

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Eric Raphael Gaspar Bueno

Beneficiamento de cinza de bagaço de
cana de açúcar visando sua incorporação em
vidros sodo-cálcicos.

São Paulo

2012

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

Eric Raphael Gaspar Bueno

**Beneficiamento de cinza de bagaço de
cana de açúcar visando sua incorporação em
vidros sodo-cálcicos.**

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

Agradecimentos

Aos meus pais, por sempre terem se esforçado ao máximo para me proporcionar oportunidades e tudo aquilo que estava ao nosso alcance.

À Manuela Patria, pelo apoio constante ao longo de todo o curso, fundamental para que eu chegasse até aqui.

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

Ao Marvin Chambi, pelo apoio e orientação durante a etapa de produção das amostras e ensaios.

À Mariana Kudo, pelo auxílio no início do trabalho e pela caracterização da cinza utilizada.

Ao Veríssimo Silva dos Santos, pela análise das amostras no MEV.

À Valquíria de Fátima Justo, pelas análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Guilherme Lenz, pela participação como membro da banca.

À Prof.^a Renata Andrade Kobayashi, pela participação como membro da banca.

Resumo

O bagaço da cana de açúcar é o principal resíduo de sua cultura. Todo o bagaço produzido é aproveitado na produção de energia elétrica no aquecimento das caldeiras e na movimentação das turbinas. Entretanto, o resíduo proveniente desta queima, a cinza do bagaço da cana de açúcar (CBC), com baixo teor de nutrientes, é depositada no solo e não é aproveitada em outro processo. Estudos realizados mostram que a CBC é composta, majoritariamente, de sílica, principal matéria-prima na produção de vidros. Este trabalho, portanto, tem por objetivo avaliar a viabilidade da substituição parcial da areia pela CBC, e, também, do beneficiamento da CBC visando à redução do teor de ferro. Para isso, foram elaboradas cinco composições de vidros, duas delas utilizando a CBC após passar por desferrização. As composições foram fundidas e as amostras de vidro foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios X e por Análise Colorimétrica. Os resultados mostraram que o beneficiamento da CBC é simples de ser realizado, e que a substituição de parte da areia pela CBC produz vidros com propriedades similares às dos vidros sodo-cálcicos produzidos sem a CBC, tanto em termos de coloração, quanto de presença de bolhas, trincas ou presença de segunda fase, quanto da ausência de fases cristalinas na estrutura.

Palavras-Chave: Cana de açúcar; bagaço; cinza; vidro; desferrização; cor; colorimetria

Abstract

The sugar cane bagasse is the main residue of its culture. All of the bagasse produced is reused in the production of electrical energy that is used to fuel boilers and generate steam that moves turbines. However, the residue of this process, the sugar cane bagasse ash (SCBA) is deposited in the soil, despite its low nutrient content. Studies show that the SCBA's composition is, mostly, silica, which is the most important component in glass production. This work aims to evaluate the viability of the partial substitution of the sand by SCBA, and, also, the viability of reducing its iron oxide content. To do this, five glass compositions were prepared, two of them using the SCBA after the application of a magnetic field. The compositions were melted and, after preparation, the samples were analyzed by SEM, X-Ray Diffraction and Colorimetric Analysis. The results show that it's easy to reduce the iron content in the SCBA sample and, also, that the substitution of the sand by SCBA can produce glasses with similar properties as to those of glasses produced without the SCBA, both in terms of color, as to the presence of bubbles, cracks or presence of second phases, and to the absence of crystalline phases.

Keywords: Sugar cane; bagasse; ash; glass; reducing iron oxide content; color; colorimetric analysis

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma de produção de açúcar e etanol (9).	9
Figura 2. Cinzas do bagaço da cana de açúcar (1).	11
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) (14).	12
Figura 4. Tetraedros de silício-oxigênio, SiO_4 , e átomo de silício localizado no interstício dos átomos de oxigênio (23).	14
Figura 5. (a) Sílica cristalina, (b) Sílica amorfa com os átomos de oxigênio representados por esferas brancas e os de silício por esferas pretas. Os traços representam as ligações covalentes (23).....	15
Figura 6. Oxigênios pontantes, representados pelas esferas brancas com a ligação covalente ligando os tetraedros, e oxigênio não-pontantes, sem a ligação covalente, no vidro sodo-cálcico (23).....	15
Figura 7. A variação do volume específico com a temperatura. (a) Definição da temperatura de transição vítreia (L – Líquido, LS – Líquido Super-Resfriado), e (b) intervalo de transição vítreia (β – taxa de resfriamento, com $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$) (27).	18
Figura 8. Esquema representando a refração de um feixe de luz incidindo sobre um meio mais denso (retirado da página www.passeiweb.com/na_ponta_lingua/sala_de_aula/fisica/optica/otica_refracao_da_luz em 31/10/2012).....	19
Figura 9 - Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH (23).....	20
Figura 10 - Dissolução de álcalis do vidro pela água (23)	21
Figura 11 - Ataque da solução básica à rede de sílica (23)	21
Figura 12 - Exemplo de aplicação da sílica vítreia como fibras ópticas..	31

Figura 13 – Exemplos de aplicação de vidros sodo-cálcicos como garrafas, potes e frascos.....	32
Figura 14 - Utensílios domésticos de vidros borossilicatos. <i>Fonte: Santa Marina</i>	33
Figura 15 – Exemplos de aplicação de vidros alumino-borossilicatos. À esquerda, os rolos de fibras de vidro para isolamento térmica e sonora. A direita, a fibra de vidro utilizada para revestimentos de tubulação.....	34
Figura 16 – Vidro ao chumbo 24%, conhecido como cristal. <i>Fonte: Bohemia Crystal Australia.</i>	34
Figura 17 – Exemplo de uso tecnológico de vidros ao chumbo. Vidro bloqueador de radiação após o polimento, para uso em janelas de instalações nucleares. <i>Fonte: Nippon Electric Glass Co.</i>	35
Figura 18 - Vidro de urânio após a incidência de radiação ultravioleta. <i>Fonte: Wikipedia</i>	36
Figura 19 – Representação simplificada do modelo de coordenadas utilizado na determinação de cor do sistema CIE L*a*b* - <i>Fonte: www.colourphil.co.uk</i>	38
Figura 20 – Amostra de CBC utilizada no estudo	46
Figura 21 – Microscopia de CBC com aumento de 50x (a) e 100x (b) (3)	46
Figura 22 – Difração de raios X da amostra de CBC com picos de quartzo de ficha catalográfica ICDD 00-046-1045 (3)	48
Figura 23 - Curva DSC da CBC (3)	49
Figura 24 - Colorímetro utilizado na determinação da cor das amostras de vidro	53
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura marca PHILIPS, modelo XL30	54

Figura 28 - CBC peneirada antes da utilização do eletroímã para o beneficiamento	55
Figura 29 - Ímã com o material magnetizado retirado da amostra de CBC	55
Figura 26 – matérias-primas em pó utilizadas para a composição dos vidros 2, 3 e 4 e os cadinhos refratários de alumina que foram utilizados na fusão	56
Figura 27 – Apresentação no detalhe dos componentes da amostra de vidro 4. Mais a esquerda, a areia (SiO_2), o pó cinza mais escuro é o calcário (CaCO_3), o branco, a barrilha (Na_2CO_3) e, a direita, a CBC peneirada.	57
Figura 30 - Amostras de vidro logo após a retirada de seus respectivos cadinhos	59
Figura 31 - Amostras utilizadas nos ensaios, após o corte, o lixamento e o polimento.	60
Figura 32 - Resultados experimentais obtidos no ensaio de colorimetria.	63
Figura 33 - Difratogramas das amostras de vidro 3 e 4	64
Figura 34 - Gráfico do EDS geral realizado na amostra de vidro 1, com os picos identificados por elementos.....	66
Figura 35 - Gráfico do EDS geral realizado na amostra de vidro 3, com os picos identificados por elementos.....	66
Figura 36 - Gráfico do EDS geral realizado na amostra de vidro 4, com os picos identificados por elementos.....	67
Figura 37 – Superfície da amostra de vidro 1, com o detalhe de uma bolha e seu diâmetro aproximado. É possível observar que a superfície é lisa, com poucas bolhas e sem a aparente presença de segregações ou segundas fases.....	68

Figura 38 - Superfície da amostra de vidro 3, com o detalhe de duas bolhas e seus diâmetros aproximados. A superfície assemelha-se à superfície apresentada na figura anterior 69

Figura 39 - Superfície da amostra 4, que apresentou mais bolhas visíveis em sua superfície, mas, também, não mostrou a presença de segundas fases ou outras heterogeneidades..... 69

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produção de açúcar no mundo 2011/12 – milhões de toneladas métricas	5
Tabela 2. Produção de etanol - 2011.....	5
Tabela 3. Matriz de energia elétrica brasileira - atualizado até jun/2012 (12).....	10
Tabela 4. Diferentes composições químicas da CBC encontradas na literatura (15; 16; 17; 18; 19; 20).	12
Tabela 5. Formadores e modificadores de rede e óxidos intermediários (24).....	16
Tabela 6: Propriedades usuais de vidros ópticos empregados atualmente (25).....	17
Tabela 7: composição média dos vidros mais comuns aplicados atualmente (21).	24
Tabela 8. Produção mundial e resevas de barrilha natural – milhares de toneladas métricas. Fonte: USGS (33).....	26
Tabela 9. Principais colorantes industriais do vidro e a cor produzida (23).....	28
Tabela 10 – Comparação da CBC e de garrafas de vidro (36).....	39
Tabela 11 - 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, utilizados no estudo de Paturau (36)	40
Tabela 12 – Composição da CBC e das fritas de vidro em % em massa (2).....	41
Tabela 13 - Resultado da análise química, valores expressos em % óxidos, base calcinada normalizada a 100%. << = traços (menor que 0,01%) (3).....	47

Tabela 14 – Composição química das matérias-primas vidreiras utilizadas	50
Tabela 15 - Composição das matérias-primas dos vidros criados para os ensaios.....	51
Tabela 16 – Teores esperados de Fe ₂ O ₃ presentes nas amostras de vidro fundidas	58
Tabela 17 - Dados obtidos no ensaio de colorimetria	62
Tabela 18 – Composição das amostras obtidas pelo EDS	68

Lista de Siglas

CBC – Cinza do bagaço de cana de açúcar

FRX – Fluorescência de Raios X

DRX – Difração de Raios X

BTC – Bloco de Terra Comprimida

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA - Termogravimetria

CIE – Comissão Internacional de Iluminação

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Sumário

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos.....	2
3.	Revisão Bibliográfica	3
3.1.	Cana de Açúcar	3
3.1.1.	Histórico	3
3.1.2.	Mercado	4
3.1.3.	Processo produtivo.....	5
3.1.4.	Utilização do bagaço da cana de açúcar.....	9
3.1.5.	Cinzas do bagaço da cana de açúcar	11
3.2.	Vidros	13
3.2.1.	Histórico	13
3.2.2.	Definição e propriedades do vidro.....	14
3.2.3.	Mercado	23
3.2.4.	Matérias-Primas	24
3.2.5.	Fabricação de Vidros.....	28
3.2.6.	Tipos de vidros	30
3.2.7.	Efeito do ferro em vidros	36
3.2.8.	Sílica em vidros	37
3.2.9.	Cor em Vidros	37
3.3.	Estado da Arte: possíveis aplicações da CBC	38
3.3.1.	Fabricação de Vidros.....	39
3.3.2.	Fabricação de Cerâmica Vermelha	42

3.3.3. Fabricação de Concreto e Argamassa	42
3.3.4. Fabricação de Blocos de Terra Comprimida (BTC)	43
4. Materiais e Métodos	45
4.1. Materiais.....	45
4.1.1. Cinzas de Bagaço de Cana de Açúcar.....	45
4.1.2. Matérias-primas Vidreiras.....	49
4.1.3. Cadiinhos	50
4.2. Métodos	50
4.2.1. Elaboração das composições e beneficiamento da CBC ...	50
4.2.2. Fusão e preparação das amostras.....	52
4.2.3. Ensaio Colorimétrico	52
4.2.3. Difração de Raios X (DRX).....	53
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
5. Resultados e Discussões	55
5.1. Elaboração das composições dos vidros e beneficiamento da CBC	55
5.2. Fusão e Preparação das Amostras.....	58
5.3. Colorimetria.....	60
5.4. Difração de Raios X (DRX)	64
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
6. Conclusões	71
7. Bibliografia	72

1. Introdução

O Brasil é, hoje, o maior produtor mundial de cana de açúcar, responsável por 35% da produção mundial e tendo produzido, na safra 2011/2012, aproximadamente 560 milhões de toneladas de cana moída. Devido às políticas de expansão das fontes de energia alternativas, apresenta tendência de crescimento da produção (1).

O processo de cultivo e processamento da cana de açúcar emprega, inclusive, o reaproveitamento do bagaço da cana de açúcar, resíduo fibroso proveniente da moagem, que representa cerca de 25% da massa que compõe a cana (2), como fonte de calor para o aquecimento das caldeiras, produção de vapor e movimentação de turbinas, na etapa de processamento do material, o que faz com que todas as usinas do país sejam auto-suficientes em energia (3). Entretanto, cerca de 2,4% da massa de bagaço queimada se transforma em cinzas, que não são aproveitadas e cuja deposição constitui-se num sério problema ambiental – tomando por base a produção da safra de 2011/2012, estima-se que foram produzidas cerca de 3,36 milhões de toneladas de cinzas.

Até o momento, poucos são os estudos e publicações que investigam uma forma de aproveitamento deste material, o que representaria não apenas um importante desenvolvimento em prol do meio-ambiente, como, também, uma interessante perspectiva econômica para os produtores.

A indústria de vidros, altamente competitiva tanto no mercado interno quanto no externo, está constantemente em busca de alternativas para aprimorar seu processo produtivo. A principal matéria-prima na produção de vidros é a areia, constituída essencialmente por sílica (SiO_2), óxido presente em elevada concentração nas cinzas do bagaço da cana de açúcar (CBC), conforme relatado na literatura e, também, no material utilizado neste estudo.

O fator motivador deste trabalho é, portanto, investigar a viabilidade de substituir, parcial ou completamente, as fontes de sílica empregadas atualmente na produção de cerâmicas vítreas por cinzas do bagaço da cana de açúcar (CBC).

2. Objetivos

Avaliar a viabilidade da substituição, parcial ou total, da sílica utilizada na indústria de vidros, pela CBC, rica em sílica, mensurando seus efeitos nas propriedades do produto final (cor, composição química e microestrutura).

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos sobre os assuntos abordados neste trabalho.

3.1. Cana de Açúcar

Serão levantados dados abrangentes sobre o histórico, dados econômicos, processo produtivo e focando na utilização do bagaço da cana de açúcar e das cinzas do mesmo.

3.1.1. Histórico

A história da cana de açúcar se inicia a mais de 500 anos, quando o açúcar, considerado uma especiaria, era tão valioso quanto o ouro em toda a Europa e o seu plantio, um negócio extremamente rentável. A exploração da cultura da cana, entretanto, não podia ser feita na Europa, principalmente devido a questões climáticas (1).

A colonização brasileira deu a Portugal um território apto a explorar esta cultura da cana, o que começou por volta de 1530, com a expedição de Martim Afonso de Souza. Inicialmente a produção era feita nos engenhos de açúcar, com mão-de-obra escrava (1).

A partir do século XIX, um declínio na produção brasileira de açúcar fez com que o país, que já fora o maior produtor mundial, caísse para a quinta posição. Isso se deu devido à substituição da cultura da cana pelo café. No início do século XX, a cultura da cana voltou a ser explorada para suprir as necessidades do mercado interno. Por volta de 1973, devido à crises internacionais, o setor sucroenergético nacional entrou em crise e a exploração da cultura da cana de açúcar se mostrou uma alternativa viável para a produção do álcool combustível (1).

Em 1975, o governo brasileiro criou o programa Proálcool, que diversificou a produção nacional e aumentou sua produtividade e competitividade no mercado mundial, mas ainda sob diversas regulamentações governamentais. (1)

Após a superação das crises do petróleo, o volume de carros movidos a etanol diminuiu substancialmente, provocando uma crise no segmento sucroenergético. A situação voltou a ser revertida com o surgimento dos motores bicombustíveis e com as perspectivas de futuras crises no abastecimento mundial de petróleo. Atualmente o cultivo da cana deixou de ser regulamentado pelo governo, e esta cultura apresenta um regime que obedece às leis de mercado, de oferta e demanda (1).

3.1.2. Mercado

Atualmente, o cultivo da cana de açúcar ocupa uma área de 8,4 milhões de hectares, o que equivale a cerca de 2,5% da área arável brasileira. O Brasil é o maior produtor mundial, responsável por 35% da produção, seguido por Índia, Tailândia e Austrália. A produção brasileira na safra de 2011/2012 foi de cerca de 560 milhões de toneladas (4).

No Brasil, a produção de cana de açúcar está distribuída, principalmente, pelo Sudeste, Sul e Nordeste, com o estado de São Paulo produzindo cerca de 60% da produção nacional (4).

Com o fim das regulamentações governamentais, a produção de cana de açúcar no Brasil passou a ser controlada pela iniciativa privada, que tem tomado medidas de forma a criar instrumentos de mercado como operações futuras, para proteger os produtores de flutuações de cotações e, também, para auxiliar no desenvolvimento de novas oportunidades de forma a transformar o etanol numa *commodity* ambiental (1).

Em termos de produção de açúcar, um dos principais produtos industrializados obtidos a partir da cana de açúcar, o Brasil é o maior produtor mundial, com uma produção de cerca de 36 milhões de toneladas, equivalente a 21% da produção. A Tabela 1, abaixo, apresenta os principais países produtores de açúcar do mundo, segundo a USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (5).

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) (5). Disponível em <http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/Sugar.pdf>

Já sobre a produção de etanol, outro importante derivado da cana de açúcar, o Brasil também se coloca como importante produtor mundial, com uma produção de 5,57 bilhões de galões. A Tabela 2, apresenta os principais produtores de etanol, segundo a RFA – *Renewable Fuels Association* (6).

