



**Tiago Miguel Oliveira
Pinto Silva Gassman**

**Valorização de Resíduos na Produção de Esmaltes
Cerâmicos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e do Prof. Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Dr. Vítor Brás Sequeira Amaral
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Delfim Fernandes Soares
Professor Auxiliar da Universidade do Minho

Prof. Dr. Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro (orientador)

agradecimentos

Aos orientadores, Prof. Victor Ferreira e João Labrincha quero expressar o meu agradecimento pelo apoio e interesse com que orientaram o trabalho.

À Eng.^a Ema Simões pelo apoio durante a fase de realização experimental desta dissertação.

À Universidade de Coimbra pelos meios técnicos facultados, em especial à Doutora Graça Rasteiro nos trabalhos de reologia.

Agradecimento em especial à família e amigos pelo enorme encorajamento e constante apoio.

A todos os demais que me concederam ajuda ao longo deste trabalho.

Obrigado,

T.M.G.

resumo

O trabalho desenvolvido enquadra-se na área científica de Ciência e Engenharia de Materiais, mais especificamente no estudo de incorporação de resíduos da produção de vidrados cerâmicos em produtos cerâmicos de pavimento e revestimento e na valorização dos mesmos através do desenvolvimento de um vidrado para pavimento com base nos resíduos cerâmicos.

Os resíduos provenientes da Indústria produtora de fritas e esmaltes cerâmicos, vulgo *Coloríficos*, são usualmente constituídos por uma base sílico-aluminosa com quantidades variáveis de metais pesados, alcalinos e alcalino-terrosos, bem como quantidades vestigiais de alguns óxidos corantes.

Numa fase introdutória os resíduos foram caracterizados sumariamente sob o ponto de vista químico e toxicológico e foram definidas as necessidades de pré-tratamento de forma a torná-los reutilizáveis.

Após tratamento, os resíduos, de agora em diante designados de sub-produtos (lote 1 e 2), foram caracterizados de forma mais aprofunda em termos físico, químico, mineralógico e microestrutural.

Foram estudadas formas para a sua aplicabilidade como matéria-prima cerâmica sob duas vias distintas: incorporação em vidrados cerâmicos existentes e desenvolvimento de um novo produto tendo por base os sub-produtos.

Utilizando o procedimento comum de reutilização de sub-produtos em vidrados cerâmicos, procedeu-se a adições quantitativas (até 6% em peso) em esmaltes que reuniam um conjunto de características intrínsecas favoráveis: produtos com maior produção e "menor" grau de exigência. O estudo da influência destes materiais nas propriedades do esmalte final foi efectuado de forma individual para cada sub-produto, em função da quantidade incorporada. Recorreu-se à caracterização física e funcional para aquilatar da influência da nova matéria-prima incorporada nestes esmaltes.

A valorização através do desenvolvimento de um novo produto cerâmico realizou-se com recurso, preferencialmente exclusivo, aos sub-produtos.

As características funcionais/tecnológicas foram determinadas através de métodos convencionais em produtos cerâmicos de pavimento, (absorção de água, resistência à abrasão, resistência química, etc.) de acordo com as normas ISO 13006.

Foi estudada a viabilidade económica de todos os processos.

Os resultados da pré-caracterização química dos resíduos revelaram teores elevados de sílica, alumina, cálcio e sódio bem como a presença de metais pesados (chumbo e zinco). O ensaio de lixiviação demonstra tratar-se de um resíduo não perigoso. As operações unitárias de moagem, peneiração, homogeneização e atomização revelaram-se indispensáveis na preparação

para posterior utilização.

Os resultados da caracterização dos sub-produtos demonstraram tratar-se de uma matéria-prima com granulometria, comportamento reológico, térmico, colorimétrico, composição química, entre outras, adequada para utilização como matéria-prima cerâmica.

Verificou-se que as incorporações dos sub-produtos, lote 1 até 6 e 3% nas composições mate de monocedura e engobe de monoporosa respectivamente e do lote 2 até 1% nas mesmas composições base, não originaram alterações significativas nas propriedades finais dos produtos.

Do trabalho de desenvolvimento do novo produto com base nos sub-produtos resulta num padrão de pavimento que cumpre todos os requisitos exigidos pela norma.

No estudo de viabilidade económica resultaram valores manifestamente favoráveis para a sua realização.

Com este trabalho pretendeu-se igualmente contribuir para a modificação do conceito incorrecto de resíduos, como sendo materiais descartáveis, indesejáveis e prejudiciais aos produtos.

abstract

The developed work is framed in the scientific area of Science and Engineering of Materials, more specifically in the study of the incorporation of residues, of the production of ceramic glazes, in ceramic products of floor and wall tiles and the development of a new floor tile glaze fully based on the ceramic residues.

The residues of ceramic enamels and frits producing Industries, commonly known as *Colorificios*, are usually constituted by an aluminium-silica glassy base with variable amounts of heavy metals, alkaline and alkaline-earthly, as well as minor amounts of some colouring oxides.

In an introductory phase the residues were previously characterized from chemical and toxicological point of view and the needs of pre-treatment to turn them reusable were defined.

After the treatment, the residues, from now on named by sub-products (batch 1 and 2), were physical, chemical, mineralogical and microstructural fully characterized.

Different reuse ways as ceramic raw material were studied: (i) incorporation in existing ceramic glazes; (ii) development of a new product based on the sub-products.

Using the common procedure for the reuse of sub-products in ceramic glazes, we studied quantitative additions (up to 6% in weight) to enamels that gathered a group of favourable intrinsic characteristics: large production rate and less noble properties. The study of the influence of these materials in the properties of the final enamel was made in an individual way for each sub-product, as a function of the added amounts.

The influence of the new incorporate raw material in these enamels was evaluated from the physical and functional characterization.

The valorization through the development of a new ceramic product was conducted by the exclusive use of the sub-products.

