

ARTIGO ORIGINAL

VALORIZAÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO VEGETAL NO DESENVOLVIMENTO DE FRITA CERÂMICA PARA FORMULAÇÃO DE ENGOBE

**Luara Pires Bernardini^{1*} Aline Resmini Melo² Débora De Pellegrin Campos³
Josiane da Rocha Silvano das Neves⁴ Jeorge Luiz Coelho⁵
Morgana Nuernberg Sartor Faraco⁶**

¹Departamento de Engenharia Química, Faculdade Satc

²Empresa Colorminas

*e-mail: luarabernardini@gmail.com

Resumo:

A produção de carvão vegetal gera além do produto final um resíduo: os finos. Os finos são um material fino, sem valor agregado e sem destino específico, tornando-o barato. O objetivo deste estudo foi atribuir valorização a esse resíduo, fornecido por uma empresa da região Sul de Santa Catarina, utilizando-o como matéria-prima no processo produtivo de outro segmento, o colorifício. A partir de análises de caracterização da amostra do resíduo, elaborou-se uma frita cerâmica empregando 13% do resíduo como matéria prima. A partir do desenvolvimento da frita, foram realizados testes para otimização de um engobe de uso comercial. Foram analisadas 13 formulações, sendo que o melhor teste escolhido, contendo 3% da frita desenvolvida, foi produzido em semi-industrial, ou seja, testado em cerâmica para avaliação de parâmetros de qualidade. O engobe apresentou reologia (densidade, viscosidade e resíduo) e dilatação adequadas comparando-se com o padrão. O teste apresentou maior fusibilidade, entretanto com menos brancura e com mancha d'água mais perceptível o que não descaracteriza o resultado final satisfatório do produto. A viabilidade técnica da utilização dos finos como matéria-prima na produção de frita cerâmica foi comprovada, aliando o desenvolvimento de novos produtos comerciais com a sustentabilidade de processos produtivos de outros segmentos.

Palavras-chave: Resíduo. Desenvolvimento. Frita. Engobe cerâmico.

1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é utilizado desde a antiguidade até os dias atuais no aquecimento de churrasqueiras, fogões a lenha, lareiras, entre outros. O Brasil corresponde por cerca de 1/3 da produção mundial de carvão vegetal e esse é responsável por 30% da produção de ferro-gusa no país.

O processo de fabricação do carvão vegetal gera como resíduo os finos, que não é reutilizado no processo. A necessidade de buscar uma utilização para esse resíduo objetivou esse trabalho, no qual será desenvolvida uma frita cerâmica utilizando como matéria-prima os finos de carvão vegetal e posteriormente será testada numa formulação de engobe. A empregabilidade desse resíduo no colorifício proporciona o desenvolvimento de novos produtos e fornece ao resíduo maior valor agregado, tornando o processo mais sustentável e reduzindo custos industriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão explanados assuntos como: histórico, estatísticas de produção, processo produtivo e análises características do carvão vegetal, assim como abordagens sobre colorifício e suas particularidades.

2.1 HISTÓRICO E DADOS DE PRODUÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

Na época da sociedade primitiva o homem utilizava pedaços de madeira em fogueiras com o intuito de se aquecer e iluminar a caverna, e esse processo gerava como produto a madeira queimada de coloração preta e frágil. Posteriormente o homem percebeu que a queima da madeira já queimada não produzia tanta fumaça e nem chama, ou seja, concedendo calor de uma forma mais controlável do que citada anteriormente, marcando assim a descoberta do carvão vegetal (JUVILLAR, 1980).

O fogo também era utilizado para cozer alimentos, como fonte de luz e calor para tratamento de materiais que posteriormente seriam empregados na confecção de armas e ferramentas (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012).

A utilização do carvão intensificou-se com a evolução da humanidade, e mesmo sendo substituído por combustíveis fósseis em alguns casos, em muitos lares de países subdesenvolvidos ainda é o combustível imprescindível em churrasqueiras, fogões a lenha, lareiras, aquecedores, entre outros, seja por motivos financeiros ou econômicos (GUARDABASSI, 2006).

Ainda nos dias atuais com outras possibilidades, o carvão vegetal tem utilidade relevante na produção de certos fundidos de ferro, como ferro-gusa. O Brasil responde por cerca 1/3 da produção mundial de carvão vegetal e esse é responsável por 30% da produção de ferro-gusa no país. O ferro-gusa é a liga metálica que dá origem ao aço utilizado em cabos, navios, trens, máquinas, veículos entre outros produtos (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012; OLIVEIRA, 2011).

Na produção do ferro-gusa o carvão cumpre duas funções: como combustível gerando o calor suficiente para operação do alto forno da siderúrgica e como agente químico para retirar oxigênio durante o processo. Utiliza-se carvão vegetal pois é isento de enxofre, elemento químico presente no carvão mineral (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012).

Segundo dados do PEVS (Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura) a Silvicultura no Brasil (área de conhecimento que destina-se à recuperação de florestas) contribuiu com R\$14,1 bilhões, enquanto a extração vegetal (coleta de produtos em florestas e matas nativas) com R\$ 4,4 bilhões somando um total de R\$18,5 bilhões no ano de 2016 (IBGE, 2016).

Segundo IBGE (2016), no ano de 2016 a produção de carvão vegetal foi de 5 milhões de toneladas o que corresponde a 53,3 milhões de m³, sendo que 98,9% foi procedente de plantios de eucalipto e apenas 1,1% derivado de mata nativa. A área ocupada por florestas plantadas foi de 10 milhões de hectares, num aumento de 0,9% em comparação a 2015, sendo que 75,3% são áreas de eucalipto e 20,7% de pinus.

Segundo dados de uma Empresa do sul do estado de Santa Catarina no ano de 2017 foi produzido cerca de 2.277m³, aproximadamente 296 toneladas de carvão vegetal sendo que 10%, ou seja, 29,6 toneladas foram de material fino, considerado como resíduo da produção. Na Fig. 1 é retratado o carvão vegetal e seu rejeito (finos).

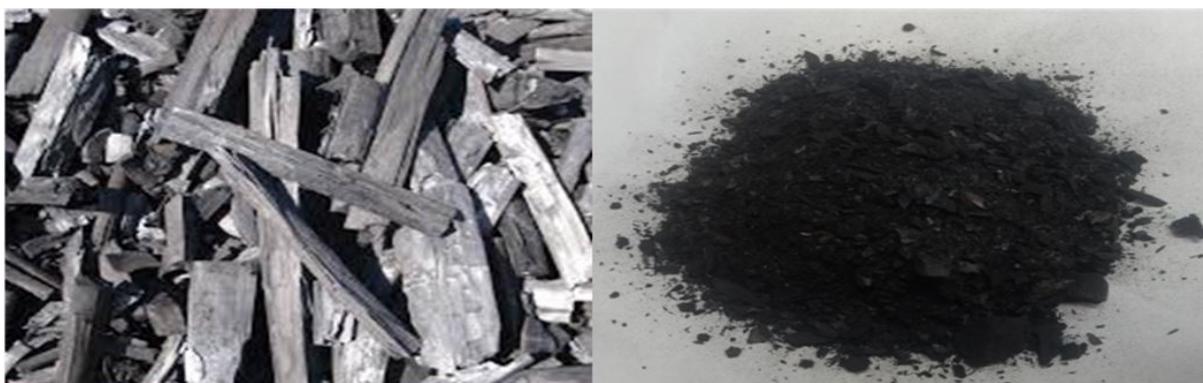


Figura 1: Carvão vegetal e finos (resíduo a ser valorizado). Fonte: Do autor (2018)

O resíduo pode ser descrito como todo material, substância ou produto que resta de um processo de produção, exploração, transformação ou de utilização, sendo muitas vezes descartado (CEMIN, 2010).