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
Australia	0,09
África	0,04

Fonte: RFA, F.O. Lichts (6).

3.1.3. Processo produtivo

Existem mais de 600 variedades de cana no Brasil, que devem ser escolhidas levando em conta a produtividade e a resistência a pragas, dado determinado solo e clima da região. A necessidade de fertilizantes é reduzida pelo retroalimentação dos resíduos gerados no campo (7).

O processo produtivo da cana de açúcar pode ser dividido em quatro etapas: plantio, correção do solo, controle de ervas daninhas e a colheita.

O plantio, para grandes áreas, costuma ser feito mecanicamente. Dos processos mecânicos aplicados, o sistema mais utilizado é o do sulcamento, onde sulcos de 20 a 40 cm de profundidade são abertos no solo (dependendo do tipo de solo em questão) e o adubo é distribuído e incorporado ao sulco. Durante o plantio, é preciso dispor as mudas, inteiras, cuidadosamente, de forma que os brotos e as raízes não encontrem barreiras mecânicas o que permite melhor aproveitamento da umidade do solo (7).

A etapa seguinte é a correção do solo, que utiliza o processo de calagem, no qual se aplica cal ao solo provoca um aumento no pH do mesmo; e a dadubação, que pode ser aplicada por infiltração, pelo uso de veículos ou por aspersão (7).

A seguir, o período mais crítico da cultura da cana de açúcar consiste no controle de ervas daninhas que varia entre o início do crescimento das mudas e cerca de noventa dias de idade. Diversos controles podem ser utilizados nesta etapa, desde o controle químico e o cultivo mecânico até mesmo o capino manual. O método mais eficiente é o controle químico, que consiste na aplicação de herbicidas antes do início do crescimento das mudas em toda a área de cultivo (7).

A colheita da cana de açúcar inicia-se em maio e prolonga-se até novembro, época em que a planta atinge seu máximo estágio de maturação. Entretanto, considerando que nesse período costumam ocorrer muitas chuvas, é comum que se antecipem o final das colheitas, evitando problemas com o transporte e diminuição do rendimento industrial (7).

A colheita pode ser manual ou mecânica, através de colhedoras de cana inteira ou colhedoras de cana picada. Após o corte, o transporte deve ser feito rapidamente para o setor industrial, para seu posterior processamento. Usualmente este transporte é feito em menos de 24 horas (7).

Na colheita mecanizada, não é necessária a queima da palha, já que esta é separada da cana pelo próprio equipamento, que deposita a palha sobre

o solo, aumentando o teor de matéria orgânica e protegendo o solo contra a erosão. Uma colheitadeira é capaz de colher até 800 toneladas diárias de cana de açúcar. No estado de São Paulo, principal produtor brasileiro de cana de açúcar, a colheita mecanizada responde por mais de 55% da colheita realizada. A cana colhida é picada e colocada no caminhão, que encaminha o material até as usinas (3).

Já a colheita manual, é realizada por meio de trabalhadores rurais, que cortam a cana rente ao solo utilizando facões. Neste processo, a queima da palha facilita o trabalho de colheita, além de afastar animais peçonhentos do campo. Segundo o Protocolo Ambiental 2007, assinado pelo Governo de São Paulo e os produtores de cana, está previsto que a colheita manual deve ser encerrada no estado, independente do tamanho da propriedade, até o ano de 2017 (3).

Após a etapa de colheita, uma amostra da cana é retirada e encaminhada para um laboratório, onde, dentre outras variáveis, determina-se o teor de sacarose, que orienta a gestão e a eficiência do processo industrial. Nos principais meses da safra colhida no Centro-Sul do país, o teor da sacarose pode atingir valores de aproximadamente 150kg de sacarose por tonelada de cana de açúcar (3).

O processamento da cana é realizado após a análise laboratorial. O caminhão deposita a carga em esteiras que a encaminham para a moagem, que é feita por meio da pressão de rolos ou por difusores. Daí então, obtém-se o bagaço, resíduo fibroso, que é encaminhado a caldeiras para geração de bioeletricidade. No caso da cana colhida manualmente, primeiro, ela passa por um processo de lavagem para retirada das impurezas. A água empregada é tratada e reutilizada neste processo (7).

O caldo obtido na etapa de moagem é destinado à produção de açúcar ou etanol. A maioria das usinas brasileiras pode produzir ambos e a proporção da produção é definida por variáveis mercadológicas e aspectos técnicos. Os caldos obtidos da primeira e da segunda moagem são mais ricos em sacarose, e tendem a ser encaminhados para a produção de açúcar. Neste caso, a primeira etapa é a realização de tratamento químico que visa a purificação,

seguida de evaporação e cozimento do material, obtendo a sacarose cristalizada. A obtenção dos cristais de açúcar é feito por uma centrífuga, que separa o melaço. Este melaço pode, posteriormente, ser fermentado para produzir etanol. Os cristais obtidos são encaminhados para secadores e, depois, são peneirados e armazenados. Este processo realizado nas usinas leva cerca de 15 horas e cada tonelada de cana de açúcar empregada produz 120kg de açúcar (7).

A produção do etanol é feita pela fermentação e destilação do caldo obtido na moagem, que é purificado por diversos processos de filtragem. Após a filtragem, forma-se o mosto, que é fermentado e misturado à leveduras, obtendo um líquido que é conhecido como “vinho fermentado”. O álcool proveniente deste vinho é recuperado por colunas de destilação e retificação, e é chamado de etanol hidratado, utilizado como combustível em automóveis de motor flex. Para se obter o etanol anidro, que é utilizado na mistura com a gasolina, é preciso submeter o etanol hidratado por um processo de desidratação. O processo de produção do etanol a partir do caldo demora cerca de 15 horas e cada tonelada de cana produz 85 litros de etanol (8).

A Figura 1 apresenta um fluxograma com o processo de produção de açúcar ou álcool:

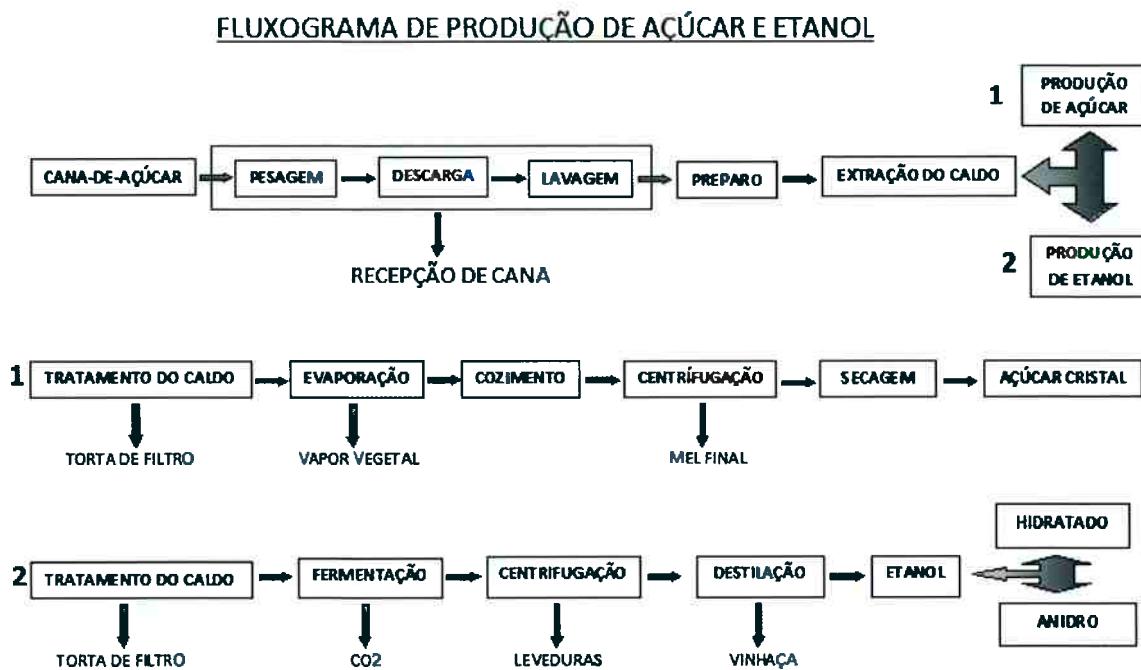


Figura 1. Fluxograma de produção de açúcar e etanol (9).

Em termos de resíduos gerados ao longo do processo, é possível destacar a torta de filtro, proveniente da moagem e da filtração, que é rica em fósforo e é reaproveitada como adubo; a vinhaça, líquido gerado na produção de álcool, rico em potássio e, assim, utilizado como fertilizante; e o bagaço, resíduo fibroso proveniente da moagem (9).

3.1.4. Utilização do bagaço da cana de açúcar

Do processo produtivo e do processamento da cana de açúcar, o resíduo mais importante é o bagaço, que corresponde a aproximadamente 25% da massa de cana moída (10). Por bagaço da cana de açúcar, entende-se, apenas, o caule macerado (11).

A maior parte do bagaço produzido, algo entre 60% e 90% dele, é retroalimentado por esteiras como fonte de energia para o aquecimento das caldeiras, que produzem vapor e movimentam turbinas. 100% das usinas brasileiras são autossuficientes em energia, e um número cada vez maior delas produz mais bagaço de cana do que necessita em seu processo produtivo, comercializando o excedente, que é absorvido pela grade de distribuição,

auxiliando no fornecimento de energia elétrica de inúmeras cidades brasileiras (10).

Existem, ainda, usos não-energéticos para este material, alguns deles, inclusive, já empregados comercialmente, como em ração animal, matéria-prima na indústria de papel e celulose, material alternativo na construção civil, dentre outros (10).

A Tabela 3 (12) apresenta a matriz energética do Brasil. Nela, a cana de açúcar aparece como a terceira maior fonte da matriz energética brasileira, que é considerada a mais limpa do mundo, dada a crescente produção de bioeletricidade e a ampla utilização de etanol.

Tabela 3. Matriz de energia elétrica brasileira - atualizado até jun/2012 (12).

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

No início de 2010, a cana contribuía com 2.000 MW médios, ou 3% da eletricidade utilizada no país. Caso todo o potencial da cana seja utilizado, o

total gerado pode chegar a 13.000 MW médios até 2.021, suficiente para iluminar países inteiros como a Suécia ou a Argentina (1).

Mesmo com todas essas aplicações, ainda há um excedente de bagaço de cana de açúcar não utilizado e que poderia ser aproveitado. De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization*), a energia contida em uma tonelada de bagaço corresponde a 2,85 GJ (11). Assim, a aplicação do bagaço como fonte alternativa de energia, é uma alternativa a ser, ainda, muito explorada.

3.1.5. Cinzas do bagaço da cana de açúcar

Conforme mencionado anteriormente, cerca de 60% a 90% do bagaço é queimado e retroalimentado no processo. As cinzas produzidas desta combustão, que atingem um volume estimado de 4 milhões de toneladas por ano (10), configuraram-se num sério problema ambiental, uma vez que não existem, na maioria das vezes, práticas de disposição deste resíduo. A Figura 2, abaixo, apresenta um depósito de CBC:



Figura 2. Cinzas do bagaço da cana de açúcar (1).

A sílica (SiO_2) presente em grande quantidade na CBC pode ser explicada pela absorção, pelas raízes da planta, do 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 possível é a areia da lavoura, não retirada por completo na etapa de lavagem da cana de açúcar (13).

A composição exata da CBC apresenta muita variação, já que depende do tipo de cana que gerou o bagaço, dos processos de lavagem e queima, dos

tipos de herbicidas e fertilizantes empregados, além de fatores naturais como o clima, a água e o solo do local de cultivo. Durante a queima, a liberação de carbono faz com que sejam geradas cinzas com colorações diferentes. Quanto maior a temperatura e o tempo dentro da caldeira, mais carbono é liberado, e mais clara é a cinza, conforme é possível observar na Figura 3 (14):

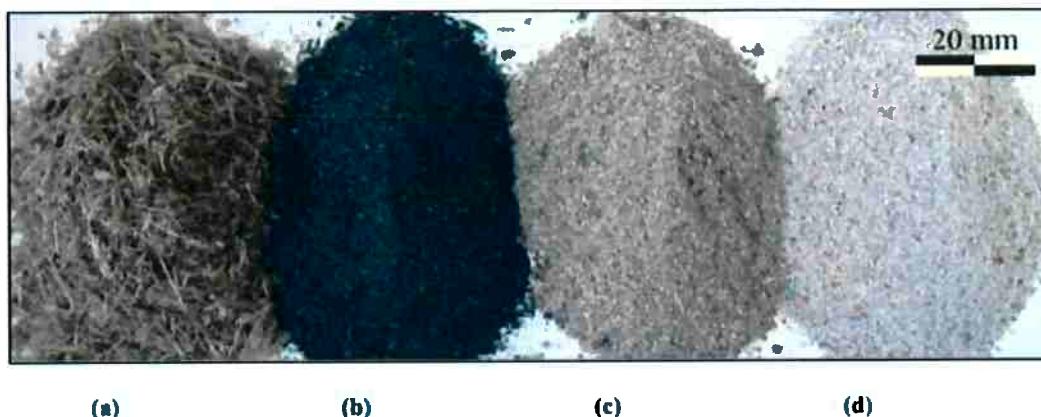


Figura 3. Bagaço de cana de açúcar (a) e cinzas após queima do bagaço em caldeira: cinza com alto teor de carbono, combustão incompleta (b), cinza com menor teor de carbono (c) e cinza a partir de combustão completa (d) (14).

Diante destes fatores citados acima, a Tabela 4, a seguir, apresenta a grande variação de composição de CBC observada na literatura:

Tabela 4. Diferentes composições químicas da CBC encontradas na literatura (15; 16; 17; 18; 19; 20).

Composto	Quantidade (% massa)							
	FREITAS (2006)		HERNÁNDEZ COAGRO PARAÍSO (1998)		GANESAN (2007)		AKRAM et al. (2009)	SINGH et al. (2000)
	sem calcinar	sem calcinar						
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	

O aproveitamento destas cinzas representaria enorme benefício ambiental, além de uma oportunidade de aumento de receitas dos produtores da indústria sucroenergética, já que este resíduo teria novo destino, ao invés do simples descarte.

3.2. Vidros

Aqui, serão abordados dados sobre o histórico de uso do vidro, definição e propriedades, dados econômicos, divisão das matérias-primas, tipos de vidros, efeito do ferro, importância da sílica e informações sobre a determinação da cor em vidros.

3.2.1. Histórico

Não se sabe ao certo quando o vidro começou a ser usado pelo ser humano. Existem registros, no entanto, que confirmam que ele já era usado desde 7.000 a.C., pelos fenícios, pelos sírios e pelos babilônios. Por volta de 1.500 a.C., no Egito, o vidro passou por uma série de desenvolvimentos, passando a ser usado para diversas aplicações como adornos e embalagens (21).

Nova revolução produtiva do vidro ocorreu por volta de 100 a.C., quando os fenícios desenvolveram a técnica do tubo de sopro, e os romanos massificaram o uso deste material, utilizando-o em objetos de uso cotidiano e em janelas (21).

O novo período de crescimento acelerado da produção e consumo de vidros se deu na Idade Média, quando a Igreja passou a utilizar vitrais coloridos. A partir daí, Veneza se desenvolveu como o grande centro mundial da produção vítreia. Por volta do século XVII, novos desenvolvimentos produtivos como a utilização de instrumentos ópticos e a descoberta novos tipos de vidro, além do aperfeiçoamento da rolha, difundiram o uso do vidro como recipiente para armazenagem de bebidas (21).

A partir da Revolução Industrial, o vidro se expandiu por todo mundo, aplicado nos mais diversos usos, desde a construção civil e aparelhos eletrônicos, até o seu uso em garrafas, frascos, copos, entre muitas outras aplicações (21).

3.2.2. Definição e propriedades do vidro

A definição deste material diz que “vidros são materiais de estrutura desordenada que apresentam o fenômeno de transição vítreia” (22). Outra definição conhecida é a dada pela ASTM (American Society for Testing and Materials) que diz que “vidro é um produto inorgânico da fusão que foi resfriado até uma condição de rigidez, sem se cristalizar”.

Os vidros comuns são compostos majoritariamente por Sílica (SiO_2). Estes vidros possuem estrutura não cristalina e não organizada a longas distâncias, e podem possuir tanto ligações covalentes quanto ligações iônicas. Eles são compostos por redes, formadas por tetraedros de silício-oxigênio onde um átomo de silício está localizado no interstício de quatro átomos de oxigênio, como é possível observar na Figura 4, a seguir (23):



Figura 4. Tetraedros de silício-oxigênio, SiO_4 , e átomo de silício localizado no interstício dos átomos de oxigênio (23).

Os átomos de silício possuem valência quatro e, assim, estabelecem ligações com quatro átomos de oxigênio. Os tetraedros de silício se ligam através de seus vértices. Sendo assim, ocorre um compartilhamento de um átomo de oxigênio entre dois tetraedros, formando, portanto, uma rede tridimensional (23). A situação acima pode ser observada na Figura 5, que apresenta a estrutura formada pelos tetraedros de sílica:

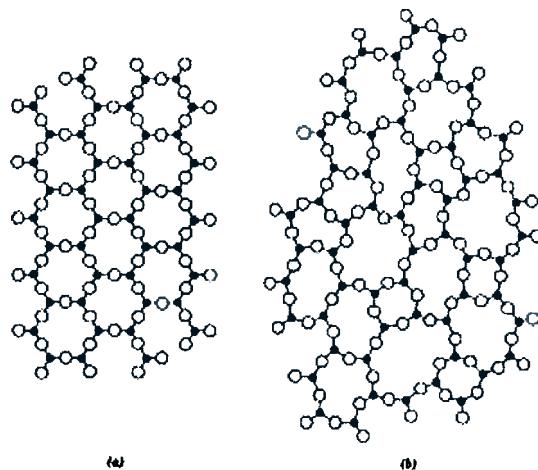


Figura 5. (a) Silica cristalina, (b) Silica amorfa com os átomos de oxigênio representados por esferas brancas e os de silício por esferas pretas. Os traços representam as ligações covalentes (23).