The functional/technological characteristics were determined through the conventional characterization methods of ceramic floor tiles, (water absorption, resistance to surface abrasion, chemical resistance, etc.) according to the ISO 13006 norms.

The economic viability of all the processes was studied.

The results of the chemical characterization of the residues revealed high amounts of silica, alumina, calcium and sodium as well as the presence of heavy metals, such as lead and zinc. The water leaching test of toxic elements demonstrates its non-hazardous character. The unitary operations of grinding, sieving, homogenization and atomization proved to be indispensable in its preparation for subsequent use.

The fully characterization of the sub-products confirmed their potential as raw materials. Particle size, rheological behaviour, thermal, and colorimetric behaviour, chemical composition, among other properties, seem suitable. The incorporation of batch 1 in 6% in the composition of single firing matt floor tiles and 3% in the composition of single firing porous *engobe* wall tiles, and batch 2 in 1% in the same base compositions, was found possible since no significant alterations in the final properties of the products were observed. The development of the new product based on the sub-products results in a floor tile pattern that complies with all the requirements demanded by the norm. The study of economic viability confirmed the potential of the process.

This work also intends to contribute to the change of the dominant negative concept associated to the residues, as disposable, undesirable materials and harmful to the products.

Índice

| | |
|---|-------------|
| <i>Índice</i> | <i>i</i> |
| <i>Nota Prévia</i> | <i>iv</i> |
| <i>Lista de Símbolos</i> | <i>v</i> |
| <i>Listas de Siglas e Abreviaturas</i> | <i>vii</i> |
| <i>Índice de Figuras</i> | <i>viii</i> |
| <i>Índice de Tabelas</i> | <i>x</i> |
| <i>Índice de Equações</i> | <i>xii</i> |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Contexto da Dissertação | 3 |
| 1.2 Objectivo da Dissertação | 7 |
| 1.3 Organização da Dissertação | 7 |
| 2 ASPECTOS GERAIS DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL | 9 |
| 2.1 Conceito de Colorifício | 11 |
| 2.2 Componentes Cerâmicos | 11 |
| 2.2.1 Pasta Cerâmica | 11 |
| 2.2.2 Engobe..... | 12 |
| 2.2.3 Esmaltes Cerâmicos | 12 |
| 2.3 O Processo de Obtenção de Peças Cerâmicas Vidradas | 16 |
| 2.4 Reutilização de Resíduos na Indústria Cerâmica | 19 |
| 2.5 Produção Nacional de Resíduos do Sector Cerâmico | 25 |
| 3 REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL | 29 |
| 3.1 Caracterização dos Resíduos | 31 |
| 3.1.1 Proveniência dos Resíduos | 31 |
| 3.1.2 Tratamento dos Resíduos | 32 |
| 3.2 Matérias-primas | 34 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.2.1 | Matérias-primas Base..... | 34 |
| 3.2.2 | Matérias-primas dos Vidrados com Incorporação..... | 35 |
| 3.2.3 | Matérias-primas do Novo Produto | 36 |
| 3.3 | Preparação das Matérias-primas | 40 |
| 3.4 | Metodologia de Caracterização das Matérias-primas | 41 |
| 3.4.1 | Metodologia de Caracterização das Matérias-primas Base..... | 41 |
| 3.4.1.1 | Caracterização Física..... | 42 |
| 3.4.1.1.1 | Análise Granulométrica | 42 |
| | (i) Peneiração | 42 |
| | (ii) Espectrometria de Difracção Laser..... | 43 |
| 3.4.1.1.2 | Comportamento Reológico | 44 |
| | (i) Reometria Oscilatória..... | 44 |
| | (ii) Factores que Afectam o Comportamento Reológico..... | 47 |
| 3.4.1.1.3 | Caracterização Térmica | 48 |
| | (i) Análise Dilatométrica..... | 48 |
| | (ii) Microscopia de Aquecimento..... | 49 |
| | (iii) Análise Termogravimétrica / Análise Térmica Diferencial..... | 50 |
| 3.4.1.1.4 | Colorimetria | 52 |
| 3.4.1.2 | Caracterização Química..... | 54 |
| 3.4.1.2.1 | Espectrometria de Fluorescência de Raios-X..... | 54 |
| 3.4.1.3 | Caracterização Mineralógica | 55 |
| 3.4.1.3.1 | Difracção de Raios-X..... | 55 |
| 3.4.1.4 | Caracterização Microestrutural..... | 56 |
| 3.4.1.4.1 | Microscopia Electrónica de Varrimento | 56 |
| 3.4.2 | Metodologia de Caracterização do Vidrado com Incorporação | 56 |
| 3.4.2.1 | Caracterização Física..... | 57 |
| 3.4.2.2 | Caracterização Funcional..... | 57 |
| 3.4.2.2.1 | Ensaio de Cozedura | 57 |
| 3.4.2.2.2 | Ensaio Industrial | 58 |
| 3.4.3 | Metodologia de Caracterização do Novo Produto | 58 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 59 |
| 4.1 | Ensaio Preliminares aos Resíduos..... | 61 |
| 4.2 | Tratamento dos Resíduos | 65 |
| 4.3 | Caracterização das Matérias-Primas Base | 65 |
| 4.4 | Caracterização dos Vidrados com Incorporação..... | 78 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.5 | Caracterização do Novo Produto | 84 |
| 4.6 | Viabilidade Económica do Processo..... | 86 |
| 5 | <i>CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO</i> | 91 |
| 5.1 | Conclusões | 93 |
| 5.2 | Trabalho Futuro | 94 |
| | <i>REFERÊNCIAS</i> | 97 |

Nota Prévia

Por uma questão de coerência entre as representações gráficas e o texto, optou-se por utilizar, ao longo de todo este trabalho, o ponto (“.”) como designação da casa decimal em substituição da habitual vírgula (“,”).