É cada vez mais frequente o estudo em soluções que minimizem os resíduos em indústrias, seja pela melhoria de seus processos reduzindo custos industriais ou por exigências de órgãos ambientais adequando as indústrias a sistemas sustentáveis. Quando não é possível reutilizar o resíduo no próprio processo, ele torna-se uma matéria-prima barata e que pode ser comercializado para empresas de outros segmentos, como é o caso do finos (SASAKI, LIMA, QUINÁIA, 2014).

2.2 PROCESSO PRODUTIVO DO CARVÃO VEGETAL

O carvão vegetal, ou também conhecido como carvão artificial, cujo nome botânico é *Carbo activatu* é originado da queima da madeira. O ciclo de transformação da madeira em carvão ocorre em 4 etapas, sendo elas: carregamento do forno, processo de carbonização, processo de resfriamento e descarga do carvão. Entretanto, as práticas como silvicultura e manejo do povoamento florestal, ocorrem antes do processo de transformação e são determinantes para qualidade do carvão (LOUREIRO, 2014).

2.2.1 Silvicultura e manejo do povoamento florestal

Segundo LOUREIRO (2014), alguns produtores ainda utilizam madeira oriunda de florestas nativas para produção de carvão vegetal, porém nos últimos anos houve a substituição pela madeira de florestas plantadas por inúmeros motivos, são eles:

- Incentivos fiscais do governo federal (meados dos anos 60) e a obrigatoriedade legal (Código florestal) das siderúrgicas de serem sustentáveis;
- Controle de características desejáveis como: a forma, umidade, dimensões e teor de carbono. Itens que não podem ser controlados na madeira nativa;
- A madeira nativa produz carvão com qualidade variada, devido as espécies que a produz, e o carvão de floresta plantada é homogêneo, promovendo qualidade e viabilizando melhor preço no produto final;
- A madeira de floresta nativa gera mais cinzas quando comparadas a madeira de floresta plantada, devido a diferença nas densidades das espécies.

A maioria das empresas utilizam na produção de carvão vegetal florestas plantadas de *Eucalyptus* e/ou *Pinus*, todavia o manejo da floresta varia de acordo com a região e a empresa. A grande utilização de *Eucalyptus* deve-se ao seu rápido crescimento (sete anos) e boa adaptação a diferentes condições ambientais. O gênero *Eucalyptus* possui aproximadamente 70 gêneros e 3.000 espécies, e as mais utilizadas no Brasil são: *E. grandis*, *E. saligna*, *Corymbiacitriodora*, *E. camaldulensise*, *E. urophylla*, assim como seus híbridos (SANTOS, 2010).

Em seguida do plantio, ocorre o corte, o desgalhamento das árvores e o embandeiramento. No embandeiramento as árvores permanecem por 90 dias enfileiradas no campo com o objetivo de secá-las. Por meio de caminhões, a madeira seca é levada para próximo do forno de carvoejamento, para iniciar as etapas do processo de produção de carvão vegetal (LOUREIRO, 2014).

2.2.2 Carregamento do forno

Na primeira etapa a lenha é empilhada na posição horizontal no interior do forno, sendo que esse empilhamento pode ser feito por trabalho manual ou mecanizado utilizando guas, que retiram a lenha do lado do forno e as empilham no seu interior (LOUREIRO, 2014).

Existem diferentes tipos de fornos, os mais conhecidos são os fornos de rabo quente ou meia laranja. O forno “rabo quente” ou “meia laranja” é o mais utilizado por pequenos e médios produtores, cerca de 80%, devido ao seu baixo custo e fácil construção, mas apresenta baixa produtividade (4 a 8 m³ de carvão) (LOUREIRO, 2014; CEMIN, 2010).

2.2.3 Processo de carbonização

A carbonização, ou queima da madeira, é um processo químico conhecido a 10.000 anos, onde seu propósito é aumentar o teor de carbono fixo na madeira por meio de tratamento térmico. É a etapa primordial do processo de fabricação do carvão e se não for bem sucedida o carvão não atingirá a qualidade e produtividade esperada (BENITES et al., 2009).

Na carbonização os resíduos ligno-celulósicos sofrem alterações químicas e físicas irreversíveis. Além do produto principal que é carvão vegetal outros subprodutos também são produzidos como: monóxido e dióxido de carbono, metano, vapor d'água, alcatrão, ácido acético entre outros (CEMIN, 2010).

Nessa segunda etapa, que é controlada, inicia-se com a ignição do forno. A fumaça primeiramente é esbranquiçada, constatando que a lenha está perdendo umidade, com a presença de vapor d'água, CO e CO₂ (vapores incondensáveis) e em seguida torna-se amarelada indicando a presença de alcatrão e ácido pirolenhoso (vapores condensáveis) e por fim torna-se azulada indicando presença de CO e CO₂ (ASSIS, 2007).

Segundo CEMIN (2010) a carbonização pode ser dividida em quatro etapas conforme a temperatura:

- 1) Inferior a 200 °C: secagem e início da decomposição térmica da madeira;
- 2) De 200 a 280 °C: predomínio das reações endotérmicas, com liberação de ácido acético, metanol, água, CO₂, entre outros.
- 3) De 280 a 500°C: predomínio das reações exotérmicas, com a liberação de gases combustíveis como CO, CH₄, entre outros.
- 4) Acima de 500°C: nessa etapa o carvão já está estável e pequenas quantidades de materiais voláteis como H₂, são liberadas.

A qualidade do carvão está diretamente relacionada a temperatura final de carbonização. Quanto maior for a temperatura final, mais elementos voláteis são eliminados, contudo o aumento rápido na temperatura faz com que haja a expansão rápida dos gases dentro da madeira e impede que ocorra reações secundárias, o que reduz o teor de carbono no produto final (LOUREIRO, 2014).

2.2.4 Processo de resfriamento

Ao final do processo de carbonização inicia-se a etapa de resfriamento onde são abertos brechas possibilitando a entrada de ar para que ocorra a sequência de nebulizações. O intuito é acelerar o resfriamento do forno até que alcance a temperatura de 40°C permitindo a descarga do carvão (ASSIS, 2007).

2.2.5 Descarga do carvão

Nessa última o carvão é retirado gradativamente no sentido da porta para o fundo do forno com movimentos que provoquem pequena vibração, devido a fragilidade do material. Nesse momento ainda é feito a limpeza das caneladas retirando a borra de alcatrão, entre outros líquidos e a vedação de possíveis fissuras decorrentes do processo de resfriamento (LOUREIRO, 2014).

2.3 MÉTODO DE ANÁLISE QUÍMICA DO CARVÃO VEGETAL

A análise química imediata do carvão vegetal consiste na determinação das suas características em termos de: umidade, matérias voláteis, cinzas e carbono fixo de acordo com método ASTM D-1762-64 (reaprovado em 1990) – “Chemical Analysis of Wood Charcoal” (CETEC, 1982).

2.3.1 Umidade

Esta análise baseia-se na perda de substâncias voláteis por dessecação em estufa na temperatura de 105°C por intervalo de 60 minutos. A perda de peso da amostra é determinada segundo a Eq. (1) (Adaptado CETEC, 1982).

$$Um(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

A = Peso do carvão seco ao ar (g);

B = Peso do carvão seco em estufa (g).

2.3.2 Determinação de matérias voláteis

Este método baseia-se na caracterização do percentual de matérias voláteis em forno mufla a 950°C durante 7 minutos. A perda de peso da amostra é determinada segundo a Eq. (2) (CETEC, 1982).

$$\text{Matérias voláteis}(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

A = Peso do carvão seco em estufa a 105°C (g);

B = Peso do carvão após tratamento a 950°C (g).