Os átomos de oxigênio compartilhados são denominados oxigênios “pontantes”. Podem existir átomos que se ligam ao oxigênio por ligação iônica, quebrando a continuidade da rede de tetraedros. Este átomo de oxigênio é, portanto, chamado de “não-pontante” e pode ser observado na Figura 6. Oxigênios não-pontantes podem ser encontrados quando existem na estrutura do vidro óxidos alcalinos e alcalino terrosos introduzidos para exercer a função de fundentes e/ou estabilizantes, quebrando a continuidade da rede e, assim, diminuindo a viscosidade do vidro (23).

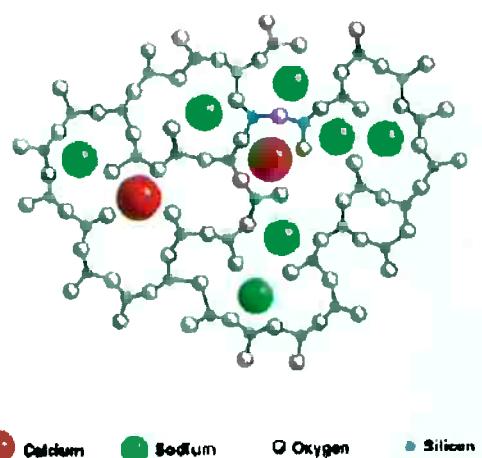


Figura 6. Oxigênios pontantes, representados pelas esferas brancas com a ligação covalente ligando os tetraedros, e oxigênio não-pontante, sem a ligação covalente, no vidro sodo-cálcico (23).

Existem diversos tipos de óxidos que podem ser incorporados aos vidros. Os óxidos que efetivamente formam rede (a exemplo da sílica) são denominados “formadores de rede”. Aqueles que formam ligações iônicas com os oxigênios não pontantes são chamados “modificadores de rede” (em sua maioria, cátions mono ou bivalentes). Íons de maior valência, como o zinco ou o alumínio, podem ser tanto formadores quanto modificadores de rede, o que varia em função da natureza e quantidade dos demais elementos presentes no vidro (24). A Tabela 5 apresenta os principais formadores de rede e os principais modificadores de rede.

Tabela 5. Formadores e modificadores de rede e óxidos intermediários (24)

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

No ano de 1932, Zachariasen 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 àquelas do cristal correspondente”, no seu artigo intitulado *The Atomic Arrangement in Glass*. A análise das estruturas levou-o a estabelecer quatro regras para a formação de vidros de óxidos (24):

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

Dentre as propriedades mais importantes dos vidros, podem ser destacadas a temperatura de transição vítreia, e suas propriedades ópticas, químicas, térmicas e de viscosidade. Elas serão abordadas mais a fundo a

seguir. A Tabela 6 apresenta algumas propriedades típicas dos vidros de óxidos mais comuns empregados atualmente (25):

Tabela 6: Propriedades usuais de vidros ópticos empregados atualmente (25)

Isotrópicos	
Ópticas	Transparentes, opacos ou Coloridos
	Índice de Refração: 1,2 a 2,2
Mecânicas	Duros e Frágeis ($K_{IC} < 1,0 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}} \text{m}^{0.5}$)
Elétricas	Isolantes a condutores ($\sigma(T_a) = 10^{-6}$ a $10^{-18} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)
Químicas	Resistentes a ácidos até solúveis em H_2O
	Expansão: $0,3 \times 10^{-6}$ até 30×10^{-6}
Térmicas	T_g : 150 a 1200°C
	Metaestáveis: podem se cristalizar (Vitro-cerâmicas)
Matérias-primas	Abundantes: Contêm, principalmente, Si, O, Al, Ca, Na e Mg
Processo	Facilmente recicláveis

3.2.2.1. Temperatura de Transição Vítreia

A transição vítreia é um fenômeno típico de alguns fluídos que, quando resfriados gradualmente a partir de sua temperatura de fase líquida, não se cristalizam, tornando-se um líquido super-resfriado. Com o contínuo decréscimo de temperatura, ocorre um contínuo aumento de viscosidade até que, numa determinada faixa de temperatura (temperatura de transição vítreia), apresentam comportamento mecânico de sólidos – um sólido rígido não cristalino, ou seja, com seus átomos não apresentando mobilidade translacional (22). Este é um comportamento reversível e, quando o material é aquecido, o inverso é observado (26). O fenômeno da transição vítreia pode ser observado no gráfico da Figura 7(a).

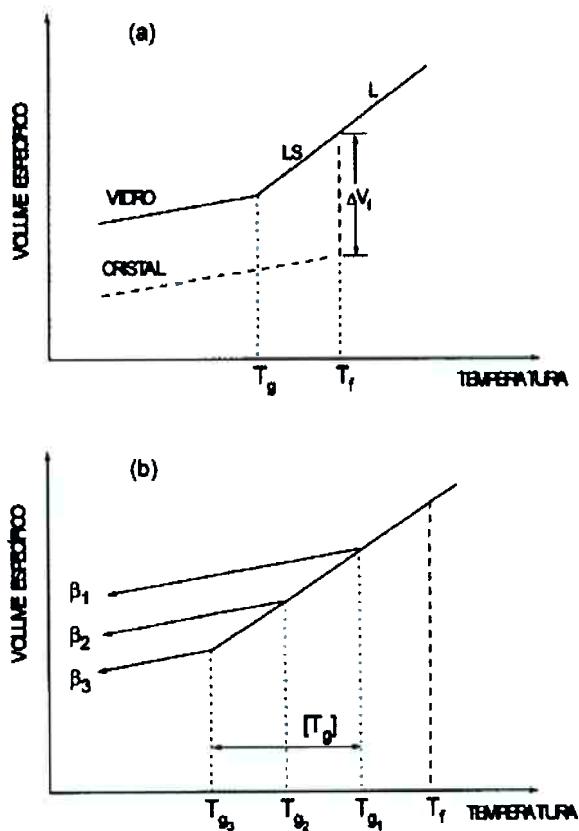


Figura 7. A variação do volume específico com a temperatura. (a) Definição da temperatura de transição vítreia (L – Líquido, LS – Líquido Super-Resfriado), e (b) intervalo de transição vítreia (β – taxa de resfriamento, com $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$) (27).

A temperatura de transição vítreia (T_g) é uma das principais propriedades no estudo dos vidros. Ela varia com a taxa de resfriamento sendo que um resfriamento rápido a desloca para temperaturas mais elevadas, e um resfriamento lento, para temperaturas mais baixas. Este é o motivo pelo qual ela costuma ser definida como uma faixa de temperaturas. Esta faixa de temperaturas, conhecida como faixa de transformação, pode ser observada na Figura 7(b) (27).

3.2.2.2. Propriedades Ópticas

Outro conjunto de propriedades importantes para o estudo de vidros são suas propriedades ópticas, que determinam opacidade, cor, etc. Os vidros apresentam estrutura tridimensional randômica e, por isso, têm a característica de serem isotrópicos. Assim, um vidro com massa homogênea e livre de tensões é considerado opticamente isotrópico (28).

Um feixe de luz incidente sobre a superfície do vidro é parcialmente refletido, refratado e absorvido, devido às características de cor e de diferenças de densidade entre o ar e o vidro. O mesmo ocorre quando o feixe atravessa a superfície oposta do material (28).

A refração da luz é medida pelo índice de refração n , que mede a relação entre as velocidades de propagação da luz nos diferentes meios (ao passar de um meio menos denso, para outro mais denso, a velocidade da luz é reduzida) (28). Este fenômeno pode ser observado na Figura 8.

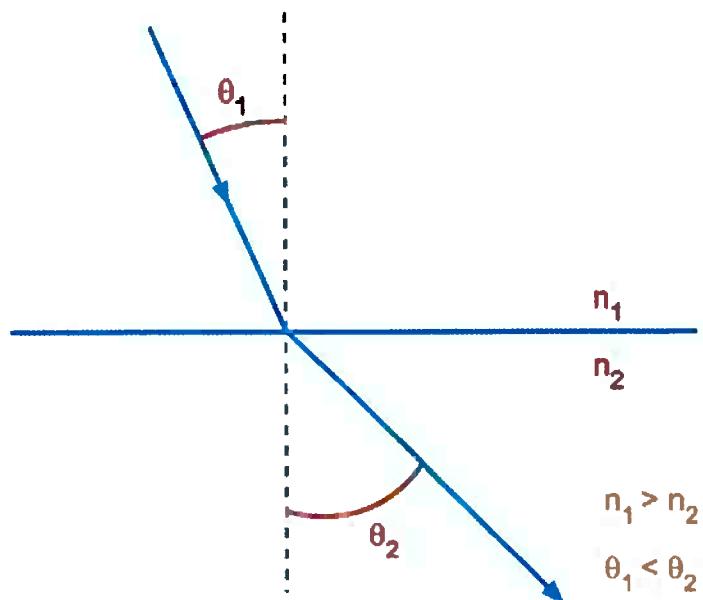


Figura 8. Esquema representando a refração de um feixe de luz incidindo sobre um meio mais denso (retirado de página na internet em 31/10/2012)

O índice de refração é obtido através da seguinte fórmula:

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

Caso a incidência não seja perpendicular à superfície do vidro, o feixe sofrerá um desvio em relação à normal à superfície (28). Dessa forma, o índice de refração seria determinado pela relação:

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

Em superfícies polidas, geralmente, a refração é pequena. A fração de luz refletida para incidência perpendicular (R) depende do índice de refração e pode ser obtida através da relação de Fresnel, que relaciona os índices de refração do ar (n_1) e do vidro (n_2) (28):

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

Vidros ao chumbo são mais densos e possuem como característica um brilho mais intenso, devido ao fato de refletirem mais a luz incidente (28).

3.2.2.3. Propriedades Químicas

Os vidros têm destaque por sua durabilidade química, porém não podem ser considerados completamente inertes, já que, quando em meio aquoso, todos os vidros têm sua superfície alterada (28).

Vidros são resistentes a soluções ácidas, exceção feita ao ácido fluorídrico (HF), e a soluções levemente básicas ($\text{pH} < 9$). Com soluções mais básicas, eles apresentam vulnerabilidade. Esta vulnerabilidade é apresentada no gráfico da Figura 9, que apresenta a quantidade de sílica removida pela variação do pH. Observa-se que, até o $\text{pH}=9$, a quantidade removida é bastante pequena, mas aumenta significativamente a partir desse pH (23).

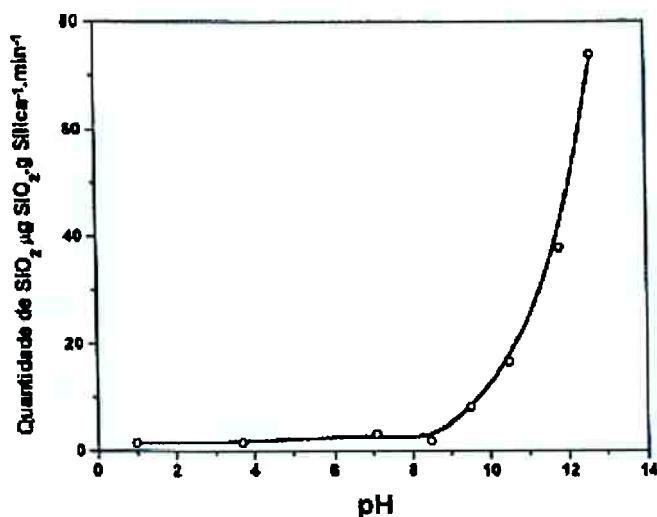


Figura 9 - Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH (23).

A degradação do vidro atacado pela água depende do teor de álcalis do vidro. Esta degradação ocorre em dois estágios, a saber:

Estágio 1: troca iônica entre íons alcalinos e alcalino terrosos (Na , K , Mg e Ca) do vidro, e os íons hidroxila (OH^-) da solução onde está o vidro. Não ocorre alteração da estrutura de sílica neste estágio. Ocorre liberação de álcalis para a solução, aumentando seu pH (23). Este estágio é descrito na Figura 10.

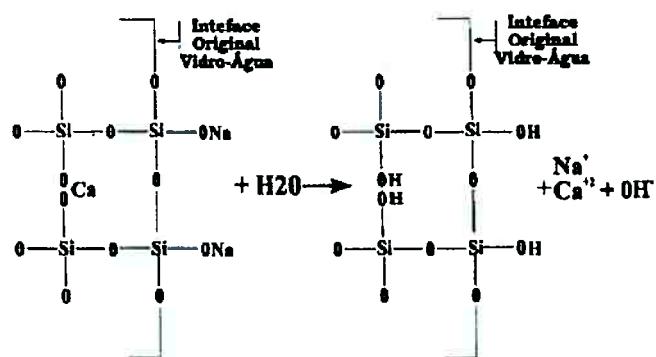


Figura 10 - Dissolução de álcalis do vidro pela água (23)

Estágio 2: ocorre caso o estágio 1 tenha acontecido em um volume de solução reduzido. Nesse caso, o aumento do pH provoca ataque à superfície do vidro, alterando a estrutura da sílica. Isso acontece principalmente durante a estocagem do vidro, quando gotículas de umidade tendem a condensar-se na superfície. Para evitar a ocorrência deste problema em placas de vidro, costuma-se utilizar folhas de papel ácido entre as placas (23). Este estágio está representado na Figura 11.

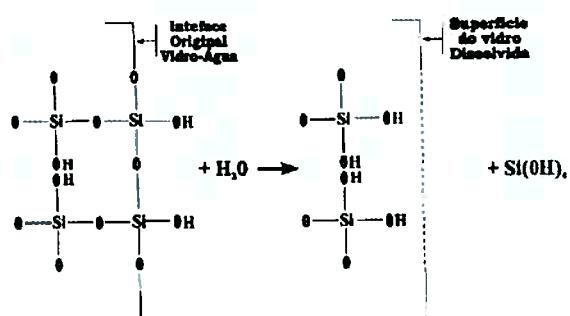


Figura 11 - Ataque da solução básica à rede de sílica (23)

Em vidros que requerem maior resistência química, utiliza-se como fundente o óxido de boro, que também é um formador de rede e que reduz a viscosidade da sílica fundida (23).

3.2.2.4. Propriedades Térmicas

Vidros são considerados maus condutores de calor, o que provoca uma diferença de temperatura entre as superfícies, quando se aplica calor em uma delas. A diferença de temperaturas, ainda que por um intervalo de tempo reduzido, gera tensões de tração na superfície de temperatura mais baixa, devido à dilatação da superfície aquecida, podendo provocar trincas ou até mesmo, o rompimento do material. Dessa forma, é possível concluir que a capacidade de resistir a choques térmicos é inversamente proporcional à dilatação do vidro (28).

O coeficiente de expansão térmica do vidro varia com sua composição química. Assim, por exemplo, um vidro sodo-cálcico de 4 a 5mm de espessura resiste a uma diferença de temperaturas de até cerca de 60°C apenas, o que torna temerária sua aplicação para, por exemplo, o despejo de água fervente (3).

A diferença de temperatura entre a superfície quente e a fria é menor, quanto menor a espessura da peça, o que a torna mais resistente a choques térmicos (3).

Para aumentar a resistência a choques térmicos do vidro, podem ser adotados dois métodos. O primeiro é a témpera (térmica ou química), que resulta numa superfície que apresenta esforços residuais de compressão, o que dificulta a quebra da peça. O segundo método é a mudança de composição do vidro, para outra de menor dilatação térmica, como por exemplo, a dos vidros borossilicatos, que dilatam cerca de 50% menos que os vidros sodo-cálcicos (3).

3.2.2.5. Viscosidade

Outra importante propriedade no estudo dos vidros, que tem impacto direto nas condições de fusão e de consumo de energia, interferindo no custo de produção. Um controle da viscosidade é fundamental para a produção de

um vidro de boa qualidade. Este controle é realizado por meio do controle estrito da temperatura durante a formação do vidro e durante seu resfriamento (29).

A viscosidade depende da composição química do vidro. Sua determinação e sua variação com a temperatura a partir de uma composição conhecida viabiliza o controle do processo de fabricação. Existem diversos estudos e modelos relacionados a este tema (29).

3.2.3. Mercado

O Brasil é autossuficiente na produção de vidros para praticamente todos os segmentos de produtos de vidro (embalagens, planos, domésticos, técnicos, etc.). Como exemplo do tamanho desses mercados, apresenta-se, neste tópico, dados quantitativos de consumo e produção do segmento de mercado de vidros planos no Brasil e no mundo.

Segundo a ABRAVIDRO (Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos), o mercado de vidros planos no Brasil teve um faturamento de R\$ 1,278 bilhões, em 2008, apresentando uma capacidade produtiva de 1,28 milhões de toneladas, com investimentos da ordem de US\$ 200 milhões e exportações da ordem de US\$ 130 milhões (30).

O mercado vidreiro brasileiro tem capacidade para atender às demandas do mercado interno e ainda exporta parte de sua produção. Seu desenvolvimento permite que as empresas nacionais consigam atingir qualidade semelhante àquela dos fabricantes estrangeiros (30).

Segundo o Grupo NSG (Nippon Sheet Glass Co. Ltd.), o mercado mundial de vidros planos em 2010 movimentou cerca de 56 milhões de toneladas métricas, com um faturamento de produtos primários de cerca de € 23 bilhões. Levando em conta, também, produtos secundários, este faturamento atinge cerca de € 53 bilhões. Este mercado apresenta crescimento aproximadamente constante, de 4 a 5% por ano, nos últimos anos (31).

Da demanda total de vidros planos, estima-se que 58,9% dela seja destinada à produção de vidros planos de alta qualidade. Cerca de 35,7% é

destinada para a produção de vidros planos de baixa qualidade, produzido, prioritariamente, na China (31).

No ano de 2010, 40% do vidro produzido foi destinado para a construção civil, e 6,6%, para a indústria automotiva. Estas duas aplicações são os principais fatores que impulsionam o crescimento da demanda mundial por vidros planos. Os mercados emergentes são considerados focos para o crescimento da demanda mundial de vidros (31).

