

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

**FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

NAYANE MARQUESE DA COSTA

**UTILIZAÇÃO DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A
PRODUÇÃO DE PISOS CERÂMICOS (PORCELANATO)**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
(PPGCM)

NAYANE MARQUESE DA COSTA

**UTILIZAÇÃO DA CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A
PRODUÇÃO DE PISOS CERÂMICOS (PORCELANATO)**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciência dos Materiais.

Keizo Yukimitu
Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C837u Costa, Nayane Marquese da.
Utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de pisos cerâmicos (porcelanato) / Nayane Marquese da Costa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
96 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019

Orientador: Keizo Yukimitu
Inclui bibliografia

1. Porcelanato. 2. Resíduo. 3. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 4. Coração negro.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

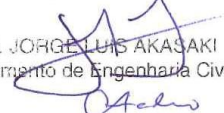
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA MASSA DE PORCELANATO POR CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

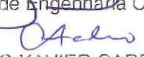
AUTORA: NAYANE MARQUESE DA COSTA

ORIENTADOR: KEIZO YUKIMITU

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / UNESP/Câmpus de Ilha Solteira


Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. CELSO XAVIER CARDOSO
Departamento de Física / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente

Ilha Solteira, 03 de setembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que fizeram a diferença no percorrer desse mestrado. Foram bons professores, colegas, funcionários, amigos e familiares nestes anos que tornaram possível tudo que sei e conheço hoje, e que me fizeram a pessoa que sou hoje.

Agradeço aos meus familiares por sempre terem mostrado que o caminho correto era o estudo, e por terem me dado todas as chances que poderiam dar, por vezes, com sacrifício. Menção especial aos meus pais Antonio Carlos e Cynara, meus irmãos Jéssyca e Júnior, meus avós Luiz e Maria, meus primos Ricardo, Marlene, Bruno e Breno. Cada um fez um papel distinto, mas todos me ajudaram quando eu estive pra baixo, desacreditada ou precisava de um simples “puxão de orelha”.

Agradeço aos professores da FEIS-UNESP que foram comprometidos com o ensino e didática, aos que fizeram jus ao título tão nobre que é o de “Professor”.

Agradeço às minhas amigas de infância Erika e Carol, duas irmãs dadas pela vida, sempre presentes mesmo com os rumos diferentes que a vida nos deu, e compreensivas com o meu jeito peculiar de ser.

Agradeço ao meu melhor amigo José Marcos pela excelência como amigo, pelas noites de risada, jogos e reflexões. Um verdadeiro achado durante a graduação que se mostrou um irmão de alma, a pessoa que eu posso contar e conversar de tudo.

Agradeço aos amigos grupo 10/9 Anna Caroline, Brenda, Danilo, Elki, Gustavo, Luiz, Paloma, Wilker e Wender que conheci durante o mestrado. Vocês tornaram minha vida mais divertida, ofereceram apoio, diversão e cores em uma época extremamente crítica. Muito obrigada por me ouvirem durante tantas madrugadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Sou muito grato às adversidades que apareceram na minha vida, pois elas me ensinaram a tolerância, a simpatia, o autocontrole, a perseverança e outras qualidades que, sem essas adversidades, eu jamais conheceria”. Napoleon Hill

RESUMO

Neste trabalho, aborda-se a substituição parcial da formulação padrão para materiais cerâmicos tipo porcelanato conhecida como formulação P-48, disponibilizada pela indústria Villagres, por material residual de origem orgânica (cinza de bagaço de cana-de-açúcar). As causas motivadoras do estudo englobam a sustentabilidade, rentabilidade, disponibilidade e inovação, visto que a cinza de bagaço de cana-de-açúcar tem como destinação, em sua maioria, o descarte a céu aberto, além dos gastos para as usinas sucroalcooleiras em seu descarte correto. Conforme o decorrer do projeto, composições em porcentagens de substituição foram previamente determinadas, sendo da ordem de 1% a 5% em massa. Os dados foram mensurados e analisados quanto a tempo de escoamento, absorção, piroplasticidade, retração e presença de *coração negro*. Os resultados obtidos demonstraram-se promissores nas faixas de 1% de substituição com silicato de sódio e 2,5% de substituição sem silicato de sódio, porém, com ressalvas. A amostra de melhor desempenho foi a de 5% de substituição sem silicato de sódio, em que os parâmetros de qualidade da empresa Villagres e das Normas Brasileiras (NBR) para porcelanato. Dessa forma, justifica-se a continuidade do estudo, com o intuito de aprimorar o material residual e as condições de produção para a aplicação efetiva da cinza de bagaço de cana-de-açúcar em porcelanato.

Palavras-chave: Porcelanato; resíduo; cinza de bagaço de cana-de-açúcar; coração negro.

ABSTRACT

In this work, the possibility of partially replacement in the standard blend of porcelain tiles known as blend P-48, given by Villagres, by residual material with organic origin (sugarcane bagasse) is discussed. The motivating causes of the study include sustainability, profitability, availability and innovation, since the sugarcane bagasse ash is destined to be discarded in open air places, beyond expenses for the sugar and alcohol industry for the correct waste disposal. As the project progresses, compositions in a suitable range were previously determined, ranging from 1% to 5% of replacement in the original formulation, then doing the samples to get data collection, as flow time, absorption, pyroplasticity, retraction and presence of black stains. The results obtained were promising for 1% substitution with sodium silicate, 2.5% without sodium silicate, however, sample with negative points. The sample with better performance was 5% without sodium silicate, because the industry quality parameters were respected, as well as the regulations for porcelain tiles. Therefore, the continuity of the study is justified, in order to improve the conditions, as well as to improve the sugarcane bagasse itself, for more effective application in porcelain tiles.

Keywords: Porcelain tiles; residual; sugarcane bagasse ash; black core.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma para a produção de açúcar.....	8
Figura 2 – Fluxograma para a produção de álcool.....	9
Figura 3 – Representação da diferença entre via úmida e via seca.....	17
Figura 4 – Forno SERVITECH utilizado para a queima das amostras	25
Figura 5 – Porosímetro CT-12174 utilizado para o teste de absorção	26
Figura 6 – MEV UNESP Presidente Prudente.....	27
Figura 7 – Formato dos corpos de aço utilizados no moinho.....	28
Figura 8 - moinho utilizado na moagem de CBC	29
Figura 9 - Recipiente contendo material e água a ser colocado no misturador	31
Figura 10 - Viscosímetro copo Ford utilizado para o escoamento das amostras	32
Figura 11 - Densitômetro a mercúrio.....	33
Figura 12 - Fracionamento e peneiramento do material	34
Figura 13 - Amostras de 25 gramas prensadas em prensa eletrônica	35
Figura 14 - Queima das amostras de CBC de 25 gramas	37
Figura 15 - Esquema do sistema bi-apoiado a ser levado ao forno para amostras de 60 gramas	43
Figura 16 - Material retido na peneira #45.....	46
Figura 17 - material retido na peneira #50.....	47
Figura 18 – Resultados de queima para amostras de 25g (CBC) – face superior	54
Figura 19 – Resultados de queima para amostras de 25g (CBC) – face inferior (A1, A2, A3, A4, L1, L2, L3, L4)	55
Figura 20 – Resultados de queima para amostras de 25g (CBC) – face inferior (A5, L5).....	56

Figura 21 – Perda percentual de massa ao fogo das amostras de CBC de acordo com a temperatura correspondente – amostras de 25g	57
Figura 22 – Diâmetro das amostras de CBC conforme o aumento da temperatura – amostras de 25g	58
Figura 23 – Absorção percentual conforme aumento da temperatura – amostras de 25g	59
Figura 24 – Resultados de queima para amostras de 60g (CBC) – face inferior	60
Figura 25 – Resultado de queima para amostra de 40g do lote A – face inferior	61
Figura 26 – Resultados de queima para amostras de 25g a 1200°C – face superior	67
Figura 27 – Resultados de queima para amostras de 25g a 1200°C – face inferior	67
Figura 28 – Perda percentual de massa ao fogo das amostras P-48 com substituição parcial por CBC, de acordo com a temperatura correspondente – 25g	68
Figura 29 – Retração percentual das amostras P-48 com substituição parcial por CBC, de acordo com a temperatura correspondente – 25g	70
Figura 30 – Absorção das amostras P-48 com substituição parcial por CBC, de acordo com a temperatura correspondente – 25g	71
Figura 31 – Amostra da formulação 5%S cisalhada ao meio – 40g	74
Figura 32 – Peça retangular de 60g em teste de piroplasticidade	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades de material por formulação	41
Tabela 2 - Quantidade e formato das amostras para cada formulação	43
Tabela 3 - Composição da cinza de bagaço de cana-de-açúcar	5049
Tabela 4 - Composição da cinza de bagaço de cana-de-açúcar	50
Tabela 5 - Composição do pó atomizado P-48	52
Tabela 6 – Tempo de escoamento e densidade para cada formulação	64
Tabela 7 – Dosagens de material para produção das amostras de cada formulação	66
Tabela 8 – Resultados de forma sintetizada – 25g	72
Tabela 9 – Dados de absorção percentual para amostras de 60g no teste de piroplasticidade	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	2
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA	2
1.3.1 Objetivo Geral	Erro! Indicador não definido.
1.3.2 Objetivos específicos	Erro! Indicador não definido.
1.4 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TEMA	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 CANA-DE-AÇÚCAR	4
2.1.1 História da cana-de-açúcar	4
2.1.2 Produção da cana-de-açúcar	7
2.1.3 Processo produtivo e geração de resíduos	8
2.2 PORCELANATO	11
2.3 MATERIAIS ENVOLVIDOS NA FORMULAÇÃO P-48 DE PORCELANATO	12
2.3.1 Caulim	12
2.3.2 Feldspato	13
2.3.3 Filito	13
2.3.4 Argila plástica	14
2.3.5 Argila refratária	14
2.3.6 Talco	15
2.3.7 Silicato de Sódio	15
2.4 PRODUÇÃO VIA ÚMIDA E VIA SECA	16
2.5 “CORAÇÃO NEGRO”	18
2.6 VANTAGENS AMBIENTAIS E ECONÔMICAS	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 MATERIAIS	22
3.1.1 Material cinza de bagaço de cana-de-açúcar moída	22

3.1.2 Materiais envolvidos para produção das amostras de CBC	22
3.1.3 Materiais envolvidos para produção das amostras de porcelanato (formulação P-48 da Villagres) com adição de CBC	22
3.1.4 Tratamento de erros	223
3.2 EQUIPAMENTOS	23
3.2.1 Equipamentos envolvidos para peneiramento e moagem	23
3.2.2 Equipamentos envolvidos para produção de amostras de CBC e porcelanato com adição de CBC, e caracterização das amostras.....	24
3.2.3 Equipamentos para caracterização	25
3.2.3.1 Forno personalizado SERVITECH.....	25
3.2.3.2 Porosímetro SERVITECH.....	26
3.2.3.3 – EDS.....	27
3.3 METODOLOGIA.....	27
3.3.1 Preparação da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.....	27
3.3.1.1 Peneiramento.....	27
3.3.1.2 Moagem.....	28
3.3.2 Procedimento via úmida Villagres – Preparação e caracterização da CBC	30
3.3.2.1 Dados a serem obtidos	30
3.3.2.2 Formulação dos lotes contendo água ou ligante	30
3.3.2.3 Dados coletados – Densidade e tempo de escoamento	31
3.3.2.4 Produção das amostras circulares e coleta dos dados restantes.....	33
3.3.3 Procedimento via úmida Villagres – Preparação e caracterização das amostras com substituição parcial por CBC	38
3.3.3.1 Dados a serem obtidos	38
3.3.3.2 Formulação das amostras com seus respectivos percentuais de substituição	39
3.3.3.3 Dados coletados – densidade e tempo de escoamento	41
3.3.3.4 Produção das amostras circulares e coleta dos dados restantes.....	42
4 RESULTADOS.....	46
4.1 PRODUÇÃO DA CBC	46
4.1.1 Peneiramento.....	46
4.1.2 Moagem.....	47

4.1.3 Considerações sobre o peneiramento e a moagem	48
4.2 COMPOSIÇÃO DA CBC	48
4.3 PROCEDIMENTO VIA ÚMIDA VILLAGRES – CARACTERIZAÇÃO CBC	52
4.3.1 Dados obtidos – Densidade e tempo de escoamento	52
4.3.2 Preparação das formulações contendo água ou ligante	53
4.3.3 Queima das amostras de CBC – Lote A e Lote L	54
4.3.3.1 Perda de massa ao fogo percentual para amostras de CBC – 25g	56
4.3.3.2 Retrações ou dilatações das amostras de CBC – 25g	57
4.3.3.3 Absorção percentual para amostras de CBC – 25g	58
4.3.3.4 Coração negro para amostras de CBC com adicional de fluxo de chumbo – 60g	59
4.3.3.5 Coração negro para amostras de CBC com adicional de fluxo de chumbo – 40g	61
4.3.3.6 Efeito do fluxo de chumbo aplicado nas amostras de CBC	61
4.3.4 Conclusões iniciais sobre a CBC: planejamento	62
4.4 PROCEDIMENTO VIA ÚMIDA VILLAGRES – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL POR CBC	63
4.4.1 Proposta inicial da substituição parcial do pó atomizado por CBC	63
4.4.2 Formulações adotadas para as amostras	64
4.4.3 Densidade e tempo de escoamento para cada formulação	64
4.4.4 Preparação das amostras para cada formulação	66
4.4.5 Queima e resultados das amostras de 25 gramas	66
4.4.5.1 Perda de massa ao fogo percentual das amostras – 25g	68
4.4.5.2 Retrações ou dilatações percentuais das amostras – 25g	69
4.4.5.3 Absorção percentual das amostras – 25g	71
4.4.5.4 Conclusões sintetizadas das amostras – 25g	72
4.4.6 Queima e resultados para amostras de 40 gramas	73
4.4.7 Queima e resultados para amostras de 60 gramas	75
5 CONCLUSÃO	77
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Temas crescentes em meio acadêmico, industrial e político, o conceito e os moldes conhecidos de sustentabilidade vêm se tornando cada vez mais populares, estudados e questionados. Para aplicação contínua e avanço da sustentabilidade, a inovação é um dos tópicos-base que cerceiam o avanço do desenvolvimento sustentável (SILVESTRE; TÎRCĂ, 2019).

Diversas indústrias e polos econômicos tentam aglomerar o conceito de desenvolvimento eficiente à sustentabilidade, recorrendo a métodos diversos e aprimoramento de metodologias, a exemplo da economia circular, que consiste no conceito de redução, reutilização, recuperação e reciclagem de insumos, resíduos e energia. Dessa forma, busca-se o equilíbrio entre alta produção, competitividade, avanços econômicos-sociais e respeito ao meio ambiente (SUÁREZ-EIROA et al., 2019; GAZZOLA; DEL CAMPO; ONYANGO, 2019).

Atualmente, empresas e marcas preocupam-se ativamente na imagem que passam a seus consumidores, pois, além do preço e qualidade do produto, conceitos e valores têm impactado diretamente em suas receitas, popularidades e aceitações no mercado (CHAMS; GARCÍA-BLANDÓN, 2019), o que justifica economicamente a importância do tema para empresas.

Polo de novas ideias e inovações, as universidades desempenham papel fundamental no descobrimento e desenvolvimento de novos produtos e técnicas de menor impacto ambiental. Porém, por vezes, as descobertas universitárias e seus conceitos de preocupação ambiental e desenvolvimento sustentável acabam não atingindo grandes escalas, estagnando-se localmente em meio acadêmico (WAKKEE et al., 2019).

Este estudo, por sua vez, com o intuito de aproximar o meio acadêmico ao mercado produtivo, é proposto pela universidade pública FEIS-UNESP em parceria com a indústria Villagres, em que se analisou a possibilidade de substituição parcial da formulação P-48 para materiais cerâmicos tipo porcelanato pelo resíduo cinza de bagaço de cana-de-açúcar, em processo de produção adaptado ao ciclo produtivo da indústria.

1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

De acordo com o relatório para a safra 2018/2019 elaborado pela Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, a estimativa de produção para a cana-de-açúcar foi de 615,84 milhões de toneladas em território nacional. Juntamente com a larga produção de açúcar e álcoois (anidro e hidratado), há a geração de resíduos diversos, como vinhaças, tortas de filtro e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, que necessitam de descarte e destinação adequada para não causarem danos ambientais (TOMMASELLIL et al., 2011).

De forma a minimizar a quantidade de cinzas descartadas em solo ou que trariam maior gasto às usinas sucroalcooleiras para o descarte em aterro, este trabalho analisou a proposta de substituir parcialmente a formulação P-48 para materiais cerâmicos tipo porcelanato pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar, de forma a manter a qualidade original e a viabilidade econômica do produto, além de gerar inovação favorável à sustentabilidade.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade da substituição parcial em massa da formulação padrão conhecida como P-48 da indústria Villagres por cinza de bagaço de cana-de-açúcar, mantendo os padrões de qualidade exigidos em norma técnica específica para porcelanatos e para a comercialização, promover redução no despejo do rejeito cinza de bagaço de cana-de-açúcar oriundo das usinas sucroalcooleiras em meio ambiente, propiciar redução das despesas com material para as indústrias cerâmicas, e promover o uso do conceito de marketing verde por parte das empresas.

1.4 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TEMA

Resíduo de grande volume das usinas sucroalcooleiras, a cinza de bagaço de cana-de-açúcar necessita de maior destinação em relação ao que é apresentado atualmente, haja vista que o escoamento para demais estudos ou produtos é insuficiente e não atende à demanda exigida (TOMMASELLIL et al., 2011; CACURO; WALDMAN, 2015).

Como forma de diminuir os gastos e impactos ambientais gerados por este resíduo específico e proporcionar à cinza destinação útil, este estudo analisou a possibilidade de substituir parcialmente a formulação de materiais cerâmicos tipo porcelanato pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Situação de vantagem tanto para a indústria cerâmica, que poderia reduzir despesas com materiais de maior valor econômico, gerar marketing verde e maiores receitas, quanto para a usina sucroalcooleira, que deixaria de incorrer em gastos para aterros e diminuir a problemática deste resíduo, o estudo justifica-se pelo apelo ao desenvolvimento sustentável, ao menor impacto ambiental, à economia, ao marketing verde, à inovação, ao desenvolvimento e à competitividade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CANA-DE-AÇÚCAR

2.1.1 História da cana-de-açúcar

Historicamente, o Brasil começa a ter maior contato com navegantes portugueses e espanhóis por volta dos últimos anos do século XV. Como primeira atividade econômica gerada em terras brasileiras, houve a exploração e tráfico do pau-brasil pelos franceses e portugueses, que perdurou até quase meados do século XVI com presença constante de conflitos, sendo uma geração econômica de curto prazo, haja vista a rápida decadência da exploração do pau-brasil através do esgotamento da melhor área de extração que continha a árvore em questão (PRADO JUNIOR, 1981).

Poucas décadas depois, a Coroa Portuguesa decidiu agir com abordagem mais incisiva, de forma a garantir o domínio das terras em relação aos franceses, através da ocupação efetiva do solo brasileiro por povoamento e colonização. Tal interesse pela ocupação surgiu, pois, nações excluídas da exploração das colônias americanas pelo Tratado de Tordesilhas apenas considerariam o direito total português caso houvesse ocupação considerável do território colonial. Porém, o Brasil despertava pouco ou nenhum interesse para ocupação, a não ser pelos traficantes de madeiras restantes (FERLINI, 1994).

Portugal, então, dividiu o Brasil a partir da costa brasileira em direção ao interior, em doze faixas lineares, com extensão variável entre 180 e 600 quilômetros, denominadas “capitanias hereditárias”, doadas a representantes titulares que possuiriam poderes soberanos na porção de terra doada e obrigações com Portugal, semelhante ao sistema de suserania adotado na Europa. O principal negócio visado para as capitanias era a cultura da cana-de-açúcar, motivado pelo alto valor comercial na Europa e condições de cultivo favorável, que se iniciou e progrediu, trazendo desenvolvimento às regiões até então desabitadas (PRADO JUNIOR, 1981).