Lista de Símbolos

| | |
|------------------|--|
| $D_{4.3}$ | Diâmetro médio calculado numa dimensão linear pesado em volume (μm) |
| $D_{3.2}$ | Diâmetro médio calculado numa dimensão linear pesado em área (μm) |
| d_{10} | Diâmetro tal que 10% do material tem uma dimensão inferior ou igual a esse valor (μm) |
| d_{50} | Diâmetro que corresponde a uma frequência cumulativa de 50% (μm) |
| d_{90} | Diâmetro tal que 90% do material tem uma dimensão igual ou inferior a esse valor (μm) |
| τ | Tensão de corte (Pa) |
| F | Força tangencial aplicada (N) |
| A | Área da superfície (m^2) |
| γ | Velocidade de corte ou de deformação (s^{-1}) |
| μ | Viscosidade (Pa.s) |
| ϕ | Desfasamento entre tensão e deformação (rad.) |
| ω | Velocidade angular (rad.s^{-1}) |
| $G^*(\omega)$ | Módulo complexo (Pa) |
| $G'(\omega)$ | Módulo de carga - módulo das propriedades elásticas (Pa) |
| $G''(\omega)$ | Módulo de perda - módulo das propriedades viscosas (Pa) |
| $\eta^*(\omega)$ | Viscosidade dinâmica complexa (Pa.s) |
| α | Coefficiente de expansão térmico linear (K^{-1}) |
| L_0 | Comprimento inicial da amostra (m) |
| Δl | Varição de comprimento (m) |
| T_a | Temperatura de amolecimento (K) |
| T_t | Temperatura de transformação (K) |
| T_s | Temperatura de sinterização (K) |
| T_e | Temperatura de esfera (K) |
| T_{se} | Temperatura de semi-esfera (K) |
| T_f | Temperatura de fusão (K) |
| m | Massa da amostra (kg) |

| | |
|--------------|---|
| m_0 | Massa inicial da amostra (kg) |
| T_S | Temperatura da amostra (K) |
| T_R | Temperatura do material de referência (K) |
| T | Temperatura absoluta (K) |
| ϕ_R | Fluxo de calor ($J.s^{-1}$) |
| k | Factor de calibração ($J.s^{-1}.K^{-1}$) |
| q_R | Calor (J) |
| t | Tempo (s) |
| L | Coordenada colorimétrica na escala de branco/preto |
| a | Coordenada colorimétrica na escala de vermelho/verde |
| b | Coordenada colorimétrica na escala de azul/amarelo |
| k_a, K_b | Coefficientes de cromaticidade |
| X, Y e Z | Valores “tristimulus” (CIE) |
| ΔE | Diferença total de cor |
| d_{hkl} | Distância interplanar do cristal analisado (μm) |
| θ | Ângulo de incidência da radiação (rad) |
| n | Ordem de reflexão |
| λ | Comprimento de onda da radiação monocromática (μm) |