3.2.4. Matérias-Primas

Industrialmente, as matérias-primas vidreiras podem ser classificadas em vitrificantes, (fontes de sílica, SiO_2), fundentes (barrilha, Na_2CO_3), estabilizantes (calcário, CaCO_3), afinantes (sulfato de sódio, Na_2SO_3) e colorantes (ou descolorantes) (23). O tipo de vidro mais produzido no mundo pertence à família denominada “sodo-cálcico” e apresentam a seguinte composição típica:

Tabela 7: composição típica dos vidros mais comuns aplicados atualmente (21).

Oxido	% em vidros comuns
SiO_2	74
Al_2O_3	2
Fe_2O_3	0,1
CaO	9
MgO	2
Na_2O	12
K_2O	1

As matérias-primas vitrificáveis são, em geral, sólidos granulados de origem mineral, com tamanhos variando entre 0,1 a 2 mm. A granulometria é importante, em especial na etapa de fusão e na mistura das matérias-primas. Quanto menor o grão, maior a superfície específica e mais fácil a fusão.

Entretanto, partículas excessivamente finas formam muito pó durante a mistura das matérias-primas e durante sua introdução no forno de fusão, fazendo com que ocorram muitas perdas de material durante a manipulação, ou por arraste por gases de combustão. A uniformidade nos tamanhos das partículas das matérias-primas que serão misturadas é importante para garantir maior homogeneidade (23).

Diversas matérias-primas são utilizadas, com o objetivo de alterar alguma propriedade específica do vidro, como, por exemplo, o óxido de magnésio (MgO), introduzido para aumentar a resistência térmica e mecânica, ou o óxido de alumínio (Al_2O_3), que aumenta a resistência à devitrificação do vidro (32). Do ponto de vista industrial, as matérias-primas são agrupadas em cinco classes, segundo suas funções no vidro:

4.1. Vitrificantes

Os vitrificantes são as matérias-primas passíveis de se tornarem vidros, ou seja, resultam em óxidos que são formadores de rede. Industrialmente, a matéria-prima vitrificante básica é a sílica, originada, principalmente, da areia (23).

4.2. Fundentes

Vidros formados exclusivamente por sílica são de excelente qualidade, porém exigem altíssimas temperaturas de fundição, o que aumenta muito o custo de produção. Por isso, são utilizados fundentes, que se fundem em temperaturas muito inferiores às da sílica, e ajudam na dissolução da areia, baixando assim a temperatura necessária para a fusão do vidro (23).

O principal fundente utilizado é a barrilha, um carbonato de sódio (Na_2CO_3) produzido industrialmente a partir da salmoura ou da purificação da trona, mineral também conhecido como barrilha natural. Em geral, a barrilha representa cerca de 20% em peso na composição do vidro, mas de custo mais elevado, podendo representar cerca de 60% do custo total de matérias-primas (23).

O Brasil não produz barrilha, e a importa de países da Europa e dos Estados Unidos. A Tabela 8 apresenta os principais produtores mundiais de barrilha natural e suas reservas (33).

Tabela 8. Produção mundial e resevas de barrilha natural – 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: USGS (33)

4.3. Estabilizantes

Vidros produzidos apenas com areia e barrilha requerem temperaturas razoáveis de trabalho, mas se tornam mais solúveis à medida que o teor de Na₂O aumenta, dissolvendo-se na presença de água para teores elevados desse óxido (23).

Assim, óxidos estabilizantes são utilizados para reduzir-se a solubilização de componentes do vidro na presença de água. O principal óxido utilizado como estabilizante é a cal, o óxido de cálcio (CaO), geralmente obtido a partir do calcário, e proporciona estabilidade contra ataques de agentes atmosféricos (23).

Esta é a razão para o nome da família de vidros mais comum, a dos vidros sodo-cálcicos (sódio, da barrilha, e cálcio, do calcário).

Outros estabilizantes importantes que são usados são o óxido de magnésio, proveniente da dolomita, e o óxido de alumínio (ou alumina), vindo do feldspato (3).

4.4. Afinantes

O vidro é um material de alta viscosidade, mesmo a altas temperaturas, e suas matérias-primas liberam muitos gases durante a fusão. No primeiro estágio da fusão, temos a formação de muitas bolhas, que ficam presas em seu interior devido à alta viscosidade (26).

Assim é necessário “afinar” a massa, permitindo a saída das bolhas. Para afinar a massa, é feita a adição de pequenas quantidades de sulfato de sódio (Na_2SO_4), que é capaz de se liquefazer somente em altas temperaturas, mas não se dissolve no vidro, concentrando-se ao redor das bolhas (23).

A saída das bolhas se dá a temperaturas acima de 1000°C, quando o sulfato de sódio se decompõe violentamente, gerando grande quantidade de SO_2 , que formam bolhas grandes que sobem à superfície, arrastando as bolhas menores (23).

4.5. Colorantes

A coloração é outra propriedade importante dos vidros. Vidros sem contaminantes, como os descritos até o momento, são incolores. Para definir a coloração do produto final, diversos colorantes são utilizados, dependendo da aplicação a que o produto de vidro será destinado. No caso de se desejar obter vidros incolores, também podem ser empregados agentes descolorantes (23).

Os colorantes são óxidos metálicos, principalmente de metais de transição, que se dissolvem na massa e interagem com a luz (23). Os colorantes mais comuns estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Principais colorantes industriais do vidro e a cor produzida (23).

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. Fabricação de Vidros

A produção de vidros, na grande maioria das indústrias, é um processo contínuo onde o vidro é produzido continuamente no forno de fusão. Todos os materiais que entram no forno estarão presentes no produto final, o que se constitui na grande diferença da produção de vidros para outros processos utilizados na siderurgia, onde as impurezas são direcionadas à escória e são, posteriormente, eliminadas (3).

A produção pode ser dividida em quatro etapas: a definição e preparação da composição, a fusão, a conformação e o recozimento (21).

A preparação da composição é feita a partir de matérias-primas granuladas, que costumam ser armazenadas em silos. As quantidades a serem utilizadas são mensuradas em balanças que, após a pesagem, conduzem o material a um misturador que produz a chamada mistura vitrificável, que é encaminhada para a etapa de fusão (21).

A fusão é feita em um forno, a altas temperaturas (aproximadamente, 1500°C-1550°C, para vidros sodo-cálcicos comuns) e a mistura vitrificável é transformada em vidro fundido. O processo é feito em fornos contínuos, de alimentação constante, e a fusão ocorre conforme o material é arrastado. Os fornos são constituídos de uma piscina de vidro fundido e, conforme o material funde, é incorporado ao banho. Ao ser retirado do forno, o material é imediatamente encaminhado à etapa de conformação (21).

Durante a conformação, o vidro chega à forma do produto final. O processo usado para realizar a conformação varia com o produto final desejado e, também, com os recursos disponíveis. De forma geral, o processo consiste na redução gradual da temperatura do material, que faz com que a sua viscosidade aumente. A conformação se dá após um intervalo de tempo bem definido, quando a viscosidade do material permite que ele seja conformado, ou seja, quando o produto não está rígido, mas que, também, permita o manuseio do produto, dando forma a ele. Assim, o tempo para realizar a conformação depende da taxa de resfriamento e da composição do vidro (21).

No caso da conformação industrial de vidros para embalagens (garrafas, frascos e potes), a massa fundida é encaminhada por canais de distribuição (*feeders*), que condicionam a temperatura da massa, ou seja, a aquecem ou resfriam conforme necessário, até chegar às máquinas de conformação. As máquinas de conformação recebem a massa fundida do *feeder* que, em sua extremidade, conhecida por panela, possui um orifício na parte de baixo, por onde o vidro é retirado. Durante a retirada, forma-se uma gota que é cortada por uma tesoura metálica. A partir daí, a conformação ocorre em três etapas. Primeiramente, é formado o gargalo: a gota de vidro cai dentro de um molde e recebe uma compressão com ar comprimido para formar a boca da peça. Depois, ar é soprado dentro do gargalo (pela boca) criando o espaço interno no “pré-forma” da embalagem, formando o chamado “*parison*”. Por fim, este “*parison*” é transferido ao molde que dará a forma final do produto, onde a superfície externa é formada em poucos instantes depois da introdução no molde e a superfície interna é obtida por sopro de ar comprimido (novamente pela boca do “*parison*”) no interior do recipiente (21).

Por fim, após estas etapas, não importando qual a composição ou o processo de conformação utilizado, o vidro precisa passar pelo tratamento térmico de recozimento, que consiste num esfriamento lento até a temperatura ambiente, que permite a redução das tensões internas que surgem durante a conformação e que fragilizam e, algumas vezes, até podem quebrar a peça. A etapa de recozimento é realizada em fornos tipo túnel, com entrada próximo do local onde é feita a conformação e saída, geralmente, no local onde será feito o controle de qualidade. Os únicos vidros que não precisam ser recozidos são as

fibras de vidro e alguns produtos domésticos que, após a têmpera, já estão finalizados (21).

Durante o processo de fabricação de vidros, uma propriedade que requer constante controle é a viscosidade. Conforme mencionado anteriormente, ela varia com a composição do vidro. No início da conformação, a viscosidade não pode ser tão baixa que impossibilitaria a conformação de uma peça, mas, também, não pode ser elevada a ponto de dificultar o processo. Durante a conformação, com o resfriamento, o vidro se torna mais viscoso e, ao final do processo, ele deve estar suficientemente viscoso para que o material mantenha sua forma em definitivo (3).

3.2.6. Tipos de vidros

Os vidros costumam ser divididos em grandes grupos, dependendo da sua composição química: a sílica vítreia; os vidros sodo-cálcicos, os mais comuns, que correspondem a cerca de 90% do vidro produzido no mundo (34) e são aplicados em embalagens e na fabricação de vidros planos, aplicados na indústria automobilística, na construção civil e em aparelhos eletrônicos; os borosilicatos, aplicados em utensílios domésticos que requerem maior resistência ao choque térmico, comumente denominados como vidro “tipo Pyrex”; os vidros alumino-borosilicatos, mais viscosos em altas temperaturas que os borosilicatos e mais resistentes ao ataque químico; os vidros ao chumbo, que são utilizados em aplicações que requerem maior apelo estético (maior brilho), como taças, cálices e peças artesanais; e os vidros de urânia.

3.2.6.1. Sílica Vítreia

A sílica vítreia é obtida pelo aquecimento da areia ou de cristais de quartzo, até temperaturas superiores ao seu ponto de fusão, próximo de 1725°C. A sílica vítreia é um material muito viscoso, onde as bolhas formadas durante o banho não são capazes de se libertar sozinhas (25).

Ela também pode ser obtida a partir de deposição do vapor, onde o tetracloreto de silício reage com o oxigênio a temperaturas superiores a 1500°C. As partículas de sílica formadas podem ser consolidadas e coletadas em um substrato, a temperaturas acima de 1800°C (25).

A sílica vítreia pode ser aplicada na produção de fibras ópticas para telecomunicações, dada sua extrema pureza e excelentes propriedades ópticas. Também é indicada para aplicações que demandam baixos coeficientes de expansão térmica e, portanto, alta estabilidade dimensional e alta resistência à choques térmicos, como, por exemplo, janelas de veículos espaciais e espelhos utilizados em astronomia. Outra aplicação possível é o uso em vidraria especial utilizada em laboratórios, que requerem resistência a elevados gradientes de temperatura e ataques químicos (23).

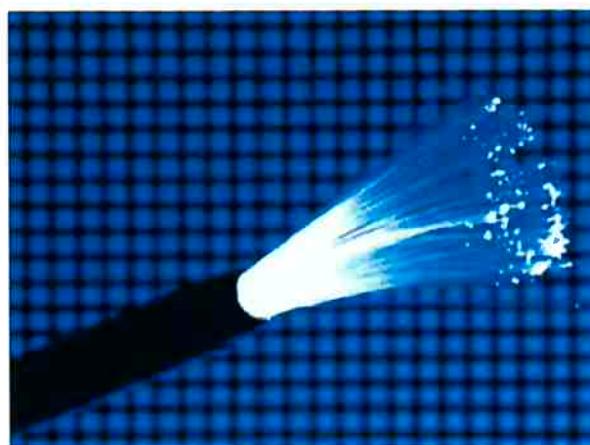


Figura 12 - Exemplo de aplicação da sílica vítreia como fibras ópticas

3.2.6.2. Vidros Sodo-Cálcicos

Os vidros sodo-cálcicos são os mais antigos e, ainda assim, os mais utilizados no mundo. Suas composições costumam variar em faixas de 8 a 12% em peso de óxido de cálcio (CaO) e 12 a 17% em peso de óxido alcalino (no caso, principalmente o óxido de sódio). No caso de presença de excesso de cálcio, o vidro apresenta tendência de cristalizar ou devitrificar. Para teores muito baixos, ou teores de óxidos alcalinos excessivamente elevados, o vidro perde sua durabilidade química (23).

O uso do óxido de cálcio, que tem função de fluxo estabilizante, tem por objetivo reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos, mantendo a facilidade de fusão. O óxido de cálcio muitas vezes é combinado com óxido de magnésio em pequenas quantidades (23).

Dentre as aplicações mais comuns, temos o uso de vidros sodo-cálcicos em garrafas, potes, janelas e tubos de lâmpadas.



Figura 13 – Exemplos de aplicação de vidros sodo-cálcicos como garrafas, potes e frascos.

3.2.6.3. Vidros Borossilicatos

Apesar de o óxido de boro puro ser capaz de formar vidros, que apresentam uma estrutura de rede composta por triângulos boro-oxigênio, este óxido costuma ser aplicado como agente fluxante para a confecção de vidros que precisam de elevada resistência a choques térmicos (23). Vidros de óxido de boro puro não encontram aplicação industrial devido a sua alta solubilidade em água.

A aplicação de óxido de boro em vidros silicatos com baixo teor de álcalis a altas temperaturas faz com que a coesão tridimensional da estrutura diminua, devido à estrutura trigonal plana do boro (23).

Vidros borossilicatos apresentam menor quantidade de óxidos modificadores e são mais resistentes a choques térmicos (apresentam menor coeficiente de expansão térmica que os vidros sodo-cálcicos) e ataques químicos. Estes vidros são muito utilizados na produção de utensílios domésticos que podem ser levados ao forno, como os vidros Pyrex e Marinex, além de equipamentos de laboratório como provetas, bêqueres e pipetas (23).



Figura 14 - Utensílios domésticos de vidros borossilicatos. Fonte: Santa Marina

3.2.6.4. Vidros Alumino-Borosilicatos

A adição de óxido de alumínio à formulação dos vidros silicatos alcalinos faz com que estes se tornem mais viscosos em altas temperaturas. Esse aumento de viscosidade permite que os vidros alumino-silicatos sejam aquecidos a temperaturas mais elevadas, sem que ocorra deformação, quando se compara estes aos vidros sodo-cálcicos e a maioria dos vidros borossilicatos (23).

Nestes vidros, o óxido de alumínio atua como formador de rede, assumindo coordenação tetraédrica similar à da sílica. Como o alumínio possui valência +3, e o silício possui valência +4, a coordenação tetraédrica do alumínio provoca uma diminuição do número de oxigênios não-pontantes, aumentando a coesão da estrutura do vidro (23). A compensação da diferença no número de cargas elétricas entre alumínio e silício se dá pela presença de elementos alcalinos (valência +1) na vizinhança dos alumínios tetracoordenados.

Dentre as principais aplicações dos vidros alumino-borossilicatos, é possível destacar seu uso na confecção de fibras de isolamento térmica e sonora, e, também, como revestimento de tubulação, como pode ser observado na Figura 15.

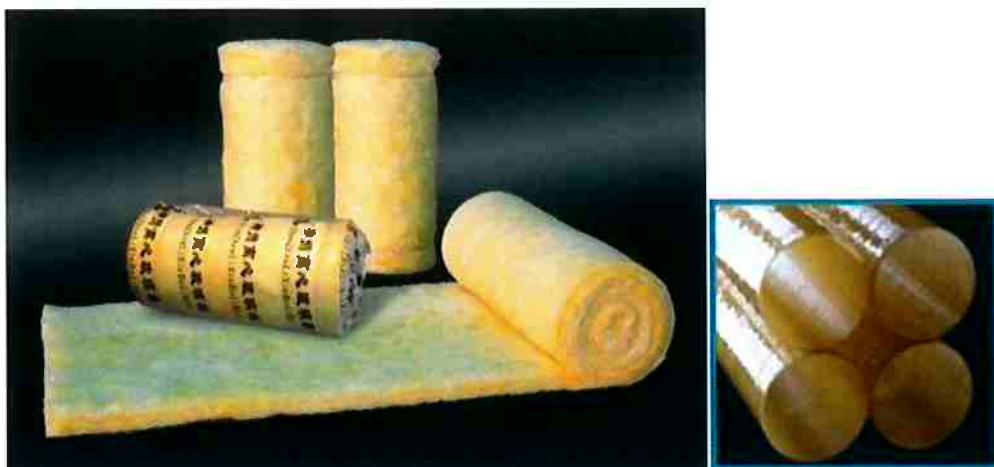


Figura 15 – Exemplos de aplicação de vidros alumino-borossilicatos. À esquerda, os rolos de fibras de vidro para isolamento térmico e sonoro. A direita, a fibra de vidro utilizada para revestimentos de tubulação

3.2.6.5. *Vidros ao Chumbo*

O óxido de chumbo pode atuar tanto como formador de rede, como modificador de rede, variando conforme a composição do vidro. Vidros alcalinos ao chumbo possuem larga faixa de trabalho, o que lhes garante pequena alteração de viscosidade com a diminuição de temperatura. O chumbo também tem o efeito de aumentar o brilho do vidro, devido ao maior índice de refração que ele confere ao mesmo (23).

Com todas estas propriedades, os vidros ao chumbo possuem diversas aplicações distintas. Devido ao maior brilho, eles costumam ser aplicados na confecção de artigos finos de decoração, copos ou taças, e costuma ser chamado de “cristal”.



Figura 16 – Vidro ao chumbo 24%, conhecido como cristal. Fonte: Bohemia Crystal Australia.