Em 1533, há o surgimento do engenho de maior impacto da época, em São Vicente, o chamado “Engenho do Governador”, além de outras parcerias que suscitaram o surgimento de demais engenhos. Com a revolução comercial ditada pelo início dos tempos modernos, houve grande alta no consumo e preço da maioria dos

produtos, situação proporcionada pelo aumento de extração de minérios preciosos por parte da Espanha em suas colônias. O açúcar não foi exceção, tornando-se o principal produto no comércio internacional da época. Tamanha valorização foi de extrema vantagem para Portugal, visto que a produção das capitanias era supremacia no mercado mundial de açúcar, o que gerou grande progresso para a nação portuguesa, bem como desenvolvimento econômico e social nas capitanias brasileiras (SIMONSEN, 2005).

A supremacia brasileira com a produção do açúcar perdurou até final do século XVI, impulsionada pela impactante frota mercantil holandesa, bem como seus recursos financeiros injetados no engenho. Porém, em 1580, com o domínio espanhol do trono português, há a ruptura da parceria holandesa, devido aos inúmeros conflitos de Espanha e Holanda. Em 1621, quando a trégua de 12 anos entre Espanha e Holanda é cessada, os espanhóis objetivaram excluir os holandeses do comércio de açúcar, o que gerou invasões à costa brasileira (FERLINI, 1994).

Em 1624, há a primeira tentativa de invasão holandesa, na Bahia, porém sem sucesso. Em 1630, na segunda tentativa holandesa, há a ocupação efetiva de Pernambuco, ampliando a invasão em territórios ao norte dessa capitania conforme os anos. Como consequência, os holandeses dominaram 50% da produção de açúcar do Brasil, absorveram o conhecimento necessário das técnicas de produção do açúcar, e dominaram o comércio de escravos ao controlar as chamadas “praças escravistas” portuguesas situadas na África (FERLINI, 1994).

Com a saída de terras brasileiras em 1654, os holandeses iniciaram o cultivo da cana-de-açúcar e produção de açúcar em suas próprias colônias antilhanas, quebrando assim a hegemonia da produção brasileira, que começou a ter declínio em seus rendimentos. Mesmo com o novo cenário de declínio e dificuldades, o açúcar continuou a fornecer grandes rendas a Portugal, bem como desenvolvimento na região brasileira de produção (FERLINI, 1994).

O cultivo da cana-de-açúcar perdura até os dias atuais, conforme se pode observar pelas usinas sucroalcooleiras. Um dos grandes impulsionadores da nova era da cana-de-açúcar foi a fomentação dos estudos, datados em 1903, para uso de álcool motor, (bioetanol dos dias de hoje), de forma a diminuir a alta dependência dos

derivados de petróleo, em especial a gasolina, bem como dar vazão ao excedente gerado nas indústrias açucareiras (BNDS; CGEE, 2008).

Em 1920, houve a criação da Estação Experimental de Combustíveis e Minérios - EECM, que objetivava diminuir o consumo de gasolina, haja vista o elevado preço e a baixa disponibilidade do petróleo. Os testes obtidos pela EECM foram promissores, e apresentavam o bioetanol como uma opção a ser aprimorada (BNDS; CGEE, 2008).

Em 1931, Getúlio Vargas decidiu incentivar o consumo de bioetanol através do Decreto 19.717 de 20 de fevereiro de 1931, que tornou obrigatória a mistura de 5% de bioetanol anidro à gasolina importada, deu isenção de impostos de qualquer tipo em álcool desnaturado de produção nacional, consolidou a substituição de 10% de álcool para todos os veículos de propriedade pública, além do estabelecimento de preços, cotas de produção das usinas e isenção de tarifas de importação por 1 ano para os equipamentos que fabricariam e redestilariam o álcool anidro (CASTRO; SCHWARTZMAN, 1981)

A situação dos combustíveis foi mantida estável até a metade da década de 1970, quando houve novo agravamento na disponibilidade e preço do barril de petróleo. O impacto da crise do petróleo na década de 1970 fez com que o gasto com sua importação saísse de US\$ 600 milhões, em 1973, para US\$ 2,5 bilhões, em 1974, contribuindo para um déficit na balança comercial brasileira de aproximadamente US\$ 4,7 bilhões (BNDS; CGEE, 2008).

Como forma de amenizar a situação, em 1975 há a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que estabelecia incentivos financeiros, paridade nos preços do bioetanol e açúcar (de forma a incentivar a produção do biocombustível e ainda ser uma atividade rentável, de forma que se procurou manter a produção dos 2 itens ativa), incentivos governamentais para produção e uso do bioetanol além da continuação de adicionar bioetanol anidro à gasolina (BNDS; CGEE, 2008).

Nos dias atuais, há a determinação que o etanol anidro esteja presente em até 27% na gasolina comum e 25% na gasolina premium (RESOLUÇÃO CIMA nº1 de 04/03/2015). Além do efeito de incentivar as usinas sucroalcooleiras, as políticas públicas de incentivo do passado, a pesquisa, conhecimento e domínio da produção da cana-de-açúcar e álcool tornaram o biocombustível brasileiro o de menor custo

entre os produtores de biocombustíveis (US\$0,20 por litro de bioetanol, enquanto a União Europeia atinge o custo de US\$ 0,70 por litro de bioetanol a partir de trigo e beterraba. Dados referentes a 2009) (BENETTI, 2009).

Com o disposto pela bibliografia, pode-se concluir que a cana-de-açúcar e seus produtos estiveram presentes conforme o desenvolvimento do Brasil, impactando as receitas geradas pelo país, seja para exportação de açúcar, amenização em altas no barril de petróleo no consumo interno de combustíveis e desenvolvimento.

2.1.2 Produção da cana-de-açúcar

A produção da cana-de-açúcar para a safra de 2018 a 2019 foi estimada em 615,84 milhões de toneladas, e dessa forma, apresentou redução de 2,8% em relação à safra do período anterior. Para os derivados da cana-de-açúcar, a redução foi seguida pela maior parte de seus derivados (CONAB, 2018).

A produção brasileira de açúcar apresentou estimativa de produção em torno de 31,73 milhões de toneladas, retração de 16,22% em relação ao ocorrido em período anterior (CONAB, 2018).

A produção brasileira de etanol anidro foi da ordem de 10,74 bilhões de litros, retração de 2,3% em relação ao período anterior. Já o etanol hidratado, ao apresentar 21,58 bilhões de litros produzidos, obteve crescimento de 32,8% em relação ao período anterior. Dados segundo o terceiro levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2018).

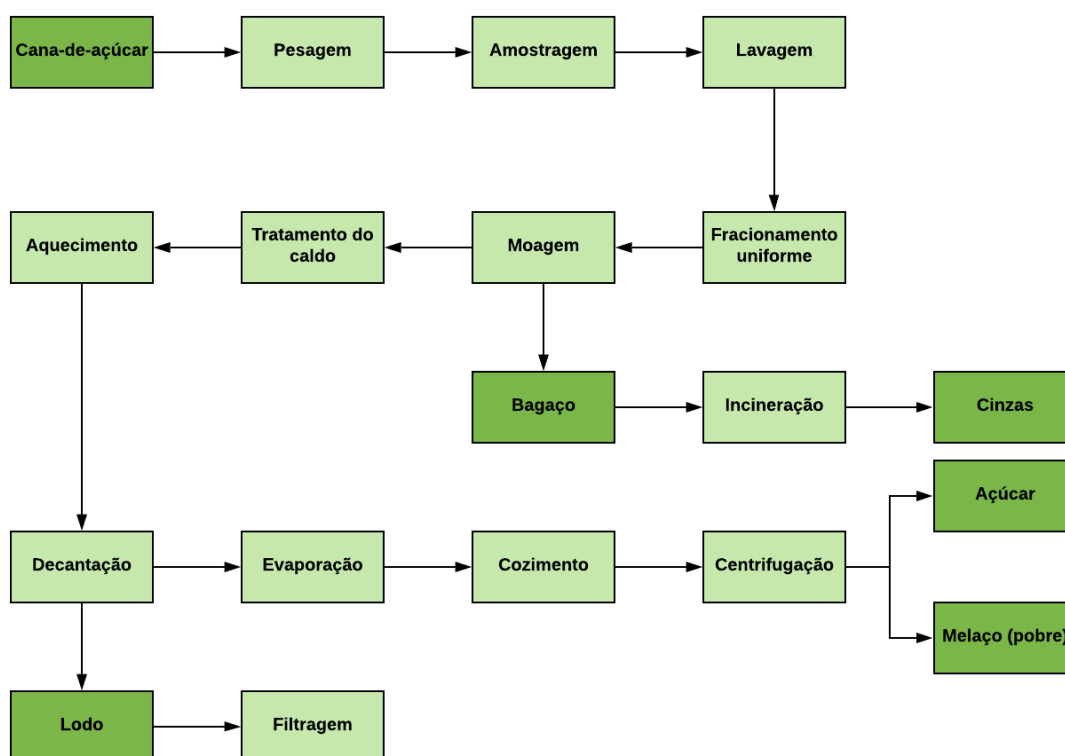
Como a UNESP – Ilha Solteira e a empresa Villagres estão situadas no estado de São Paulo, região Sudeste do país, o levantamento de dados a seguir apresenta as produções para a região em questão.

Da produção estimada em 615,84 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, 396,20 milhões de toneladas estão situadas no Sudeste (CONAB, 2018). Dessa forma, 64,33% de toda produção nacional é apenas desta região. Pode-se afirmar, portanto, que há disponibilidade e baixo custo de frete dos resíduos do material cana-de-açúcar tanto para a indústria de cerâmica Villagres quanto a Universidade FEIS-UNESP.

2.1.3 Processo produtivo e geração de resíduos

Além da disponibilidade do material explícita no tópico 2.1.2, é necessário conhecer o ciclo produtivo da cana-de-açúcar que gerou o resíduo cinza de bagaço de cana-de-açúcar. A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado para a produção de açúcar em uma usina sucroalcooleira.

Figura 1 – Fluxograma para a produção de açúcar



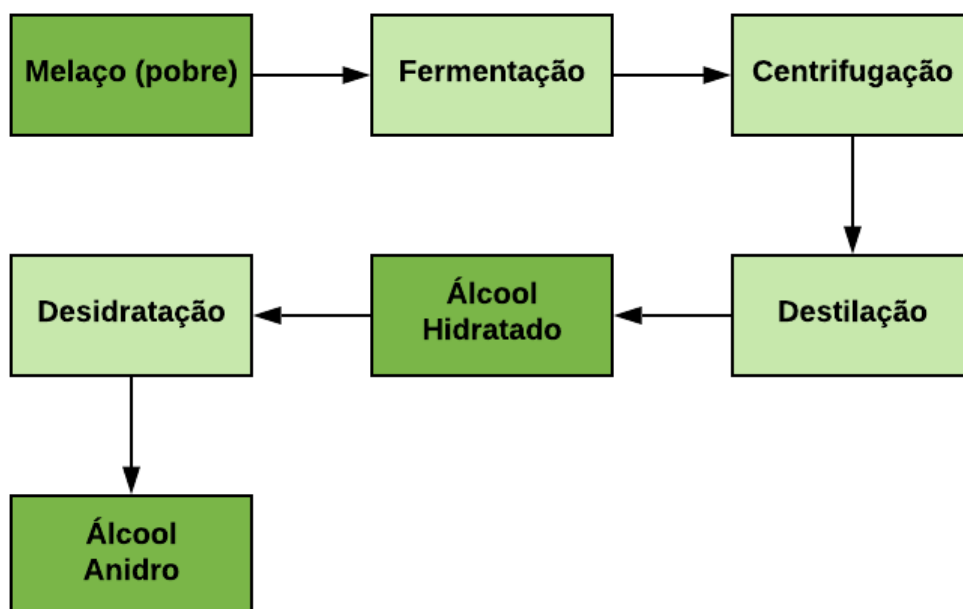
Fonte: (HOJO et al., 2012)

Conforme a Figura 1, os processos envolvidos na produção de açúcar são: pesagem do montante de cana a ser utilizado, separação de amostras para análise do nível de sacarose e de terra, lavagem para retirar as impurezas, fracionamento uniforme da cana-de-açúcar através de picagem, moagem para extração do caldo (gerando assim o bagaço como subproduto, a ser levado para as caldeiras para a incineração, de forma a produzir vapor, e consequentemente, energia, além das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como resíduo) (HOJO et. al, 2012).

Em seguida ao processo produtivo, há tratamento do caldo com sulfitação e caleação, aquecimento, decantação para separar o lodo do sobrenadante (após a decantação, o lodo é filtrado, retirando os sólidos presentes), evaporação, cozimento para cristalização do caldo e a centrifugação, que realiza a separação dos cristais de açúcar do melaço residual considerado pobre (HOJO et. al, 2012).

A partir do melaço residual considerado pobre, dá-se início ao processo produtivo do álcool, exemplificado pela esquematização da Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma para a produção de álcool



Fonte: (HOJO et al., 2012; MALAJOVICH, 2012)

Conforme a Figura 2, a produção dos álcoois parte da fermentação do melaço residual, onde o sistema será centrifugado e destilado, dando origem ao álcool hidratado (HOJO et al., 2012).

A desidratação fornecerá álcool anidro a partir do hidratado. O processo de melhor rendimento e maior utilização é o composto por peneiras moleculares. Porém

há também os processos de absorção de água através de monoetilenoglicol e destilação azeotrópica com ciclohexano (CGEE, 2009).

As porcentagens de teor alcoólico exigidos pelo órgão de regulamentação responsável (ANP) são de 99,3% para o etanol anidro e a faixa de 92,5% a 92,6% para o etanol hidratado (Resolução ANP nº 19, de 15 de abril de 2015).

Pode-se depreender do ciclo produtivo da cana-de-açúcar exposto acima que há variedade de itens produzidos, além de diversidade de geração de resíduos. É fundamental para o desenvolvimento sustentável que os impactos gerados pelos mesmos sejam minimizados.

Nesta pesquisa, o resíduo a ser explorado é a cinza de bagaço de cana-de-açúcar, gerada após a incineração do bagaço do processo produtivo exposto em Figura 1.

O bagaço, por sua vez, é um subproduto de valor comercial considerável, pois através de sua incineração e produção de energia, as usinas sucroalcooleiras são capazes de abastecer seu próprio consumo energético e comercializar o excedente de energia gerada (HOJO et al., 2012).

Além da geração de energia, há a possibilidade de comercializar o bagaço in natura, reaproveitá-lo para a produção de ração animal, fertilizantes para solo, aglomerados e compostos similares a madeira (PIACENTE, 2005). Porém, em valores de destinação nas indústrias, cerca de 90% de todo o bagaço gerado é utilizado para energia, sendo assim, a maior destinação do resíduo. (COSTA 2012).

Em valores produzidos de cada resíduo, a queima de uma tonelada cana-de-açúcar gera aproximadamente 280 kg de bagaço, e cada tonelada de bagaço gera em torno de 10 a 25kg de cinzas (CERQUEIRA; RODRIGUES FILHO; MEIRELES, 2007; FREDERICCI et al., 2012)

Conforme exposto em tópico anterior **2.1.2**, a expectativa para a produção de cana-de-açúcar no período de 2018 a 2019 foi de 396,20 milhões de toneladas na região Sudeste. Os 396,20 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, caso totalmente utilizados pelas usinas sucroalcooleiras para o ciclo produtivo, gerariam aproximadamente 110,94 milhões de toneladas de bagaço, e, conseqüentemente, de 1,11 a 2,77 milhões de toneladas de cinza, caso fossem totalmente queimados.

De forma geral, o descarte correto dos resíduos oriundos das usinas sucroalcooleiras é um problema, haja vista o custo extra para as mesmas. Por conta disso, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar continuam sendo objeto de pesquisa (CACURO; WALDMAN, 2015). Como exemplo dos resultados obtidos por pesquisas anteriores para uso desse resíduo, há a aplicação de cinza para aditivo mineral em sistemas cimentícios, substituinte de agregado miúdo em argamassas e adicional em formulações de concreto como material pozolânico.

Por conta da grande quantidade de resíduo, sua utilização ainda não possui suficiente demanda para gerar impacto na quantidade de cinza de bagaço de cana-de-açúcar despejada em solo como adubo, apesar dos questionamentos acerca de poluição de solo e lençóis freáticos, ou amenizar os gastos com aterros para o correto descarte (TOMMASELLIL et al., 2011).

Em conformidade com o tópico **2.1.2**, pode-se concluir deste a visível oportunidade de utilizar um dos resíduos produzidos no ciclo produtivo das usinas sucroalcooleiras para substituição parcial da formulação utilizada pela indústria Villagres, devido à sua abundância, disponibilidade e continuidade de existência.

2.2 PORCELANATO

Objeto de estudo deste projeto, o porcelanato segue a regulamentação da norma técnica NBR 15.463 (2013), que estabelece os parâmetros a serem respeitados. Por definição da norma, porcelanato é definido como “placa cerâmica para revestimento com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Pode ser esmaltada ou não, polida ou natural, retificada ou não retificada”.

As placas cerâmicas produzidas pela indústria Villagres são especificadas como porcelanato polido, esmaltado e retificado. Por especificação da NBR 15.463 (2013):

Porcelanato técnico polido: porcelanato técnico que recebe polimento mecânico, o qual resulta em uma superfície com intensidade variável de brilho, em toda a superfície ou parte dela, de acordo com o efeito estético desejado.

Porcelanato esmaltado: placa cerâmica esmaltada para revestimento que apresenta absorção de água menor ou igual a 0,5%

Porcelanato retificado: porcelanato que pode ser técnico ou esmaltado, que recebe um desbaste lateral.

Sendo assim, os resultados obtidos durante os experimentos deverão respeitar os parâmetros da norma NBR 15.463 (2013) para que sejam classificados como porcelanato.

No cenário mundial, o Brasil está entre os principais produtores de revestimentos cerâmicos, sendo o segundo colocado tanto em produção quanto em consumo. A produção de 2016 foi de 792 milhões de metros quadrados, acarretando vendas totais de 800,3 milhões de metros quadrados (inclusos os estoques), sendo 706 milhões de metros quadrados para consumo nacional e 94,3 milhões de metros quadrados visando a exportação, segundo levantamento de 2017 da Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para revestimentos, louças sanitárias e congêneres – ANFACER.

Portanto, depreende-se que o Brasil é de grande influência internacional na produção de revestimentos cerâmicos em geral, e, para tanto, deve apresentar alta qualidade, competitividade de preços e buscar inovações constantemente, de forma a se manter no mercado, indo ao encontro da proposta deste trabalho.

Neste trabalho, a formulação P-48 da indústria Villagres será estudada em conjunto com a cinza de bagaço de cana-de-açúcar, sendo parcialmente substituída pela cinza. O tópico 2.3 aborda os materiais envolvidos na formulação P-48.

2.3 MATERIAIS ENVOLVIDOS NA FORMULAÇÃO P-48 DE PORCELANATO

2.3.1 Caulim

O caulim é definido como argila do grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, e é um dos seis minerais de maior abundância até 10 metros de profundidade da crosta terrestre, de larga utilização no setor cerâmico. É um material que, de forma geral, apresenta impurezas como: areia, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio. A composição básica do caulim geralmente se apresenta em função de óxidos de elementos variados, alterando o nível de complexidade (SILVA, 2001).

Das propriedades relevantes para o porcelanato, ainda segundo SILVA(2001), pode-se citar:

- a) Defloculação: caso esteja na forma de barbotina (suspensão aquosa de argila), apresentará a menor viscosidade possível;
- b) Plasticidade: apresenta menor plasticidade do que as demais argilas;
- c) Alto ponto de fusão: 1650°C a 1775°C;
- d) Granulometria: menor que 0,2 microns.

2.3.2 Feldspato

O feldspato é definido por ser um silicato de alumínio com potássio, sódio, cálcio, e menos frequentemente, bário, sendo o feldspato de alumínio com potássio utilizado no setor cerâmico (COELHO^b, 2009).

A função desempenhada por este material é a de fundente, pois apresenta o menor ponto de fusão da formulação de porcelanato (RAMOS, 2001), além de cooperar para que os corpos cerâmicos mantenham a forma esculpida durante o ciclo da queima (COELHO^b, 2009).

O material feldspato é dos mais custosos para a empresa Villagres, segundo técnicos da empresa. O processo de extração e fracionamento do feldspato é trabalhoso, vista a necessidade do uso de explosivos para sua mineração e fracionamento (COELHO^b, 2009).