Listas de Siglas e Abreviaturas

| | |
|--------|--|
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| ATD | Análise Térmica Diferencial |
| ATG | Análise Termogravimétrica |
| CAE | Classificação Portuguesa das Actividades Económicas |
| CER | Catálogo Europeu dos Resíduos |
| CIE | International Commission on Illumination |
| DRX | Difracção de Raios X |
| EAA | Espectrofotometria de Absorção Atómica |
| EDS | Espectrometria de Dispersão de Energia |
| EFRX | Espectrometria de Fluorescência de Raios X |
| ETARi | Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais |
| I+D | Investigação e Desenvolvimento |
| ISO | International Organization for Standardization |
| JCPDS | Joint Committee for Powder Diffraction Standards |
| MEV | Microscopia Electrónica de Varrimento |
| MRRIRC | Mapa de Registo de Resíduos Industriais da Região Centro |
| ONG | Organização Não Governamental |
| RIB | Resíduos Industriais Banais |
| RIP | Resíduos Industriais Perigosos |
| RSU | Resíduo Sólido Urbano |
| STD | Padrão |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Diagrama do processo de fabricação de fritas (adaptado). | 13 |
| Figura 2.2 Forno de frita com arrefecimento a água. | 14 |
| Figura 2.3 Diagrama simplificado do processo de produção de peças cerâmicas vidradas (adaptado). | 16 |
| Figura 2.4 Moinhos de bolas descontínuo via húmida (tipo Alsing). | 17 |
| Figura 2.5 Atomizador industrial. | 17 |
| Figura 2.6 Produção de resíduos e percentagens relativas da indústria cerâmica da região Centro, anos 2000 e 2001. | 25 |
| Figura 2.7 Produção e discriminação de alguns dos resíduos segundo o código CER, ano 2001. | 28 |
| Figura 3.1 Distribuição percentual aproximada dos resíduos a recuperar por tipologia. | 32 |
| Figura 3.2 Representação esquemática das etapas de pré-tratamento do resíduo. | 33 |
| Figura 3.3 Curvas de cozedura usadas nos ensaios preliminares em forno de rolos laboratorial. | 40 |
| Figura 3.4 Fluxograma das análises de caracterização das matérias-primas base (sub- produtos). | 42 |
| Figura 3.5 Evolução da tensão e deformação de corte. | 45 |
| Figura 3.6 Esquema ilustrativo da relação dos módulos de carga e perda. | 46 |
| Figura 3.7 Representação esquemática do comportamento oscilatório em função de frequência para: (A) líquido, (B) gel e (C) sólido. | 47 |
| Figura 3.8 Esquema do dilatómetro usado. 1–sistema de medição; 2–porta amostras; 3–haste móvel; 4–Forno (adaptado). | 49 |
| Figura 3.9 Temperaturas características na microscopia de aquecimento (adaptado). | 50 |
| Figura 3.10 Versão ATG–ATD Simultânea (adaptado). | 52 |
| Figura 3.11 Suporte usado na balança térmica. 1–cadinho amostra; 2–transdutor; 3–cadinho referência (adaptado). | 52 |
| Figura 3.12 Representação esquemática das coordenadas colorimétricas L, a, b (adaptado). | 53 |
| Figura 3.13 Ensaio de caracterização de amostras vidradas obtidas com inserção de sub- produtos. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.14 Ensaio de caracterização do novo produto. | 58 |
| Figura 4.1 Diagrama ternário dos diferentes agrupamentos de óxidos para os lotes 1 e 2.. | 66 |
| Figura 4.2 Distribuição granulométrica dos lotes 1 e 2..... | 67 |
| Figura 4.3 Imagem de MEV do lote 1 a 150 ×..... | 67 |
| Figura 4.4 Imagem de MEV do lote 1 a 1500 ×..... | 67 |
| Figura 4.5 Imagem de MEV do lote 2 a 150 ×..... | 68 |
| Figura 4.6 Imagem de MEV do lote 2 a 1500 ×..... | 68 |
| Figura 4.7 Teste de varrimento de tensão da suspensão de lote 1 sem repouso..... | 69 |
| Figura 4.8 Teste de varrimento de tensão da suspensão de lote 2 sem repouso..... | 70 |
| Figura 4.9 Teste de varrimento de frequência da suspensão de lote 1 sem repouso. | 71 |
| Figura 4.10 Teste de varrimento de frequência da suspensão de lote 2 sem repouso. | 71 |
| Figura 4.11 Teste de fluxo da suspensão de lote 1 sem repouso. | 72 |
| Figura 4.12 Teste de fluxo da suspensão de lote 2 sem repouso. | 73 |
| Figura 4.13 Análises dilatométricas de provetes do lote 1 sinterizados a diferentes temperaturas. | 74 |
| Figura 4.14 Análises dilatométricas de provetes do lote 2 sinterizados a diferentes temperaturas. | 75 |
| Figura 4.15 Ensaio de ATG/ATD dos lotes 1 e 2. | 76 |
| Figura 4.16 Pastilhas cozidas em forno gradiente de monólitos dos lotes 1 e 2 de 1000 a 1200°C. | 78 |
| Figura 4.17 Peça cozida em forno de rolos à temperatura máxima de 1180°C, ciclo de 62 min., das composições A - Esmalte mate monocozedura. | 79 |
| Figura 4.18 Peça cozida em forno de rolos à temperatura máxima de 1130°C, ciclo de 65 min., das composições B – Engobe monoporosa. | 79 |
| Figura 4.19 Análises dilatométricas de provetes da composição A e B sinterizados à temperatura máxima de 1180 e 1130 °C, respectivamente..... | 80 |
| Figura 4.20 Representação de Δa , Δb , ΔL , $\Delta \alpha$, Δ Brancura e Δ Brilho para os ensaios na composição A. | 83 |
| Figura 4.21 Representação de Δa , Δb , ΔL , $\Delta \alpha$, Δ Brancura e Δ Brilho para os ensaios na composição B. | 83 |
| Figura 4.22 Peça acabada elaborada com os sub-produtos, referência “Cotto” bege. | 84 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 Relação entre a percentagem de frita num esmalte e a temperatura de cozedura. | 18 |
| Tabela 2.2 Quantidade de resíduos por CAE, ano 2001. | 26 |
| Tabela 2.3 Produção de Resíduos nos estabelecimentos com CAE 26213 de acordo com o código CER, percentagem, quantidade valorizada e eliminada, anos 2000 e 2001.... | 27 |
| Tabela 3.1 Distribuição aproximada dos resíduos a recuperar por tipologia. | 31 |
| Tabela 3.2 Matérias-primas da composição A–Esmalte Mate Monocozedura (Pavimento). | 35 |
| Tabela 3.3 Matérias-primas da composição B–Engobe Monoporosa (Revestimento em monocozedura). | 35 |
| Tabela 3.4 Percentagem aproximada de óxidos dos diferentes elementos nas duas composições de incorporação, obtida por EFRX. | 36 |
| Tabela 3.5 Composições dos ensaios de incorporação em vidrados dos lotes 1 e 2. | 36 |
| Tabela 3.6 Matérias-primas da composição do esmalte base do desenvolvimento do novo produto. | 37 |
| Tabela 3.7 Percentagem aproximada de óxidos dos diferentes elementos no esmalte base do desenvolvimento do novo produto, obtida por EFRX. | 37 |
| Tabela 3.8 Matérias-primas da composição das serigrafias e fumados decorativos do desenvolvimento do novo produto. | 38 |
| Tabela 3.9 Percentagem aproximada de óxidos dos diferentes elementos nas serigrafias e fumados decorativos do desenvolvimento do novo produto. | 39 |
| Tabela 3.10 Ficha de aplicação industrial do novo produto. | 39 |
| Tabela 4.1 Análise química quantitativa da amostra resultante da homogeneização dos diferentes resíduos. | 62 |
| Tabela 4.2 Análise do eluato da amostra resultante da homogeneização dos diferentes resíduos. | 64 |
| Tabela 4.3 Composição química dos lotes 1 e 2, obtida por EFRX. | 65 |
| Tabela 4.4 Fórmula de Seger dos lotes 1 e 2. | 66 |
| Tabela 4.5 Testes reológicos efectuados às suspensões dos lotes 1 e 2. | 68 |

| | |
|---|----|
| Tabela 4.6 Resultados dos ensaios dilatométricos de provetes dos lotes 1 e 2 sinterizados a diferentes temperaturas..... | 75 |
| Tabela 4.7 Resultados do ensaio de microscopia de aquecimento dos lotes 1 e 2. | 77 |
| Tabela 4.8 Resultados de dilatométria e colorimetria para as simulações com base na composição A. | 81 |
| Tabela 4.9 Resultados de dilatométria e colorimetria para as simulações com base na composição B. | 82 |
| Tabela 4.10 Características técnicas do produto acabado com a referência “Cotto” bege.. | 85 |
| Tabela 4.11 Cálculo do lucro pela introdução dos lotes 1 e 2 nas composições mate de monocozedura (comp. A) e engobe de monoporosa (comp. B)..... | 87 |
| Tabela 4.12 Consumos, lucros anuais e lucro final por tipo de sub-produto. | 88 |
| Tabela 4.13 Cronograma do projecto de valorização de resíduos..... | 88 |

