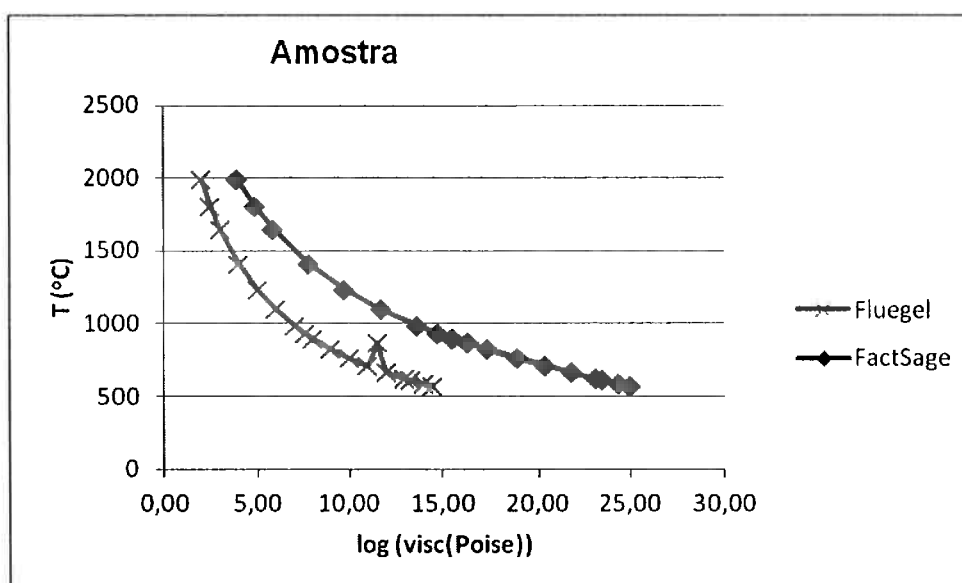


Figura 24. Comparação gráfica dos resultados do modelo de Fluegel e do FactSage na composição da amostra.

Algumas composições químicas apresentaram temperatura de fusão, quando $\log(\eta/\text{Poise})=2$, acima da temperatura de fusão da sílica, de 1725°C, mesmo não contendo 100% de sílica.

Pode-se notar ainda que os valores de viscosidade diferem entre os dois modelos, principalmente quando a temperatura é menor.

Um dos motivos para essas diferenças pode ser a composição fora do limite no modelo de Fluegel. Todas as composições, exceto a de Hernández, apresentaram uma diferença entre a composição e o limite permitido.

Um segundo motivo pode ser dado pela diferença entre os tipos de modelo. De acordo com Fluegel (FLUEGEL, 2007), os modelos com base na termodinâmica não tem como objetivo principal fornecer estimativas precisas, mas, sim, demonstrar relações entre propriedades. Desse modo, não se pode comparar os modelos termodinâmico e empírico em relação à precisão.

5.5. *Análise de sensibilidade dos álcalis na viscosidade*

Os resultados obtidos através do modelo do Fluegel foram arranjados em tabelas, divididos por partes (i), (ii) e (iii), conforme descritas na seção Materiais e Métodos. As tabelas de 25 a 27 mostram valores de temperatura (valores no centro da tabela) para uma respectiva composição (linha superior do gráfico) e viscosidade (coluna à esquerda). Em seguida, apresentam-se gráficos em três dimensões descrevendo os dados da tabela, para melhor visualização, por meio das figuras 25 a 27.

Tabela 25. Valores de temperatura, viscosidade e teor Na_2O variando de 0% a 10%, com 0% de K_2O – modelo Fluegel.

(i)	T in oC				
$\log_{10}(\text{visc./Poise})$					
% massa de Na_2O	0	2,5	5	7,5	10
2	2373	2258	2150	2047	1950
2,5	2099	1998	1903	1813	1729
3	1886	1796	1711	1631	1556
4	1575	1500	1429	1364	1303
5	1359	1294	1234	1178	1127
6	1200	1142	1090	1041	998
7	1078	1026	979	937	898
7,6	1018	969	924	885	849
8	982	934	892	854	820
9	904	860	821	786	756
10	840	799	762	731	703
11	786	747	713	684	659
11,5	762	724	691	663	639
12	740	703	671	644	621
13	700	665	635	609	588
13,3	689	654	625	600	579
14	665	631	603	579	560
14,5	649	616	589	566	547