Por conta do valor econômico e impacto ambiental gerado pela extração do feldspato, as indústrias cerâmicas utilizam de materiais substitutos em suas formulações. Os de maior utilização são: granito tipo Jundiaí, filito, areia feldspática e nefelina sienito (COELHO^a, 2001).

2.3.3 Filito

O filito é um mineral abundante, localizado na crosta terrestre, de baixo custo. Sua composição é em maioria quartzo e moscovita, caulinita, microclina, rutilo e goethita em fases secundárias. Sendo assim, possui quantidades elevadas de

quartzo, em adendo com concentração de até 40% de filossilicatos, apresentando ser material compatível com a formulação do pó atomizado P-48 (MELO; THAUMATURGO, 2012).

A principal função do filito nos materiais envolvidos é a de substituir o feldspato, que possui valor comercial mais elevado, conforme dito anteriormente. Quanto ao desempenho e qualidade das peças cerâmicas, é registrado que as propriedades permanecem inalteradas, respeitadas as dosagens.

2.3.4 Argila plástica

As argilas plásticas, em conformidade com o nome dado, são argilas altamente plásticas em comparação às demais. São também definidas como argilas cauliníticas sedimentares, cuja coloração é classificada na faixa creme-clara até branca. Sua composição mineralógica básica é à base de caulinita e quartzo (CETEM-MCT, 2008).

De forma geral, possui caulinita, quartzo, mica, e menos frequentemente, esmectita e clorita. Pode apresentar contaminantes como óxidos de ferro, pirita, siderita, titânio, gipsita e dolomita, sendo que tais contaminantes não possuem processo econômico de purificação, ou seja, são extraídas e utilizadas sem mais processos (CETEM-MCT, 2008).

As principais funções das argilas plásticas são o fornecimento de melhor trabalhabilidade e resistência mecânica, a seco, em corpos cerâmicos. (CETEM-MCT, 2008).

2.3.5 Argila refratária

Em comparação às argilas plásticas, as argilas refratárias apresentam composições semelhantes, diferenciando-se quanto à presença relevante de alumina no sistema da argila refratária. (CETEM-MCT, 2008)

Das argilas refratárias, as constituídas pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são compostas basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto as demais, por possuírem potássio e ferro, por exemplo, diminuem a capacidade refratária. Como consequência, é rotineiro o processo de beneficiamento,

que retira os minerais indesejáveis através de processos físicos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM).

2.3.6 Talco

O talco é um filossilicato de magnésio hidratado, cuja fórmula química pode ser representada por $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$. Trata-se de um material de origem secundária, oriundo da alteração de silicatos de magnésio, em geral. É encontrado em rochas ígneas, esteatitas (rochas compactas e maciças) ou metamórficas. Possuem granulometria relativamente fina, geralmente retirado de rochas detentoras de impurezas, e, portanto, recorre-se aos processos de beneficiamento para o talco (CETEM, 2005).

Das propriedades de maior relevância para as cerâmicas tipo porcelanato, ressalta-se a alta resistência ao choque térmico, alto poder de lubrificação e deslizamento, baixa condutibilidade térmica e elétrica, inerte quimicamente e leveza (CETEM, 2005).

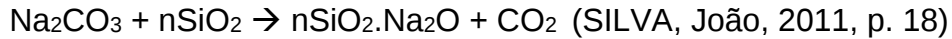
2.3.7 Silicato de Sódio

Material de alta aplicação nos mais diversos setores de mercado, o silicato de sódio encontra-se presente em processos referentes a tratamento de água, setor têxtil, fundição, cimentos e refratários, detergentes, consolidação de solos, e neste estudo em específico, cerâmica. (SILVA, João, 2011)

Tamanha presença no mercado justifica-se por suas características positivas e diversificadas. Segundo (SILVA, João, 2011, p. 18), o silicato de sódio apresenta “[...]fácil manipulação, ser atóxico e não inflamável [...], além de destacar-se como substituto em formulações e processos que procuram alternativas ecologicamente corretas.”.

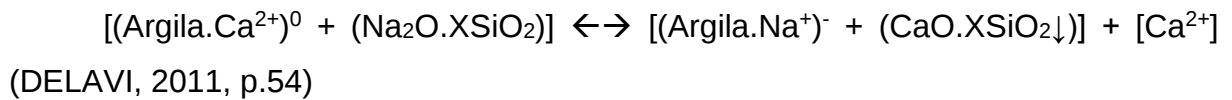
O processo de obtenção do silicato de sódio é baseado na reação de fusão do carbonato de sódio e de sílica, submetidos a temperaturas entre 1200°C a 1400°C, e posterior dissolução do produto. (SILVA, João, 2011)

A reação que apresenta o descrito é dada por:



Ao tratar de cerâmicas, a aplicação do silicato de sódio é realizada com o intuito de que o material aja como defloculante. O mecanismo envolvido neste processo é baseado em estabilização eletrostática, pois o sódio provindo do silicato de sódio realiza troca catiônica com o cálcio presente nas argilas, sendo assim, o sódio apresenta-se adsorvido na superfície das partículas de argila, ocupando o lugar de cátions divalentes, por exemplo, o cálcio, que precipita-se e aumenta a defloculação do sistema. (DELAVI, 2011)

A reação que descreve a troca catiônica descrita acima pode ser expressa por:



Ponto a ser citado, caso houvesse excesso de defloculante, o equilíbrio pode ser anulado, e conseqüentemente, haveria acréscimo na viscosidade apresentada, o que pode ser visualizado na equação exposta acima. (DELAVI, 2011)

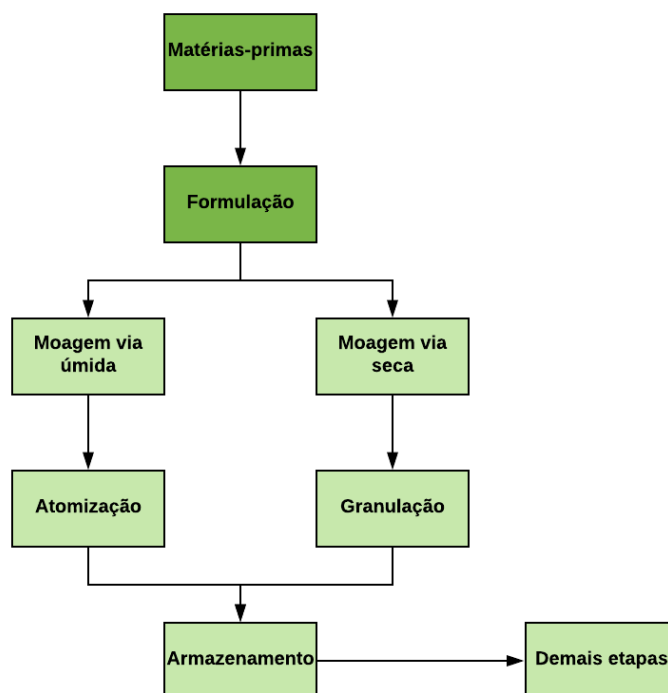
2.4 PRODUÇÃO VIA ÚMIDA E VIA SECA

Vistos os componentes da formulação P-48 da empresa Villagres, o método produtivo adotado pela indústria será comentado a seguir.

Há duas metodologias a serem adotadas para a produção de porcelanato: via úmida e via seca. A empresa utiliza a produção via úmida, porém as duas metodologias serão abordadas.

O processo via úmida é o processo mais antigo, importado dos tradicionais produtores europeus (Itália e Espanha). Porém, o processo via seca tornou-se de maior utilização, sendo responsável por cerca de 70% de toda a produção brasileira. Tal preferência pela via seca se deve aos menores danos ambientais em comparação ao processo via úmida, como 40% menos energia térmica utilizada, menores emissões de CO₂ e consumo de água (MELCHIADES, 2011). Contudo, a priori, há divergências relevantes somente no início do ciclo produtivo, evidenciado pela Figura 3.

Figura 3 – Representação da diferença entre via úmida e via seca



Fonte: (MELCHIADES, 2011)

Conforme exemplificado pela Figura 3, há a bifurcação de caminhos para a moagem de materiais. No procedimento via úmida, a formulação é dosada e levada a grandes moinhos de bola contendo suspensões aquosas, cuja concentração de sólidos é da ordem de 60% a 70% em massa (MELCHIADES, 2011).

Os principais processos físicos presentes são de impacto e cisalhamento nos moinhos de processo úmido. Em seguida, o material moído é atomizado, e, ao sair dos atomizadores, está preparado para armazenamento ou continuação da produção (MELCHIADES, 2011).

Já para o procedimento via seca, há uso de moinhos de martelos e moinhos pendulares para fracionamento dos componentes da formulação. Os principais mecanismos envolvidos em moinhos a seco são compressão, impacto e desagregação. Para o funcionamento desta metodologia, os materiais devem possuir umidade inferior a 4%. Após a moagem, o material é granulado em umectadores verticais ou horizontais, aglomerando os componentes, havendo geração de grânulos,

que posteriormente serão armazenados ou enviados para a próxima etapa, em conformidade com o processo via úmida. A granulação também é dita como granulação úmida, pois também há uso de água para aglomeração do material (MELCHIADES, 2011).

Ao analisar a produção via úmida, pode-se inferir que a viscosidade é relevante e não pode ser comprometida, visto que uma formulação mais viscosa poderia acarretar dificuldades para a saída do material do moinho de bolas, bem como gerar obstruções e entupimentos nas tubulações empregadas.

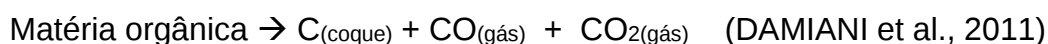
2.5 “CORAÇÃO NEGRO”

Presente frequentemente em materiais cerâmicos, o *coração negro* faz parte das questões centrais a serem levadas em consideração para a formulação de porcelanato, com influência direta nesta pesquisa. Há registro de materiais excluídos de formulações anteriores de porcelanato na indústria Villagres por fomentarem o surgimento de *coração negro* em peças cerâmicas.

Quanto à definição, *coração negro* trata-se de uma região escurecida, cuja extensão age paralelamente à face, localizada a meia altura da espessura da peça, desaparecendo nas proximidades das bordas da peça. Como consequência a peça apresentará inchamento, deformações pirolásticas, deterioração das características técnicas e estéticas (DAMIANI et al., 2011), o que foi comprovado nas amostras de parte das amostras deste estudo, a serem expostas em tópicos posteriores.

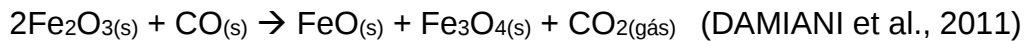
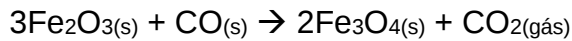
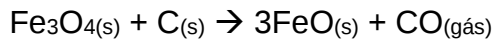
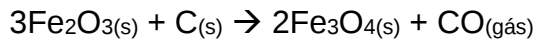
As reações envolvidas no surgimento de *coração negro* são divididas em 2 grupos (DAMIANI et al., 2011):

- a) Carbonização ou pirólise do carbono presente na matéria orgânica, catalisada pelo silicato de alumínio, componente abundante em argilominerais, produzindo o coque. O equacionamento a seguir explana a reação descrita.



- b) Redução do ferro, a partir das elevadas capacidades redutivas do carbono e monóxido de carbono da reação mencionada, iniciando a reação do ferro

dos compostos, principalmente o presente nas argilas. As reações de redução do ferro são expostas a seguir.



O ferro reduzido (Fe_3O_4 e FeO) aumenta a fusibilidade da região em comparação ao seu estado oxidado, e como consequência, o ferro reduzido apresentará fusibilidade maior do que o restante da amostra cerâmica, dificultando as trocas gasosas com o ambiente e a saída dos gases liberados pelas reações de carbonização e redução do ferro. Além disso, a região de ferro reduzido apresentará coloração mais escura, prejudicial para as cerâmicas de massa branca, como é o caso do porcelanato (DAMIANI et al., 2011).

Com o objetivo de evitar ou reduzir o surgimento de *coração negro*, pode-se citar as seguintes medidas:

- a) Escolha de matérias-primas que não possuem quantidades significativas de matérias orgânica e óxidos de ferro;
- b) Densidade do composto seco prensado o mais baixa possível, objetivando equilíbrio em que parâmetros como resistência mecânica, retração e absorção de água estejam satisfatórios, e ainda assim, haja maior penetração possível de oxigênio;
- c) Ciclo de queima com maior faixa de preaquecimento, pois a oxidação da matéria orgânica ocorre entre as temperaturas de 200°C a 500°C;
- d) Menor espessura das peças cerâmicas, pois peças maiores elevam a distância que o oxigênio deve percorrer para penetrar a peça (DAMIANI et al., 2001).

A incorporação de atmosfera rica em oxigênio evita, e até mesmo elimina, o surgimento de *coração negro* em peças cerâmicas, sendo que tal condição para queima possibilitaria a redução do tempo de queima industrial, possível incorporação de materiais previamente rejeitados por conta de suas composições possuidoras de ferro ou matéria orgânica (CAVA et al., 2000). Ao determinar a causa/efeito da situação, conclui-se que as possíveis soluções, caso haja *coração negro* ao adicionar cinza de bagaço de cana-de-açúcar, poderiam ser:

- a) Tratamento térmico prévio da matéria orgânica presente na cinza, de forma a eliminar o carbono presente;
- b) Incorporação de oxigênio no processo de queima das peças cerâmicas;
- c) Redução de forma significativa nos demais componentes da formulação que apresentem ferro.

2.6 VANTAGENS AMBIENTAIS E ECONÔMICAS

As vantagens ambientais, sociais e econômicas vêm se tornando cada vez mais presentes em estudos atuais, pois são preocupações recorrentes das indústrias, governos e órgãos de preservação ambiental, refletindo em trabalhos de pesquisadores e cientistas.

Sob a óptica das usinas sucroalcooleiras, há geração de grandes quantidades de resíduos, que, por sua vez, podem ser utilizadas como fonte de pesquisa, de forma a dar destinação nobre e valor comercial para materiais que são descartados e vistos como problemáticas, haja vista o valor e obrigação ambiental das usinas sucroalcooleiras em realizar o descarte correto desses materiais.

Para a empresa de porcelanato, por sua vez, há a possibilidade de reduzir a compra de materiais de alto custo e de grande impacto ambiental na extração, como por exemplo, o feldspato. Além disso, ao colaborar para menores impactos ambientais em seu ciclo produtivo, a empresa poderia utilizar do denominado “marketing verde”.

Atualmente, a viabilidade econômica e a baixa competitividade da maior parcela dos “produtos verdes”, que apresentam menor impacto ambiental em comparação com seus similares, impedem maior presença da sustentabilidade e

preocupação ambiental, pois as empresas temem comprometer suas receitas (PAPADAS et al., 2018).

Analizadas as situações ambientais e econômicas, vê-se que as indústrias sucroalcooleiras e cerâmicas poderiam participar de parcerias de ganho mútuo, gerar receita e reduzir despesas, além de contribuir para o desenvolvimento sustentável e usufruir do marketing verde que envolve a cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Material cinza de bagaço de cana-de-açúcar moída

A cinza utilizada em adição à massa branca de porcelanato deste estudo foi coletada na usina Ipiranga, de Mococa, SP. Por conter impurezas e não estar uniformizada, necessitou de processos como limpeza e moagem.

3.1.2 Materiais envolvidos para produção das amostras de CBC

a) Material CBC moído;

b) Água;

c) Silicato de sódio;

Função proposta: defloculante dos materiais com água adicionada

d) Ligante LIGASOLO MQB-520SP;

Função proposta: adicional ao material CBC para aglomeração

e) Placas de cerâmica refratária;

Função: servir como suporte para as amostras ao adentrar o forno no ciclo de queima

f) Fluxo de chumbo M500/4530;

Função proposta: servir como camada protetora das amostras para evitar trocar gasosas.

A metodologia de produção das amostras é abordada no tópico **3.3.2**.

3.1.3 Materiais envolvidos para produção das amostras de porcelanato (formulação P-48 da Villagres) com adição de CBC

a) Material CBC moído;

b) Pó atomizado P-48 Villagres;

c) Água;

d) Silicato de sódio;

Função proposta: defloculante dos materiais com água adicionada

e) Placas de cerâmica refratária;

Função: servir como suporte para as amostras ao adentrar o forno no ciclo de queima

f) Fluxo de chumbo M500/4530;

Função proposta: servir como camada protetora das amostras para evitar trocar gasosas

A metodologia de produção das amostras é abordada no tópico **3.3.3**.

3.1.4 Tratamento de erros

Cada medida mensurada para os cálculos possui seu respectivo erro, propagado conforme as operações efetuadas. Como as medidas efetuadas em cada amostra são independentes entre si, não há presença de desvio médio simples ou desvio padrão.

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Equipamentos envolvidos para peneiramento e moagem

Para moer e peneirar o material cinza de bagaço de cana-de-açúcar foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Balança;

Função: pesagem da quantidade de material inicial, após peneiramento e (após retirar) moagem, de forma a determinar as perdas do sistema.

b) Peneira vibratória e conjunto de peneiras 50, 45 e 40 mesh;

Função: peneiramento e separação da cinza queimada de bagaço mal queimado e demais impurezas

c) Moinho e corpos cilíndricos ou esféricos de aço;

Função: fracionamento do material cinza de bagaço de cana-de-açúcar através do choque do material e os corpos de aço conforme a rotação do moinho

d) Equipamentos de proteção individual (EPI);

Função: garantir a segurança e proteção auditiva dos operadores, devido aos ruídos intensos provindos do moinho

3.2.2 Equipamentos envolvidos para produção de amostras de CBC e porcelanato com adição de CBC, e caracterização das amostras

Para preparação das amostras contendo apenas material cinza de bagaço de cana-de-açúcar foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Agitador SERVITECH;

Função: servir como agitador aos recipientes contendo o material CBC adicionado à água

b) Viscosímetro Copo Ford e Cronômetro;

Função: mensurar o tempo de escoamento do material em adição à água

c) Estufa;

Função: realizar a retirada de umidade das amostras

d) Peneiras 18 e 40 mesh;

Função: garantir que os materiais não apresentem aglomerações

e) Ligante LIGASOLO MQB-520SP;

Função: analisar a maior compatibilidade do material CBC: água ou ligante

f) Prensa digital e mecânica;

Função: produzir as amostras circulares e retangulares a serem testadas

g) Densitômetro de mercúrio;

Função: determinar a densidade

h) Forno personalizado SERVITECH;

Função: reproduzir, em pequena escala, o ciclo de queima industrial

i) Outros materiais: recipientes plásticos, metálicos, cerâmicos ou de papel, peneira simples, água, colheres e destorreadores.

3.2.3 Equipamentos para caracterização

3.2.3.1 Forno personalizado SERVITECH

O forno personalizado SERVITECH da empresa tem como objetivo reproduzir o ciclo e as condições de queima, em escala reduzida, para as amostras. A Figura 4 a seguir apresenta o forno utilizado.

Figura 4 – Forno SERVITECH utilizado para a queima das amostras



Fonte: autor

No forno da Figura 4, pode-se configurar a temperatura de pré-aquecimento, faixa de queima efetiva e resfriamento, de forma a evitar choques térmicos consideráveis nas amostras cerâmicas.

O tempo de queima total utilizado foi da ordem de 40 minutos, sendo 15 minutos para o aquecimento gradual, 10 minutos para a queima efetiva (onde há o maior valor para temperatura), e 15 minutos para o resfriamento gradual das amostras cerâmicas. Sendo assim, percebe-se a dificuldade em reproduzir o ciclo de queima descrito em laboratório, justificando a visita à empresa Villagres.

3.2.3.2 Porosímetro SERVITECH

Segundo informações retiradas diretamente do site do fabricante:

O Porosímetro é um aparelho para a determinação da porosidade aparente das peças cerâmicas conforme norma ISO. A máquina consiste em um recipiente de aço inox AISI 304 completo com um cesto de aço inox para sustentar as peças, com um depósito para o circuito fechado de água. Uma bomba de vácuo controlada por uma central eletrônica por meio da qual se programa o teste com base na norma desejada. O ciclo é reproduzido automaticamente. O método baseia-se na impregnação com água das peças cerâmicas dispostas em vácuo para que todos os poros abertos fiquem cheios.