Índice de Equações

| | |
|--|----|
| $\tau = \frac{F}{A} [Pa]$ (3.1) | 44 |
| $G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$ (3.2) | 45 |
| $G'(\omega) = G^*(\omega) \cos \Phi$ (3.3) | 46 |
| $G''(\omega) = G^*(\omega) \sin \Phi$ (3.4) | 46 |
| $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega)$ (3.5) | 46 |
| $\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{L(T_2) - L(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$ (3.6) | 48 |
| $\Delta m = m(T) - m_0$ (3.7) | 51 |
| $\Delta T(T) = T_S(T) - T_R(T)$ (3.8) | 51 |
| $\phi_R = -k(T) \Delta T(T) = \frac{dq_R}{dt}$ (3.9) | 51 |
| $L = 100 \sqrt{\frac{Y}{Y_n}}$ | |
| $a = ka \frac{\frac{X}{X_n} - \frac{Y}{Y_n}}{\sqrt{\frac{Y}{Y_n}}}$ (3.10) | 53 |
| $b = kb \frac{\frac{X}{X_n} - \frac{Y}{Y_n}}{\sqrt{\frac{Y}{Y_n}}}$ | |
| $\Delta L = L - L_{STD}$ | |
| $\Delta a = a - a_{STD}$ (3.11) | 54 |
| $\Delta b = b - b_{STD}$ | |
| $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ (3.12) | 54 |
| $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ (3.13) | 55 |
| $\text{Custo}_{\text{reutilização}} = (0.03_{\text{ecotaxa}} + 0.01_{\text{transporte}}) \times \text{Quant.}_{\text{reutilizada}} [\text{€kg}]$ (4.1) | 86 |
| $\text{Custo}_{\text{valorização}} = 0.11 \times \text{Quant.}_{\text{produzida sub-produto}} [\text{€kg}]$ (4.2) | 86 |

1

INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta o contexto, o objectivo e a organização desta dissertação.

1.1 Contexto da Dissertação

A degradação do meio ambiente é, sem dúvida, um dos principais problemas que tem acompanhado a Humanidade nestas últimas décadas. A exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico são fenómenos que, incontrolados, podem provocar desequilíbrios ecológicos com consequências dificilmente previsíveis.

O homem criou o hábito de aproveitar as fontes naturais do planeta e de gerar resíduos sem qualquer preocupação: as fontes eram abundantes e a natureza aceitava todos os despejos sem se queixar. Segundo Casagrande¹, depois do século XVIII, com o surgir da revolução industrial, o modelo de desenvolvimento e estratégia das nações consolidou as suas bases sociais e técnicas. O objectivo principal era o crescimento económico a curto prazo, usando os novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes se consideravam inesgotáveis. Este modelo gerou excessos impressionantes de riqueza económica, mas também acarretou grandes problemas sociais e ambientais, que incluem os resíduos. Actualmente o desenvolvimento tecnológico aliado à necessidade de responder às exigências de uma sociedade consumista, tem ainda conduzido a um aumento da produtividade industrial. O volume de subprodutos e resíduos daí decorrente tem crescido de forma incontrolável e os níveis de poluição assumem dimensões alarmantes. A estratégia das empresas em obter melhoria de desempenho ambiental está inserida na sua função social, pois além de atender à vontade dos seus clientes, melhora os relacionamentos com os órgãos ambientais de controlo, com as ONG's e com a sociedade em geral². Seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas.

A visão exclusivamente preservacionista pode e deve existir, porém deve ser limitada a regiões específicas, dado que hoje é difícil a aceitação de condições de vida que signifiquem abrir mão de confortos materiais já alcançados, ligados ao uso de combustível, energia e bens materiais imprescindíveis à vida moderna³. Dentro deste contexto, tem-se discutido um modelo económico que considera o valor real para produtos obtidos por meio de matérias-primas não renováveis. Este modelo é denominado de “Capitalismo Natural”⁴ e, além de apresentar uma nova forma de

calcular os custos industriais, também atribui o ónus do tratamento e benefício dos resíduos aos seus produtores. A valorização do capital natural é de tal forma inevitável, que o Instituto Batelle (EUA)³ apontou o desenvolvimento da tecnologia verde (Green Integrated Technology), como uma das maiores tendências tecnológicas dos próximos anos.

Uma das maiores preocupações, nos dias que correm, é a eliminação dos resíduos em geral, e dos industriais em particular, que continuam a acumular-se, fruto do desenvolvimento industrial⁵. Entenda-se por resíduos substâncias, produtos ou objectos que ficaram incapazes de utilização nos fins para que foram produzidos, ou são restos de um processo de produção, transformação ou utilização e, em ambos os casos, pressupõem que o detentor se tenha de desfazer deles⁶.