2.3.3 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas é determinado, pelo resíduo após combustão de constituintes orgânicos e oxidação dos inorgânicos da amostra em forno mufla a 750°C por 2 horas, segundo a Eq. (3) (CETEC, 1982).

$$\text{Cinzas}(\%) = \frac{C}{A} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

A = Peso do carvão seco em estufa a 105°C (g);

C = Peso do resíduo (g).

2.3.4 Determinação de carbono fixo

O teor de carbono fixo é obtido conforme Eq. (4) (CETEC, 1982).

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - (\text{Matérias voláteis} + \text{Cinzas})\% \quad (4)$$

2.4 COLORIFÍCIO

Os colorifícios constituem a cadeia produtiva de diferentes segmentos da indústria cerâmica, suprindo-as com matérias-primas que são empregadas na formação da superfície e na decoração das peças cerâmicas (JUNIOR et al., 2010).

O colorifício, integra o segmento de materiais não-metálicos da indústria de transformação, juntamente com outras indústrias como cerâmica vermelha, revestimentos cerâmicos, indústria cimenteira, sanitários, sendo cadeias produtivas que abrangem o complexo da construção civil (JUNIOR et al., 2010).

O termo colorifício caracteriza as empresas que produzem esmaltes, fritas e corantes cerâmicos, podendo-se adicionar segmentos como granilhas, tintas, pastas serigráficas, engobes entre outros (HERAS, 2002).

A Fig. 2 retrata, por meio de microscopia eletrônica de varredura, a seção transversal típica de um revestimento cerâmico, onde é possível destacar suas camadas constituintes, sendo elas: suporte cerâmico (base), engobe e esmalte, ressaltando que somente as camadas de engobe e esmalte fazem parte do segmento de colorifícios. A camada do suporte cerâmico é de responsabilidade das empresas cerâmicas (MONTE et al., 2008; JUNIOR et al., 2010).

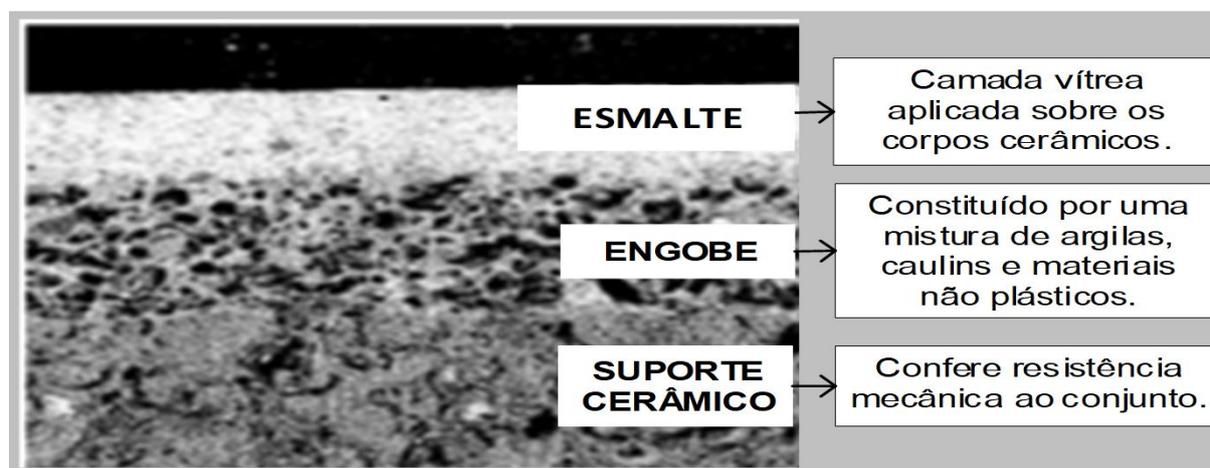


Figura 2: Camadas que compõem o revestimento cerâmico. Fonte: Adaptado de Monte et al. (2008, p.1181)

Já a Fig. 3 representa os segmentos de mercado de colorifícios expresso em volume, exaltando que os compostos e esmaltes são os principais insumos comercializados (MONTE et al., 2008; JUNIOR et al., 2010).

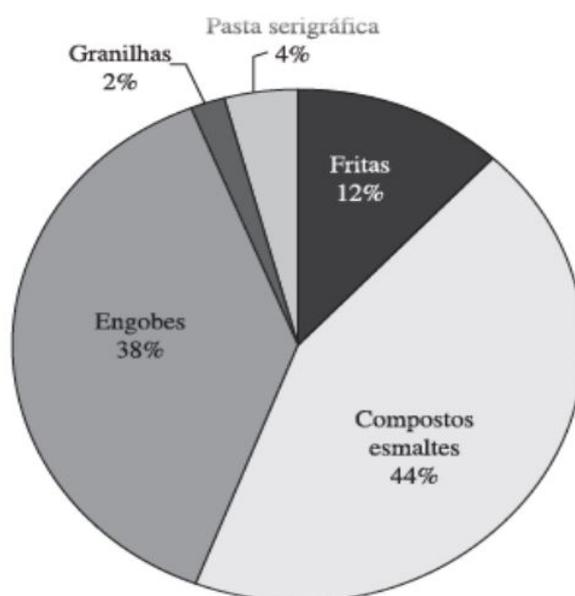


Figura 3: Representação do mercado. Fonte: Junior et al. (2010, p.14)

A frita apresenta um percentual de apenas 12% no gráfico, entretanto é a matéria-prima dos outros produtos, caracterizando-se como principal produto fornecido pelos coloríficos.

2.5 FRITAS CERÂMICAS

As empresas do ramo de colorifício apresentam como principal produto as fritas cerâmicas, podendo ser utilizadas isoladamente ou em formulações juntamente com outras matérias-primas para produção de engobes, esmaltes, granilhas, entre outros (COELHO, 2014).

A frita cerâmica, será foco neste estudo, pois esta será desenvolvida utilizando resíduos (finos), proveniente do carvão vegetal, na sua formulação.

As fritas cerâmicas são materiais vítreos, insolúveis em água, obtidas a partir da fusão de matérias-primas em temperaturas altas (1500°C) seguida do resfriamento rápido em ar ou água (JUNIOR et al., 2010; SÁNCHEZ, 1997).

Após a fritagem, ou seja, seu processo de fabricação, a frita passa por outros processos com intuito de obter um produto homogêneo para ser aplicado na superfície do corpo cerâmico e ser submetido à queima controlada, variando entre 850 e 1220°C (COELHO, 2014).

A utilização das fritas em produtos cerâmicos proporcionam flexibilidade na aplicação das matérias-primas utilizadas na cerâmica, pois muitas fritas possuem matérias-primas que são utilizadas em outros processos com as mesmas, aumentam o intervalo de queima dos esmaltes, concedem uma maior uniformidade no vidrado, diminuem o aparecimento de defeitos superficiais oriundos do corpo cerâmico e possibilitam ao produto acabado uma textura superficial mais lisa, brilhante e impermeável (ZANATTA, 2013).

2.6 GRANILHAS

As granilhas são fritas que passaram pelo processo de moagem e são diferenciadas granulometricamente (0,15 a 2 mm), sendo que o intervalo é definido com base nos efeitos que se pretende alcançar no produto final. Podem ser transparentes, mates, opacas ou coloridas e sua coloração é feita durante a fusão da frita ou por acréscimo de pigmentos (corantes) cerâmicos (SARABANDO, OLIVEIRA, LABRINCHA, 2011).

Conferem aos produtos maior variabilidade estética, como efeitos de textura, rugosidade, cor, entre outros e são aplicadas ao final de toda a linha de esmaltação e decoração (SARABANDO, OLIVEIRA, LABRINCHA, 2011; LIMA, 2007).