Pode-se depreender do trecho transcrito acima que o Porosímetro é utilizado para os rigorosos testes de absorção exigidos. O modelo do Porosímetro utilizado é o CT-12174, que comporta até 12 amostras. A Figura 5 exemplifica o modelo utilizado.

Figura 5 – Porosímetro CT-12174 utilizado para o teste de absorção



Fonte: retirado de <https://www.servitech.com.br/html/porosimetro.html>

3.2.3.3 – EDS

Para a análise da composição das amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV da UNESP de Presidente Prudente, modelo EVO LS15, que possui os detectores de elétrons dispersivos (EDS), conforme a Figura 6.

Figura 6 – MEV UNESP Presidente Prudente



Fonte: www.fct.unesp.br/#!/departamentos/fisica-quimica-e-biologia/equipamentos-multiusuario/apresentacao-mev/

Para preparação das amostras, como o material já está em forma de pó, apenas foi necessária a colocação de uma fina camada de ouro, de forma a evitar a deposição de elétrons na camada superficial das amostras, pois tal fenômeno pode acarretar deterioração do equipamento. É válido ressaltar que os elementos Hidrogênio (H), Lítio (Li) e Berílio (Be) não podem ser quantificados pelo EDS, haja vista que só serão detectados os que tiverem número atômico maior que 11.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Preparação da cinza de bagaço de cana-de-açúcar

3.3.1.1 Peneiramento

A cinza utilizada neste estudo foi retirada diretamente da usina de Ipiranga, de Mococa, SP, sem qualquer limpeza prévia ou controle de queima. Com o recolhimento do material cinza de bagaço de cana-de-açúcar, houve a necessidade da limpeza do

material, já que o mesmo quando recolhido apresenta bagaço mal queimado, pedras e pedaços metálicos.

A primeira etapa é o peneiramento, que utilizou um conjunto de peneiras de 40, 45 e 50 mesh postas em uma estrutura vibratória.

3.3.1.2 Moagem

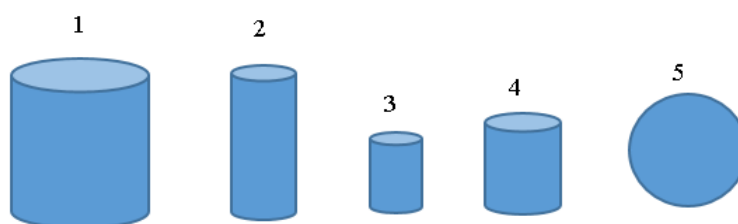
Feita a limpeza da cinza, o passo seguinte foi garantir a uniformização da granulometria, bem como garantir que o material estivesse fino em relação ao pó atomizado, para que pudesse agir como efeito filler (preenchedor de vazios).

O moinho utilizado era rústico, desenvolvido para o Departamento de Engenharia Civil da UNESP de Ilha Solteira. Dentro do moinho foram colocados esferas e cilindros de aço, com as seguintes especificações e quantidades:

- a) 19 cilindros modelo 1, totalizando 3,8 kg;
- b) 260 cilindros modelo 2, totalizando 18,1 kg;
- c) 115 cilindros modelo 3, totalizando 3 kg;
- d) 405 cilindros modelo 4, totalizando 23,7 kg;
- e) 255 esferas modelo 5, totalizando 17,9 kg;

A Figura 7 a seguir ilustra as formas dos modelos utilizados, sem escala, devidamente identificados.

Figura 7 – Formato dos corpos de aço utilizados no moinho



Fonte: autor

O funcionamento do moinho segue os passos descritos a seguir:

- a) Adição do material peneirado dentro do moinho, o mesmo foi fechado de forma que não permitisse a saída de material;
- b) O sistema foi ligado, e as esferas realizaram o papel de diminuir a granulometria da cinza por choque com o material;
- c) Após 1 hora e 20 minutos, o moinho foi desligado;

A Figura 8 apresenta o moinho utilizado na fase de recolhimento do material já moído.

Figura 8 - moinho utilizado na moagem de CBC



Fonte: autor

3.3.2 Procedimento via úmida Villagres – Preparação e caracterização da CBC

3.3.2.1 Dados a serem obtidos

- a) Tempo de escoamento para os lotes com adicional de água ou ligante;
- b) Densidade dos lotes com adicional de água ou ligante;
- c) Diâmetro e massa pré-queima para amostras de 25 gramas;
- d) Diâmetro e massa pós-queima para amostras de 25 gramas;
- e) Massa pós-absorção para amostras de 25 gramas;

Com os dados listados acima, pôde-se analisar a compatibilidade da densidade e tempo de escoamento em relação à formulação P-48, verificar o surgimento de *coração negro*, bem como averiguar os valores de retração, absorção e perda de massa ao fogo.

3.3.2.2 Formulação dos lotes contendo água ou ligante

Para a verificação das propriedades referentes à CBC, os procedimentos foram realizados na seguinte ordem cronológica.

Realização de 2 lotes distintos, com as seguintes configurações:

Lote 1A

- a) 500 gramas de CBC;
- b) 250 gramas de água;
- c) 1% da massa de CBC como silicato de sódio (5 gramas).

Lote 1B

- a) 500 gramas de CBC;
- b) 350 gramas de água;
- c) 1% da massa de CBC como silicato de sódio (5 gramas).

Os lotes citados acima seguiram o modelo ideal em que a formulação P-48 para porcelanato apresenta o melhor rendimento considerado pela empresa (onde há 500 gramas de pó atomizado P-48, e não CBC).

Conforme comentado em materiais, o silicato de sódio, inicialmente, foi posto com a função de defloculante das moléculas de CBC, sendo o defloculante padrão utilizado pela empresa.

Os lotes 1A e 1B foram colocados no misturador conforme a Figura 9, por cerca de 10 minutos. Vista a alta viscosidade relativa da amostra 1A, e o patamar quase desejado na 1B, foi somado o restante em ambos os recipientes (isoladamente) para atingir 400 gramas de água em cada. Cada sistema foi agitado novamente por cerca de 20 segundos.

Figura 9 - Recipiente contendo material e água a ser colocado no misturador



Fonte: autor

3.3.2.3 Dados coletados – Densidade e tempo de escoamento

Os primeiros dados coletados correspondem à densidade da barbotina (suspensão aquosa de argila) e o tempo de escoamento. Os dados padrões obtidos pela formulação P-48, com 500 gramas de pó atomizado, 250 gramas de água e 5 gramas de silicato de sódio foram:

- a) Densidade aproximada de $1,62 \text{ g/cm}^3$ (densidade da barbotina);
- b) Tempo de escoamento de 40,28s.

As amostras foram despejadas no viscosímetro copo Ford, de forma a determinar, com o auxílio de um cronômetro, o tempo de escoamento, com o objetivo de comparação dos tempos em relação à formulação P-48 em barbotina. A Figura 10 exemplifica o esquema utilizado.

Figura 10 - Viscosímetro copo Ford utilizado para o escoamento das amostras



Fonte: autor

O recipiente metálico abaixo do viscosímetro, conforme a Figura 10, teve sua massa e volume mensurados anteriormente, possibilitando assim o cálculo da densidade das soluções de CBC com água a partir de um densitômetro a mercúrio, de acordo com a Figura 11.

Figura 11 - Densitômetro a mercúrio



Fonte: autor

O item “densidade” mostra-se relevante pois é desejável obter material cuja densidade seja similar à densidade da formulação original, evitando que o material CBC segregasse do restante, além de que o fator densidade relativa do prensado também influencia no ponto do *coração negro*, de acordo com o tópico 2.5 “CORAÇÃO NEGRO”.

O item “tempo de escoamento” é relevante pois retrata o comportamento que o material teria ao ser incorporado nos moinhos de bola em solução aquosa, oriundo do processo via úmida.

3.3.2.4 Produção das amostras circulares e coleta de dados

Feito o procedimento descrito acima, os materiais contidos nos lotes 1A e 1B foram colocados em recipientes distintos de papel e postos em estufa a temperatura de 110°C, onde permaneceram até o dia seguinte (cerca de 24 horas), para que o material perdesse umidade.

Após a retirada do material contido na estufa, faz-se necessário o fracionamento e separação do material, peneiramento em uma peneira de tamanho 40 mesh, para uniformização, e então deu-se seguimento à próxima etapa, conforme a Figura 12.

Figura 12 - Fracionamento e peneiramento do material



Fonte: autor

Realizado o peneiramento dos 2 lotes (1A e 1B), de forma a averiguar qual adicional teria melhor compatibilidade com a CBC (água ou ligante). Seguindo os processos industriais utilizados pela Villagres, houve a adição de água (A) ou ligante (L). As duas adições na fabricação são viáveis, variando o rendimento de acordo com a receita ou material que se analisa. Sendo assim, tem-se:

- a) A: amostras com adição de água;
- b) L: amostras com adição de ligante.

O ligante utilizado foi o LIGASOLO MQB-520/SP, da empresa Manchester Química S.A, utilizado como padrão pela empresa.

Em questão de valores, houve adição de 7% em massa em ambos os lotes A e L de seus respectivos (água ou ligante) em um recipiente plástico. Os dois lotes foram agitados manualmente, de forma a uniformizar o material. Em seguida, o material foi passado em peneira de abertura 18 mesh, de forma que não houvesse torrões de material, e então os 2 lotes foram postos para descanso por 3 horas.

Percorridas as 3 horas, houve a preparação das amostras prensadas, sendo elas:

a) Cinco amostras circulares de 25 gramas, em média, para cada lote (1A e 1L), e prensadas a 370 kg/cm^2 em prensa eletrônica. As marcações realizadas nas próprias amostras foram:

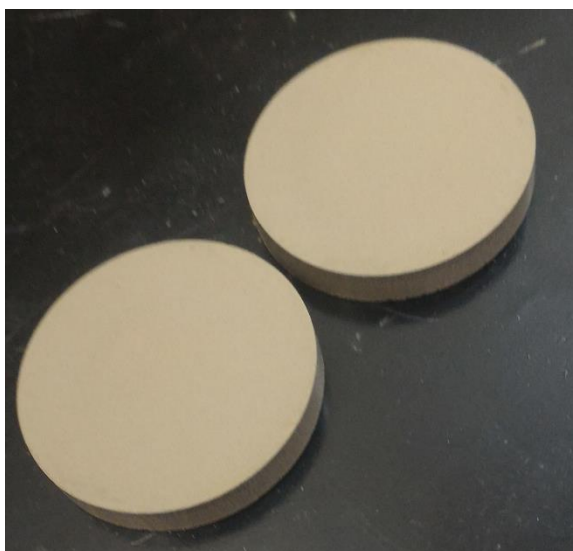
- A1, A2, A3, A4, A5 para o lote **1A**;
- L1, L2, L3, L4, L5 para o lote **1L**.

b) Uma amostra circular de 40 gramas, em média, para cada lote (1A ou 1L), prensada a 370 kg/cm^2 em prensa eletrônica (marcação escrita em L ou A, no trabalho será denominada 40A ou 40L);

c) Uma amostra retangular de 60 gramas, em média, para cada lote (1A ou 1L), prensada a 372 kg/cm^2 em prensa manual (marcação escrita em L ou A, no trabalho será denominada 60L ou 60A).

A Figura 13 apresenta as amostras de 25 gramas prensadas em prensa eletrônica.

Figura 13 - Amostras de 25 gramas prensadas em prensa eletrônica



Fonte: autor

Todas as unidades amostrais prensadas foram postas em estufa a 110°C por 1 hora, de forma que não houvesse mais perda de massa considerável no decorrer do tempo.

Para averiguação do comportamento térmico do material CBC, escolheu-se uma faixa gradual de temperatura, iniciando a 700°C, e terminando a 1180°C, sendo a última temperatura próxima da utilizada para fabricação do porcelanato com a formulação P-48. Sendo assim, as 5 temperaturas escolhidas para as amostras de 25 gramas foram:

- a) T1 = 700°C, para A1 e L1;
- b) T2 = 900°C, para A2 e L2;
- c) T3 = 1100°C, para A3 e L3;
- d) T4 = 1140°C, para A4 e L4;
- e) T5 = 1180°C, para A5 e L5.

Antes das amostras serem enviadas para queima, faz-se necessário, para comparação posterior, o mensurar de:

- a) Massa exata pré-queima (para todas as amostras de 25g);
- b) Diâmetro pré-queima (para todas as amostras de 25g).

As amostras foram colocadas para queima no forno personalizado SERVITECH, melhor descrito em tópico **3.2.3.1** deste trabalho. A Figura 14 apresenta as amostras de CBC adentrando o forno, posicionadas acima de uma placa de cerâmica refratária.

Figura 14 - Queima das amostras de CBC de 25 gramas



Fonte: autor

Para as amostras de 40 gramas (40A e 40L) e 60 gramas (60A e 60L), a temperatura determinada foi a de 1180°C, para que fosse analisado o impacto da temperatura em amostras maiores, bem como analisar o surgimento do *coração negro*. Diferentemente do realizado nas amostras de 25 gramas queimadas, nas amostras 40A, 40L, 60A e 60L houve a adição de uma camada de chumbo do lote M500/4530 em suas faces superiores através de um pincel.

Após a queima de todas as peças, as amostras de 25 gramas tiveram seus diâmetros e massas novamente mensurados (diâmetro e massa pós-queima), de forma a verificar a retração/dilatação e perda de massa ao fogo conforme a queima. Além disso, as mesmas foram dispostas no Porosímetro, equipamento que permite a averiguação da absorção de água, a partir da medição da massa pós-absorção.

As amostras de 40g foram cisalhadas ao meio para análise de seu interior, e as de 60g para a visualização da extensão do *coração negro* em amostras maiores e de geometria variável. Sendo assim, os dados que foram coletados são:

- a) Diâmetro e massa pré-queima (amostras de 25g);
- b) Diâmetro e massa pós-queima (amostras de 25g);
- c) Massa pós-absorção (amostras de 25g).

Com os dados acima, pode-se fazer comparativos e análises dos dados referentes à CBC, de forma a identificar as propriedades do material a respeito de:

a) Retração percentual para amostras de 25g;

- Fórmula utilizada: $100 \cdot \frac{(\text{Diâmetro pré-queima}) - (\text{Diâmetro pós-queima})}{(\text{Diâmetro pré-queima})}$;

b) Perda de massa ao fogo percentual para amostras de 25g;

- Fórmula utilizada: $100 \cdot \frac{(\text{Massa pré-queima}) - (\text{Massa pós-queima})}{(\text{Massa pré-queima})}$;

c) Absorção percentual para amostras de 25g;

- Fórmula utilizada: $100 \cdot \frac{(\text{Massa pós-porosímetro}) - (\text{Massa pós-queima})}{(\text{Massa pós-queima})}$;

d) Surgimento de *coração negro* em amostras cisalhadas de 60g.

3.3.3 Procedimento via úmida Villagres – Preparação e caracterização das amostras com substituição parcial por CBC

3.3.3.1 Dados a serem obtidos

Similar ao ocorrido para a caracterização da CBC, os dados mensurados foram:

a) Tempo de escoamento para cada formulação;

b) Densidade para cada formulação;

c) Diâmetro pré-queima das amostras de 25 gramas;

d) Massa pré-queima das amostras de 25 gramas;

e) Diâmetro pós-queima das amostras de 25 gramas;

f) Massa pós-queima das amostras de 25 gramas e 60 gramas;

g) Massa pós-absorção das amostras de 25 gramas e 60 gramas.

Com os dados listados, pôde-se analisar as similaridades e diferenças em relação às amostras padrão da formulação P-48 que não continham cinza de bagaço de cana-de-açúcar, verificando qual obteve melhor ou pior desempenho, além de possibilitar a eleição da amostra cuja substituição percentual apresenta melhor desempenho.

3.3.3.2 Formulação das amostras com seus respectivos percentuais de substituição

Após a caracterização da CBC descrita no item **3.3.2** acima, houve a produção das amostras, em que se efetuou a substituição parcial em massa do pó atomizado pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar, ou seja, sem substituição de componente específico (feldspato, talco, argila, por exemplo), mas sim da totalidade da formulação já dosada e preparada. O processo de produção das amostras deste tópico é similar ao de produção das amostras apenas contendo cinza de bagaço de cana-de-açúcar, disposto em tópico **3.3.2.4** anterior.

Para a produção das amostras, as quantidades de material envolvidas foram:

- a) 500 gramas de material (Pó atomizado + CBC);
- b) 270 gramas de água;
- c) Em metade das amostras foram adicionados 0,6% de silicato de sódio (3 gramas), e na metade restante não houve adição.

As percentagens de substituição determinadas foram de 1%, 2,5% e 5%, portanto, as 7 formulações (incluindo a amostra padrão) foram:

- a) Amostra padrão Standard (STD);
 - 500 gramas de pó atomizado P-48;
 - 0,6% de silicato de sódio (3 gramas);
 - 270 gramas de água;
- b) Substituição de 1% sem silicato de sódio (1%S);

- 495 gramas de pó atomizado P-48;
- 5 gramas de CBC;
- 270 gramas de água;
- c) Substituição de 1% com silicato de sódio (1%C);
 - 495 gramas de pó atomizado P-48;
 - 5 gramas de CBC;
 - 0,6% de silicato de sódio (3 gramas);
 - 270 gramas de água;
- d) Substituição de 2,5% sem silicato de sódio (2,5%S);
 - 487,5 gramas de pó atomizado P-48;
 - 12,5 gramas de CBC;
 - 270 gramas de água;
- e) Substituição de 2,5% com silicato de sódio (2,5%C);
 - 487,5 gramas de pó atomizado P-48;
 - 12,5 gramas de CBC.
 - 0,6% de silicato de sódio (3 gramas);
 - 270 gramas de água;
- f) Substituição de 5% sem silicato (5%S);
 - 475 gramas de pó atomizado P-48;
 - 25 gramas de CBC;
 - 270 gramas de água;
- g) Substituição de 5% com silicato (5%C);
 - 475 gramas de pó atomizado P-48;
 - 25 gramas de CBC;

- 0,6% de silicato de sódio (3 gramas);
- 270 gramas de água.

De forma, sintetizada, as dosagens de cada formulação são representadas pela Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Quantidades de material por formulação

Formulação	Pó atomizado(g)	CBC(g)	Água(g)	Silicato de Sódio(g)
STD	500,00	0,00	270,00	3,00
1%S	495,00	5,00	270,00	0,00
1%C	495,00	5,00	270,00	3,00
2,5%S	487,50	12,50	270,00	0,00
2,5%C	487,50	12,50	270,00	3,00
5%S	475,00	25,00	270,00	0,00
5%C	475,00	25,00	270,00	3,00

Fonte: autor

Cada formulação foi adicionada em recipiente idêntico ao da Figura 9, e agitada por 2 minutos.

3.3.3.3 Dados coletados – densidade e tempo de escoamento

Após a agitação de 2 minutos, cada lote teve sua densidade e tempo de escoamento medidos através do densitômetro de mercúrio e do viscosímetro copo, procedimento idêntico ao discorrido no tópico **3.3.2.3 Dados coletados – Densidade e tempo de escoamento**

. Sendo assim, obteve-se os dados:

- a) Tempo de escoamento no viscosímetro (t);
- b) Densidade (d).

3.3.3.4 Produção das amostras circulares e coleta dos dados restantes

Em seguida, cada lote foi posto no devido recipiente e colocado na estufa overnight. No dia seguinte, os lotes foram retirados da estufa, destorroados conforme a Figura 12 e passados em peneira de abertura 40 mesh, de forma a garantir a uniformização do material. Em seguida, em um recipiente plástico para cada formulação, houve adição de:

- a) 400 gramas de material;
- b) Adição de 7% da massa seca como água.

Nesta etapa, composições com adicional de ligante não foram feitas, visto que o material cinza de bagaço de cana-de-açúcar comporta-se melhor com água, a ser exposto posteriormente em “Resultados”.

Os recipientes contendo o material foram agitados manualmente, para então serem despejados em peneira de abertura 18 mesh e peneirados. Todos os materiais foram postos novamente para descanso overnight.