Preocupadas com o aumento crescente da concorrência e com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias têm vindo a encontrar alternativas de diminuir os custos, visando a mitigação dos impactos ambientais e o aumento da credibilidade perante o mercado consumidor. Este comportamento insere-se no contexto de uma legislação mais exigente, no desenvolvimento de políticas económicas, em outras medidas destinadas a estimular a protecção do meio ambiente e numa crescente preocupação das partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável⁷. Nos últimos anos, as considerações ambientais assumiram um papel prioritário na maioria dos países desenvolvidos, tendo-se assistido a um esforço no reaproveitamento dos resíduos. Foi aceite pelos membros da União Europeia a proibição de aterro de resíduos a partir de 2000, implementando-se esta directiva em várias etapas e para resíduos diversos, à medida que vão sendo encontradas tecnologias de minimização, valorização e reciclagem. Esta estratégia para a gestão de resíduos obedece a uma hierarquia de princípios: redução da produção e da nocividade dos resíduos, reutilização, reciclagem, valorização, destruição e colocação em aterro.⁶ A esta última corresponderá a solução de concentrar o material numa área específica constituindo, por si só, uma medida paliativa e também nociva. Paliativa porque com o volume actual de resíduos resulta uma ocupação de área incomensurável. Nociva, pois estes materiais podem conter substâncias solúveis em água (chumbo, cádmio e outros metais pesados) que representam grande perigosidade à saúde humana. A solução óptima pode variar de acordo com o tipo de material, a sua localização, aplicação, estado da arte tecnológico e científico, entre outros factores.

As preocupações com a gestão de resíduos das mais diversas proveniências estão bem patentes nos inúmeros estudos publicados nos últimos anos, tendo por corolário a classificação dos resíduos em três categorias diferentes em função do grau de reciclabilidade⁸:

- (i) Materiais Recicláveis: materiais que podem ser usados sem que sejam submetidos a um pré-tratamento ou transformação química;
- (ii) Materiais Potencialmente Recicláveis: materiais que podem ser reutilizados se forem submetidos a um pré-tratamento ou transformação química;
- (iii) Materiais Não Recicláveis: materiais que, em virtude das suas características ou de insuficiências tecnológicas, não podem ser reutilizados ou reciclados.

A ambiguidade do termo “resíduo” levou a que a Comissão Nacional do Ambiente propusesse as terminologias de resíduo, desperdício e detrito, para classificar, respectivamente, as categorias acima descritas. A classificação de um dado resíduo não é imutável como provam as constantes actualizações dos dispositivos legais, estando dependente dos avanços tecnológicos. A realização de estudos de reaproveitamento de materiais tem permitido desenvolver novas técnicas de tratamento e reciclagem, fazendo emagrecer a classe (iii).

A procura pela melhoria da qualidade ambiental está intimamente relacionada com a redução de resíduos gerados pela actividade industrial, tornando-se assim palavra de ordem dentro dos sistemas modernos de gestão. As empresas estão a tomar consciência de que a geração de resíduos está associada a custos, requerendo posteriormente o seu tratamento e disposição adequada. A tendência é actuar preventivamente, alterando o processo produtivo e usando tecnologias mais limpas.

Entre as inúmeras vantagens do reaproveitamento dos resíduos, podem enumerar-se três^{7,9}:

Económica:

- ▶ diminuição da quantidade de resíduos enviados para aterros industriais, diminuindo assim os custos de transporte e de deposição;
- ▶ economia de energia e recursos naturais, com a consequente conservação de fontes não renováveis;
- ▶ redução dos custos industriais mediante a incorporação de resíduos nos seus processos produtivos;

- ▶ inertização de elementos potencialmente tóxicos, por exemplo por reacção com a matriz cerâmica a alta temperatura;
- ▶ despontar de “novas” matérias-primas para os diversos sectores industriais.

Comercial:

- ▶ melhoria de imagem da empresa frente ao mercado consumidor;
- ▶ possibilidade de facilitar a obtenção de certificados de qualidade ou ecológicos no produto e processo.

Organizacional:

- ▶ motivação e formação profissional;
- ▶ possibilidade de constituir um elemento impulsionador das actividades de I+D na empresa.

De um modo geral, pode afirmar-se que existem à partida alguns requisitos que podem revelar-se importantes para a incorporação de um resíduo na indústria cerâmica¹⁰:

- a) armazenamento selectivo e temporário, de forma a garantir lotes com dimensão significativa e isentos de outros tipos de resíduos;
- b) mistura de diferentes lotes, como forma de garantir uma boa homogeneidade;
- c) pré-tratamento quando necessário e que envolve normalmente operações simples, como por exemplo: moagem, secagem, desferrização e calcinação.

Na verdade, se todos têm o direito a um ambiente de vida sadio e ecologicamente equilibrado, têm também o dever de o defender. Não é, por isso, de estranhar a frequente oposição por parte das populações, autarquias, associações ambientalistas e de cidadãos, aos impactos negativos gerados pela deposição, sem critério, de diferentes tipologias de resíduos sólidos – resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos industriais banais (RIB), resíduos industriais perigosos (RIP) – e líquidos, assim como das emissões gasosas, particularmente poluentes, originadas pela actividade industrial¹¹.

Pode apontar-se como um dever do empresário moderno, a utilização parcimoniosa das reservas de matéria-prima, que são afinal a garantia da sua actividade, mesmo que todas as manhãs possa abrir a sua janela e não notar nenhuma mudança significativa na paisagem¹². O ambiente terá de ser encarado como um catalisador da competitividade industrial, como indutor de inovações tecnológicas e da racionalização de recursos naturais.

A convicção de que valorizar é preciso deu origem a este projecto.

1.2 Objectivo da Dissertação

Os objectivos desta dissertação são, numa primeira fase, caracterizar os resíduos provenientes da produção e desenvolvimento de produtos cerâmicos de um *Colorifício* cerâmico e, numa segunda fase, estudar a possibilidade de integração dos mesmos como matéria-prima de aplicabilidade cerâmica. Deste modo, proceder-se-á a uma avaliação da potencialidade dos resíduos nas condições quer de incorporação em vidrados existentes, quer como novo esmalte. Por último, aferir-se-á a incidência ambiental, tecnológica e económica dos processos de valorização ensaiados.