Também devido aos seus altos índices de refração, vidros ao chumbo são muito aplicados em óptica. Outra aplicação possível é na indústria eletro-eletrônica, pois o óxido de chumbo não diminui a resistividade elétrica, como fazem os óxidos alcalinos.

Vidros ao chumbo são aplicados, ainda, em instalações nucleares, onde ocorre manipulação de radioatividade. Isso ocorre pelo fato de o chumbo ser um metal de transição de alto peso molecular, o que faz com que ele absorva bem a emissão de raios X e outras radiações. Vidros utilizados nessas instalações chegam a ter 70% em peso de óxido de chumbo, e são utilizados na forma de blocos espessos na produção de janelas blindadas, que permitem, apenas, manipulação remota (3).

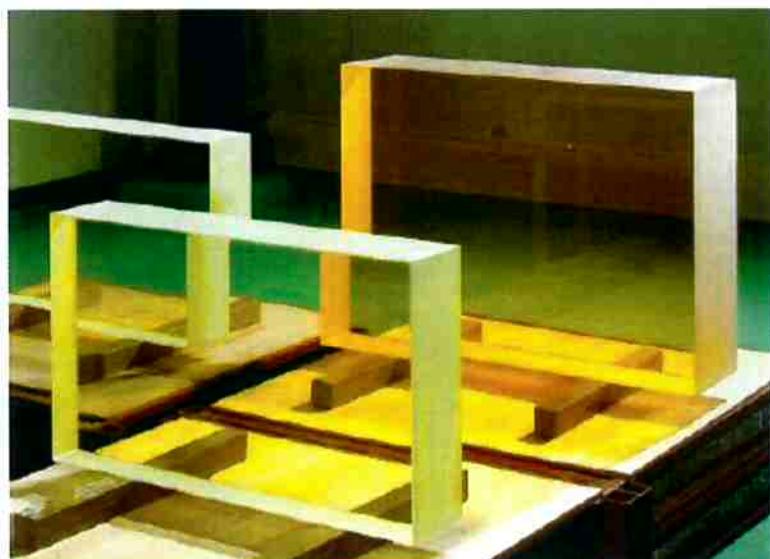


Figura 17 – Exemplo de uso tecnológico de vidros ao chumbo. Vidro bloqueador de radiação após o polimento, para uso em janelas de instalações nucleares. Fonte: Nippon Electric Glass Co.

3.2.6.6. Vidros de Urânia

Os vidros de urânia contém o elemento na forma de óxido diuranato, que é acrescentado antes da fusão do vidro. É um vidro que apresenta uma coloração que varia entre o amarelo e o esverdeado, dependendo do teor, do estado de oxidação e da concentração de íons metálicos presentes no vidro. Vidros de urânia costumam apresentar baixos teores de urânia, geralmente próximo de 2% em massa, e, portanto, não são considerados prejudiciais à

saúde humana (3). Um fato interessante sobre este tipo de vidro é que, ao absorver a radiação ultravioleta, ele adquire um brilho esverdeado, como é possível observar na Figura 18.



Figura 18 - Vidro de urânio após a incidência de radiação ultravioleta. Fonte: Wikipedia

Estes vidros costumavam ser usados na confecção de mesas e artigos domésticos. Com a queda da disponibilidade do material, seu uso foi severamente reduzido. Hoje, só é aplicado em obras artísticas para fins decorativos, ou para algumas finalidades científicas.

3.2.7. Efeito do ferro em vidros

O ferro é um metal de transição que tem caráter cromóforo que dá ao vidro uma coloração esverdeada ou amarelada, dependendo de seu estado de oxidação. No caso da produção de vidros incolores, a indústria vidreira costuma trabalhar com teores de até 0,06% em massa de óxido de ferro. Os teores máximos de óxidos de ferro aceitáveis na produção de vidros incolores é de cerca de 0,1% em massa.

Na produção de vidro âmbar, a indústria trabalha, idealmente, com teores de cerca de 0,25% de óxido de ferro, chegando a teores máximos de 0,3% em massa do óxido.

Teores elevados de óxido de ferro são indesejados para diversas aplicações de vidros, devido ao efeito colorante deste óxido. Para contornar este fator limitante, e uma vez que o óxido de ferro está presente como impureza na maior parte das matérias-primas industriais, é possível utilizar decolorizantes que permitam ter-se um teor de ferro no vidro um pouco mais elevado. Esse efeito é conseguido, principalmente, pela adição de selênio a vidros que contém ferro: a coloração rosa introduzida pelo selênio compensa a

coloração esverdeada introduzida pelo ferro, trazendo o efeito visual da peça de vidro para o cinza, de maneira que a nossa visão não seja capaz de perceber a presença de cor no material (23).

3.2.8. Sílica em vidros

Conforme mencionado, a sílica é a principal matéria-prima da maior parte dos vidros produzidos no mundo. O processo de produção de vidros é muito versátil e, por se tratar de um mercado altamente competitivo, existe elevado interesse no desenvolvimento de fontes alternativas de sílica, provenientes, por exemplo, de diversos tipos de resíduos de outros processos produtivos.

3.2.9. Cor em Vidros

Em termos industriais, a coloração é uma importante variável no processo de produção de vidros. Cada aplicação demanda determinado tipo de vidro e, cada tipo de vidro, trabalha com limites específicos de coloração.

O problema, neste caso, é que a determinação da cor de determinado material é altamente subjetiva. Cada indivíduo pode perceber a cor de uma maneira diferente, dependendo das condições de iluminação e de visualização do material. Para evitar a subjetividade, costuma-se trabalhar com um sistema de dados mensuráveis, que orientam o processo produtivo e permitem a produção de materiais de mesma coloração. Este sistema é orientado pela Comissão Internacional de Iluminação, conhecida pela abreviação CIE (35).

O sistema desenvolvido pela CIE trabalha com fontes padronizadas de luz e um observador padrão que teria sensibilidade similar à da média dos seres humanos, com os resultados captados apresentados em coordenadas numéricas num sistema cartesiano. Assim, materiais diferentes que apresentam as mesmas coordenadas podem ser considerados como tendo a mesma coloração, independente do local e do tempo em que foi realizada a análise (35).

A ferramenta de representação de cores desenvolvida pela CIE em 1976, e adotada pela maior parte dos fabricantes de vidros no mundo é conhecida como modelo CIE L*a*b*. Este modelo trabalha as coordenadas a* e

b^* nos eixos, que representam o matiz do objeto, enquanto a coordenada L^* representa o brilho ou, em se tratando de vidros, à transparência ou a quantidade de luz que atravessa o mesmo. Esta coordenada vai desde o branco, onde o L^* é máximo (100), até o preto ($L^*=0$), passando por todos os tons de cinza. Estes três parâmetros em conjunto viabilizam a determinação da cor dos materiais e evitam a subjetividade da análise (35). A Figura 19, a seguir, exemplifica o modelo do sistema de coordenados utilizado no sistema CIE $L^*a^*b^*$.

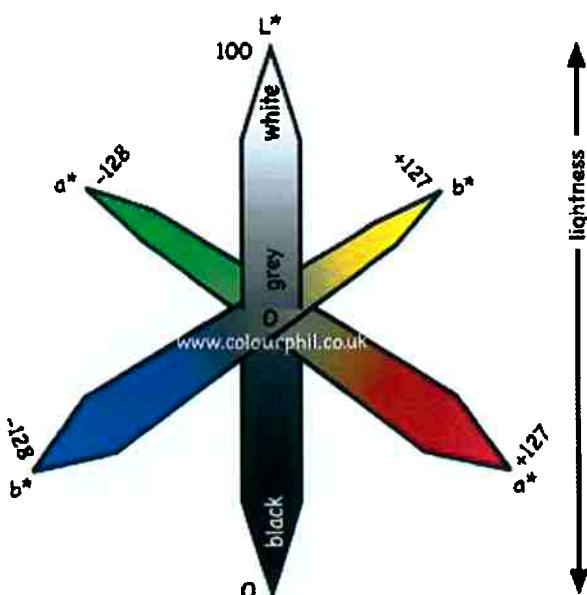


Figura 19 – Representação simplificada do modelo de coordenadas utilizado na determinação de cor do sistema CIE $L^*a^*b^*$ - Fonte: www.colourphil.co.uk

3.3. Estado da Arte: possíveis aplicações da CBC

O Brasil, conforme colocado anteriormente, é o maior produtor mundial de cana de açúcar, produzindo cerca de 600 milhões de toneladas no ano de 2009. Dessa produção, chega-se a um resíduo de CBC de 4 milhões de toneladas anuais, que representam um sério problema ambiental pouco atacado até o momento.

Alguns trabalhos publicados até o momento, principalmente pelo grupo do professor Silvio Rainho Teixeira (UNESP - Presidente Prudente), mostram o potencial de transformação de resíduos baseados em sílica em cerâmicas

vítreas de grande utilidade. O processo seria baseado na vitrificação das cinzas ou então na mistura de vários outros resíduos, seguida pela etapa de fusão e cristalização para formar a cerâmica (2).

Ainda assim, trata-se de um tema muito pouco explorado e de possibilidades muito interessantes tanto para fins de pesquisa, quanto para, futuramente, representar uma nova oportunidade e uma vantagem competitiva na produção industrial de vidros.

A seguir, são apresentados alguns estudos encontrados na literatura técnica que buscam alternativas de uso da CBC como matéria-prima para a fabricação de outros produtos.

3.3.1. Fabricação de Vidros

A Tabela 10, a seguir, publicada no trabalho de Paturau (36), apresenta uma comparação da composição da CBC e do vidro utilizado na confecção de garrafas de vidro. Em 1936, nas Filipinas, Salvador Del Mundo reportou que a maior vinícola do país produzia cerca de 5.000 garrafas de vinho diárias a partir da cinza da CBC, utilizadas parcial ou integralmente como matéria-prima.

Tabela 10 – Comparação da CBC e de garrafas de vidro (36)

	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	-	-

Em 1965, foram realizados outros experimentos com cinzas de bagaço originadas das Ilhas Maurício, e os resultados indicaram não ser possível a obtenção de vidros de qualidade satisfatória apenas a partir das cinzas, devido

ao alto teor de fósforo presente nesse material (3,4%) (36). Em um segundo experimento, com uma mistura composta por 85% em massa de CBC, e areia cal e carbonato de sódio, fundida a 1450°C durante quatro horas, o vidro obtido era pouco refinado e de coloração verde pálida (36).

Numa terceira tentativa, houve uma reformulação da mistura de modo a reduzir o teor de fosfato presente na mistura anterior. Assim, a nova composição passou a apresentar 71% de cacos de vidro branco, 25% de CBC e 4% de carbonato de sódio. O vidro foi, novamente, fundido a 1450°C. O resultado foi um vidro mais claro, de coloração semelhante à do Verde Georgia, mas, devido a um tempo de fusão insuficiente, não completamente refinado. A composição teórica desta última formulação é apresentada na Tabela 11. A conclusão foi, portanto, de que a cinza de bagaço de cana de açúcar poderia ser empregada na proporção de até 25% em conjunto com qualquer outro vidro sodo-cálcico para produzir vidros verdes ou âmbar (36).

Tabela 11 - 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, utilizados no estudo de Paturau (36)

SiO_2	73,30%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	1,80%
Fe_2O_3	0,40%
CaO	9,20%
MgO	1,00%
K_2O	2,90%
Na_2O	11,10%
P_2O_5	0,80%
SO_3	0,30%

Outro estudo conduzido por Romero, Rincón e Teixeira (2), também analisa a viabilidade do emprego das cinzas do bagaço da cana de açúcar para produzir cerâmicas vítreas. As cinzas utilizadas neste trabalho foram coletadas em uma usina de açúcar e etanol na região de Presidente Prudente, no interior do estado de São Paulo, composta majoritariamente por sílica (SiO_2).

Nesse estudo, foi elaborada uma mistura de 100g que continha 49,1g de CBC, 45,8g de CaO e 5g de Na_2O . A mistura foi aquecida a uma taxa de

10°C/min e fundida por uma hora a 1450°C. Depois, o produto da fusão foi despejado na água, formando fritas (2).

Os autores analisaram a mistura e as fritas sob diversos aspectos. A composição foi avaliada por meio de uma fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 12 apresenta a composição obtida para as cinzas e para as fritas de vidro.

Tabela 12 – Composição da CBC e das fritas de vidro em % em massa (2)

	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

O comportamento durante a cristalização foi avaliado por meio de análise térmica DTA/TG, realizado em fluxo de ar e cadinhos de platina, em uma amostra de pó e vidro monolítico, aquecendo o material a partir da temperatura ambiente até 1.400°C, a uma taxa de 50°C/min e uma amostra de Al₂O₃ usada como referência.

Também foram realizados estudos cinéticos da mistura por métodos não isotérmicos aplicados para amostras de pó de granulometria inferior a 63µm de 20°C até 1.300°C, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 30, 40 e 50°C/min. O estudo das fases cristalinas foi feito por meio de amostras de pó cristalizadas a diferentes temperaturas por 15 minutos. Após o resfriamento a temperatura ambiente, elas foram analisadas por difração de raios X (DRX).

Os autores analisaram os resultados e concluíram que o emprego da CBC na produção de cerâmicas vítreas é viável com a wollastonita como principal fase cristalina formada a temperaturas superiores a 970°C. As curvas DTA obtidas indicam que a cristalização de superfície desempenha o papel

principal na cristalização da amostra de vidro. Os demais resultados também sugerem que o estágio inicial da cristalização de superfície deve ocorrer pelo crescimento tridimensional dos cristais de morfologia poliédrica (2).

3.3.2. Fabricação de Cerâmica Vermelha

Um artigo de Souza, Teixeira, Santos, Costa e Longo (37), estuda a possibilidade de emprego da cinza do bagaço de cana de açúcar como aditivo na produção de materiais cerâmicos destinados à construção civil. Os aditivos poderiam acelerar a nucleação e o crescimento de cristais de mulita, uma fase importante que melhora as propriedades mecânicas das cerâmicas. Quando ricos em álcalis, os aditivos atuam como modificadores de rede e reduzem a temperatura de sinterização e a porosidade da peça cerâmica.

Ao final dos experimentos, o estudo chega à conclusão de que a adição de cinzas inibe a formação de mulita na sinterização, uma vez que ela aumenta a concentração de SiO_2 cristalino e diminui a concentração de sílica não cristalina e alumina, que formam a mulita. As cinzas, então, atuam como materiais não-plásticos e diminuem a contração linear das cerâmicas na secagem e na queima. Experimentos mostraram que até cerca de 1.000°C, é possível incorporar até 20% em massa de cinzas de bagaço de cana de açúcar na fabricação de tijolos. Acima dessa temperatura, é possível incorporar até 60% em massa. Dessa forma, o artigo conclui que é possível utilizar a CBC na fabricação de materiais cerâmicos (37).

3.3.3. Fabricação de Concreto e Argamassa

3.3.3.1. *Como substituto do cimento*

Estudo conduzido por Tinôco, de Paula, Rodrigues, Silva e Souza (38) avaliou o potencial de substituição parcial do cimento Portland utilizado em argamassas por CBC.

Como sempre, as cinzas utilizadas apresentavam grande quantidade de sílica e teores menores de outros óxidos e podem ser utilizadas como pozolanas, que são materiais capazes de reagir com o hidróxido de cálcio liberado no processo de hidratação do cimento para formar compostos estáveis com capacidade aglomerante.

Os resultados obtidos comprovaram a viabilidade da substituição de até 20% de cimento por CBC, sem que ocorresse perda de resistência mecânica (38).

3.3.3.2. Como substituto da areia

Sales e Lima conduziram, em 2010, um estudo para avaliar a viabilidade de substituição da areia no concreto e na argamassa por cinzas do bagaço de cana de açúcar (39).

As amostras estudadas eram provenientes da região de São Carlos, no interior do estado de São Paulo, e as análises indicaram que a CBC conferiu propriedades físicas similares às da areia natural. A identificação de metais pesados também apontou o uso da CBC como fertilizantes, o que é comum em usinas de açúcar e álcool (39).

A conclusão deste estudo indica que as argamassas produzidas com 20% e 30% de CBC resultaram em melhores propriedades mecânicas do que aquela produzida sem a CBC. No caso do concreto, a partir do cimento Portland composto, a conclusão foi de que a CBC pode ser empregada como substituta parcial da areia (39).

3.3.4. Fabricação de Blocos de Terra Comprimida (BTC)

Um estudo conduzido por Ramiréz, García, Reyes, Juaréz e Ponce (40) analisa o emprego de cal e CBC como estabilizantes na fabricação de blocos de terra comprimida (BTC). No Brasil, esses produtos são também chamados de “tijolos de solo cimento”.

Os BTC's são utilizados na construção civil e são fabricados pela compactação de terra úmida em prensas mecânicas. Diversos aditivos já foram testados visando a melhora das propriedades mecânicas e à durabilidade dos BTC's. O material mais empregado na estabilização da terra é o cimento Portland. Devido à grande quantidade de energia requerida no processo, e a liberação de gases estufa, muitas pesquisas têm sido realizadas buscando a substituição do cimento por ligantes pozolânicos (40).

O estudo conclui que a adição de 10% de CBC e 10% de cal produz melhora significativa na durabilidade dos BTC's. O acréscimo das cinzas resultou em melhora das resistências à flexão e compressão dos blocos, quando comparado à mistura de terra e cal. Assim, o artigo concluiu que o emprego da CBC e de cal pode ser uma alternativa ao uso do cimento na fabricação de BTC (40).

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão relacionados os materiais empregados, as técnicas de obtenção das amostras e as caracterizações que foram realizadas durante a execução deste estudo. Para a produção das amostras de vidro, além da CBC, foram utilizadas as matérias-primas vidreiras mais comuns. A fusão foi realizada em cadinhos de alta alumina.

4.1. Materiais

A seguir, serão relacionados os materiais utilizados para a produção das amostras de vidro que foram utilizadas neste estudo.

4.1.1. Cinzas de Bagaço de Cana de Açúcar

A cinza de bagaço de cana de açúcar utilizada neste trabalho foi caracterizada anteriormente no trabalho de graduação de Mariana Sayuri Nakamura Kudo, em 2012 (3). Ela foi obtida da Usina Santa Helena, em Piracicaba-SP. A caracterização foi feita por análises de ceramografia, análise química por fluorescência de raios X, por difração de raios X e pela utilização de modelos de viscosidade a partir das composições de CBC encontradas na literatura e da amostra. Também foi realizada uma análise de DSC, para verificar o comportamento do ponto de fusão do material.