No dia posterior, deu-se início à preparação das amostras. Foram preparadas:

- a) Seis amostras circulares de 25 gramas, em média, para cada formulação, prensadas a 370 kg/cm², em prensa eletrônica. As marcações realizadas tinham relação com a porcentagem de substituição. Exemplo: 5%S (5% sem silicato de sódio) ou 5%C (5% com silicato de sódio);
- b) Uma amostra circular de 40 gramas, em média, para cada formulação, prensada a 370 kg/cm², em prensa eletrônica. As marcações realizadas tinham relação com a porcentagem de substituição. Exemplo: 5%S (sem silicato de sódio) ou 5%C (5% com silicato de sódio);
- c) Uma amostra retangular de 60 gramas, em média, para cada formulação, prensada a 372 kg/cm², em prensa manual. As marcações realizadas tinham relação com a porcentagem de substituição. Exemplo: 5%S (5% sem silicato de sódio) ou 5%C (5% com silicato de sódio).

A Tabela 2 apresenta, de forma sucinta, a quantidade de amostras para cada formulação.

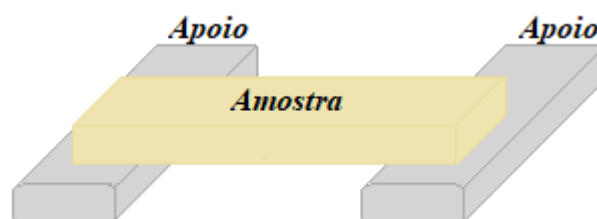
Tabela 2 - Quantidade e formato das amostras para cada formulação

Formulação	Quantidade de amostras		
	Circulares de 25g	Circulares de 40g	Retangulares de 60g
STD	6	1	1
1%S	6	1	1
1%C	6	1	1
2,5%S	6	1	1
2,5%C	6	1	1
5%S	6	1	1
5%C	6	1	1

Fonte: autor

As amostras de 25 gramas foram utilizadas para análise de absorção, retração e perda de massa ao fogo. Já as de 40 gramas foram cisalhadas para averiguação da presença ou ausência de *coração negro*. Por fim, as retangulares de 60 gramas foram analisadas no quesito piroplasticidade, ou seja, averiguação se a deformação causada pela queima biapoiada apresentava similaridade com a amostra padrão, conforme a Figura 15.

Figura 15 - Esquema do sistema bi-apoiado a ser levado ao forno para amostras de 60 gramas



Fonte: autor

Feitas as amostras, deu-se início ao ciclo de queima novamente. As temperaturas escolhidas foram as próximas da temperatura de queima padrão para a formulação P-48 da indústria, apresentando variação de 5°C a cada etapa, onde houve verificação do comportamento a altas temperaturas. Sendo assim, as amostras de 25 gramas foram queimadas nas seguintes temperaturas:

- a) $T_1 = 1175^{\circ}\text{C}$;
- b) $T_2 = 1180^{\circ}\text{C}$;
- c) $T_3 = 1185^{\circ}\text{C}$;
- d) $T_4 = 1190^{\circ}\text{C}$;
- e) $T_5 = 1195^{\circ}\text{C}$;
- f) $T_6 = 1200^{\circ}\text{C}$;

Para as amostras de 40 gramas, a temperatura escolhida foi a de 1190°C, e para a de 60 gramas, 1195°C, pois são as temperaturas onde as amostras padrão P-48 conseguem atingir os valores satisfatórios para retração, perda de massa ao fogo e absorção.

Similar ao feito e justificado para as amostras de 40g na caracterização da CBC, nestas amostras, e somente nestas, foi colocada a camada de fluxo de chumbo M500/4530 nas faces superiores das amostras através de um pincel. As amostras de 40g foram cisalhadas e verificadas quanto à presença ou não de *coração negro* em seu interior.

Após a queima de todas as peças, as amostras tiveram seus diâmetros e massas novamente mensurados (diâmetro e massa pós queima), de forma a verificar a retração/dilatação e perda de massa ao fogo conforme a queima. Além disso, as mesmas foram postas no Porosímetro, e posteriormente, tiveram a massa pós-absorção medida.

Sendo assim, os dados que coletados foram:

- a) Diâmetro pré queima das amostras de 25g;
- b) Massa pré queima das amostras de 25g;

- c) Diâmetro pós queima das amostras de 25g;
- d) Massa pós queima das amostras de 25g e 60g;
- e) Massa pós absorção das amostras de 25g e 60g.

Com estes dados, pôde-se fazer comparativos e análises dos dados referentes à CBC, de forma a conhecer o material a respeito de:

- a) Retração das amostras de 25g;

- Fórmula utilizada: $100 \cdot \frac{(\text{Diâmetro pré-queima}) - (\text{Diâmetro pós-queima})}{(\text{Diâmetro pré-queima})}$;

- b) Perda de massa ao fogo das amostras de 25g;

- Fórmula utilizada: $100 \cdot \frac{(\text{Massa pré-queima}) - (\text{Massa pós-queima})}{(\text{Massa pré-queima})}$;

- c) Absorção das amostras de 25g e 60g (para as de 60g será analisada a absorção após a deformação por queima biapoiada);

- Fórmula utilizada: $100 \cdot \frac{(\text{Massa pós-porosímetro}) - (\text{Massa pós-queima})}{(\text{Massa pós-queima})}$;

- d) Verificação de *coração negro* em todas as amostras, em especial ao analisar o interior das amostras de 40g após o cisalhamento;

- e) Verificação da piroplasticidade em peças de 60g biapoiadas.

4 RESULTADOS

4.1 PRODUÇÃO DA CBC

Nos tópicos seguintes foram abordados os resultados referentes à produção da cinza de bagaço de cana-de-açúcar padronizada.

A quantidade de material recomendada para uso no moinho era da ordem de 20kg para um bom desempenho. Sendo assim, separou-se 18,3kg de material bruto, a ser peneirado e moído, visto que esta quantidade seria suficiente para a produção das amostras e possíveis análises do lote.

4.1.1 Peneiramento

O material foi peneirado de forma parcial (fracionada). Cada divisão realizada era de ordem de 4kg a 5kg (até completar os 18,3kg propostos), para que as peneiras efetuassem a separação correta e não houvesse desperdício de material, o conjunto de peneiras não foi completamente preenchido.

Na peneira 40 mesh, pouco ficou retido, sendo quase a totalizada passante. Já na peneira de 45 mesh, o retido já apresentava uma quantidade maior de sujeira, resíduos, pedregulhos e metais, conforme a Figura 16.

Figura 16 - Material retido na peneira #45



Fonte: autor

Nota-se na Figura 16 que há material não queimado, pedregulhos e metais, conforme comentado anteriormente. É recomendada a separação destas impurezas, pois prejudicaria na produção e na qualidade do porcelanato.

Na última peneira (50 mesh), há retenção maior de material, conforme pode ser visto na Figura 17 a seguir.

Figura 17 - material retido na peneira #50



Fonte: autor

Na peneira da Figura 17, nota-se que a maior parcela do material retido é composta de palha fina não oumal queimada.

Dos 18,3kg de material bruto recebido, após o peneiramento, restaram 17,3kg de material. Sendo assim, houve uma perda da ordem de 5,5%.

4.1.2 Moagem

Passo seguinte ao peneiramento, a moagem dá-se início com o objetivo de uniformizar e diminuir a granulometria do material. Dos 17,3kg de cinza de bagaço de

cana-de-açúcar colocados no moinho, foram retirados 16,1kg, ou seja, houve perda de aproximadamente 6,9%.

4.1.3 Considerações sobre o peneiramento e a moagem

Dos 18,3kg iniciais, após os processos de peneiramento e moagem, restaram 16,1kg. Do início ao fim dos procedimentos, houve perda aproximada de 12%. Das possíveis causas da perda de material pode-se citar:

- a) Material mal queimado;
- b) Equipamentos rústicos com grande perda de material.

As possíveis soluções a serem abordadas como forma de minimizar as perdas de material são:

- a) Novo processo de queima, de forma a reduzir a quantidade de palha e bagaço mal queimado;
- b) Utilização de equipamentos fechados e de baixa perda de material.

4.2 COMPOSIÇÃO DA CBC

Após a verificação de disponibilidade geral, limpeza e fracionamento da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, houve a análise da composição química tanto da cinza quanto do pó atomizado P-48, de forma a determinar as composições de ambos os materiais e analisar possíveis compatibilidades ou elementos indesejáveis.

Explícito pela empresa parceira Villagres, a mesma informou que a cinza de bagaço de cana-de-açúcar não poderia conter grandes quantidades de cálcio, visto que este elemento aumenta a demanda de água e que a empresa atua em seu ciclo produtivo através da via úmida. Em adição, seria adequado, segundo técnicos do setor de formulação, que o material possuísse quantidades relevantes de sílica e alumínio.

A literatura acerca da cinza de bagaço de cana-de-açúcar é vasta, e com grande variação de resultados para as composições químicas. Tal comportamento é explicado por vários tópicos distintos, dentre eles:

- a) Nutrientes e condições do solo onde a cana-de-açúcar é plantada;
- b) Processos envolvidos no ciclo produtivo;
- c) Impurezas contidas no processo de queima (metais, pedras, solo, etc.);
- d) Temperatura de queima;
- e) Tempo de queima;
- f) Metodologia de queima;

Em todas as amostras de CBC há quantidade relevante de dióxido de silício (SiO_2), o que justifica a escolha prévia do material. O estudo desenvolvido por MACEDO (2009) apresenta o comportamento, exemplificado na Tabela 3 a seguir, onde a quantidade de dióxido de silício apresenta-se sempre relevante, porém com variações consideráveis (inclusive para demais componentes químicos da CBC).

Tabela 3 - Análise química de 6 lotes distintos de CBC

Amostra		CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	CBC6	Especificações NBR 12653
Data		30/7/2007						
Análise Química (%)	Umidade da amostra %	1,29	0,50	1,37	2,24	0,15	0,06	3,00
	Perda ao fogo	13,30	4,68	12,14	38,92	0,96	0,51	6,0
	SiO ₂	59,75	71,96	62,34	33,94	94,11	85,26	
	Fe ₂ O ₃	6,00	5,43	6,00	2,86	1,14	2,57	
	Al ₂ O ₃	10,28	7,15	7,78	5,62	0,74	1,98	
	CaO	1,21	1,00	0,98	5,62	0,35	0,71	
	MgO	0,56	0,63	0,53	0,61	0,13	0,50	
	SO ₃	0,08	0,03	0,08	0,23	0,11	0,17	5,0
	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	16,28	12,58	13,78	8,48	1,88	4,55	
	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	76,03	84,54	75,12	42,42	95,99	89,81	70,00
Eq.alc.(álcalis dispon.)	1,50	1,43	1,59	0,62	0,43	0,98	1,5	

No estudo desenvolvido por Macedo (2009), as cinzas CBC1, CBC2 e CBC3 eram da Usina Interlagos, e as cinzas CBC5 e CBC6, da Usina Destilaria Generalco S/A. Apesar de serem da mesma localidade, o fato de terem sido coletadas em épocas distintas, segundo a autora, possibilita a discrepância evidenciada pelos dados, em especial da CBC1 em relação à CBC2. Analisando as cinzas de 1 a 6 em sua totalidade, e não apenas as de mesma origem, evidencia-se a amplitude na composição da CBC referente ao dióxido de silício, a exemplo dos dados da CBC4 (33,94% de SiO₂), e da CBC5 (94,11% de SiO₂).

Conforme o abordado no tópico **2.3.7 Silicato de Sódio**, e analisando a equação que demonstra a reação de troca catiônica, pode-se inferir que caso houvesse acréscimo de elemento cálcio ou qualquer outro elemento divalente no sistema, geraria uma maior demanda do defloculante silicato de sódio, não necessariamente de água.

A Tabela 4 explicita os valores percentuais atômicos e em massa dos elementos presentes na cinza de bagaço de cana-de-açúcar utilizada neste estudo.

Tabela 4- Composição da cinza de bagaço de cana-de-açúcar

Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
C	9,00	13,50
O	59,59	67,15
Mg	0,89	0,66
Al	1,74	1,17
Si	24,25	15,56
S	0,27	0,15
K	2,31	1,06
Ca	0,91	0,41
Fe	1,04	0,34
Total	100,00	100,00

Fonte: autor

Conforme depreende-se pela Tabela 4, e analisando os pontos citados pela empresa ou os dados relevantes citados neste estudo, são possíveis algumas afirmações:

- a) Há quantidades relevantes de carbono, o que caracteriza grandes chances de conter matéria orgânica, haja vista que anteriormente registrou-se material mal queimado contido na cinza utilizada (Figura 17). Dessa forma, aumenta-se as chances de surgimento do *coração negro*, conforme o tópico 2.5 “CORAÇÃO NEGRO”;
- b) Há presença de Manganês, elemento divalente, e, portanto, pode influenciar negativamente no processo de defloculação baseado em silicato de sódio, conforme o tópico **2.3.7 Silicato de Sódio**;
- c) Há presença de alumínio, porém, em quantidade pequena. O desejável seria maior presença deste elemento;
- d) Há quantidade relevante de silício, e segundo o abordado neste tópico, provavelmente grande maioria em forma de sílica (SiO_2), característica das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;
- e) Menção do elemento Cálcio, em quantidades moderadas, mas ainda assim presente, podendo interferir negativamente no processo de defloculação através do silicato de sódio, assim como o manganês, conforme o tópico **2.3.7 Silicato de Sódio**;
- f) Presença do elemento Ferro, provavelmente em forma de óxidos de Ferro, conforme a Tabela 3. Dessa forma, favorece o surgimento do *coração negro*, conforme a reação descrita no tópico 2.5 “CORAÇÃO NEGRO”;

Ao analisar os pontos citados, há dados positivos e negativos acerca da utilização da CBC, de acordo com os requisitos fornecidos pela empresa e pela abordagem prévia realizada neste trabalho.

Analisada a composição apresentada no lote de CBC utilizado e mencionados os impactos dos elementos presentes, houve análise da composição química do pó atomizado P-48, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição do pó atomizado P-48

Elemento	Massa (%)	Atômica (%)
O	61,15	73,80
Na	0,35	0,29
Mg	0,96	0,76
Al	9,77	6,99
Si	23,93	16,45
K	2,40	1,19
Ti	0,39	0,16
Fe	1,06	0,37
Total	100	100

Fonte: autor

A partir da Tabela 5, referente ao pó atomizado P-48, nota-se a coerência com o disposto no tópico 2.4 MATERIAIS ENVOLVIDOS NA FORMULAÇÃO P-48 DE PORCELANATO, visto que a maioria dos materiais descritos tem como base silicatos hidratados ou silicatos aluminosos, por vezes apresentando contaminantes como Óxidos de Ferro e Titânio, presentes no EDS. Nota-se similaridade nas proporções de Oxigênio e Silício apresentados na CBC e no pó atomizado P-48.

A utilização do material se justifica para os testes, pois a composição química não compromete o estudo. Ambos os materiais analisados apresentaram similaridades e discrepâncias em suas composições, porém, a real influência da CBC no pó atomizado P-48 só será evidenciada através dos testes e impactos práticos.

4.3 PROCEDIMENTO VIA ÚMIDA VILLAGRES – CARACTERIZAÇÃO CBC

Os resultados apresentados a seguir são referentes à metodologia descrita no tópico 3.3.2.

4.3.1 Dados obtidos – Densidade e tempo de escoamento

Os resultados abaixo são referentes ao conjunto de 500 gramas de CBC, 400 gramas de água e 5 gramas de silicato de sódio, enquanto os valores para dados desejados são os para a formulação P-48. Os dados obtidos nesta etapa foram:

- a) Densidade desejada de 1,62g/cm³;
 - Resultado: densidade obtida de 1,51g/cm³;
- b) Tempo de escoamento para a formulação P-48 de 40,28s
 - Resultado: tempo de escoamento para a CBC de 13,75s.

Destes resultados, pode-se inferir que:

- a) As densidades mantiveram-se próximas, ou seja, não apresentaram discrepâncias significativas;
- b) O tempo de escoamento foi quase 3 vezes menor que o obtido pela formulação padrão. Porém, não se pode ainda concluir que o comportamento da CBC será prejudicial à formulação padrão, haja vista que a análise deve ser realizada quando houver a adição no conjunto, de forma a constatar o comportamento e os impactos da CBC como um todo.

4.3.2 Preparação das formulações contendo água ou ligante

A preparação das amostras com adicional de água (Lote A) ou ligante (Lote L) obtiveram como dosagem exata o disposto a seguir.

Lote L

- a) 451,12 gramas de CBC;
- b) 7% de ligante: 31,60 gramas;
- c) Total: 482,72 gramas.

Lote A

- a) 446,40 gramas de CBC;
- b) 7% de água: 31,80 gramas;
- c) Total: 478,20 gramas.

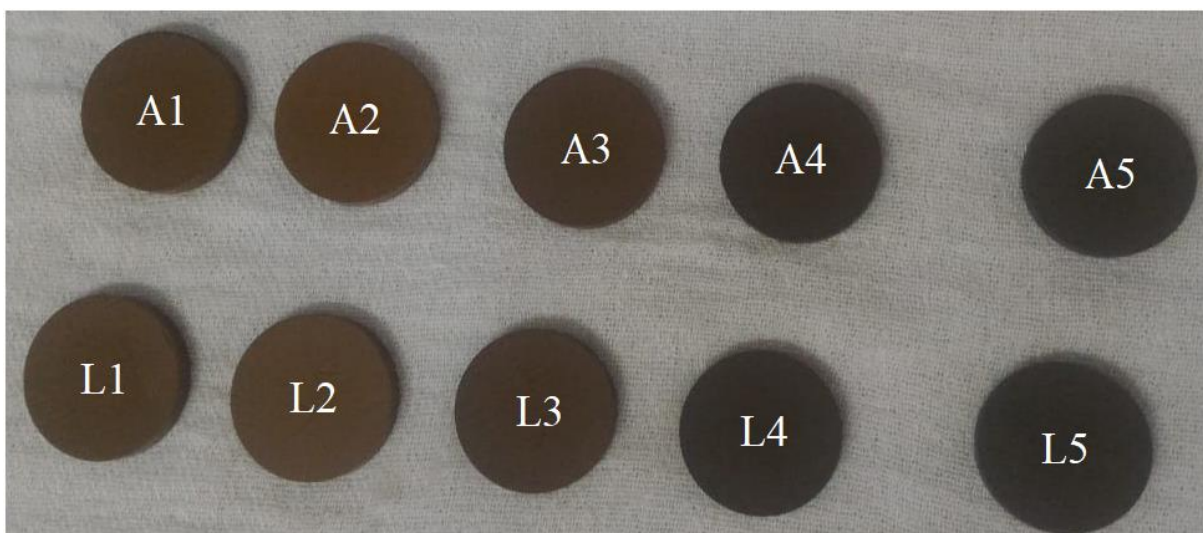
Após as dosagens, o material foi posto para descanso por 3 horas, e, posteriormente, foram feitas as amostras circulares de 25 gramas e 40 gramas, e retangulares de 60 gramas.

Após a preparação das amostras, as densidades para o Lote A e Lote A foram mensuradas, obtendo o valor de $1,59\text{g/cm}^3$ para ambos. Em seguida, as amostras foram dispostas na estufa, a 110°C , por cerca de 1 hora, e então iniciou-se o processo de queima.

4.3.3 Queima das amostras de CBC – Lote A e Lote L

As primeiras queimas efetuadas foram referentes às amostras de 25g. As imagens apresentadas a seguir apresentam o comportamento da cinza de bagaço de cana-de-açúcar conforme o aumento da temperatura. A Figura 18 a seguir apresenta as faces superiores das amostras de 25g para os lotes L e A.