2.7 ESMALTES

O esmalte é, basicamente, uma mistura de matérias-primas com fritas de diferentes especificações, com plastificantes, como argilas e caulins, e aditivos orgânicos, como cola. Sua composição passa pelo processo de moagem controlado, formando uma suspensão aquosa, denominada barbotina e que são aplicadas sobre o engobe e biscoito cerâmico. Durante o processo de queima o esmalte funde-se resultando numa cobertura vitrificada impermeável (LIMA, 2007; COELHO, 2014).

Essa cobertura deve garantir bom espalhamento, cobrindo toda superfície e uma boa adesão ao suporte, proporcionando resistência à placa cerâmica à absorção de água, aumentando a resistência mecânica e fornecendo efeitos estéticos como brilho e cor. Os esmaltes podem ser transparentes e brilhantes, opacos (mates) ou brancos (LIMA, 2007; COELHO, 2014).

2.8 ENGOBES

Entre o esmalte e o suporte cerâmico existe uma cobertura argilosa com acabamento fosco, que pode ser impermeável ou permeável, branco ou colorido: o engobe. O engobe tem por principais funções ocultar a cor e eliminar possíveis imperfeições do suporte cerâmico (COELHO, 2014; MONTE, 2008).

A produção do engobe é semelhante ao esmalte, contudo é uma suspensão mais diluída, ou seja, constituída por um percentual menor de fritas adicionada a feldspatos, quartzo, silicato de zircônio e argilas brancas (plásticas e refratárias) (LIMA, 2007).

Neste estudo o engobe será o produto cerâmico fabricado, utilizando como matéria-prima a frita desenvolvida com finos de carvão vegetal.

2.9 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Na elaboração de formulações de engobes alguns ensaios são essenciais como: densidade (mensurada através do picnômetro), tempo de escoamento (mensurada através do copo Ford) e controle de resíduo, antes da queima do suporte cerâmico.

Após a queima do suporte cerâmico são avaliados o aspecto visual (avaliação das peças após queima), a marca d'água e a análise termodilatométrica.

A análise termodilatométrica é realizada no equipamento denominado dilatômetro. A dilatação térmica é característica de cada material e é expressa por um fator que depende de sua temperatura, o coeficiente de dilatação.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental deste estudo foi realizado na Empresa Colorminas Colorífico e Mineração S.A.

Os ensaios foram realizados no laboratório de Controle de Qualidade e a maioria das análises foram executadas no laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica, ambos pertencentes à Empresa Colorminas Colorífico e Mineração S.A. em Içara (SC). A análise de fluorescência de raio X foi realizada no SENAI, em Criciúma (SC).

O fluxograma do procedimento experimental está dividido em cinco etapas.

O estudo iniciou com o recebimento do resíduo oriundo de uma empresa da região Sul de SC. Após o recebimento, o resíduo foi preparado para posterior realização das suas análises de caracterização.

Mediante aos resultados de caracterização foi elaborado e produzido uma frita cerâmica utilizando o resíduo como matéria-prima. A frita produzida foi empregada no desenvolvimento de um engobe cerâmico. A partir do engobe produzido foram realizadas análises de qualidade do produto, finalizando com a avaliação dos resultados obtidos.

As etapas deste procedimento experimental estão descritas no fluxograma, conforme a Fig. 4.

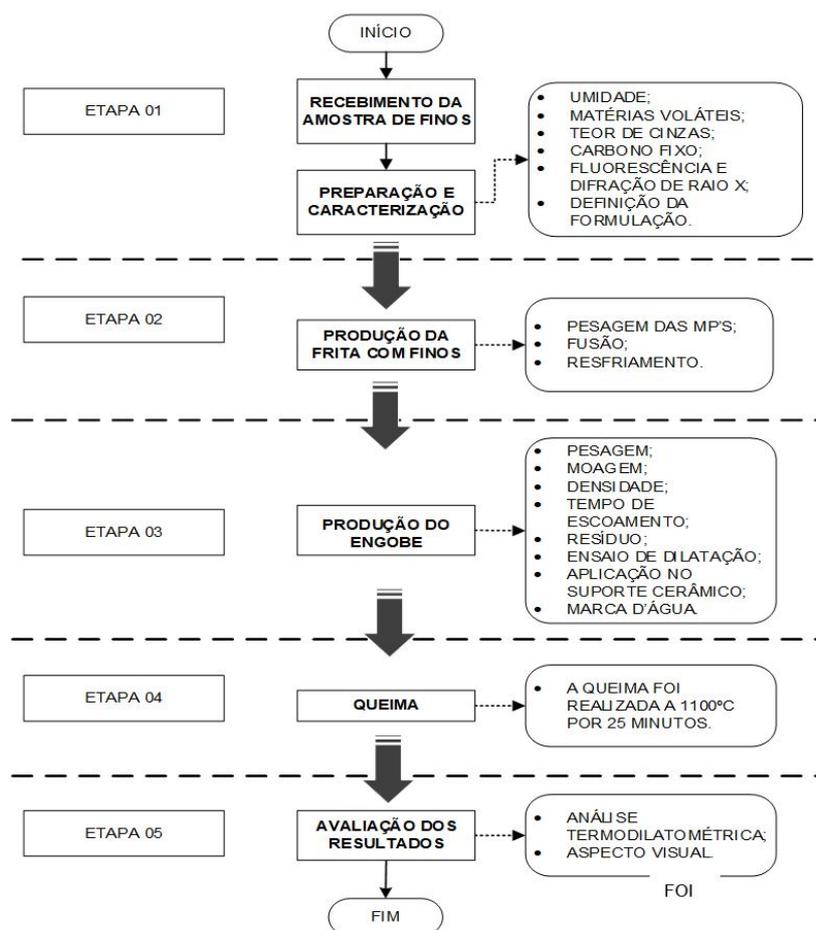


Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental. Fonte: Do autor (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados em cinco etapas conforme descritos no procedimento experimental.

4.1 ETAPA 1: RECEBIMENTO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

A amostra de finos de carvão vegetal disponibilizada pela empresa da região foi moída em moinho periquito (proporcionando homogeneização ao material) para posteriores análises de caracterização.

A composição da amostra de finos fornecida é proveniente de madeiras como *Eucalyptus* e *Pinus*.

As espécies de Eucalyptos e Pinus são as mais utilizadas na região sul do país devido à fácil adaptação ao clima vigente e por serem espécies de rápido crescimento.

4.1.1 Método de análise química do material

A Tab.1 exibe os resultados das análises de umidade, matérias voláteis, teor de cinzas e carbono fixo da amostra de finos do carvão vegetal.

Tabela 1: Caracterização do resíduo.

Variáveis	Resultados (%)
Umidade	2,48
Matérias voláteis	57,99
Teor de cinzas	81,79
Carbono fixo	39,78

Fonte: Do autor (2019)

A partir das análises dos resultados obtidos observou-se que o material apresenta um baixo percentual de umidade (2,48%), entretanto um alto percentual de teor de cinzas (81,79%), o que demonstra que o carvão apresenta um alto resíduo de óxidos minerais. A Fig. 5 apresenta as amostras de finos de carvão vegetal que foram submetidas às análises de umidade, teor de cinzas e matérias voláteis da esquerda para direita.



Figura 5: Finos após análise de umidade, teor de cinzas e matérias voláteis respectivamente. Fonte: Do autor (2019)

4.1.2 Análise química por Fluorescência de Raios X dos finos de carvão vegetal

A Tab.2 apresenta a análise química, obtida por meio da técnica de fluorescência de raio X em amostra de finos de carvão.