A aparência do material utilizado neste trabalho pode ser observado na Figura 20.



Figura 20 – Amostra de CBC utilizada no estudo

O ensaio de ceramografia, realizado sob aumentos de 50x e 100x, resultou nas micrografias observadas na Figura 21.

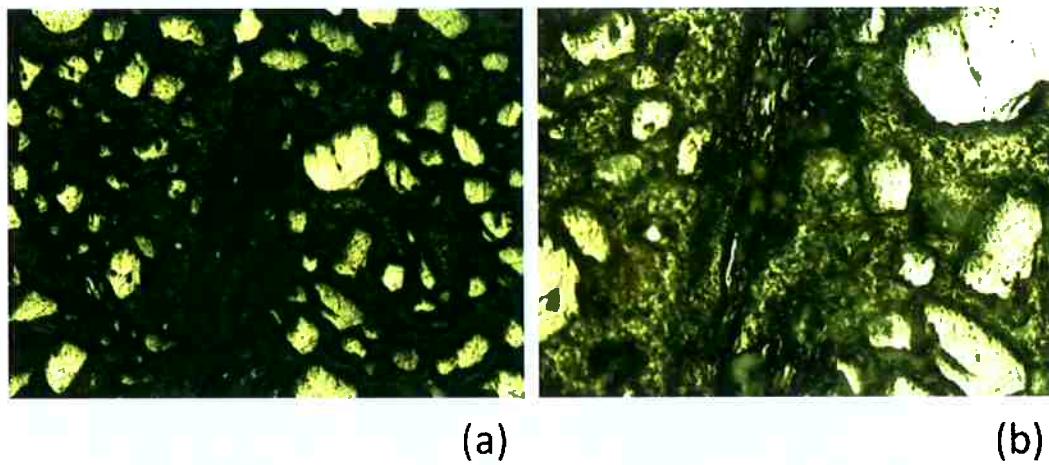


Figura 21 – Microscopia de CBC com aumento de 50x (a) e 100x (b) (3)

A região escura e alongada é a palha da cana queimada, que também pode ser observada claramente na Figura 20. Os grãos mais claros são pós da

CBC. É possível notar que os grãos da CBC têm formatos similares, diferindo apenas em seu tamanho (3).

A análise química realizada por fluorescência de raios X permitiu determinar a composição química da CBC utilizada. Esta composição pode ser observada na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultado da análise química, valores expressos em % óxidos, base calcinada normalizada a 100%. << = traços (menor que 0,01%) (3)

<i>% em massa</i>	Óxido	CBC
	<chem>SiO2</chem>	95,4
	<chem>Al2O3</chem>	1,43
	<chem>Na2O</chem>	0,08
	<chem>K2O</chem>	0,83
	<chem>CaO</chem>	0,34
	<chem>MgO</chem>	0,48
	<chem>Fe2O3</chem>	0,56
	<chem>P2O5</chem>	0,42
	<chem>TiO2</chem>	0,21
	<chem>Cr2O3</chem>	0,02
	<chem>MnO</chem>	0,01
	<chem>ZrO2</chem>	0,03
	<chem>SO3</chem>	0,13
	Cl	0,03
	<chem>NiO</chem>	<<
	<chem>PbO</chem>	<<
	<chem>SrO</chem>	<<
	<i>Total</i>	99,97

É possível notar que o teor de sílica da amostra é bastante elevado, superior, até mesmo aos valores encontrados na literatura (entre 65% e 84%). Também a partir desta composição, é possível concluir que a utilização da CBC como fonte de álcalis em vidros não é viável, já que os vidros sodo-cálcicos costumam apresentar cerca de 15% em massa de álcalis. Assim, conclui-se que a CBC pode servir como fonte alternativa de sílica para a

produção de vidros, mas é preciso atentar para o teor de ferro presente no material, uma vez que ele pode comprometer as características do vidro produzido.

A difração de raio X realizada é apresentada na Figura 22.

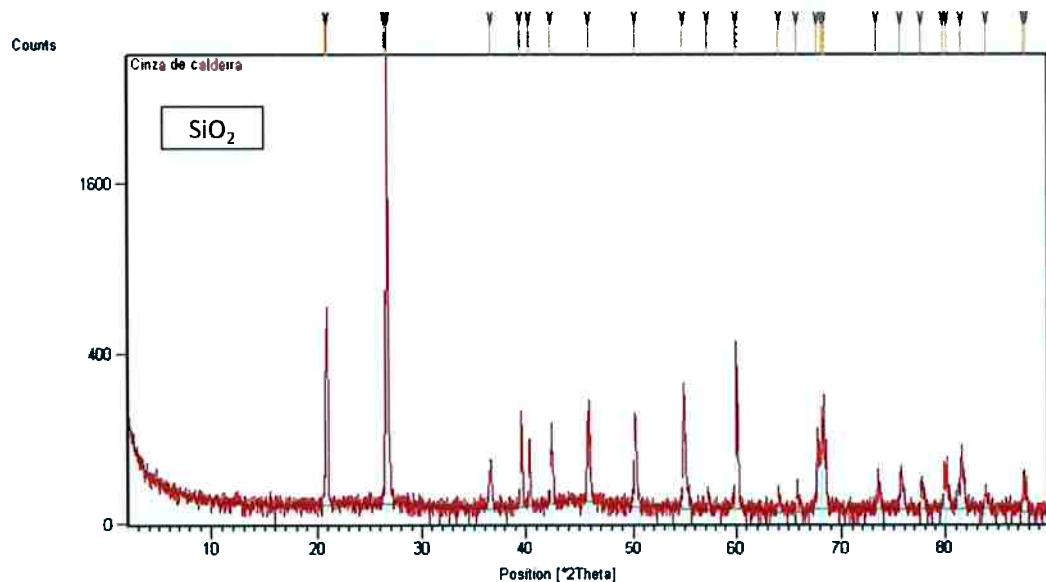


Figura 22 – Difração de raios X da amostra de CBC com picos de quartzo de ficha catalográfica ICDD 00-046-1045 (3)

A análise da difração de raios X obtida apontou apenas a presença de picos de quartzo, o que vai de encontro ao observado na análise química realizada, com a sílica respondendo por mais de 95% da composição da CBC estudada. Não foi detectada a presença de outras fases cristalinas, apesar de haver a presença de outros elementos químicos na CBC, segundo observado na análise química.

Por fim, a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial e a Análise Termogravimétrica (DSC/TGA) realizada na amostra de CBC, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético e argônio, apresentou a curva observada na Figura 23, a seguir.

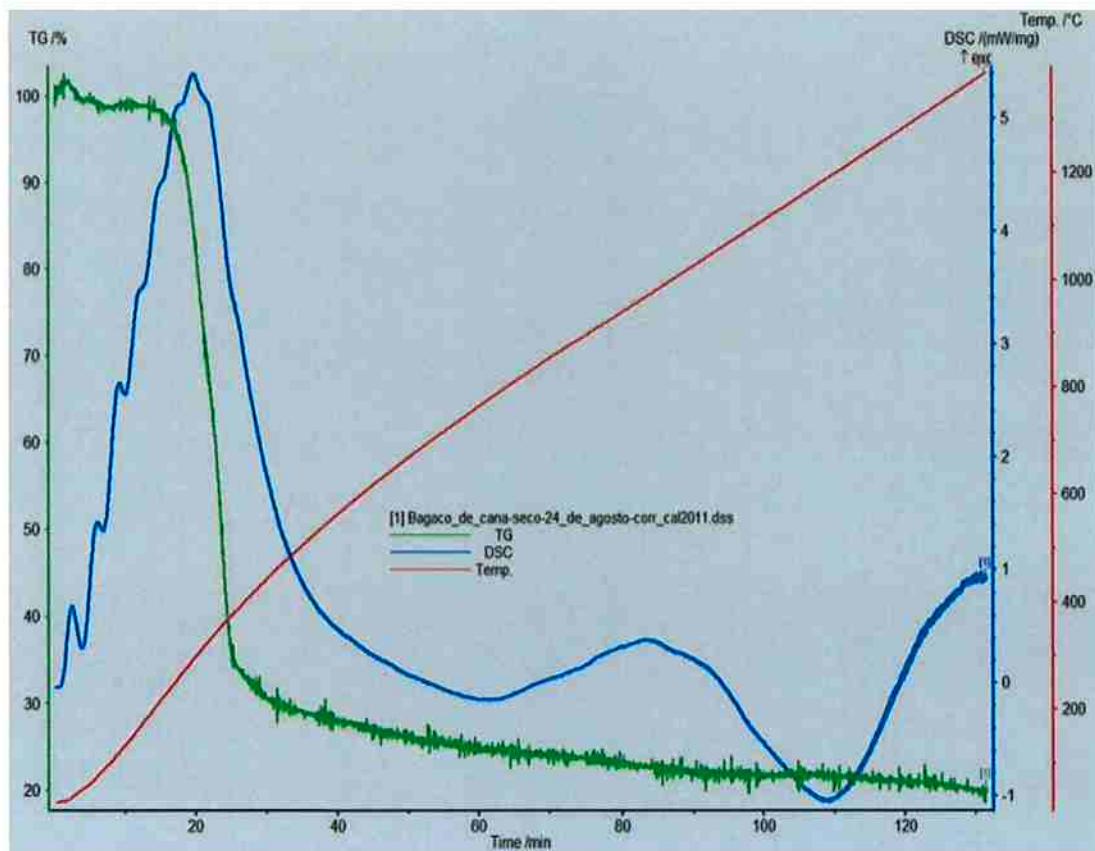


Figura 23 - Curva DSC da CBC (3)

Esta curva apresenta uma banda larga com início em 200°C até 800°C, o que indica a eliminação de substâncias voláteis e, também, a combustão do carbono residual contido na cinza do bagaço da cana de açúcar (3).

4.1.2. Matérias-primas Vidreiras

Para realizar as composições das amostras de vidro, as matérias-primas utilizadas foram as seguintes:

- **Areia:** Vitrificante utilizado como fonte de sílica (SiO_2).
- **Barrilha:** fonte de álcalis (Na_2CO_3), tem a função de fundente, para reduzir a temperatura de fusão da sílica.
- **Calcário:** tem função de estabilizante e serve como fonte de CaO .

As composições químicas destas matérias-primas vidreiras foram determinadas por meio de análise química semiquantitativa, sem padrões (Standardless), com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em

espectrômetro por fluorescência de raios X, modelo Axios Advances, marca Panalytical. Estas composições estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição química das matérias-primas vidreiras utilizadas

Óxidos	% em Massa		
	Areia	Barrilha	Calcário
SiO₂	99,48	-	0,32
Al₂O₃	0,13	-	0,01
Na₂O	0,05	58,20	-
K₂O	0,01	-	0,05
CaO	0,03	-	55,37
MgO	-	-	0,30
Fe₂O₃	0,06	-	0,02
TiO₂	0,04	-	-
ZrO₂	0,02	-	-
Co₃O₄	0,06	-	-
SrO	-	-	0,13
SO₃	0,02	-	-
Perda ao fogo	0,10	41,80	43,80
Total	100,00	100,00	100,00

4.1.3. Cadiños

Após a preparação das composições, os vidros foram fundidos em cadiños refratários de alta alumina, produzidos em laboratório no próprio departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

4.2. Métodos

Após a elaboração das composições de cada um dos vidros e a fusão dos mesmos, foram realizados ensaios de colorimetria, de microscopia eletrônica de varredura, além de uma análise de espectroscopia de raios X, para determinar a composição química do produto final.

4.2.1. Elaboração das composições e beneficiamento da CBC

As matérias-primas utilizadas para elaborar a composição das amostras de vidro produzidas, apresentadas anteriormente, estavam na forma de pó e

foram pesadas numa balança Tecnal Mark 500 - Classe II, com leitura de peso máximo de 500g e mínimo de 0,02g.

Antes de ser separada, a CBC foi peneirada para extrair as partes mais grosseiras presentes no material (a palha alongada, principalmente).

Em seu trabalho, Mariana Kudo (3) apresentou alguns cálculos para determinar a quantidade teórica de sílica que poderia ser substituída por CBC na produção de vidros "brancos" (incolores), sem afetar as propriedades de cor desses vidros. Sendo assim, neste trabalho, foram elaboradas algumas composições de vidros a partir destes cálculos, e de algumas extrapolações realizadas. A Tabela 15 apresenta as cinco composições de vidros que foram preparadas neste trabalho.

Tabela 15 - Composição das matérias-primas das cinco amostras de vidros criados para os ensaios

	Vidro 1 (30g)	Vidro 2 (30g)	Vidro 3 (30g)	Vidro 4 (30g)	Vidro 5 (30g)
Areia (SiO_2)	63,3%	55,5%	43,3%	43,3%	55,5%
Barrilha (Na_2CO_3)	21,6%	21,6%	21,6%	21,6%	21,6%
Calcário (CaCO_3)	15,1%	15,1%	15,1%	15,1%	15,1%
CBC Normal	-	7,8%	20,0%	-	-
CBC Beneficiada	-	-	-	20,0%	7,8%

Estas composições foram calculadas de forma que o vidro 1, formulado com uma composição típica de vidros sodo-cálcicos, tivesse, no produto final, 75,0% de SiO_2 , 15,0% de Na_2O e 10,0% de CaO , em massa.

O vidro 2 foi composto a partir dos cálculos realizados por Mariana Kudo em seu trabalho (3), enquanto o vidro 3 apresenta uma extração com 20%

em massa de CBC. O vidro 4 apresenta a extração realizada com a 20% em massa de CBC beneficiada, e o vidro 5, por sua vez, apresenta a composição dentro dos limites propostos no trabalho de Mariana Kudo (3), mas, dessa vez, com a CBC beneficiada.

O beneficiamento da CBC visava à remoção do ferro presente no material e foi feito submetendo-se a CBC peneirada à ação de um imã, visando a remoção dos compostos de ferro que estivessem livres na estrutura do pó.

Estas diferentes composições do vidro foram realizadas para estudar suas propriedades e avaliar o verdadeiro potencial de utilização da CBC como fonte de sílica na produção de vidros sodo-cálcicos.

4.2.2. Fusão e preparação das amostras

Após a preparação e separação das matérias-primas, os pós foram colocados nos respectivos cadiinhos, para realizar a fusão dos vidros.

A fusão foi realizada num forno elétrico de laboratório com elementos de aquecimento de carbeto de silício, a uma temperatura de 1350°C por cerca de quatro horas.

Após este período, os cadiinhos foram retirados do forno. Para retirar as amostras dos cadiinhos, foi necessário quebrá-los. A seguir, as amostras foram cortadas em serra de disco diamantado e lixadas utilizando lixas de granulometria de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 Mesh. Em seguida, as amostras lixadas foram polidas, em sequência, em politrizes de 6µm, 3 µm e 1 µm, respectivamente.

4.2.3. Ensaio Colorimétrico

A análise colorimétrica teve por objetivo a avaliação do efeito da substituição parcial da areia como fonte de sílica por CBC, em termos de impacto na coloração do vidro produzido.

Este ensaio foi realizado no colorímetro MiniScan XE Plus que fornece as coordenadas L*, a* e b* calculadas, além dos pontos de leitura da curva de percentual de refletância por comprimento de onda, variando em todo o espectro visível (400 a 700nm).

A Figura 24 apresenta o equipamento utilizado no ensaio.



Figura 24 - Colorímetro utilizado na determinação da cor das amostras de vidro

4.2.3. Difração de Raios X (DRX)

As amostras de vidros 3 e 4, que foram fundidos com 20,0% de CBC, foram moídas para a realização do ensaio de difração de raios X. O objetivo deste ensaio era verificar se os difratogramas tinham a característica esperada para vidros, onde não é possível identificar picos de difração.

A difração de raios X foi realizada num difratômetro Philips XPert MPD, passo de $0,02^\circ$, 1 segundo por passo, varredura 2θ de 2° a 90° e radiação $\text{Cu K}\alpha$ de $1,540598\text{\AA}$.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras 1, 3 e 4 foram metalizadas e observadas no MEV, com o objetivo de observar a microestrutura das amostras, avaliar a presença de infundidos (segunda fase), bolhas e características da superfície do material. Também, foi realizada uma análise semiquantitativa da composição química de cada amostra, por EDS.

Para viabilizar a observação das amostras, foi necessário metalizá-las, procedimento que foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica, no departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. A metalização foi feita por recobrimento com ouro (Au).

A análise foi realizada num microscópio eletrônico de marca PHILIPS, modelo XL30, com voltagem de aceleração dos elétrons emitidos pelo canhão que bombardeiam a superfície da amostra de 20,0kV. As imagens apresentadas foram obtidas por detector de elétrons secundários.

A Figura 25 apresenta o equipamento utilizado nesta etapa.



Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura marca PHILIPS, modelo XL30

5. Resultados e Discussões

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos na fusão das amostras de vidros e os resultados dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e de colorimetria.

5.1. Elaboração das composições dos vidros e beneficiamento da CBC

A Figura 26 apresenta a CBC peneirada e o ímã utilizado, antes de sua aplicação para beneficiar o material.



Figura 26 - CBC peneirada antes da utilização do eletroímã para o beneficiamento

Já a Figura 27 apresenta o ímã e o material removido da amostra de CBC apresentada na Figura 26.



Figura 27 - Ímã com o material magnetizado retirado da amostra de CBC

A etapa de beneficiamento da amostra de CBC foi capaz de remover 0,354g de material. Considerando que a amostra inicial pesava 50,0g, conclui-se que 0,708% do material foi removido pelo ímã. Este valor é superior ao teor de ferro identificado na Análise Química da CBC apresentada na Tabela 13, que era de 0,56%.