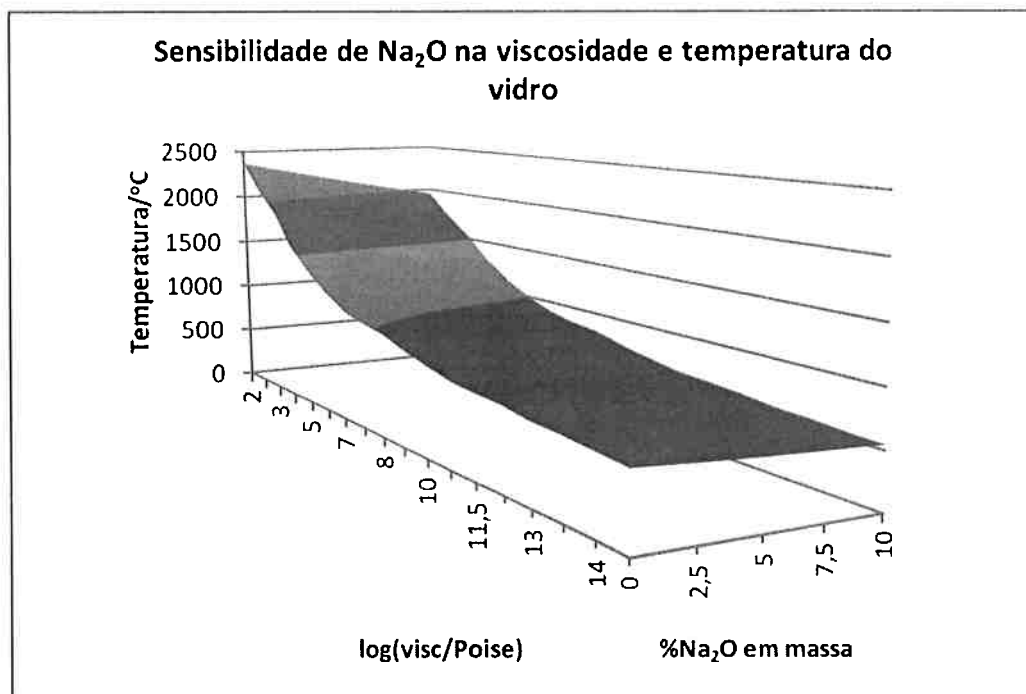


Figura 25. Temperatura versus teor de Na_2O com 0% de K_2O versus viscosidade – modelo Fluegel.

Tabela 26. Valores de temperatura, viscosidade e teor K_2O variando de 0% a 10%, com 0% de Na_2O – modelo Fluegel.

(ii)	T in oC				
log10(visc./Poise)					
% massa de K_2O	0	2,5	5	7,5	10
2	2373	2291	2213	2140	2071
2,5	2099	2038	1981	1927	1875
3	1886	1839	1794	1753	1713
4	1575	1542	1513	1486	1461
5	1359	1333	1311	1290	1272
6	1200	1178	1158	1142	1127
7	1078	1057	1040	1024	1011
7,6	1018	998	980	965	952
8	982	962	944	929	917
9	904	884	866	851	838
10	840	819	801	785	772
11	786	764	746	729	715
11,5	762	740	721	704	690
12	740	718	698	681	666
13	700	677	657	639	623
13,3	689	666	646	628	612
14	665	642	621	603	586
14,5	649	626	605	586	569