Tabela 2: Análise química qualitativa dos finos de carvão vegetal.

Elementos	Elementos químicos	Percentual (%)
Majoritários	Al; Si; Ca	10-100
Pequeno percentual	Na; Mg; P; S; Cl; K; Ti; Mn; Fe; Sr	0,1-9,99
Traços	Cu; Zn; Ba	<0,09

Fonte: Do autor (2019)

A análise apresentou os óxidos de alumínio, silício e cálcio como majoritários, ou seja, com percentuais acima de 10%. O óxido de silício é um dos óxidos em maior abundância no planeta. O óxido de alumínio é encontrado em compostos e o óxido de cálcio faz parte dos minerais encontrados em rochas. A junção desses óxidos propicia melhora nas propriedades químicas e mecânicas do material. Vale ressaltar que o resíduo apresentou um pequeno percentual de óxido de ferro, o que é bem visto, já que o ferro é um agente contaminante.

4.1.3 Análise mineralógica por Difração de Raios X

A Fig.6 aponta o difratograma, ou seja, as fases mineralógicas encontradas na amostra dos finos de carvão vegetal.

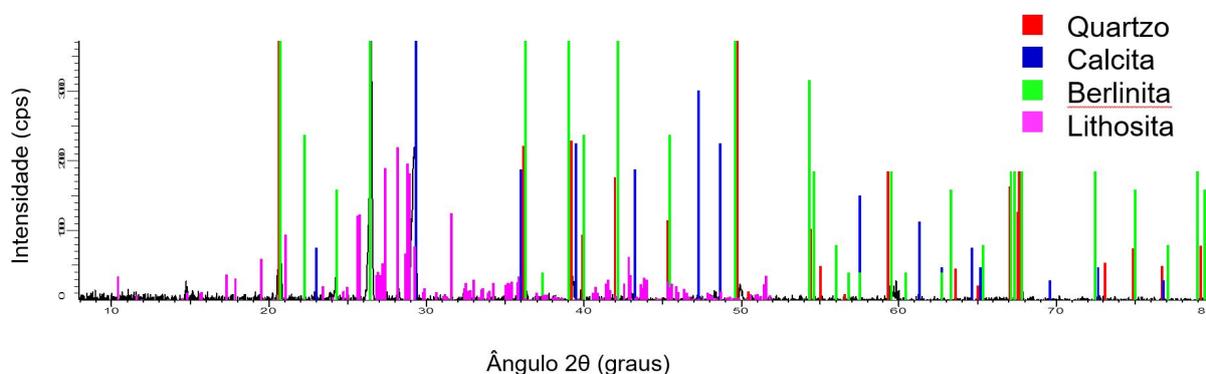


Figura 6: Difratograma de raio X da amostra de finos de carvão vegetal. Fonte: Do autor (2019)

A amostra apresentou 50,2% de cristalinidade, sendo que as fases encontradas foram quartzo, calcita, berlinita e lithosita. A fase de quartzo refere-se ao óxido de silício (SiO_2) encontrado em composições de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, na frita proporciona ação vitrificante, pois é conhecida como “vitrificante universal”. A fase de calcita refere-se ao carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo um constituinte do calcário de rochas sedimentares e carbonatos, proporcionando fundência a frita. A fase berlinita refere-se ao mineral de fosfato de alumínio (AlPO_4) e age como estabilizante na frita. A lithosita refere-se ao silicato com fórmula $\text{K}_6\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{25}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A análise química reporta os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como estão ligados. O propósito da análise mineralógica é exatamente esse, mostrar como os átomos estão ligados por meio das fases encontradas, contribuindo assim para a caracterização do material. As fases encontradas são coerentes aos finos de carvão vegetal, devido aos seus minerais presente na estrutura da vegetação, assim como a análise química expressa anteriormente.

4.1.4 Definição da formulação da frita

Com base nos resultados obtidos foi elaborada uma formulação de frita mate para massa seca, conforme apresentada na Tab.3.

Tabela 3: Formulação da frita desenvolvida com adição de resíduo de carvão vegetal.

Matéria-prima	Percentual (%)
Carbonato de Bário	2-3
Tetraborato de sódio	12-13
Ácido bórico	3,5-4,5
Feldspato com lítio	18-19
Feldspato potássico	14-15
Finos de carvão vegetal	13-14
Quartzo	27-28
Vidro sodo-cáustico	5-6

Fonte: Do autor (2019)

4.2 ETAPA 2: PRODUÇÃO DA FRITA CERÂMICA

Após a pesagem, as matérias primas foram homogeneizadas e fundidas em cadinhos de mulita a 1500°C por 2 horas. Após a fusão o material fundido foi resfriado bruscamente em água, formando um material vítreo granulado, a frita. A Fig. 7 apresenta a frita produzida.



Figura 7: Frita produzida com finos de carvão vegetal. Fonte: Do autor (2019)

4.3 ETAPA 3 E 4: PRODUÇÃO DO ENGOBE E QUEIMA

Nesta secção será apresentada a formulação do engobe assim como os testes realizados para controle de qualidade.

4.3.1 Formulação do engobe

Elaboraram-se formulações de engobe branco utilizando a frita produzida, conforme os testes descritos na Tab.4. Os percentuais de frita produzida, assim como as outras matérias constituintes variaram com o intuito de avaliar e escolher o melhor teste.

Tabela 4: Formulação do engobe com frita desenvolvida com finos de carvão mineral.

MP	Percentual das matérias-primas (MP) em cada teste												
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13
A	30	30	30	30	30	30	30	32	34	39	39	39	39
Frita	12,5	7	7	7	7	5	5	3	3	3	3	3	3
C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
D	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	-	-	-	-	-	-	-
E	20,5	20,5	15	10	15	12	12	12	12	5	5	5	5
F	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
G	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
I	16	16	16	16	16	21	21	21	19	21	21	21	21
J	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
K	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
L	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
M	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
N	-	5,5	11	16	16	16	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25

Fonte: Do autor (2019)

As formulações foram pesadas e submetidas ao processo de moagem por via úmida no moinho periquito no tempo de 19 minutos. Foram realizados testes de densidade, tempo de escoamento e resíduo em malha 325 mesh de todos os testes.

4.3.2 Parâmetros de controle do engobe

A Tab.5 apresenta a variação dos parâmetros reológicos como densidade, tempo de escoamento e resíduo dos 13 testes desenvolvidos.

Tabela 5: Caracterização do engobe.

Parâmetros	Padrão	Testes
Densidade (g/cm ³)	1,77	1,77 - 1,79
Tempo de escoamento (s)	60	50 - 60
Resíduo #325 (%)	1	0,5 - 1

Fonte: Do autor (2019)

Como pode ser observado na Tab.5 os resultados de caracterização dos testes, para densidade ficaram entre 1,77 e 1,79 g/cm³, valores estes aproximados do padrão que é 1,77 g/cm³. Para o tempo de escoamento os testes ficaram entre 50 e 60 segundos compatíveis ao padrão que é até 60 segundos e o percentual do resíduo dos testes analisados ficou entre 0,5 e 1% dentro do especificado pelo padrão que é de até 1%. Mesmo com uma variação, os resultados foram satisfatórios já que se aproximaram ao engobe padrão. A densidade foi mensurada com picnômetro e o tempo de escoamento com copo Ford nº4. O resíduo foi mensurado com a passagem de uma alíquota da barbotina em malha 325 mesh. Os parâmetros apresentados como padrão na Tab. 5 são comumente utilizados na cerâmica.