Isso poderia indicar que outros materiais ferromagnéticos teriam sido removidos, apesar de a composição da amostra de CBC determinada na análise química, apresentada na Tabela 13, não indicar a presença de outros materiais ferromagnéticos. Assim, este resultado deve indicar que parte da sílica pode estar aderida ao óxido de ferro e, assim, ter sido removida em conjunto ou, ainda, que partículas de sílica teriam sido arrastadas pelas partículas ferromagnéticas e removidas do material beneficiado.

As Figuras 28 e 29 apresentam as composições elaboradas para as amostras de vidros que foram fundidas.



Figura 28 – Matérias-primas em pó utilizadas para a composição dos vidros 2, 3 e 4 e os cadinhos refratários de alumina que foram utilizados na fusão

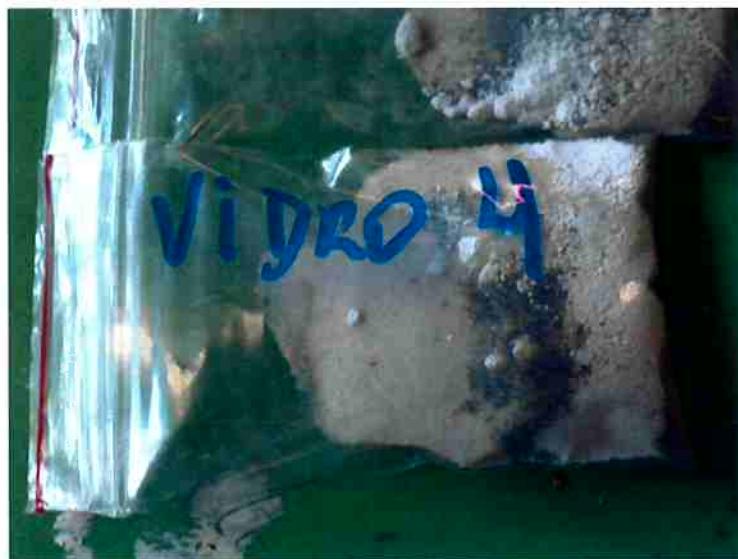


Figura 29 – Apresentação no detalhe dos componentes da amostra de vidro 4. Mais a esquerda, a areia (SiO_2), o pó cinza mais escuro é o calcário (CaCO_3), o branco, a barrilha (Na_2CO_3) e, a direita, a CBC peneirada.

As composições 4 e 5 foram feitas utilizando a CBC beneficiada. O beneficiamento foi feito com a aplicação de um ímã por cima da CBC previamente peneirada, com o intuito de remover principalmente o ferro. Para realizar este beneficiamento foi separada uma massa de 50,0g de CBC peneirada.

Com base nas composições químicas das amostras elaboradas, e, também, levando em conta as composições químicas determinadas para a CBC (Tabela 13) e das matérias-primas vidreiras (Tabela 14), é possível estimar o teor de ferro presente nos vidros fundidos.

Considerando que cada composição continha 30,0g de material, e considerando a proporção de cada matéria-prima, conforme apresentado na Tabela 15, seguinte raciocínio pode ser aplicado para o Vidro 2 (considerando que a barrilha não apresentou traços de Fe_2O_3):

$$m_{\text{Fe}} = (m_{\text{Fe}})_{\text{Areia}} + (m_{\text{Fe}})_{\text{Calcário}} + (m_{\text{Fe}})_{\text{CBC}}$$

Na fórmula apresentada acima, m_{Fe} representa a massa de ferro contida em cada uma das matérias-primas.

Portanto, como a areia continha 0,06% de óxido de ferro, o calcário 0,02%, e a CBC, 0,56%, e levando em conta os percentuais em massa de cada um destes elementos presentes na composição total do Vidro 2, conclui-se que a massa total de Fe_2O_3 no vidro 2 deve ser de 0,0258g, ou 0,086% em massa.

Através de raciocínio análogo, é possível determinar os percentuais em massa para as demais amostras. Desse modo, este estudo assume que a etapa de beneficiamento foi capaz de reduzir o teor de ferro em cerca de 70%, levando-o de 0,56% para cerca de 0,17%, em massa, resultando nos teores de ferro apresentados na Tabela 16:

Tabela 16 – Teores esperados de Fe_2O_3 presentes nas amostras de vidro fundidas

Amostra	% Fe_2O_3
Vidro 1	0,047%
Vidro 2	0,086%
Vidro 3	0,147%
Vidro 4	0,069%
Vidro 5	0,055%

Os teores máximos de ferro aceitos pela indústria vidreira na produção dos vidros sodo-cálcicos comuns, incolores, é de cerca de 0,06%. As indústrias brasileiras, em geral trabalham com teores de ferro da ordem de 0,1% para vidros incolores e 0,3% para vidros âmbar.

Tomando estes valores como base, no caso das indústrias em geral, apenas o vidro 5 estaria dentro das exigências. Já no caso dos teores aceitos pelas indústrias brasileiras, para a produção de vidros incolores, apenas a composição do vidro 3 não poderia ser aproveitada. Esta, entretanto, poderia ser utilizada para a produção de vidro âmbar sem dificuldades.

5.2. Fusão e Preparação das Amostras

Após a fusão, as amostras foram retiradas do forno e, para retirá-las de dentro dos cadinhos, foi necessário quebrá-los. A Figura 30 apresenta as amostras como foram retiradas dos cadinhos, antes de qualquer manipulação.



Figura 30 - Amostras de vidro logo após a retirada de seus respectivos cadrinhos

É possível observar que as amostras apresentavam trincas (facilmente identificáveis no Vidro 2), e, também, apresentaram grãos na sua parte superior (oposta ao fundo do cadrinho).

Estes grãos podem ser de infundidos, ou terem surgido pela devitrificação do vidro durante seu resfriamento. Já as trincas devem ter sido provocadas pelo resfriamento desigual do vidro no interior do cadrinho.

Após a retirada das amostras de seus cadrinhos, elas foram cortadas para retirar os grãos da superfície, no intuito de obter uma amostra mais uniforme.

Em seguida, elas foram lixadas e polidas, obtendo as amostras apresentadas na Figura 31.



Figura 31 - Amostras utilizadas nos ensaios, após o corte, o lixamento e o polimento.

A presença das trincas e dos grãos nas amostras, provavelmente devidas às fusões abaixo da temperatura de 1500°C, tornou inviável a uniformização da área superficial e da espessura das amostras, como é possível observar na Figura 31. Outra explicação para a presença das trincas no material está no tratamento agressivo realizado na etapa de preparação das amostras, desde a quebra dos cadinhos e o corte, até o lixamento e o polimento das mesmas.

Outro ponto importante é que todas as amostras apresentaram bolhas visíveis a olho nu, em maior ou menor quantidade. Estas devem ser bolhas de gás que ficaram aprisionadas no interior do vidro após sua solidificação. Provavelmente, se a fusão tivesse sido realizada a uma temperatura mais elevada ou por um tempo maior, as bolhas teriam conseguido escapar e as amostras de vidro seriam completamente homogêneas.

5.3. Colorimetria

Uma análise visual das amostras, apresentadas na Figura 31, apontava que a composição proposta no trabalho de Mariana Kudo (3) (Vidro 2) produzia um vidro com uma coloração levemente esverdeada, mas não tão distante do vidro base, produzido sem a CBC (Vidro 1). A amostra de Vidro 5 por sua vez, produzida com a CBC beneficiada, apresentou uma coloração ainda mais

próxima do Vidro 1, mas, ainda, com um tom levemente esverdeado. O Vidro 3, produzido com 20,0% de CBC sem beneficiamento, apresentou uma coloração mais intensa, enquanto o Vidro 4 também tinha uma tonalidade esverdeada, mas menos intensa que a do Vidro 3.

Estes resultados observados para os Vidros 4 e 5, quando comparados aos vidros 3 e 2, respectivamente, são indicativos de que o beneficiamento deve ter conseguido diminuir o teor de ferro da CBC, já que as amostras tiveram uma tonalidade menos intensa do que suas contrapartidas sem beneficiamento.

O ensaio de colorimetria foi realizado para determinar as coordenadas de cor de cada uma das amostras (L^* , a^* , b^*), evitando a subjetividade da análise visual e fornecendo um resultado mais conclusivo. Ele foi realizado pela realização de 3 leituras, visando evitar erros experimentais como por exemplo, a leitura em cima de trincas, que forneceriam dados com elevado desvio. Para fins de comparação, também foi realizada uma leitura numa amostra de um vidro sodo-cálcico industrial, retirada de um copo.

A Tabela 17 apresenta os dados de L^* , a^* e b^* obtidos na etapa experimental, e os valores médios para cada amostra lida. Os valores com desvio muito elevado foram desconsiderados e não serão apresentados.

Tabela 17 - Dados obtidos no ensaio de colorimetria

	L*	a*	b*
Industrial	48,031	-0,468	0,111
Industrial	47,961	-0,634	0,236
Industrial	47,922	-0,587	0,129
Média - Industrial	47,971	-0,563	0,159
Vidro 1	38,907	-0,982	-0,540
Vidro 1	39,450	-0,693	-0,835
Média - Vidro 1	39,179	-0,837	-0,688
Vidro 2	24,511	-0,923	0,181
Vidro 2	47,514	-0,622	0,357
Média - Vidro 2	36,013	-0,772	0,269
Vidro 3	12,366	-20,274	17,230
Vidro 3	12,333	-23,656	21,208
Vidro 3	19,848	-26,551	20,581
Média - Vidro 3	14,849	-23,494	19,673
Vidro 4	31,828	-13,390	0,741
Vidro 4	28,388	-14,526	0,553
Vidro 4	27,056	-10,512	0,465
Média - Vidro 4	29,090	-12,809	0,586
Vidro 5	55,926	-1,116	0,981
Vidro 5	56,254	-1,164	1,446
Vidro 5	55,217	-0,768	1,699
Média - Vidro 5	55,799	-1,016	1,375

A seguir, a Figura 32, apresenta um gráfico onde estes valores foram plotados, para permitir melhor visualização:

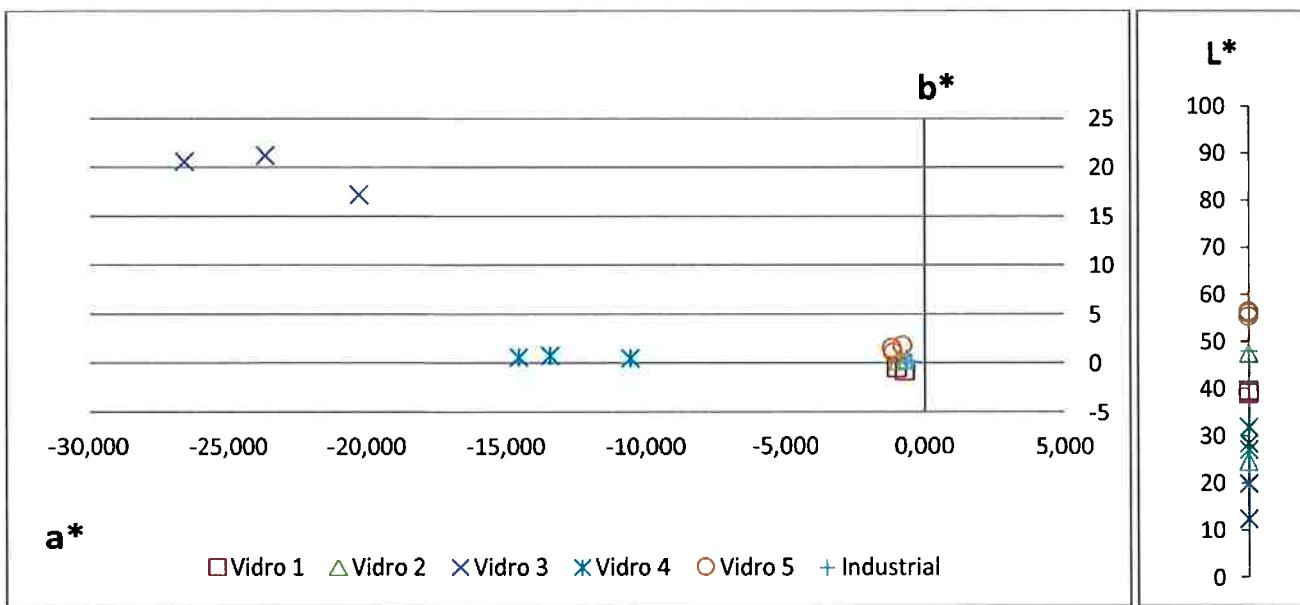


Figura 32 - Resultados experimentais obtidos no ensaio de colorimetria.

Os resultados acima apresentados mostram-se coerentes com a análise visual realizada anteriormente. Quanto mais próximo da origem do gráfico, menor a intensidade da coloração, e mais transparente é a amostra analisada. O gráfico de L^* se refere à intensidade da luz detectada pelo equipamento, ou seja, quanto maior o valor de L^* , mais “branca”, a amostra. Deve ser destacado, porém, que as amostras ensaiadas não possuíam exatamente a mesma espessura. Dessa maneira, não é possível realizar-se a comparação direta dos valores de L^* das várias amostras. Pelo mesmo motivo, mesmo a comparação dos valores obtidos para a^* e b^* deve ser feita apenas entre as várias amostras produzidas neste trabalho. Comparação quantitativa com resultados obtidos em outros estudos deve ser feita com reservas, uma vez que as espessuras das amostras foram diferentes das prescritas pelas normas de ensaios de cor.

As leituras obtidas para as amostras de vidro industrial e do vidro 1, produzido sem a presença da CBC são bastante parecidas. Também, a análise do resultado do vidro 2 indica que os cálculos propostos no trabalho de Kudo (3), são coerentes e que o teor de ferro presente não deve ser um problema para a produção de vidros brancos.

As leituras para o vidro 3, que continha 20,0% de CBC não beneficiada, também ficaram dentro do esperado, já que este apresentou uma coloração

esverdeada muito mais intensa e este resultado é refletido no gráfico da Figura 32. O vidro 4, produzido com 20,0% de CBC beneficiada também comprova que o beneficiamento foi capaz de diminuir o teor de ferro da mistura, já que o resultado final se apresentou uma coloração menos intensa que a da amostra 3, mas mais intensa que as demais.

A leitura do vidro 5, produzido com a composição composta por Kudo (3), mas com a CBC beneficiada, assim como as demais, apresentou-se em linha com o exame visual realizado, ou seja, os pontos obtidos ficaram bastante próximos ao resultado do vidro industrial e comprova que o beneficiamento foi capaz de diminuir substancialmente o teor de ferro na amostra. Quando se analisam os valores apresentados na Tabela 17, é possível avaliar de forma quantitativa a discussão realizada até aqui, e verificar que a substituição de parte da areia pela CBC se mostra viável para a produção de vidros brancos.

5.4. Difração de Raios X (DRX)

As curvas de difração de raios X obtidas para as amostras 3 e 4, ambas com 20,0% de CBC, que passaram pelo DRX, são apresentadas na Figura 33.

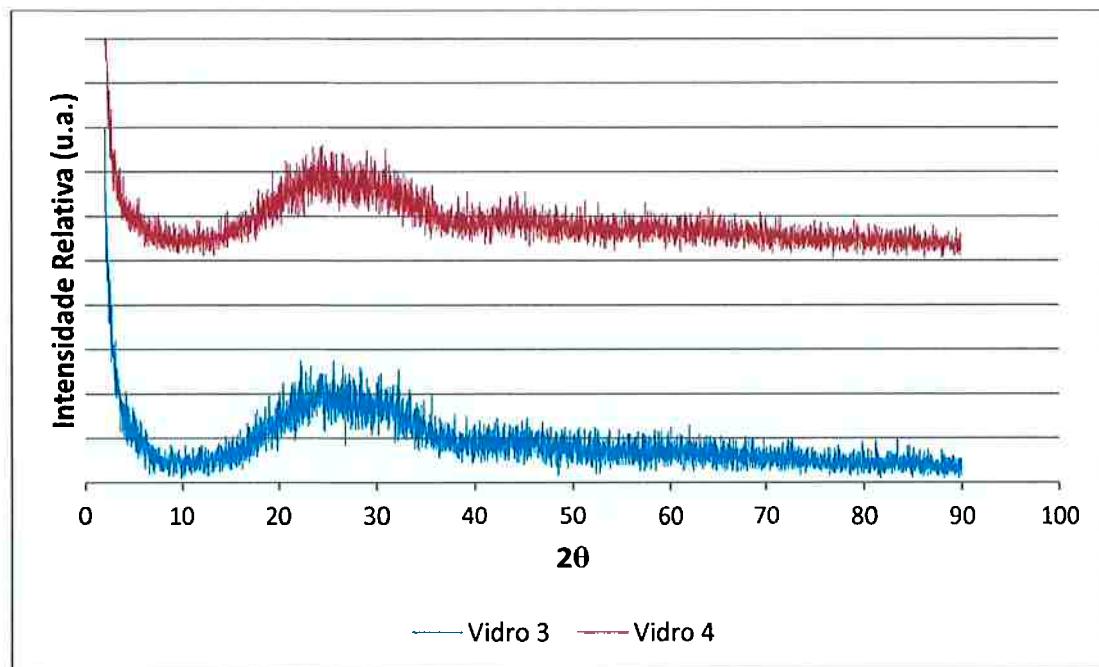


Figura 33 - Difratogramas das amostras de vidro 3 e 4

A difração de raios X não apresenta picos de leitura, o que significa que ambas as amostras são completamente amorfas, como era esperado para amostras de vidro. Também é possível observar que as curvas apresentam basicamente o mesmo formato, apresentando as bandas características de vidros silicatos.

Isso é mais um indicativo de que a aplicação da CBC como fonte alternativa de sílica na produção de vidros silicatos é viável, já que não provoca a formação de fases cristalinas no vidro.

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras 1, 3 e 5 foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, com geração de imagem por detecção de elétrons secundários, para observar sua superfície e verificar a presença de bolhas no material e, por meio do EDS, determinar as composições das amostras.

A seguir, estão apresentadas as análises semiquantitativas do EDS, com seus picos de detecção já identificados. A Figura 34 apresenta o gráfico do EDS geral realizado na amostra 1, a Figura 35, da amostra 3 e, por fim, a Figura 36 apresenta a curva de EDS da amostra 4.