Figura 18 – Resultados de queima para amostras de 25g (CBC) – face superior



Fonte: autor

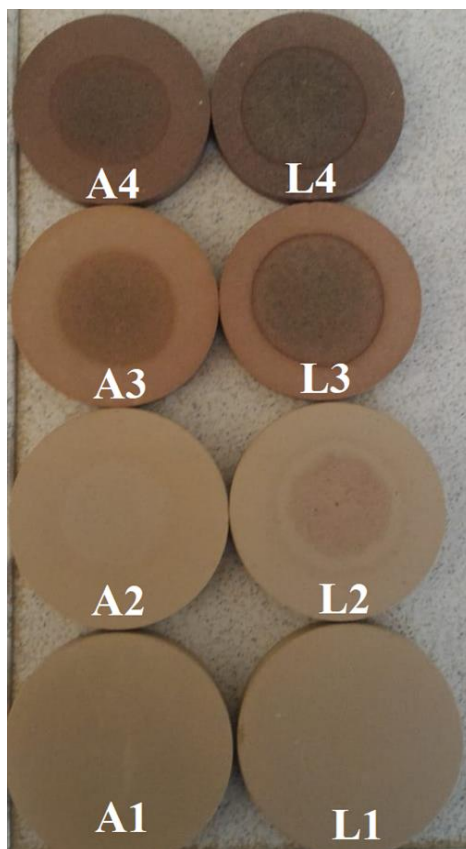
A Figura 18 apresenta as faces superiores das amostras de 25 gramas que foram queimadas nas temperaturas $T_1=700^\circ\text{C}$, $T_2=900^\circ\text{C}$, $T_3=1100^\circ\text{C}$, $T_4=1140^\circ\text{C}$ e

$T_5=1180^{\circ}\text{C}$. Conforme a figura, pode-se perceber que houve diminuição significativa no tamanho das amostras (a ser evidenciado nos dados tabelados posteriormente), bem como nítido escurecimento das amostras, conforme o aumento da temperatura de queima.

O porcelanato, conhecido como cerâmica de massa branca, tende a evitar materiais que possam causar escurecimento. Sendo assim, trata-se de uma característica negativa da CBC em relação à formulação padrão. Porém, a real influência da cinza de bagaço de cana-de-açúcar só poderia ser analisada nas amostras da formulação P-48 com adição da CBC.

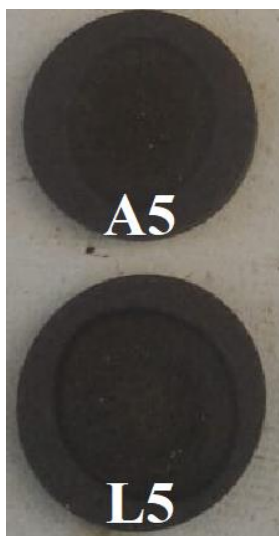
Na Figura 19 e Figura 20, há as amostras de 25 gramas queimadas, porém com as faces inferiores em destaque, ou seja, as faces que estiveram em contato com a cerâmica refratária ao realizar o ciclo de queima.

Figura 19 – Resultados de queima para amostras de 25g (CBC) – face inferior (A1, A2, A3, A4, L1, L2, L3, L4)



Fonte: autor

Figura 20 – Resultados de queima para amostras de 25g (CBC) – face inferior (A5, L5)



Fonte: autor

Conforme se percebe pelas faces inferiores apresentadas na Figura 19 e Figura 20, com o aumento da temperatura houve maior presença do *coração negro*, tanto em tamanho em relação à peça quanto em acentuação da divergência na coloração.

É perceptível também que as amostras que contêm ligante apresentam *coração negro* mais nítido, bem como bordas limitantes mais acentuadas e escuras quando comparadas com as amostras que contêm água. Ao tatear as peças amostrais, principalmente a amostra L5, era notável o abaulamento da peça, sendo assim, houve deformação.

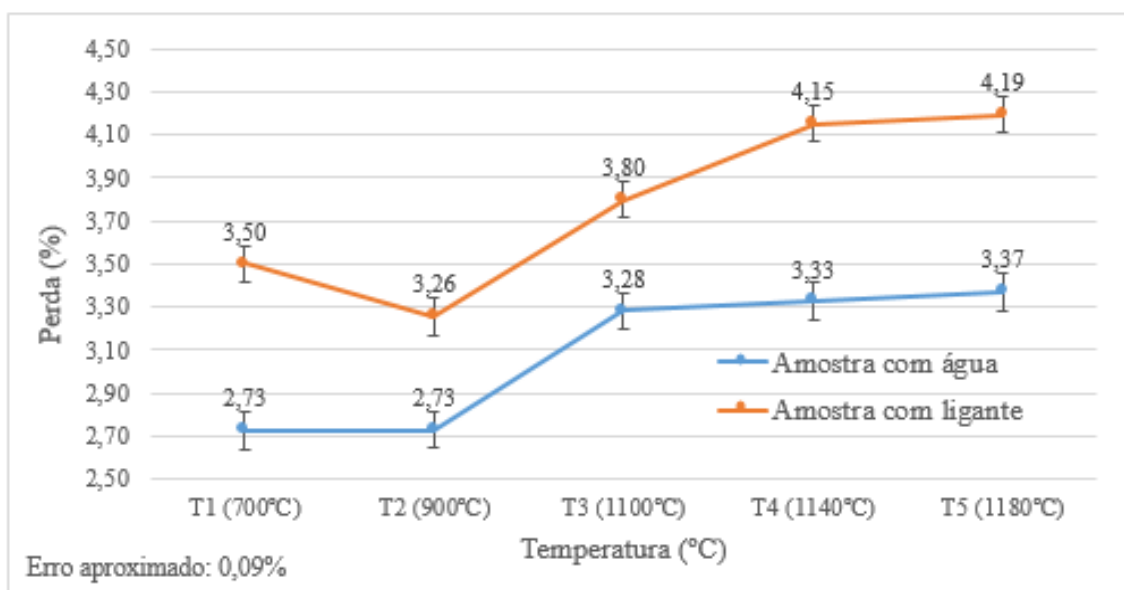
Antes da apresentação dos dados, vale ressaltar que o erro da balança utilizada é da ordem de 0,01g. Ao calcular o desvio padrão envolvido na perda, obtiveram-se resultados expressos nos gráficos com o respectivo erro propagado. Alguns gráficos não apresentaram erro, devido a insignificância em relação às medidas.

4.3.3.1 Perda de massa ao fogo percentual para amostras de CBC – 25g

A perda de massa ao fogo trata-se da quantidade de massa perdida no processo de queima, neste estudo, abordou-se a perda percentual. A Figura 21

apresenta os resultados para a perda percentual de massa ao fogo de acordo com as 5 temperaturas utilizadas nas amostras de 25 gramas.

Figura 21 – Perda percentual de massa ao fogo das amostras de CBC de acordo com a temperatura correspondente – amostras de 25g



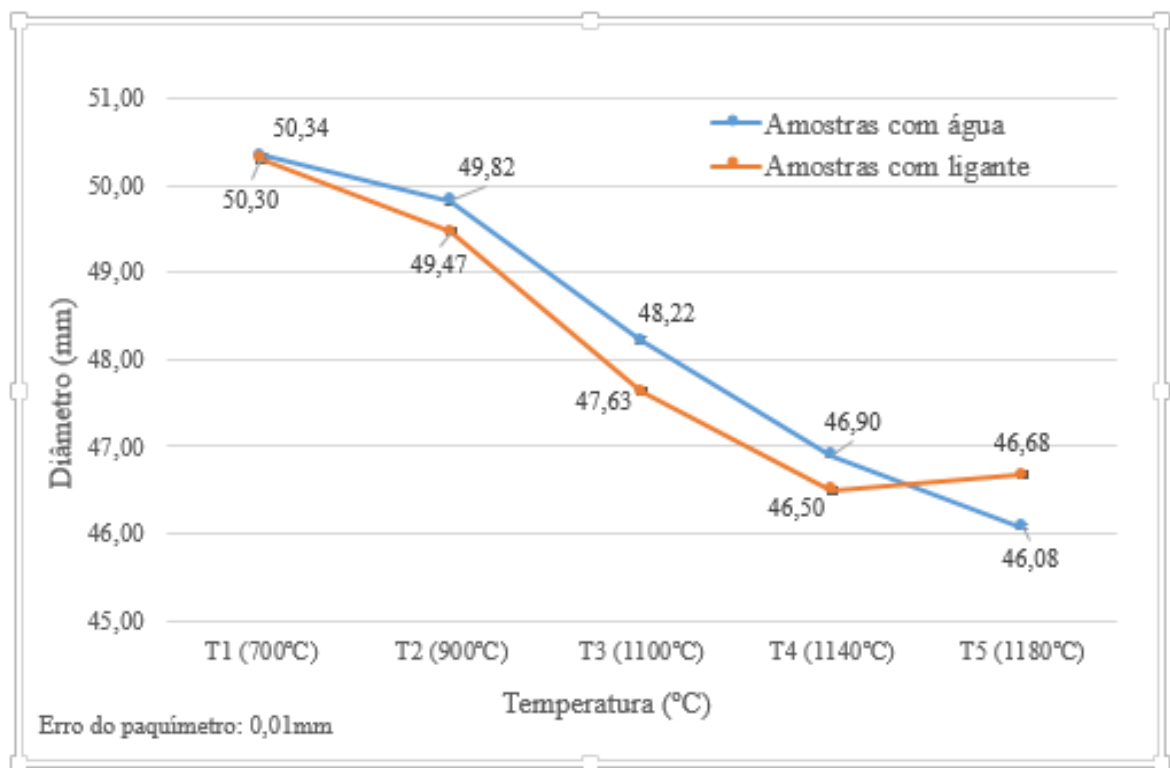
Fonte: autor

Podemos concluir que a tendência de comportamento das amostras é aumentar a perda de massa conforme o aumento da temperatura. Porém, apresentando certa estabilidade para temperaturas maiores. A perda inicial deve-se a possíveis perdas de matéria orgânica, e posteriormente, a reações dependentes de temperaturas maiores, que acarretam em saída de gases e demais processos.

4.3.3.2 Retrações ou dilatações das amostras de CBC – 25g

As retrações ou dilatações das amostras foram analisadas conforme o aumento gradual da temperatura. A Figura 22 apresenta o comportamento das amostras que continham água ou ligante conforme o aumento da temperatura em relação a seu diâmetro.

Figura 22 – Diâmetro das amostras de CBC conforme o aumento da temperatura – amostras de 25g



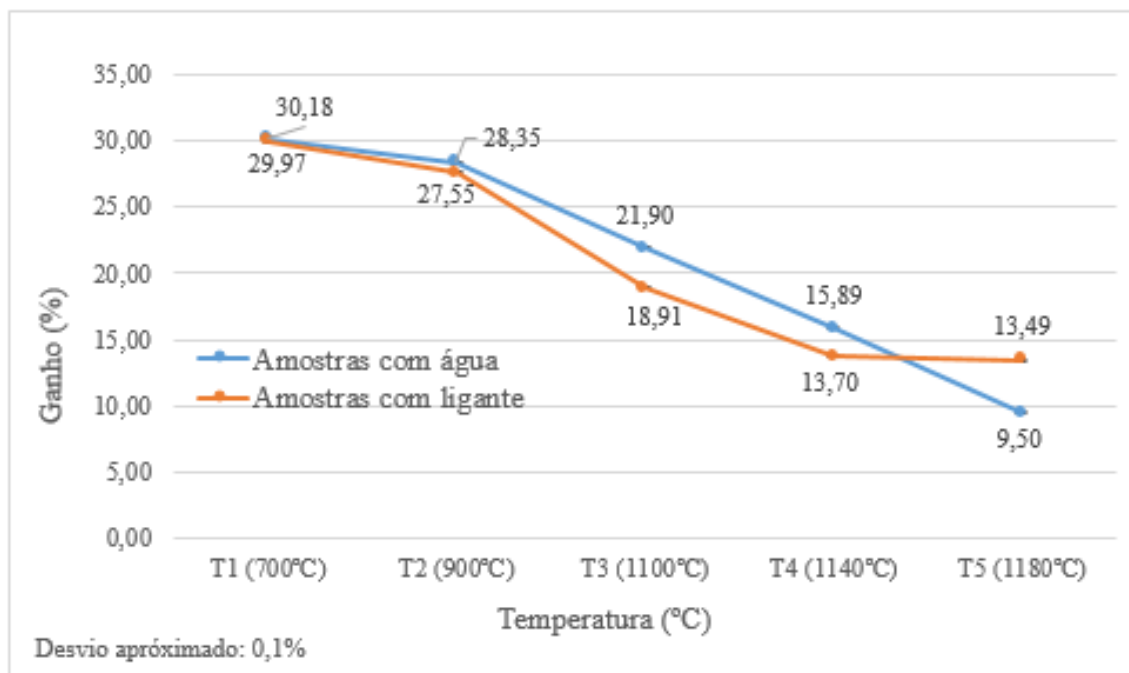
Fonte: autor

De acordo com a Figura 22, pode-se inferir que houve constante retração nas amostras conforme o aumento da temperatura, exceto no trecho de L4 a L5. Neste trecho em específico, houve dilatação da peça, e, perceptível ao toque, pôde-se perceber a expansão da mesma, com nítido aspecto abaulado, características marcantes do *coração negro* e seus impactos em peças cerâmicas.

4.3.3.3 Absorção percentual para amostras de CBC – 25g

O último dado a ser analisado para as amostras de 25 gramas de CBC é a absorção. Para tanto, as amostras já queimadas foram dispostas no Porosímetro, de forma a verificar a capacidade de absorção de água do material. A Figura 23 a seguir apresenta o ganho percentual após o processo para cada amostra.

Figura 23 – Absorção percentual conforme aumento da temperatura – amostras de 25g



Fonte: autor

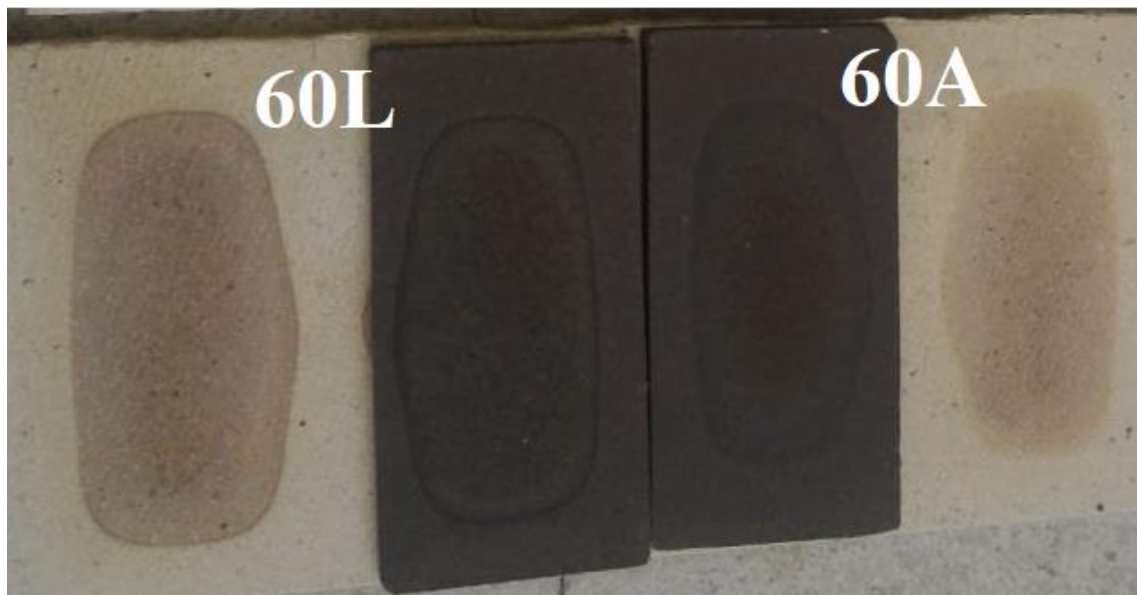
Conclui-se, a partir da Figura 23, que a absorção tende a diminuir conforme as amostras são queimadas a temperaturas maiores. O comportamento pode ser explicado pelas amostras apresentarem retração com a elevação de temperatura, e consequentemente, menor tamanho para a mesma quantidade de massa, diminuindo a quantidade de vazios. A absorção pode ser considerada estabilizada no trecho L4 a L5, o que indica que a amostra tende a atingir um ponto mínimo de absorção para a formulação que contém ligante.

4.3.3.4 Coração negro para amostras de CBC com adicional de fluxo de chumbo – 60g

As amostras retangulares de 60 gramas foram queimadas de forma a analisar o comportamento do *coração negro* em formatos distintos. A Figura 24 a seguir apresenta as amostras queimadas a 1180°C e com adicional de uma camada de fluxo de chumbo nas faces superiores. As nomenclaturas utilizadas foram de 60A para

amostra com água e 60L para amostra com ligante, de forma a diferenciar das amostras de 25g e 40g.

Figura 24 – Resultados de queima para amostras de 60g (CBC) – face inferior



Fonte: autor

Observa-se na Figura 24 que o *coração negro* manteve a origem central, distribuindo-se para as bordas da peça. As placas refratárias que continham as amostras foram marcadas pela reação ocorridas nas peças, caracterizando a intensidade da reação. Nota-se também que a placa que ofereceu suporte para a amostra com adicional de ligante apresentou maior intensidade de coloração.

Após vistos os resultados das amostras de 25 gramas e 60 gramas, conclui-se que as amostras que contêm o adicional de ligante apresentam resultados inferiores que as elaboradas com água, nítido pela maior intensidade perimetral do *coração negro* e contraste na peça. Sendo assim, para a queima das amostras de 40 gramas, queima-se somente a amostra do lote de água.

4.3.3.5 Coração negro para amostras de CBC com adicional de fluxo de chumbo – 40g

A Figura 25 apresenta o resultado de queima para a amostra de 40g com adicional de fluxo de chumbo na face superior da amostra.

Figura 25 – Resultado de queima para amostra de 40g do lote A – face inferior



Fonte: autor

Pode-se perceber pela Figura 25 que houve mudança em relação às amostras sem o adicional de fluxo de chumbo. Apesar de no centro da peça não haver o escurecimento mais acentuado, a dimensão do *coração negro* se torna mais elevada, e ao tato, é notório o abaulamento da peça, causado tanto pelo empenamento da peça quanto pelo aumento de volume parcial gerado pelo *coração negro*.

4.3.3.6 Efeito do fluxo de chumbo aplicado nas amostras de CBC

Em um primeiro momento, a informação dada era de que o fluxo de chumbo seria aplicado com o objetivo de amenizar o surgimento e dimensão do *coração negro* em peças cerâmicas. Porém, conforme se percebe pelos resultados obtidos, conclui-se que a aplicação do fluxo de chumbo agrava as reações responsáveis pelo *coração negro*.

Ao aplicar a camada de fluxo de chumbo na face superior da amostra, a troca insuficiente de gases é agravada (vide índice 2.5 “CORÇÃO NEGRO”), favorecendo o surgimento do *coração negro*, bem como aumentar a intensidade das reações.

Sendo assim, pode-se inferir que a tentativa da empresa de minimizar os danos através do fluxo de chumbo, cuja função é a de não permitir a troca de gases da amostra com o meio, tem efeito contrário ao proposto.

Em amostras de maior espessura ou largura, os caminhos a serem percorridos pelo oxigênio são maiores para atravessar a peça, e com o adicional de fluxo de chumbo, a situação se torna cada vez mais favorável para o surgimento do *coração negro*, chegando a ser uma situação majorada para analisar se há chance real de que as reações aconteçam ou não.

Desta forma, ao analisar pelo lado de situação extrema de controle, onde se força um ambiente desfavorável para a peça, o fluxo de chumbo ajudaria a perceber se há mínima chance de a peça apresentar comportamento negativo nos mais diversos processos produtivos. Se visto sob essa óptica, o uso da camada de fluxo de chumbo é justificável, porém nunca para que ajude a peça.

4.3.4 Conclusões iniciais sobre a CBC: planejamento

Com os dados obtidos acima sobre a CBC, cujos procedimentos tiveram como foco caracterizar o material a respeito dos dados pertinentes para a produção da indústria de porcelanato, conclui-se inicialmente:

- a) O material apresenta grande absorção relativa de água, quando em comparação com o pó atomizado P-48, por conta de sua granulometria menor (maior área superficial);
- b) Há presença de compostos orgânicos, e os óxidos de ferro presentes em sua composição contribuem para o surgimento de *coração negro*, conforme Figura 19 e Figura 20;
- c) Grande coeficiente de dilatação, notável pela diferença evidente do diâmetro das amostras de 25g conforme o aumento da temperatura;
- d) A composição inicial da CBC é favorável em relação aos compostos do pó atomizado P-48 utilizado pela Villagres;
- e) As amostras de CBC apresentam melhor comportamento em relação à água do que ao ligante.