Se, dos ensaios realizados, se concluir da viabilidade do processo, este encerrará por si só um conjunto de soluções racionais, ambientais e económicas.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos organizados da seguinte forma.

No capítulo 1 apresenta-se a contextualização do tema, o objectivo e a descrição da organização da dissertação. No capítulo 2 far-se-á uma abordagem às indústrias envolvidas, breves descrições dos processos produtivos nelas envolvidos, descrição sucinta dos componentes dos produtos cerâmicos, estado da arte nos aspectos de reciclagem/reutilização e por fim uma indicação da produção de resíduos no sector. O capítulo 3 aborda a proveniência dos resíduos e o eventual pré-tratamento que é necessário aplicar para a sua valorização. Descreve as matérias-primas utilizadas e apresenta a metodologia para a sua caracterização e preparação, com breves descrições das técnicas utilizadas. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos diversos ensaios e a análise de viabilidade económica do processo. Por último, capítulo 5, apresentam-se as conclusões e sugestões para trabalho futuro.

2

**ASPECTOS GERAIS DO
PROCESSAMENTO INDUSTRIAL**

Este capítulo aborda aspectos gerais relacionados com a indústria produtora de matérias-primas (fritas, esmaltes ou vidrados, pigmentos, etc.) para a indústria cerâmica, vulgo *Colorifício*. É feita uma abordagem à tipologia e quantidades de resíduos provenientes desta indústria. Por último, referem-se algumas conclusões sobre estudos de incorporação de resíduos em produtos cerâmicos.

2.1 Conceito de Colorifício

No início do século XX as fritas e esmaltes cerâmicos eram preparados pelos utilizadores finais. Nos anos 40 a situação mudou substancialmente. Em 1946 havia em Espanha companhias especializadas que fabricavam 35% do total da produção de fritas e esmaltes cerâmicos, *Colorifícios*. Esta tendência aumentou e teve como resultado o nascimento de um poderoso sector industrial uma vez que, hoje em dia, praticamente todas as fritas, esmaltes e pigmentos são fabricados em empresas especializadas. Acompanhando a tendência do mercado, foi-se estabelecendo, gradualmente, que grande parte do trabalho de desenvolvimento de novos produtos ficaria também sob a responsabilidade dos *Colorifícios*.

2.2 Componentes Cerâmicos

Geralmente, os componentes envolvidos na produção de uma peça cerâmica são: a pasta, também designada por suporte; o vidrado ou esmalte cerâmico que é aplicado sobre a superfície do suporte e, sempre que desejável, a decoração. É também habitual aplicar uma outra camada entre o suporte cerâmico e o vidrado, denominada engobe.

2.2.1 Pasta Cerâmica

Uma pasta cerâmica é uma mistura equilibrada de matérias-primas plásticas e não plásticas que cumpre uma série de exigências, que a tornam útil e rentável para a

fabricação de produtos cerâmicos. A pasta conformada denomina-se suporte do produto ou seja, o “corpo” do produto cerâmico que pode ou não ser esmaltado.¹³

2.2.2 Engobe

O engobe apresenta características intermédias entre o suporte e o esmalte. As principais funções são: formar uma camada impermeável que evite problemas devido à porosidade do suporte; favorecer o acoplamento entre esmalte e suporte, evitando a fissuração ou descasque; obter um substrato branco e opaco, que permita um desenvolvimento óptimo dos esmaltes. Deste modo, o engobe facilita o acordo dilatométrico entre pasta e vidro (α concordantes) na medida em que atenua as diferenças de composição e, conseqüentemente, de comportamento de ambos.^{13,15}

Existem diferentes critérios para se formular um engobe. Geralmente são constituídos por fritas (0 a 40% em peso) e uma série de matérias-primas que lhe conferem as características de que necessita: plasticidade, opacidade, expansão térmica, etc.. As matérias-primas utilizadas para formular os engobes são as mesmas que para formular os esmaltes.¹⁵

2.2.3 Esmaltes Cerâmicos

Os esmaltes cerâmicos são compostos vítreos que se aplicam nas peças cerâmicas, de modo a fornecer algumas características como: impermeabilidade, resistência química, efeitos estéticos, resistência mecânica, entre outras.

As suspensões de esmaltes cerâmicos são normalmente constituídas por fritas ou mistura de fritas e por outras matérias-primas e aditivos (ligantes, desfloculantes) capazes de conferir características técnicas mais exigentes e adequadas ao uso. A preparação industrial é geralmente feita por moagens a húmido destes constituintes.

Fritas

As fritas são componentes vítreos preparados por fusão a temperaturas elevadas (cerca de 1500°C), a partir de uma mistura controlada de matérias-primas de natureza cristalina. O material fundido é arrefecido bruscamente em ar ou água, originando a frita. A este processo dá-se o nome de *'frittage'*.