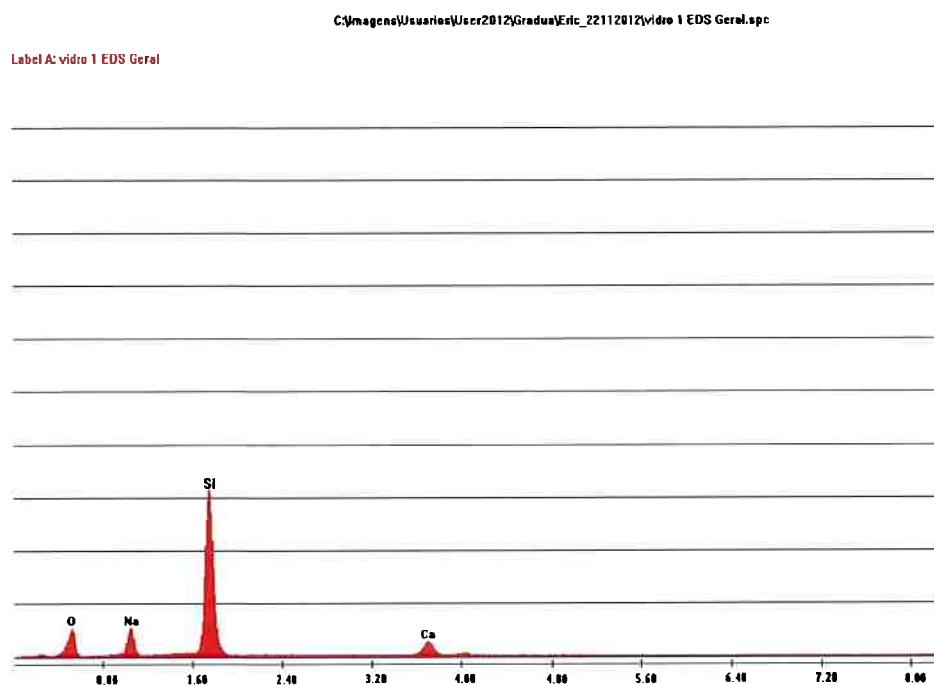


Figura 34 - Gráfico do EDS geral realizado na amostra de vidro 1, com os picos identificados por elementos.

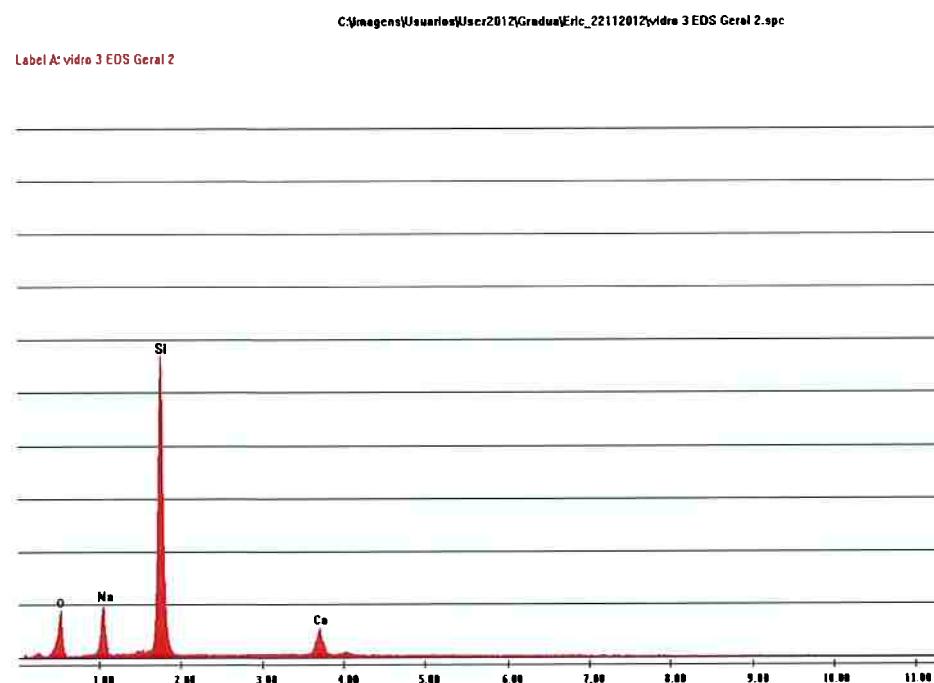


Figura 35 - Gráfico do EDS geral realizado na amostra de vidro 3, com os picos identificados por elementos

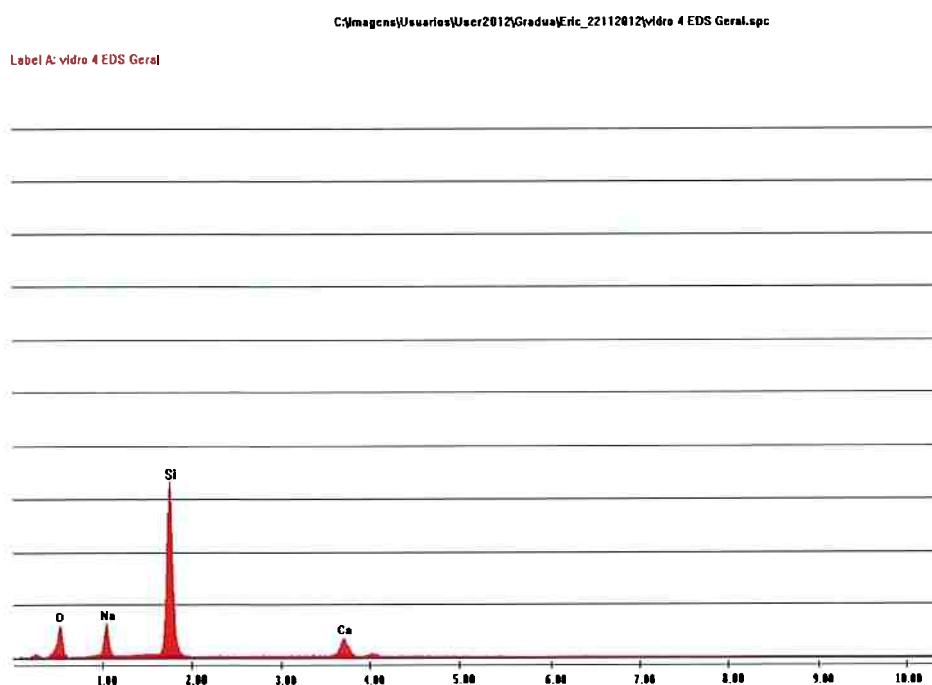


Figura 36 - Gráfico do EDS geral realizado na amostra de vidro 4, com os picos identificados por elementos

O equipamento utilizado fornece as informações como percentual de massa e percentual atômico em termos elementares. Esses valores foram convertidos para expressar os teores de óxidos presentes através de cálculos estequiométricos. Conforme esperado, com os teores de ferro tão baixos, inferiores a 0,2% em massa, não foram identificados picos associados a esse elemento.

A Tabela 18 apresenta as composições das amostras 1, 3 e 4 e, também, do vidro sodo-cálcico padrão (vidro base). Como mencionado anteriormente, as composições foram elaboradas utilizando como matérias-primas, além da areia, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o calcário (CaCO_3). Através de cálculos estequiométricos, chegou-se aos valores utilizados para que o vidro 1 tivesse a composição similar à do vidro base. As diferenças observadas entre a composição esperada para o vidro base e as obtidas para as amostras elaboradas poderia ser explicada, talvez, pela volatilização do sódio durante a fusão (fenômeno que ocorre também nos grandes fornos industriais) ou, ainda, pela cristalização de fases cristalinas ricas em álcalis,

indicada pelos pequenos grãos encontrados na superfície do vidro ao término do resfriamento do conjunto vidro+cadinho (por exemplo, devitrita $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, também encontrada em processos industriais), os quais foram removidos na etapa de preparação das amostras para as análises.

De qualquer forma, como as amostras foram produzidas nas mesmas condições, e o vidro 1 não contém CBC em sua composição, o resultado observado para os vidros produzidos com a CBC é coerente.

Tabela 18 – Composição das amostras obtidas pelo EDS

	Vidro Esperado	Vidro 1	Vidro 3	Vidro 4
SiO_2	75,0%	80,4%	79,9%	77,9%
Na_2O	15,0%	11,5%	11,6%	12,3%
CaO	10,0%	8,0%	8,5%	9,8%
Total	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Também foram obtidas micrografias das superfícies do material, as quais são apresentadas nas próximas Figuras 37 a 39.



Figura 37 – Superfície da amostra de vidro 1, com o detalhe de uma bolha e seu diâmetro aproximado.



Figura 38 - Superfície da amostra de vidro 3, com o detalhe de duas bolhas e seus diâmetros aproximados.



Figura 39 - Superfície da amostra 4, com os diâmetros aproximados de duas bolhas.

A observação das amostras no MEV mostrou que, apesar das trincas existentes nas amostras, visíveis a olho nu, a superfície delas era bastante regular. Todas apresentaram bolhas.

Estas bolhas se formaram durante a solidificação dos vidros, e são constituídas por gases, principalmente o CO₂ produzido pela decomposição térmica do calcário e do carbonato de sódio, aprisionados no interior da amostra.

Quanto ao que foi observado nas imagens, a Figura 37, referente à visualização do vidro 1, sem a adição de CBC, apresentou, em geral, superfície lisa, com algumas bolhas, esféricas. A análise por EDS da superfície de uma destas bolhas indicou a presença de picos intensos de carbono, o que pode indicar que as bolhas apresentam algum resíduo da pasta de diamante utilizada no polimento da amostra. As irregularidades observadas na superfície do vidro devem ter sido ocasionadas pelo lixamento das amostras.

O vidro 3, apresentado na Figura 38, também apresentou superfície uniforme, com menos trincas e menos bolhas do que o observado na amostra de vidro 1. As bolhas, no entanto, apresentaram-se com um tamanho cerca de três vezes maior do que as presentes na outra amostra. No entanto as diferenças de tamanho das bolhas são esperadas, uma vez que, durante o lixamento, uma bolha pode ter sido exposta numa seção mais profunda do que outra (cortes em alturas diferentes da esfera) assim, seu diâmetro seria inferior. A análise da amostra, mesmo sob um aumento de 12.000x, não revelou a presença de partículas de segunda fase no material. O EDS, também, não identificou a presença de ferro na amostra, mesmo esta tendo sido produzida com 20% de CBC não beneficiada.

Já a Figura 39, que apresenta a micrografia do vidro 4, mostra uma área maior do material. Esta amostra apresentou uma maior quantidade de bolhas, mas de tamanho similar ao do vidro 1, produzido sem a CBC. A superfície também se apresentou uniforme, sem defeitos significativos e não foram identificadas partículas de segunda fase.

6. Conclusões

As principais conclusões que puderam ser obtidas por este estudo foram:

- O beneficiamento da CBC pode ser feita de forma muito simples e com uma efetividade bastante alta, (peneiramento e desferrização) quando se avalia a coloração das amostras de mesma composição de matérias-primas. Levando-se em conta que este foi realizado com um ímã pequeno, é adequado supor que, a utilização de outro ímã, mais potente, possa levar a um resultado ainda melhor.
- A substituição da areia pela CBC se mostrou perfeitamente possível, com todas as amostras apresentando aparência e acabamento similares às da amostra base, produzida sem a CBC.
- Após o beneficiamento da CBC, a coloração das amostras de vidro foi reduzida substancialmente, obtendo resultados similares aos da amostra base e, também, aos do vidro industrial.
- Em termos de microestrutura, ainda que as amostras tenham apresentado grãos superficiais, trincas e bolhas, que devem ter surgido pelas condições em que o material foi preparado, a superfície das amostras polidas se apresentou sem heterogeneidades. O DRX também confirmou que o material não continha fases cristalinas, e o resultado apresentou as mesmas bandas características de vidros silicatos, produzidos sem a CBC.

Diante de tudo isso, conclui-se que a substituição parcial da areia pela CBC como fonte de sílica na produção de vidros é perfeitamente viável, já que as amostras de vidro produzidas apresentaram propriedades similares às do vidro produzido sem a CBC. A redução do teor de ferro é uma operação simples de ser realizada e indica que a utilização de um campo magnético mais intenso poderia levar a resultados ainda mais interessantes.

7. Bibliografia

1. ÚNICA. *União da Indústria de Cana de Açúcar*. [Online] [Citado em: 07 de Novembro de 2012.] <http://www.unica.com.br/default.asp>.
2. TEIXEIRA, SÍLVIO R., ROMERO, M. e RINCÓN, J. M. *Crystallization of SiO₂-CaO-Na₂O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source*. Madrid : s.n., 2009. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy.
3. KUDO, MARIANA S. N. *Avaliação e caracterização das cinzas do bagaço da cana de açúcar para emprego na indústria vidreira como fonte de sílica e álcalis*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2012. Trabalho de Graduação para obtenção do título de Bacharel em Engenharia.ddd.
4. Ministério da Agricultura. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. [Online] [Citado em: 5 de Novembro de 2011.] <http://www.agricultura.gov.br/>.
5. USDA. *United States Department of Agriculture*. [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] www.usda.gov.
6. RFA. *Renewable Fuels Association*. [Online] [Citado em: 19 de Novembro de 2012.] <http://ethanolrfa.org/pages/World-Fuel-Ethanol-Production>.
7. Processo de Produção da cana de Açúcar. *Portal do Agronegócio*. [Online] 2002. [Citado em: 04 de Novembro de 2011.] <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=22815>.
8. Agência de Informação Embrapa. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/Abertura.html>.
9. LEMOS, J. C. M. e CASTRO, T. M. O. *Uma análise comparativa entre o difusor e a moenda na extração de sacarose*. Universidade de Franca. Franca : s.n., 2010. Trabalho de Graduação para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

10. Revista Pesquisa FAPESP. *Revista Pesquisa FAPESP*. [Online] [Citado em: 14 de Novembro de 2011.]
[http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=4208&bd=1&pg=1&lg=.](http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=4208&bd=1&pg=1&lg=)
11. Resíduo do Setor Sucroalcooleiro. *BiodieselBr.com*. [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.]
<http://www.biodieselbr.com/energia/residuo/residuo-setor-sucroalooeiro.htm>.
12. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 2012.
13. SOUTO, J. M. F. *Avaliação do desempenho da cinza do bagaço da cana de açúcar na produção de concretos*. Universidade Estadual de Maringá. 2010. Dissertação de Pós-Graduação.
14. CORDEIRO, G. C. *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana de açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro : s.n., 2006. Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Civil.
15. 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*. 1998, Vol. 28, pp. 1525-1536.
16. FREITAS, E. de S. *Caracterização da cinza do bagaço da cana de açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil*. Universidade do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro : s.n., 2005. Dissertação de Mestrado.
17. AKRAM, T., MEMON, S. A. e OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. *Construction and Building Materials*. 2009, Vol. 23, pp. 703-712.
18. GANESAN, K., RAJAGOPAL, K. e THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites*. 2007, Vol. 29, pp. 515-524.

19. MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4, 1998, pp. 471-631.
20. SINGH, N. B., BHATTACHARJEE, K. N. e SHUKLA, A. K. Hydration of Portland blended cements. *Cement and Concrete Research*. 1995, Vol. 30, 9, pp. 1485-1488.
21. ABIVIDRO. Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] <http://www.abividro.org.br/index.php>.
22. ALMEIDA, FÁBIO J. M. *Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio do aquecimento em fornos de microondas*. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares. São Paulo : s.n., 2006. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.
23. AKERMAN, M., TOFFOLI, S. M. e GOUVÊA, D. *O Vidro: Natureza, Estrutura e Propriedades*. Escola do Vidro ABC. 2009.
24. ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. *J. Am. Chem. Soc.* 1932.
25. ZANOTTO, E. D. *Vidro: Ciência, Tecnologia e Emprego no Brasil no Limiar do Terceiro Milênio*. 1998.
26. ZANOTTO, E. D. Vidros: Arte, Ciência e Tecnologia de 4.000aC a 2.000dC. *Revista Engenharia de Materiais*. 1989, pp. 33-36.
27. ARAÚJO, E. B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 1997, Vol. 19, Nº3, pp. 325-329.
28. Callister Jr., William D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7º Edição. s.l. : LTC, 2008.
29. FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach. *Glass Technology: Europ. J. Glass Sci. Technol. A*. 2007, Vol. 48, pp. 13-30.

30. ABRAVIDRO. *Associação Brasileira dos Distribuidores e Processadores de Vidros Planos.* [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] <http://www.andiv.com.br/>.

31. Group, NSG. NSG Group and the Flat Glass Industry 2011. [Online] [Citado em: 13 de Novembro de 2012.] http://www.nsg.co.jp/~media/NSG/Site%20Content/Temporary%20Downloads/Japanese/NSGFGI_2011%20EN2.ashx.

32. CEBRACE. *Composição Química do Vidro - CEBRACE.* [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] <http://www.cebrace.com.br/v2/vidro/composicao-quimica>.

33. USGS. *United States Geologycal Survey.* [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/soda_ash/mcs-2012-sodaa.pdf.

34. Reciclagem de Vidros. *Ambiente Brasil.* [Online] [Citado em: 30 de Outubro de 2012.] http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem_de_vidro.HTML.

35. AKERMAN, M. *Efeito do Cobalto na coloração de vidros sodo-cálcicos industriais.* Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2007. Tese de Doutorado.

36. PATURAU, J. M. By products of the cane sugar industry: an introduction to their industrial utilization. s.l. : Ed. Elsevier - 3^a edição, 1989, pp. 411-414.

37. 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.* 2011, Vol. 92, pp. 2774-2780.

38. PAULA, MARCOS O.; TINÔCO, ILDA DE F. F.; RODRIGUES, CONRAD DE S.; SILVA, ELIZABETH N.; SOUZA, CECÍLIA DE F. Potencial

da cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 2009, Vol. 13, 3, pp. 353-357.

39. SALES, A. e LIMA, S. A. Use of sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management*. 2010, Vol. 30, pp. 1114-1122.

40. 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*. 2012, pp. 296-305.