4.4 PROCEDIMENTO VIA ÚMIDA VILLAGRES – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL POR CBC

4.4.1 Proposta inicial da substituição parcial do pó atomizado por CBC

Após a caracterização e análise dos dados a respeito da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, o passo seguinte foi a determinação da faixa de substituição em massa para as formulações. Inicialmente, propôs-se as quantidades de 5%, 10% e 15% em massa para as formulações. Os parâmetros iniciais utilizados, citados em tópico **3.3.3.2 *Formulação das amostras com seus respectivos percentuais de substituição***, foram:

- a) 500 gramas de material (Pó atomizado + CBC);
- b) 270 gramas de água;
- c) 0,6% de silicato de sódio (3 gramas).

Por conta de a CBC conter quantidades relevantes de silicatos em sua composição, optou-se por fazer amostras com e sem silicato de sódio, de modo a verificar uma possível característica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar: a capacidade de ajudar no escoamento da formulação.

Ponto a ser citado no início da preparação das amostras, caso a amostra de controle Standard não apresentasse a adição de silicato de sódio, o conjunto Pó atomizado + água não escoava. As esferas do misturador estariam envoltas por material, e a separação só seria possível através da exposição em água corrente aliada à esfregação contínua.

Ao dar prosseguimento com a realização das formulações, as amostras de 5% com e sem silicato foram produzidas sem dificuldades. Porém, ao efetuar as de 10% com e sem silicato, não houve escoamento suficiente, e o material apresentava característica pastosa e dificuldade considerável em ser retirada do misturador.

4.4.2 Formulações adotadas para as amostras

Diante do ocorrido, novas faixas de substituição foram determinadas e adotadas neste estudo, conforme mencionado anteriormente: Standard, 1% com e sem silicato, 2,5% com e sem silicato e 5% com e sem silicato, em conformidade com a Tabela 1 – Quantidades de material por formulação.

4.4.3 Densidade e tempo de escoamento para cada formulação

Nesta etapa, os pontos a serem obtidos eram tempo de escoamento no viscosímetro tipo copo Ford e a densidade. Os dados foram dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempo de escoamento e densidade para cada formulação

Formulação	Tempo de Escoamento (s)	Densidade (g/cm ³)
STD	40,28	1,608
1%S	35,54	1,616
1%C	29,87	1,603
2,5%S	21,00	1,585
2,5%C	37,60	1,605
5%S	41,91	1,607
5%C	50,00	1,605

Fonte: autor

A partir dos dados obtidos e dispostos na Tabela 6, pôde-se realizar as seguintes constatações:

- A formulação 5% de substituição sem silicato de sódio, primeira substituição a ser realizada, apresentou-se como um marco para este estudo, visto que mesmo sem o adicional de silicato de sódio (antes composto obrigatório para que houvesse escoamento adequado), houve escoamento dentro dos padrões aceitáveis. Dessa forma, trata-se de uma propriedade positiva e relevante da CBC;
- As amostras de 5% com e sem silicato mantiveram-se na média em relação à formulação Standard. Porém, ao comparar a amostra 5%S em relação à 5%C, pode-se notar que houve aumento no tempo de escoamento, ou seja,

a amostra tornou-se mais viscosa. Os possíveis fatores que podem ter levado a este comportamento baseado no abordado no tópico **2.3.7 Silicato de Sódio** e 4.2 COMPOSIÇÃO DA CBC, seriam:

- Falta de água no sistema de pó atomizado + CBC;
- Disputa do silicato de sódio com a CBC pela água;
- Conflito entre os materiais;

- c) Porém, como o contato da CBC com silicato de sódio não possui registros em literatura, bem como a interação formulação cerâmica porcelanato em conjunto com a CBC, a causa real do aumento da viscosidade, bem como o porquê da cinza atuar efetivamente como um defloculante ao estar sozinha devem ser abordados com mais afinco em pesquisas posteriores a esta, dando enfoque ao estudo reológico das formulações;
- d) Ao analisar as amostras com 1% de substituição, tem-se aqui o comportamento inverso do encontrado nas amostras 5%S e 5%C, pois a coexistência da CBC e do silicato de sódio fez com que houvesse significativo decréscimo no tempo de escoamento (1%C obteve tempo de 29,87, e 1%S obteve tempo de 35,54), justificando que o sistema 1%S poderia se valer de mais material para melhorar a propriedade de escoamento;
- e) Já nas amostras de 2,5%S e 2,5%C, o comportamento apresentado foi similar ao encontrado nas amostras 5%S e 5%C. Sendo assim, pode-se afirmar que para análise do escoamento, a partir de 2,5% de substituição por CBC, a adição de silicato de sódio torna-se prejudicial ao sistema;
- f) A densidade não obteve variações acentuadas, e, portanto, pode-se concluir que a inclusão dessa faixa de substituição não altera efetivamente a densidade.

4.4.4 Preparação das amostras para cada formulação

Nesta etapa, visto que a massa cerâmica P-48 e a cinza de bagaço de cana-de-açúcar comportam-se melhor com o adicional de água, não foram formuladas amostras com adicional de ligante.

A Tabela 7 apresenta a quantidade de material (Pó atomizado P-48 + CBC) e água envolvida no processo.

Tabela 7 – Dosagens de material para produção das amostras de cada formulação

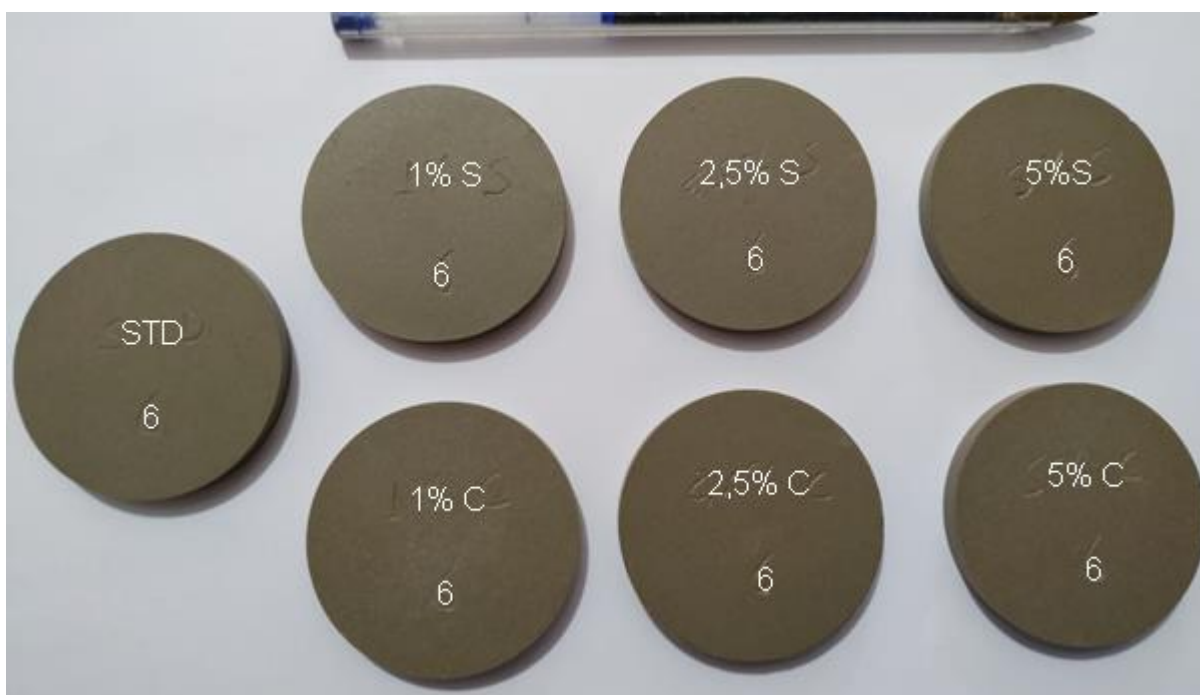
Formulação	Massa de material (g)	Água (g)
STD	402,30	28,13
1%S	400,95	28,06
1%C	401,43	28,17
2,5%S	400,46	28,09
2,5%C	402,37	28,17
5%S	401,49	28,15
5%C	402,80	28,17

Fonte: autor

4.4.5 Queima e resultados das amostras de 25 gramas

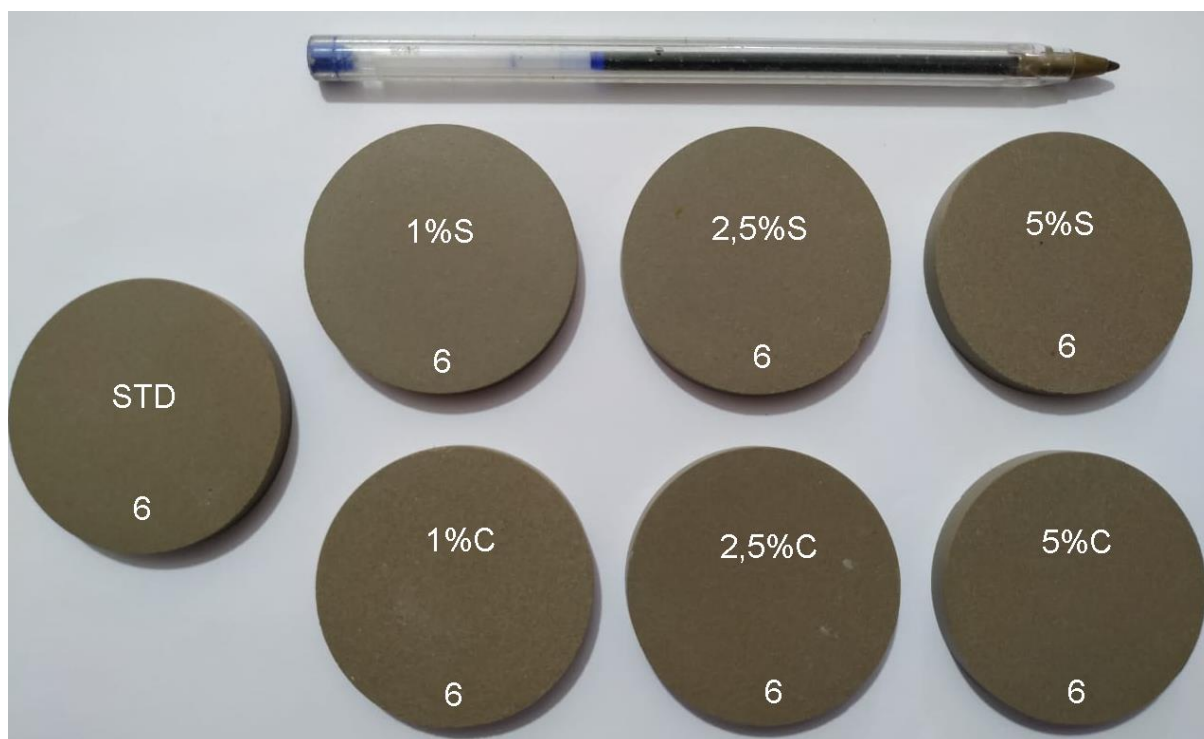
As amostras de 25 gramas foram postas em ciclo de queima para cada uma das formulações, em temperaturas $T_1=1175^{\circ}\text{C}$, $T_2=1180^{\circ}\text{C}$, $T_3=1185^{\circ}\text{C}$, $T_4=1190^{\circ}\text{C}$, $T_5=1195^{\circ}\text{C}$ e $T_6=1200^{\circ}\text{C}$. Conforme comentado ao analisar a CBC no tópico **4.3.3 Queima das amostras de CBC – Lote A e Lote L**, é indesejável que as amostras queimadas apresentem coloração mais escura em relação à amostra Standard. Os resultados visuais das formulações de substituição parcial estão expostos na Figura 26 e Figura 27.

Figura 26 – Resultados de queima para amostras de 25g a 1200°C – face superior



Fonte: autor

Figura 27 – Resultados de queima para amostras de 25g a 1200°C – face inferior



Fonte: autor

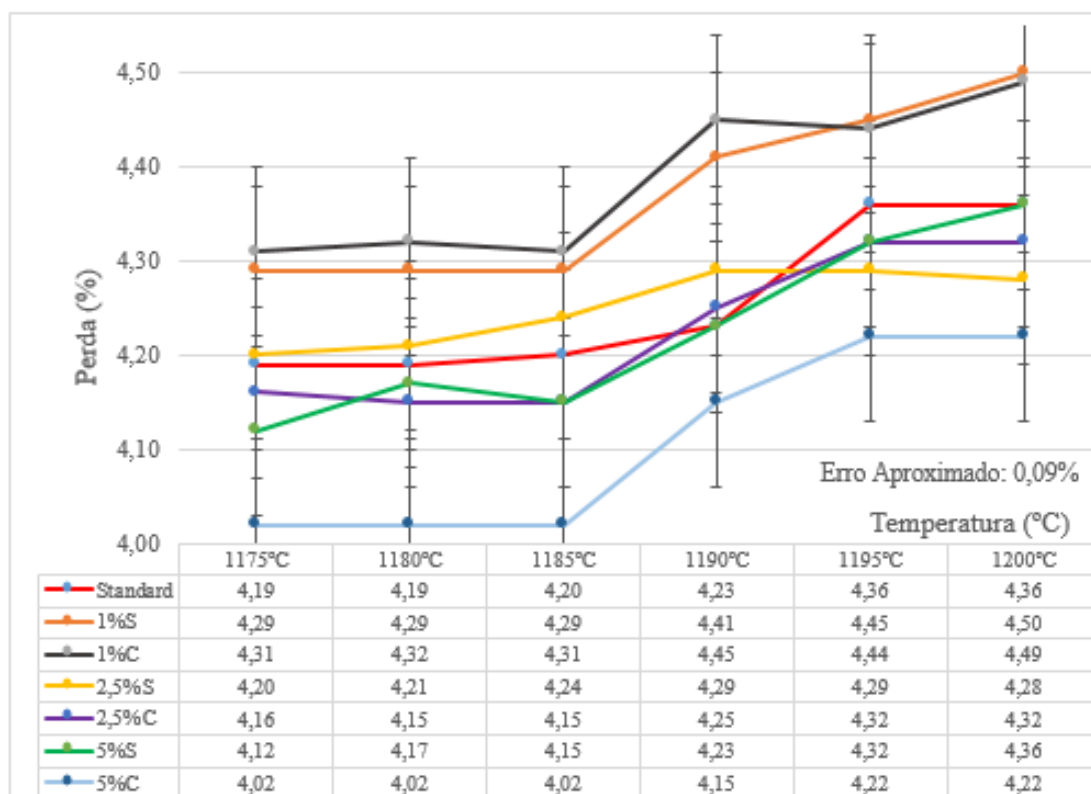
Comportamento observado em todas as faixas de temperatura, nenhuma das amostras apresentou divergências relevantes quanto a tamanho, coloração e textura em relação à amostra padrão Standard, exemplificado pela Figura 26, que dispõe das amostras queimadas na temperatura $T_6=1200^{\circ}\text{C}$.

Ao analisar todas as faixas de temperaturas e em todas as amostras, não houve presença evidente de *coração negro* das faces inferiores que se mantiveram em contato com a cerâmica refratária, conforme pode se observar pelo exemplo da Figura 27, cujas amostras foram queimadas na temperatura $T_6=1200^{\circ}\text{C}$.

4.4.5.1 Perda de massa ao fogo percentual das amostras – 25g

O quesito perda de massa ao fogo foi retratado graficamente para cada amostra de substituição e suas diversas temperaturas, conforme a Figura 28.

Figura 28 – Perda percentual de massa ao fogo das amostras P-48 com substituição parcial por CBC, de acordo com a temperatura correspondente – 25g



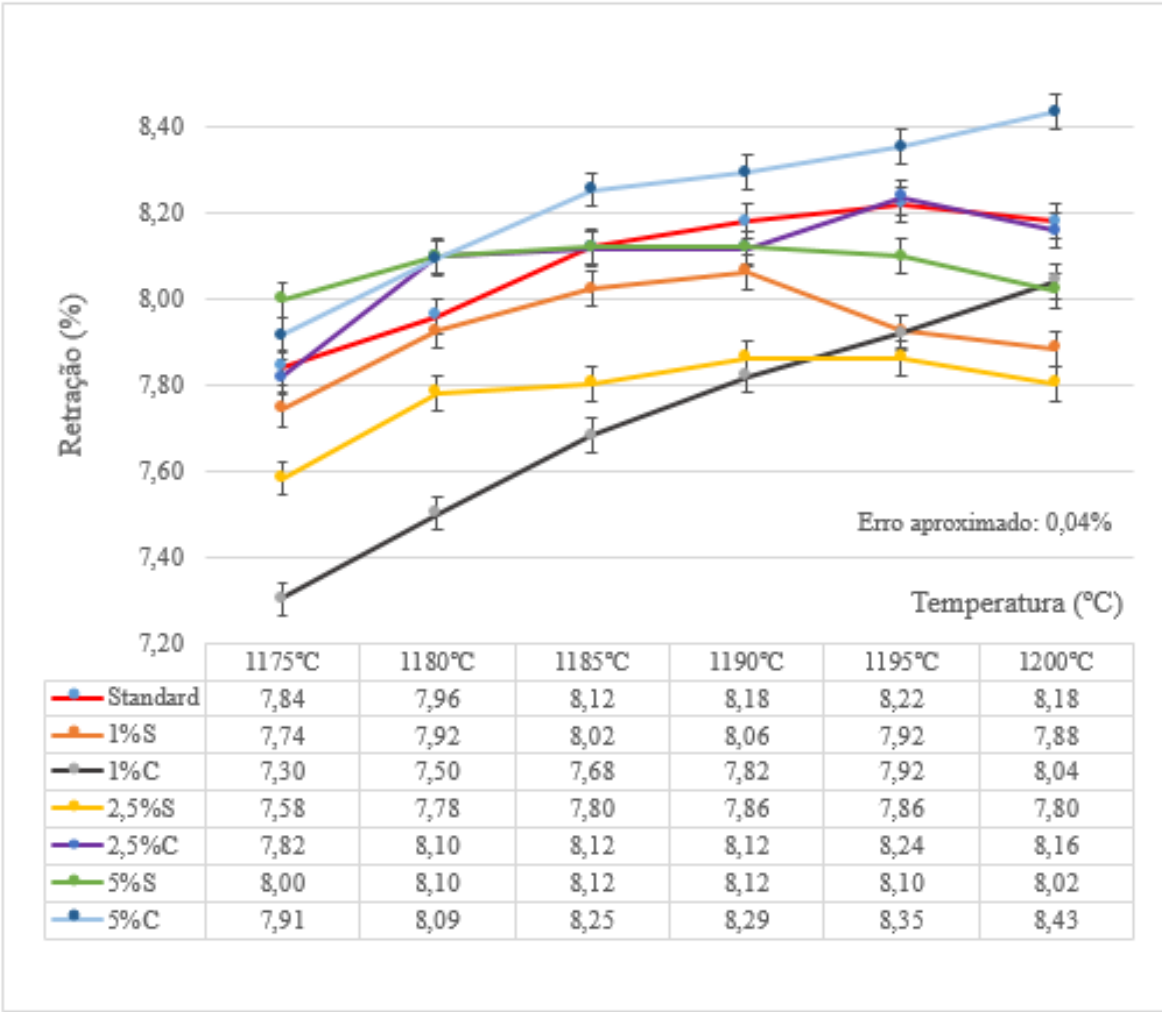
O quesito perda de massa ao fogo, de todos os tópicos analisados, é o que permite maior variação em relação à amostra padrão Standard. Nota-se uma tendência de comportamento na Figura 28, visto que amostras com maior porcentagem de CBC apresentam menor perda de massa ao fogo. As formulações que apresentam comportamento mais similar à amostra de controle Standard são as de 2,5%S, 2,5%C, 5%S. Vale ressaltar que a variação é mínima, sendo que muitas amostras poderiam ser consideradas dentro dos mesmos valores, de acordo com a margem de erro.

Como a temperatura de queima no setor produtivo da formulação P-48 é de 1190°C, é possível afirmar que todas, com exceção da 1%S e 1%C, obtiveram resultados melhores.

4.4.5.2 Retrações ou dilatações percentuais das amostras – 25g

O quesito retração/dilatação foi retratado graficamente para cada amostra de substituição e suas diversas temperaturas, conforme a Figura 29 a seguir. Conforme comentado anteriormente, deve-se obter retração percentual da ordem de 8%.