Após a moagem, as barbotinas dos 13 engobes testes foram aplicadas em suporte cerâmico seco utilizando binil de 0,2mm e a cima do engobe foi aplicado um esmalte comercial com binil de 0,3mm. A Fig. 8 representa um dos testes (teste 12) aplicados no suporte cerâmico, assim como a camada de esmalte (parte inferior da peça). O suporte cerâmico foi queimado em forno laboratorial na temperatura de 1100°C no ciclo de 25 minutos. Após a queima foram realizados ensaios de avaliação visual e marca d'água.

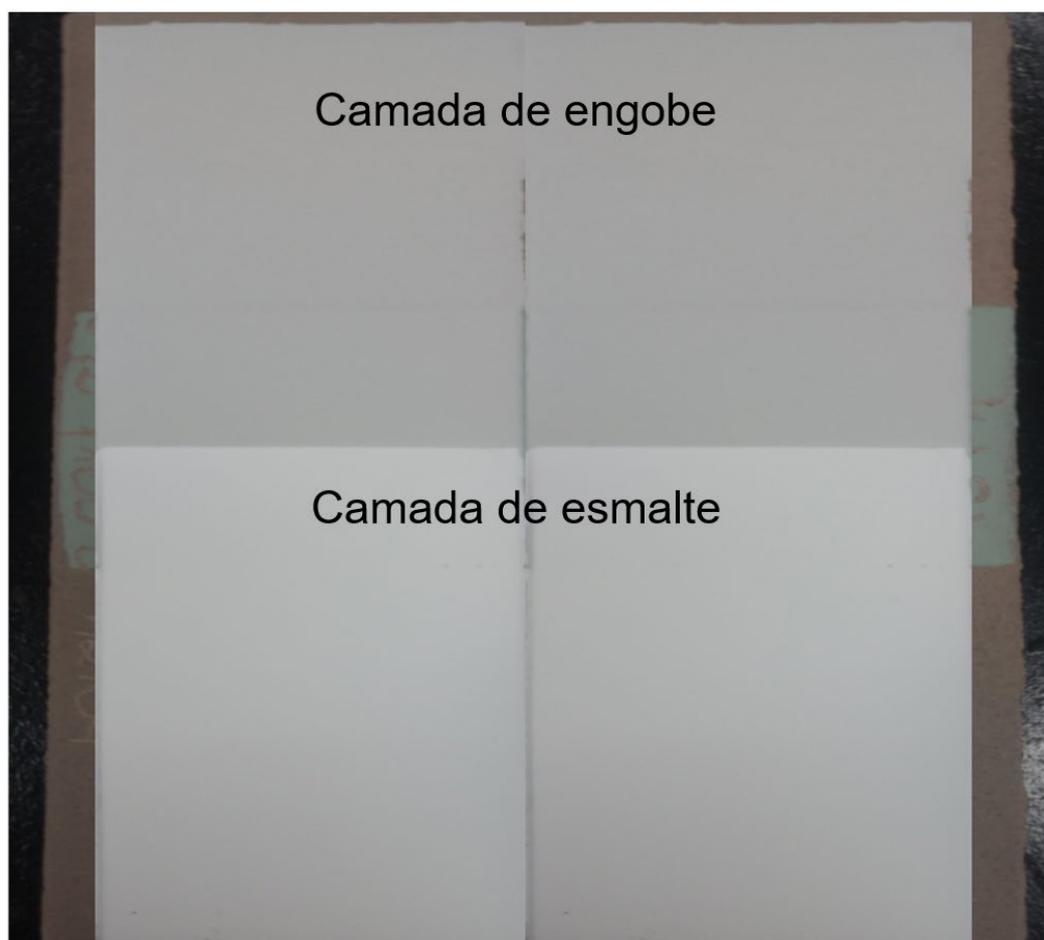


Figura 8: Suporte cerâmico com aplicação do engobe teste juntamente com o esmalte. Fonte: Do autor (2019)

4.3 ETAPA 5: AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Mediantes aos 13 testes realizados em laboratório, o que obteve melhor desempenho foi o teste 12. Como critério foi avaliado as peças pós-queima fundamentados no método de análise visual de defeitos e na experiência técnica industrial.

Houve a necessidade de realizar diferentes formulações (13 testes), com variações no percentual das matérias primas utilizadas assim como da frita produzida, pois a frita apresentou fusibilidade no engobe, característica essa verificada visualmente nas peças cerâmicas pós queima. A fusibilidade dos engobes influencia diretamente na capacidade de eliminação dos gases oriundos do substrato, entretanto a redução da fusibilidade aumenta a permeabilidade aos gases, ou seja, aumenta a tendência ao aparecimento de macha d'água, por isso é necessário ter um equilíbrio na formulação.

O teste 12 foi o que apresentou maior opacidade, característica que proporciona maior cobertura do substrato e diminui as imperfeições da superfície. Escolhido o melhor teste (teste 12), foi realizada a aplicação e queima de semi-industrial em uma cerâmica da região. A Fig. 9 apresenta o revestimento cerâmico com aplicação do engobe teste 12 e um esmalte comercial.

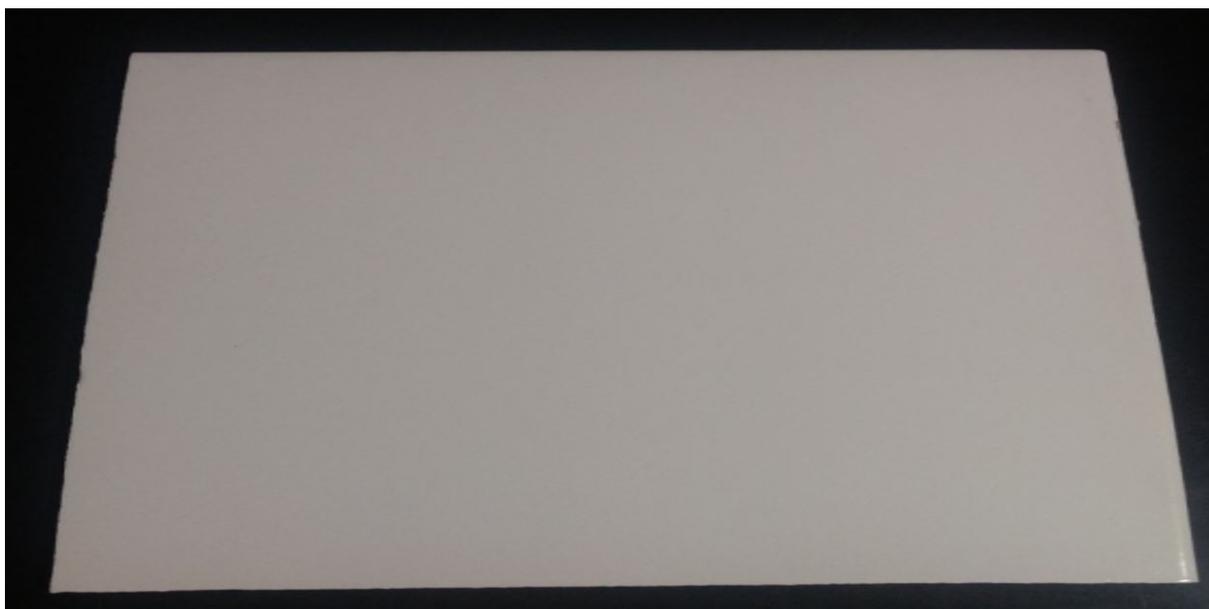


Figura 9: Revestimento cerâmico com aplicação do engobe teste 12 e esmalte comercial. Fonte: Do autor (2019)

Com a peça desenvolvida no processo semi-industrial foi realizado o ensaio de mancha d'água no revestimento cerâmico. O resultado foi satisfatório, pois após o ensaio o teste não apresentou variações na sua tonalidade. A Fig.10 apresenta o revestimento durante o ensaio sendo que após ensaio, o mesmo retornou ao seu estado inicial conforme Fig.9.