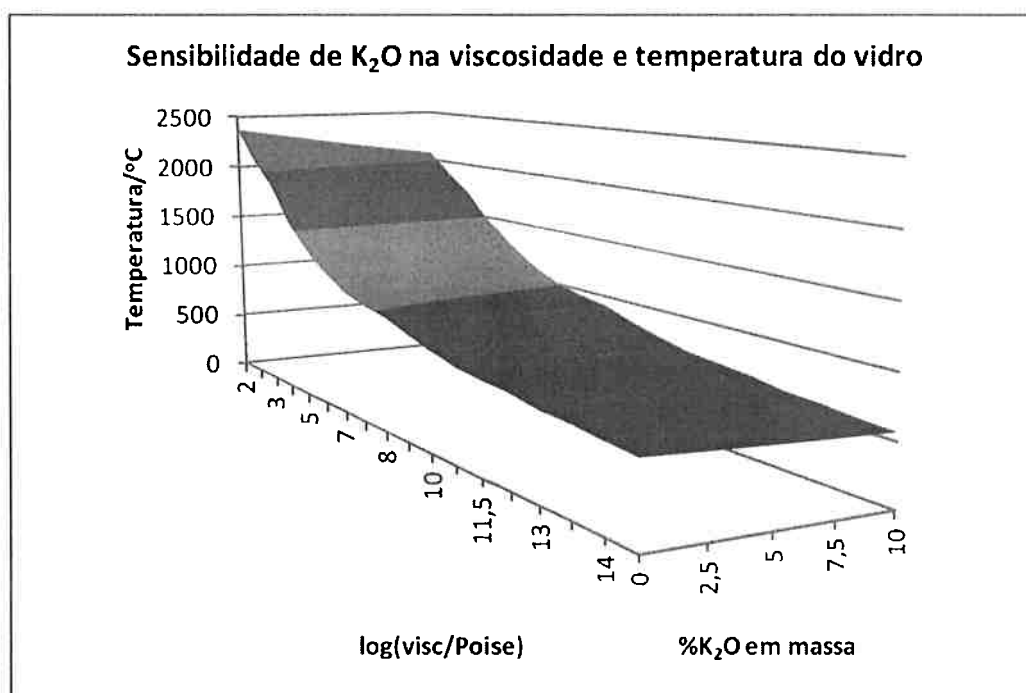


Figura 26. Temperatura versus teor de K_2O com 0% de Na_2O versus viscosidade— modelo Fluegel.

Tabela 27. Valores de temperatura, viscosidade e teor Na_2O variando de 0% a 10%, com soma do teor de K_2O e Na_2O totalizando 10% – modelo Fluegel.

(iii)	T in oC				
log10(visc./Poise)					
% massa de Na_2O	0	2,5	5	7,5	10
2	2071	2038	2007	1978	1950
2,5	1875	1834	1796	1761	1729
3	1713	1668	1627	1589	1556
4	1461	1413	1371	1334	1303
5	1272	1227	1187	1154	1127
6	1127	1084	1049	1020	998
7	1011	972	941	916	898
7,6	952	916	886	864	849
8	917	882	854	833	820
9	838	807	783	766	756
10	772	744	724	710	703
11	715	691	673	663	659
11,5	690	667	651	642	639
12	666	645	630	623	621
13	623	605	593	588	588
13,3	612	594	583	578	579
14	586	569	560	557	560
14,5	569	553	545	543	547

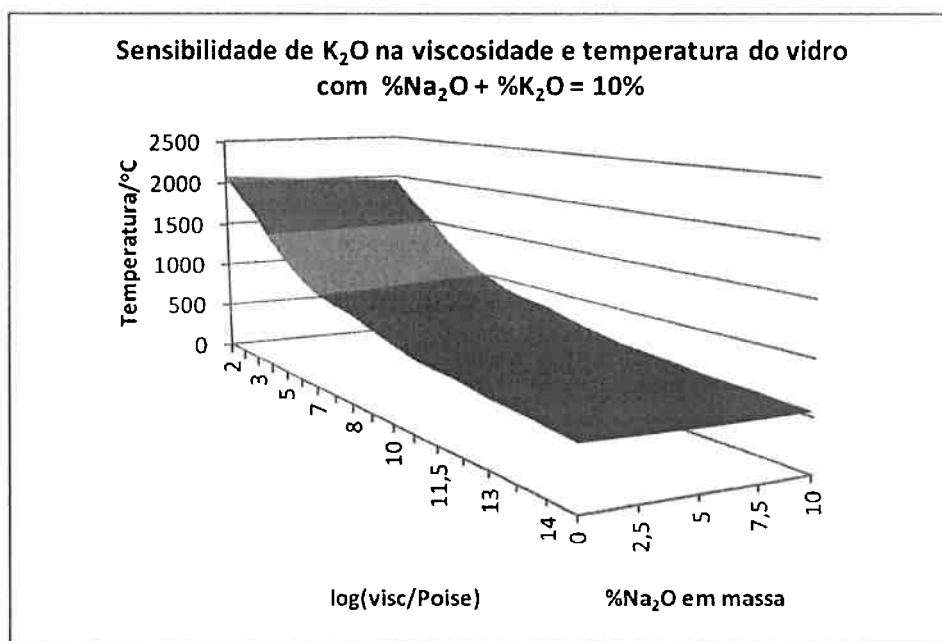


Figura 27. Temperatura versus teor de Na_2O versus viscosidade para composições com $\%\text{Na}_2\text{O}$ e $\%\text{K}_2\text{O}$ somando 10% – modelo Fluegel.