Figura 29 – Retração percentual das amostras P-48 com substituição parcial por CBC, de acordo com a temperatura correspondente – 25g



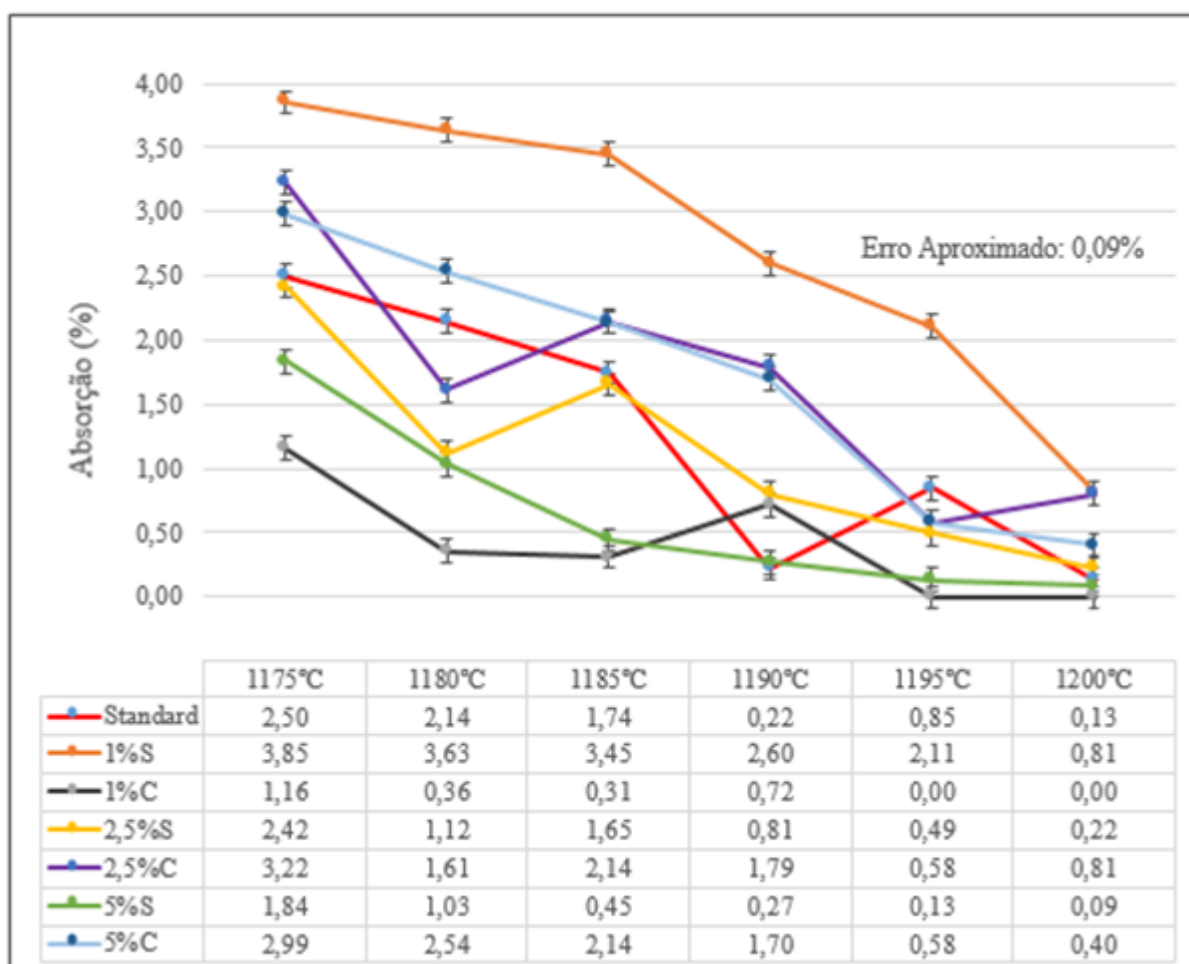
Fonte: autor

Pode-se concluir, a partir da figura acima, que houve variação de 7,20% a 8,40%, ou seja, uma variação de 1,20%. Porém, se vistas as amostras similares à padrão (Standard), as formulações 2,5%C, 5%S e 1%S foram as mais próximas. Contudo, se analisadas as que obtiveram melhores resultados (menor retração), conclui-se que todas as amostras, exceto a 5%C, obtiveram desempenho melhor do que a padrão, inclusive a partir de 1190°C (temperatura de queima padrão industrial para a massa cerâmica P-48).

4.4.5.3 Absorção percentual das amostras – 25g

Conforme o citado no tópico 2.2 PORCELANATO, a NBR 15.463 de 2013 explicita que os valores de absorção para porcelanatos devem ser iguais ou inferiores a 0,5%. Portanto, dada a exigência da norma, caso a formulação em questão exceda 0,5% de absorção, não deve ser considerada porcelanato. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos.

Figura 30 – Absorção das amostras P-48 com substituição parcial por CBC, de acordo com a temperatura correspondente – 25g



Fonte: autor

Conforme a Figura 30, observa-se que, inicialmente, as amostras apresentavam diversos valores de absorção. Com o aumento da temperatura,

houveram amostras que já exibiam resultados satisfatórios antes mesmo da amostra Standard, a 1185°C (5%S e 1%C), e conseqüentemente, demandando menor quantidade de energia. Ao continuar aumentando a temperatura, as formulações 2,5%S (a partir de 1195°C) e 5%C (a partir de 1200°C) também apresentaram absorção inferior a 0,5%.

4.4.5.4 Conclusões sintetizadas das amostras – 25g

De forma sucinta, para as amostras de 25 gramas, a Tabela 8 a seguir sintetiza o obtido, de forma a analisar os resultados obtidos como um conjunto de requisitos a serem atendidos.

Tabela 8 – Resultados de forma sintetizada – 25g

Formulação	Perda ao fogo	Retração	Absorção	Resultado
P-48				
1%S				
1%C	*		*	*
2,5%S			*	*
2,5%C				
5%S				
5%C				

Fonte: autor

A Tabela 8 apresenta células em verde quando o resultado é satisfatório (preferencialmente quando o desempenho é melhor do que a padrão P-48); células preenchidas com “ * ” quando são resultados com ressalvas; células em vermelho quando o resultado é insatisfatório.

Pode-se verificar que as amostras com melhores desempenhos são as de formulação 1%C, 2,5%S e 5%S. As ressalvas colocadas são referentes a:

- 1%C: apresentou perda de massa ao fogo maior que a padrão, porém, não se trata de um grande problema para a padronização do porcelanato, e considerando a diferença com a Standard sendo por volta de 0,22% para 1190°C, passa a ser um resultado aceitável. A outra ressalva é referente ao

aumento de 5°C de temperatura (1195°C), para que a absorção percentual ficasse abaixo de 0,5%;

- b) 2,5%S: apresenta valores inferiores a 0,5% de absorção somente a partir de 1195°C, sendo um resultado pior que a Standard (absorção inferior a 0,5% a partir de 1190°C), pois, temperaturas maiores demandam de maior energia, incorrendo a maiores gastos.

A única formulação, até então, sem ressalvas e com desempenho melhorado em relação à formulação P-48, foi a 5% de substituição sem silicato de sódio. Fato a ser observado é que com a formulação de 5%S há a possibilidade de abaixar a temperatura de queima em 5°C, visto que a mesma já apresenta resultado satisfatório em todos os itens.

4.4.6 Queima e resultados para amostras de 40 gramas

Para as amostras circulares de 40 gramas, averiguou-se a possível existência de *coração negro* no interior das peças, devido às maiores espessuras das peças e à camada de fluxo de chumbo colocada nas faces superiores das amostras com o auxílio de um pincel, que conforme comentado anteriormente, criam condições favoráveis para o surgimento do *coração negro*.

As amostras foram postas para queima a 1190°C e cisalhadas ao meio, de forma a verificar seu interior. Nenhuma amostra apresentou *coração negro* na face inferior ou de forma aparente na superfície.

Ao cisalhar as amostras, a única formulação que conteve presença de *coração negro* foi a de 5% de substituição sem silicato de sódio, e de forma pouco presente, conforme a Figura 31.

Figura 31 – Amostra da formulação 5%S cisalhada ao meio – 40g



Fonte: autor

A faixa azulada da Figura 31 representa o *coração negro*, concentrado na posição mediana da peça, tanto em altura quanto raio. Conforme comentado, as amostras de 40 gramas são mais espessas que as de 25 gramas, além de conterem a camada de fluxo de chumbo na face superior. Sendo assim, não necessariamente as amostras de 25 gramas contêm *coração negro*.

A presença *coração negro* acarreta em pior desempenho para peças cerâmicas, e, portanto, é evitado pelas indústrias do ramo cerâmico. Conforme aponta DAMIANI et al. (2011), a presença de *coração negro* pode acarretar em:

- a) Inchamento da peça cerâmica, devido ao maior volume de gases das reações descritas no tópico 2.5 “CORAÇÃO NEGRO”;
- b) Deformações pirolásticas acentuadas;
- c) Deterioração das características técnicas, devido à maior quantidade de poros;
- d) Deterioração das características estéticas das peças, podendo comprometer a qualidade do esmalte e alterar a cor original da peça cerâmica.

Aparentemente, as propriedades das amostras de formulação 5%S não obtiveram o desempenho afetado ou continuam *coração negro*. De toda forma, recomenda-se, então, que a CBC possua tratamento térmico prévio, de forma a

diminuir a matéria orgânica (alta quantidade de carbono), e, conseqüentemente, diminua as chances de *coração negro* nas peças cerâmicas”. Outra opção seria a diminuição, caso possível, a presença de óxidos de ferro na formulação, conforme o recomendado no tópico 2.5 “CORAÇÃO NEGRO”.

4.4.7 Queima e resultados para amostras de 60 gramas

As amostras de 60 gramas foram queimadas conforme a estrutura biapoiada esquematizada na Figura 15, onde o peso próprio é o único agente causador de deformação na amostra cerâmica. As peças foram queimadas a temperatura de 1195°C, pois representa a temperatura onde a receita P-48 atinge valores aceitáveis de absorção (absorção $\leq 0,5\%$).

Ressalta-se que não é um comportamento recomendável, pois se a temperatura padrão é da ordem de 1190°C, as amostras de 60 gramas também deveriam ter sido queimadas a 1190°C. Porém, este estudo segue o *modus operandi* da empresa, e, portanto, as amostras foram produzidas com a mesma metodologia adotada na indústria.

Todas as amostras apresentaram deformação semelhante, cuja diferenciação não era notável visualmente, mostrando a configuração visual da Figura 32.

Figura 32 – Peça retangular de 60g em teste de piroplasticidade



Fonte: autor

Além do aspecto de deformação visual, deve-se analisar a absorção obtida para as amostras de 60 gramas, pois maiores deformações e maiores absorções

podem ser indícios da presença de reações envolvendo o *coração negro* (DAMIANI et al., 2011). Os resultados obtidos foram dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados de absorção percentual para amostras de 60g no teste de piroplasticidade

Formulação	Massa pós-queima (g)	Massa pós-absorção (g)	Ganho (%)
STD (1195°C)	53,11	53,23	0,23
1%S (1195°C)	53,08	53,24	0,30
1%C (1195°C)	53,14	53,96	1,54
2,5%S (1195°C)	46,38	46,58	0,43
2,5%C (1195°C)	53,12	53,52	0,75
5%S (1195°C)	53,19	53,42	0,43
5%C (1195°C)	53,19	53,62	0,81

Fonte: autor

A propagação de erro obtida foi da ordem de 0,04% para a coluna “Ganho (%)”.

Conforme a Tabela 9, conclui-se que as amostras sem adição de silicato de sódio apresentaram melhor resultados nas peças deformadas no quesito absorção, em relação às suas correspondentes (1%S em relação à 1%C, 2,5%S em relação à 2,5%C e 5%S em relação a 5%C). Portanto, ao analisar o parâmetro acima, as amostras 1%S, 2,5%S e 5%S apresentaram resultado satisfatório, assim como a amostra STD (absorção inferior a 0,5%).

5 CONCLUSÃO

De todos os tópicos abordados, pode-se inferir que:

- a) A CBC ajuda efetivamente no escoamento do material agindo como um defloculante, diminuindo a viscosidade da barbotina, bem como efetua maior preenchimento dos poros das massas de porcelanato;
- b) Há uma faixa ótima para dosagem da CBC com o pó atomizado P-48, em parceria com o silicato de sódio ou não. Porém, após certa dosagem, as formulações que contêm CBC e adições de silicato de sódio apresentam desempenho inferior do que as receitas que contêm apenas CBC ou apenas silicato de sódio;
- c) A dosagem indicada para verificação de um projeto futuro trata-se da formulação 5%S, por apresentar desempenho superior em relação à formulação Standard na mesma faixa de temperatura (1190°C) ou 5°C a menos (1185°C), gerando economia energética. As amostras de 1%C e 2,5%S também apresentam resultados e rendimentos consideráveis;
- d) O material CBC se mostrou um material candidato viável, onde estudos seguintes poderão abrir um leque para diversas aplicações, dando destinação nobre a um resíduo, até então, descartado ou pouco utilizado;
- e) O porcelanato caracteriza-se como uma cerâmica de padrões de qualidade exigentes, e sendo assim, a ideia de testar o resíduo em materiais cerâmicos com condições de controle menos exigentes também é aceitável e encorajada;
- f) Há a necessidade de uniformizar a amostra de CBC, para adequação da granulometria, de forma a transforma-la em um material relativamente fino. Além disso, faz-se necessário o tratamento térmico na CBC, de forma a diminuir a matéria orgânica ainda apresentada, e, conseqüentemente, diminuir as chances de *coração negro*;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Cerâmica – ABCERAM.

Disponível em <<https://abceram.org.br/materias-primas-naturais/>>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.463**: Placas cerâmicas para revestimento – Porcelanato, 2013. 6 p.

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres – ANFACER.

Disponível em <<https://www.anfacer.org.br/brasil>>

BENETTI, M. **A internacionalização recente da indústria de etanol brasileira**. Indicadores Econômicos FEE, São Paulo, v.36, n.4, p.149-160, 2009.

Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil - Brasília, DF: **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)**, 2009. 536 p.

BRASIL. BNDES E CGEE. (Org.). **Bioetanol de Cana-de-Açúcar**: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.

FREDERICCI, C.; LENZ E SILVA, G. F. B.; INDELICATO, R. L., FERREIRA, J. B., RIBEIRO, R., LANDGRAF, F. J. G. **Caracterização de cinzas de bagaço de cana como matéria prima para a produção de cerâmica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56., 2012, Curitiba, 2012. p. 136 - 147.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 6, p.2154-2165, 7 jul. 2015.

Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 7 fev. 2019.

CASTRO, M. H. M.; SCHWARTZMAN, S. **Tecnologia para a indústria: a história do Instituto Nacional de Tecnologia**. Rio de Janeiro: Centro Edelstein de Pesquisas Sociais, 1981. 136 p.

CAVA, S.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; TASCA, A.; MENDONÇA, T.; HERTER, C. G.; BARBOSA JR., J. C. **Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos.** São Paulo. Cerâmica, 2000.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers** n. 69, p.579-582, 17 jan. 2007.

CHAMS, N.; GARCÍA-BLANDÓN, J. On the importance of sustainable human resource management for the adoption of sustainable development goals. **Resources, Conservation And Recycling**, [s.l.], v. 141, p.109-122, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.006>.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344918303719>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

COELHO^a, J. M. **Impactos da reestruturação do setor de feldspato no Brasil sobre as empresas de pequeno porte: importância de uma nova abordagem na análise de investimentos.** 2001. 246 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

COELHO^b, J. M. **Outras Rochas e Minerais Industriais:** Perfil do Feldspato. J.Mendo Consultoria, 2009. 52 p.

CONAB (Org.). **Acompanhamento da Safra Brasileira:** Safra 2018/19. Brasília: Observatório Agrícola, 2018. 74 p.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Coração Negro em revestimentos cerâmicos: Principais causas e possíveis soluções.** [S.l.] Cerâmica Industrial, 2011.

DELAVI, D. G. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície.** 2011. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

FERLINI, V. L. A. **A civilização do açúcar: séculos XVI a XVIII**. 11. ed. São Paulo: Brasiliense, 1994. 105 p.

GAZZOLA, P.; CAMPO, A. G. del; ONYANGO, V. Going green vs foing smart for sustainable development: Quo vadis? **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p.881-892, 4 jan. 2019.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618339556>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

HOJO, L. Y. C. P.; AJALA, E.; GORJON NETO, A.; MARTINS, C. H.; ANGELIS NETO, G. de; TAVARES, C. R. G. **Diagnóstico do gerenciamento dos resíduos em uma indústria sucroalcooleira**. Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, 2012, Maringá. SIMPGEU, 2012. p. 1-9.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. Freitas (Ed.). **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem - Mct, 2008. 974 p.

MACEDO, P. C. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unesp - Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2009.

MALAJOVICH, M. A. **Biotecnologia 2011**. Rio de Janeiro: Biblioteca Max Feffer do Instituto de Tecnologia Ort, 2012. 303 p.

MELCHIADES, F. G. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanatos**. 2011. 214 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

MELO, L. G. de A.; THAUMATURGO, C. **Filito: um material estratégico para a fabricação de novos cimentos**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2012.

PAPADAS, K-k; AVLONITIS, G. J.; CARRIGAN, M.; PIHA, L. The interplay of strategic and internal green marketing orientation on competitive advantage. **Journal of Business Research**, p. 1-12. 7 jul. 2018.

PIACENTE, F. J. **Agroindústria canavieira e o sistema de gestão ambiental: o caso das usinas localizadas nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá.** 2005. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento Econômico, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PONTES, I. F.; ALMEIRA, S. L. M. de. Talco. In: CETEM. **Rochas e minerais industriais.** CETEM, 2005. p. 607-627.

PRADO JÚNIOR, C. **História Econômica do Brasil.** 26. ed. São Paulo: Brasiliense, 1981. 364 p.

RAMOS, L. J. **Balanço Mineral Brasileiro – Feldspato.** 2001. 15 p.

SANTOS, R. D. da S.; COSTA, J. de C. de A.; SOUZA, M. H. C. de; LUZ, S. do N. **Gestão de resíduos em uma agroindústria canavieira no vale do São Francisco: o reaproveitamento do bagaço da cana-de-açúcar.** In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental 3. 2012, Goiânia. IBEAS - Instituto Brasileiros de Estudos Ambientais, 2012. p. 1 - 5.

SANTOS, R. S.; BARBOSA, J. J. **Template para produção de trabalhos acadêmicos na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Unesp.** Ilha Solteira: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Biblioteca, 2019. 39 p.

Disponível em: <https://www.feis.unesp.br/#!/biblioteca/>. Acesso em: 10 jan. 2019.

SILVA, J. P. P. da. **Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação.** 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral - PPGEMinas, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SILVA, Sebastião Pereira da. **Balanço Mineral Brasileiro.** 2001. 13 p.

SILVESTRE, B. S.; ÎRCĂ D. M. Innovations for sustainable development: Moving toward a sustainable future. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 208, p.325-332, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.244>.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618329834>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

SIMONSEN, R. C. **História Econômica do Brasil 1500-1820**. 4. ed. Brasília: Senado Federal, 2005. 587 p.

SUÁREZ-EIROA, B.; FERNÁNDEZ, E.; MÉNDEZ-MARTÍNEZ, G.; SOTO-ONATE D. Operational principles of circular economy for sustainable development: Linking theory and practice. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 214, p.952-961, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.271>.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618340009>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

TOMMASELLIL, M. A. G.; LIMA A. V.; TSUKI, E. R.; MACHADO, C. A. C.; ALVES, A. L. **Alternativa de utilização sustentável do resíduo cinza, oriunda da queima do bagaço da cana-de-açúcar, incorporando-a ao concreto como agregado**. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 31, 2011, Belo Horizonte. Enegep, 2011. p. 1 - 9.

WAKKEE, I.; van der SIJDE, P.; VAUPELL, C.; GHUMAN, K. The university's role in sustainable development: Activating entrepreneurial scholar as agents of change. **Technological Forecasting & Social Change**. p. 195-205. 04 nov. 2018.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040162517302494>>. Acesso em: 25 mar. 2019.