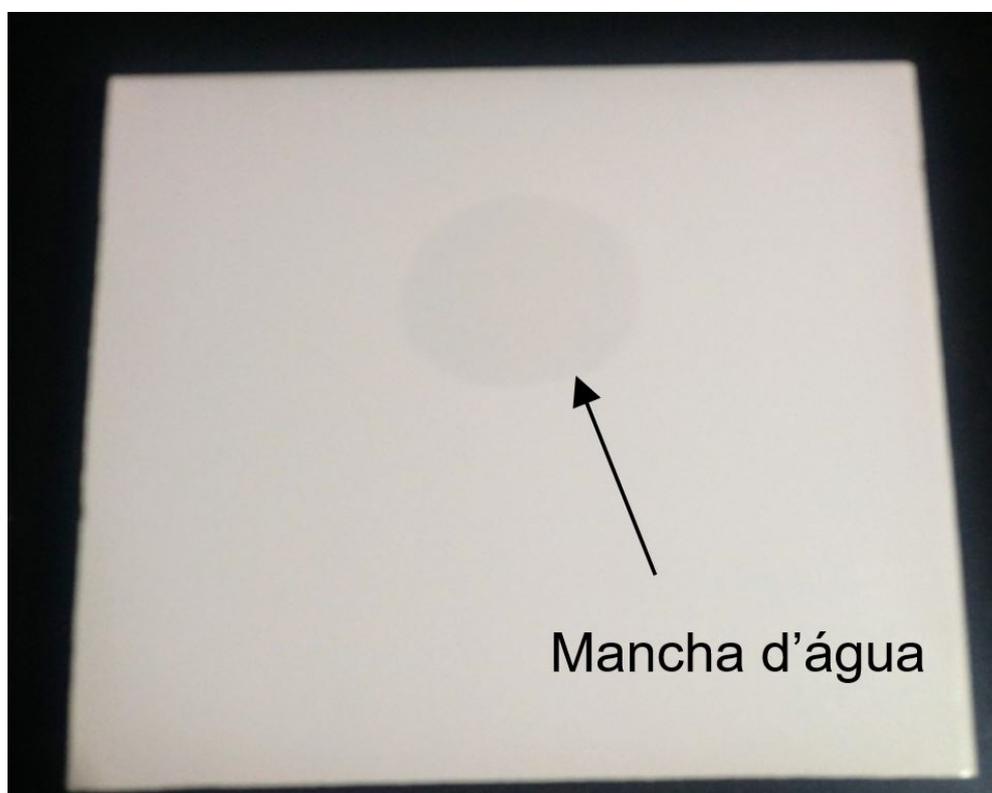


Figura 10: Ensaio de mancha d'água. Fonte: Do autor (2019)

O ensaio de dilatação realizado no equipamento de análises térmicas apresentou resultado demonstrado na Fig.11.

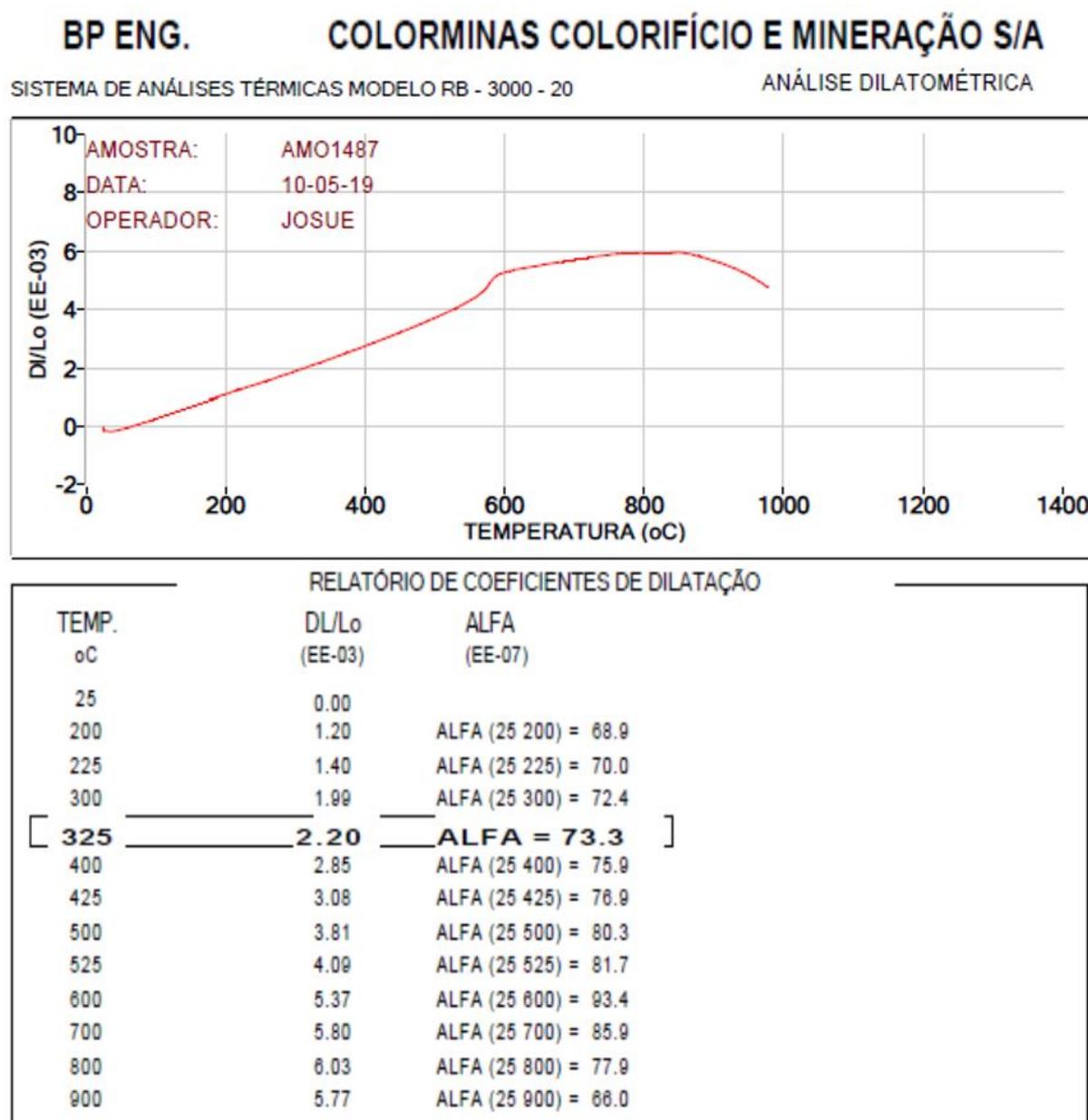


Figura 11: Ensaio de dilatação do engobe teste 12. Fonte: Do autor (2019)

O coeficiente de dilatação térmica encontrado foi de $73,3 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na temperatura de 325°C (temperatura utilizada como base). Os coeficientes de dilatação térmica dos engobes comerciais utilizados pela empresa variam de 58 a $88 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que demonstra que o engobe (teste 12) desenvolvido está dentro dos parâmetros de comercialização.

Mediante aos ensaios obteve-se um engobe com maior fusibilidade, entretanto com a análise visual pode-se perceber menor brancura e com mancha d'água mais perceptível. Com o avanço do estudo, buscou-se corrigir essas características, contudo o engobe apresentou-se mais refratário, o que interfere diretamente na sua retração após queima. Mesmo com esses contrapontos o desempenho do engobe

desenvolvido foi satisfatório, já que diferenças em relação à brancura e mancha d'água não são significativas para descaracterizar o produto.