Os dados das figuras 18 a 20 mostram que a viscosidade é mais sensível à presença de Na_2O do que à presença de K_2O , já que, para uma mesma viscosidade, a temperatura da composição com Na_2O é menor do que a da composição com K_2O . Esse fato pode ser melhor visualizado em viscosidades mais baixas.

5.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC/TGA)

A figura 28 mostra a curva de análise térmica do bagaço de cana de açúcar. Observa-se uma banda larga com início entre 200°C e 800°C, o que indica a eliminação de substâncias voláteis e combustão do carbono contido no bagaço da cana.

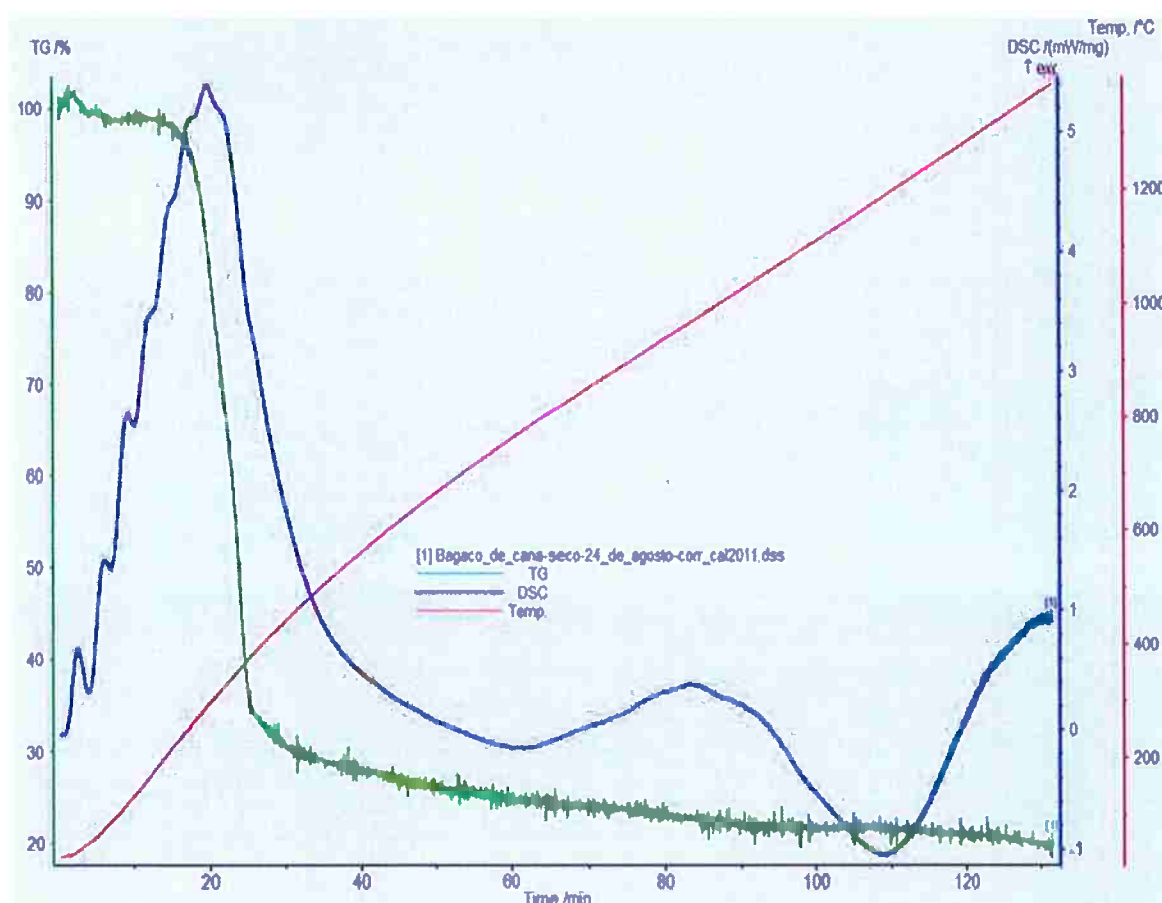


Figura 28. Curva DSC do bagaço da cana de açúcar.

6. Conclusões

A amostra de CBC utilizada no trabalho apresentou composição química com alto teor de sílica, superior a 95%, e baixo teor de óxidos alcalinos, inferior a 1%, com morfologia de grãos uniforme.