5 CONCLUSÕES

O estudo do reaproveitamento de resíduo, proveniente da produção de carvão vegetal, na fabricação de frita cerâmica para posterior uso em engobes cerâmicos foi avaliado.

Os resultados induziram a viabilidade técnica devido a bons resultados apresentados durante o processo. Foram realizados 13 testes utilizando a frita com o resíduo de finos como matéria prima, sendo que o teste 12 foi o que apresentou o melhor resultado.

A formulação 12 foi desenvolvida com 3% de frita produzida com finos de carvão vegetal. Este engobe apresentou bom desempenho quanto à cobertura do suporte cerâmico, a parâmetros de reologia, mancha d'água, e ensaio de dilatação, evidenciando o potencial da frita desenvolvida.

O estudo evidenciou o desenvolvimento de um novo produto utilizando o resíduo do carvão vegetal, unindo otimização de processo e sustentabilidade. Como sugestões para trabalhos futuros podem-se destacar: a produção da frita desenvolvida em escala industrial, o aperfeiçoamento do engobe desenvolvido com a utilização de outras matérias primas que melhorem as características do produto final e o levantamento da redução de custos utilizando o resíduo de finos de carvão vegetal como matéria prima na formulação de fritas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos meus pais Valda e José, e todas as pessoas que me incentivaram e ajudaram durante essa trajetória. A Empresa Colorminas Colorifício e Mineração S.A. pela disponibilização do ambiente e pelo suporte durante a realização do estudo.

REFERÊNCIAS

- ASSIS, Claudinéia Olímpia de. **Sistema alternativo para carbonização de madeira**. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Florestal, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2007. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/2731/2/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Sistema%20alternativo%20de%20carboniza%C3%A7%C3%A3o%20da%20madeira.pdf>. Acesso em: 7 set. 2018.
- BENITES, Vinícius de Melo; TEIXEIRA, Wenceslau Gerales; REZENDE, Maria Emília; PIMENTA, Alexandre Santos. **Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: aprendendo com as Terras Pretas de Índio**. Brasília, 2009. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/63539/1/Cap-22-Vinicius.pdf>>. Acesso em: 7 set. 2018.
- CEMIN, Daniela da Silveira. **Desenvolvimento de um forno para carbonização de resíduos agroflorestais em pequena escala**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília/ DF, 2010. Disponível em: http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8160/1/2010_DanieladaSilveiraCemin_completa.pdf. Acesso em: 7 set. 2018.
- CÉSAR, Janaína; PAOLI, Marco-Aurélio de; ANDRADE, João Carlos de. **A determinação da densidade de sólidos e líquidos**. Chemkeys. Disponível em: <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/11544/article1.pdf?sequence=3>. Acesso em: 15 nov. 2018.
- CETEC - FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Carvão vegetal: Destilação; Carvoejamento; Propriedades; Controle de qualidade**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. 173 p
- COELHO, Jorge Luiz. **Utilização do resíduo de beneficiamento mineral de uma rocha com espodomênio no desenvolvimento de fritas e esmaltes cerâmicos**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.php?pid=S0366-69132016000100004&script=sci_abstract&lng=pt>. Acesso em: 18 set. 2018.
- GUARDABASSI, Patria Maria. **Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia: perspectivas para países em desenvolvimento**. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado em Energia)-Universidade São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <http://www.iee.usp.br/producao/2006/Teses/Dissertacao_Guardabassi.pdf>. Acesso em: 07 set. 2018.
- HERAS, Federico Michavila. A Evolução das Fábricas de Fritas, Esmaltes e Corantes Cerâmicos e sua Contribuição para o Setor Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.07, n. 04, p. 7-17, jul/ago. 2002. Disponível: http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v07n04/v7n4_1.pdf. Acesso em: 18 set. 2018.

- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da extração vegetal e silvicultura**, Rio de Janeiro, v. 31, p. 1-54, 2016. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2016_v31.pdf>. Acesso em: 01 set. 2018.
- JUNIOR, Marsis Cabral; BOSCHI, Anselmo; FERREIRA, André Luiz Baradel; COELHO, José Mario. A Indústria de Colorificios no Brasil: Situação Atual e Perspectivas Futuras. **Cerâmica Industrial**. São Paulo, v. 15, n. 01, p. 13-18, 2010. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v15n1/v15n1a02.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2018.
- JUVILLAR, J. B. **Tecnologias da transformação da madeira em carvão vegetal**. In: PENEDO, W. R. (Comp.). *Uso da madeira para fins energéticos*. Belo Horizonte: CETEC, 1980. 158 p. (Série Publicações Técnicas, n. 1).
- LIMA, Maria Margarida Teixeira Moreira. **Características da poeira do processo de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento**: estudo no pólo de Santa Gertrudes. 2007. 142f. Dissertação (Pós-Graduação) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/257818/1/Moreira-Lima_MariaMargaridaTeixeira_M.pdf>. Acesso em: 07 out. 2018.
- LOUREIRO, Gabrielle Hambrecht. **Otimização do carregamento e descarregamento de fornos em uma planta de carbonização**. Dissertação (Pós-graduação) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/46664/R%20-%20E%20-%20GABRIELLE%20HAMBRECHT%20LOUREIRO.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 07 set. 2018.
- MONTE, M.V.C.; LIMA, N.B.; AGUIAR, A.A.; OLIVEIRA, R.R.; MENEGAZZO, A.P.M. **Avaliação de engobes no aparecimento da mancha de água em revestimentos cerâmicos**. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/15839/13256.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 18 set. 2018.
- OLIVEIRA, Marcos de. Carvão vegetal sustentável: Novo sistema produz de forma limpa matéria-prima dentro de floresta de eucaliptos. **Pesquisa Fapesp**, São Paulo, n. 189, p. 72-75, nov. 2011. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2011/11/11/carvao-vegetal-sustentavel/>>. Acesso em: 02 set. 2018.
- SANCHÉS, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.02, n. 34, p. 32-40, mai/ago. 1997. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v02n34/v2n34_5.pdf>. Acesso em: 18 set. 2018.
- SANTOS, Rosimere Cavalcante dos. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. Tese (Pós-Graduação) - Ciência e Tecnologia da madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010. Disponível em: <http://prpg.ufla.br/_ppg/ct-madeira/wp-content/uploads/2012/07/Rosimeire-Cavalcante-dos-Santos-Tese1.pdf>. Acesso em: 1 out. 2018.
- SANTOS, Sueli de Fátima de Oliveira Miranda; HATAKEYAMA, Kazuo. **Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural**. SciELO - Scientific Electronic Library Online. São Paulo, v. 22, n. 2, p. 309-321, mar. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-65132012000200011&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 1 out. 2018.
- SARABANDO, Artur R. M.; OLIVEIRA, Helder J. C., LABRINCHA, João Antônio. Uso de Granilhas em Suspensão para Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 16, n. 03, p. 11-16, mai/jun. 2011. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v16n3/v16n3a02.pdf>>. Acesso em: 07 out. 2018.
- SASAKI, A.C.; LIMA, L. S.; QUINÁIA, S. P. Reaproveitamento de Resíduo de Moinha de Carvão Vegetal para Adsorção de Íons Metálicos em Meio Aquoso. **Revista Virtual de Química**. Paraná, v. 06, n. 06, p. 1549-1563, Nov. 2014. Disponível em: <<http://rvq.sbgq.org.br/imagebank/pdf/v6n6a03.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2018.
- ZANATTA, Luiz Otávio da Soler. **Estudo da utilização de resíduo sólido proveniente do processo de fabricação de fritas para a produção de esmaltes cerâmicos**. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/1797/1/Luiz%20Otavio%20Da%20Soler%20Zanatta.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2018.