Desse modo, a utilização da CBC como substituinte da barrilha pode ser inviável, devido à composição pobre em álcalis. No entanto, a CBC pode ser utilizada na produção de vidros como substituinte da areia, devido ao alto teor de sílica encontrado. Baseando na quantidade de óxido de ferro como fator limitante, é possível substituir até 48% da areia por CBC em vidros brancos e até 60% em vidros âmbar.

Ainda, foram testados os modelos de viscosidade termodinâmico e estatístico, que apresentaram diferenças de valores principalmente para temperaturas abaixo de 1000°C. Motivos para essa diferença podem ser que algumas composições químicas de CBC estavam fora do limite do modelo estatístico ou que os modelos não são comparáveis entre si, dada a diferença em suas metodologias.

A análise de sensibilidade de álcalis na viscosidade mostrou que o Na_2O tem maior influência na viscosidade do que o K_2O , mostrando para uma mesma viscosidade uma temperatura menor, no intervalo de viscosidade estudado de $\log(\eta(\text{Poise}))$ de 2 a 14,5.

Referências

Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL.

AKERMAN, M.; TOFFOLI, S.; GOUVÊA, D. **O Vidro: Natureza, Estrutura e Propriedades.** Escola do Vidro ABC, 2009.

AKRAM, T.; MEMON, S.A.; OBAID, H.. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. Construction and building materials. **Construction and Building Materials**, Vol. 23, 703-712, 2009.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALL, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição especial, maio de 2011.

ARAÚJO, E. B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 19, número 3, PP 325-329, setembro de 1997.

CORDEIRO, G.C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto.** Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

DE PAULA, MARCOS O.; TINÔCO, ILDA DE F.F.; RODRIGUES, CONRADO DE S.; DA SILVA, ELIZABETH N.; SOUZA, CECÍLIA DE F. Potencial da cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial do cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** Campina Grande, Paraíba. 2008.

FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach. **Glass Technol.: Europ. J. Glass Sci. Technol. A**, vol. 48, pp 13-30, 2007.

FREITAS, E. de S. **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de campos dos Goytacazes para uso na construção civil.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Rio de Janeiro, 2005.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K.. Evaluation of bagasse ash as sup supplementary cementitious material. **Cement & Concrete Composites**, Vol. 29, pp. 515-524, 2007.

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, pp.1525-1536, 1998.

LE MOS, J. C. M.; CASTRO, T. M. O. **Uma análise comparativa entre o difusor e a moenda na extração de sacarose**. Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção no curso de Engenharia Química da Universidade de Franca. Franca, 2010

MACEDO, P.C. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Ilha Solteira – SP, 2009.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. **Lea's chemistry of cement and concrete**, edição 4, ed. J. Wiley, pp. 471-631, Nova York, 1998.

MUNDO, S. **Philippines bagasse as a raw material for glass making**. Filipinas. J. Sci., 60; p. 125-133.

PATURAU, J. M. **By-products of the cane sugar industry: na introduction to their industrial utilization**. Ed. Elsevier, 3a edição, p. 411-414, 1989.

RAMIRÉZ, R. A.; GARCÍA, P. M.; REYES, J. M.; JUARÉZ, D. C. A.; PONCE, Y. G. The use of sugarcane bagasse ash and lime to improve the durability and mechanical properties of compacted soil blocks. **Construction and Building Materials**. Ed. Elsevier, p. 296-305, 2012.

ROMERO, M.; RINCÓN, J. M.; TEIXEIRA, S. R. **Crystallization of a SiO₂-CaO-Na₂O glass from sugarcane bagasse ash**. Madrid. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy, 12-13 Novembro 2009.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management 30**. Ed Elsevier, p. 1114-1122, 2010.

SINGH, N. B.; BHATTACHARJEE, K. N.; SHUKLA, A.K Hydration of Portland blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n.9, pp 1485-1488, 1995.

SOUTO, J. M. F. **Avaliação do Desempenho da Cinza do Bagaço de Cana-de-açúcar na Produção de Concretos**. Dissertação de Pós-Graduação. Universidade Estadual de Maringá - PR, 2010.

SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A.; COSTA, F. B.; LONGO, E. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. **Journal of Environmental Management**. Ed, Elsevier, Julho de 2011.

União da Indústria de Cana de Açúcar – ÚNICA, disponível em www.unica.com.br.

United States Department of Agriculture – USDA, disponível em www.usda.gov

ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **J. Am. Chem. Soc.**, 1932