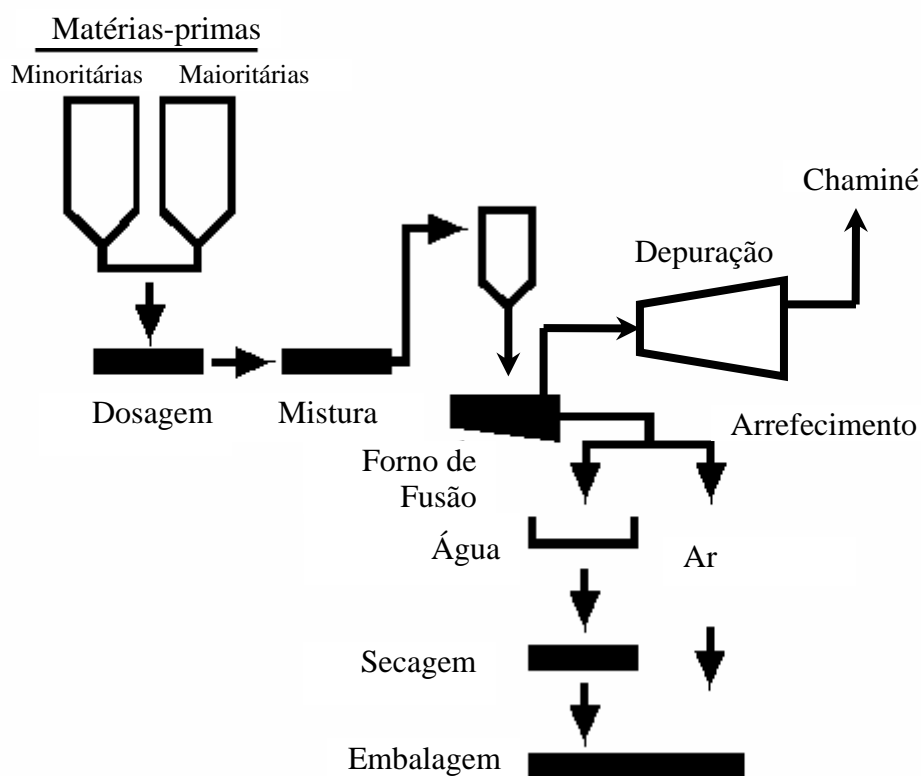


Figura 2.1 Diagrama do processo de fabricação de fritas (adaptado).¹⁴

Para a constituição das fritas, são utilizadas matérias-primas portadoras de um determinado grupo de óxidos, relacionados com a composição desejada para essas fritas. Estas matérias-primas devem cumprir os requisitos ¹³ que a seguir se apresentam:

- Composição química constante;
- Composição mineralógica constante;
- Impurezas (quantidade e presença de impurezas coradas) mínimas;
- Distribuição de tamanho de partículas adequado;
- Superfície específica adequada (normalmente elevada);

- Solubilidade em água reduzida;
- Toxicidade reduzida/nula;
- Comportamento em suspensão adequado;
- Comportamento durante o seu armazenamento estável;
- Disponibilidade;
- Preço reduzido.

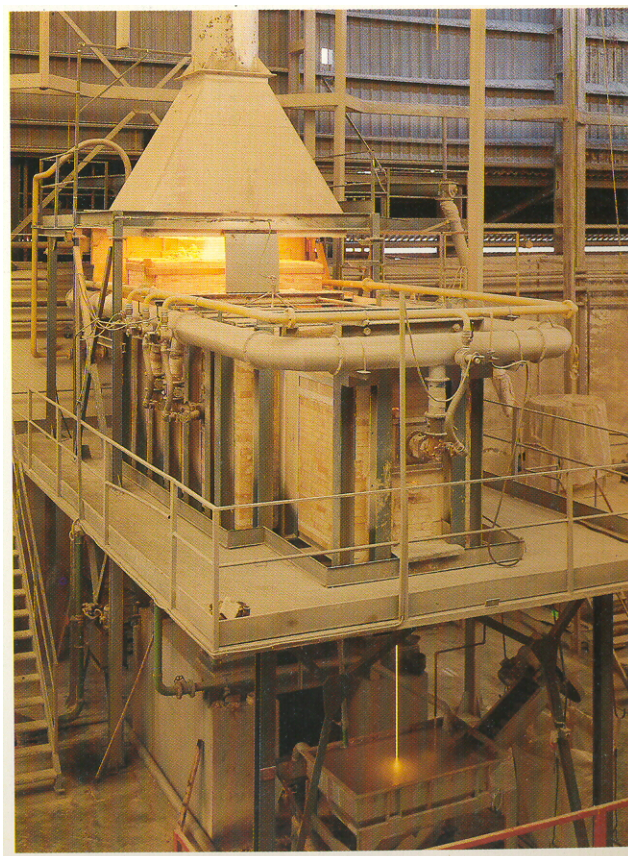


Figura 2.2 Forno de frita com arrefecimento a água.⁵

O objectivo principal da utilização de fritas está relacionado com a conversão dos componentes solúveis em água num vidro insolúvel, através da fusão com outros componentes, bem como de garantir alguma homogeneidade de composição reduzindo, assim, a ocorrência de irregularidades (defeitos) na superfície do produto final.

As matérias-primas comumente utilizadas podem classificar-se de acordo com os óxidos que se introduzem na composição e em função do papel destes óxidos no esmalte:

- ▶ Formadores de vidro (SiO_2 , B_2O_3);
- ▶ Estabilizadores da rede (Al_2O_3);
- ▶ Modificadores de rede (ZnO , PbO , alcalinos, alcalino terrosos);
- ▶ Opacificantes (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2);
- ▶ Corantes (óxidos de metais de transição)

Importa realçar que a maioria das matérias-primas introduzem mais que um óxido, o que torna imprescindível o conhecimento da sua composição.

Matérias-primas usadas na preparação de esmaltes

Em geral, pode-se admitir que as matérias-primas usadas na formulação de um esmalte cumprem algumas das seguintes funções:

- ▶ regular a fusão;
- ▶ opacificar;
- ▶ matizar;
- ▶ evitar sedimentação da suspensão aquosa;
- ▶ outras.

Algumas cumprem simultaneamente várias destas funções ou alternadamente umas ou outras, dependendo da proporção em que se encontram relativamente ao resto da composição.

Aditivos

Os aditivos são compostos de natureza orgânica ou inorgânica que se adicionam à suspensão e que permitem alterar as propriedades reológicas das suspensões para as ajustar à forma de aplicação. Nestes, destacam-se os ligantes (carboximetilcelulose-sódica), floculantes (cloreto de sódio) e desfloculantes (silicato de sódio).

2.3 O Processo de Obtenção de Peças Cerâmicas Vidradas

A Figura 2.3 mostra esquematicamente, e de modo sucinto, o processo de produção de peças cerâmicas vidradas, a fim de ilustrar algumas etapas do processo referidas anteriormente.

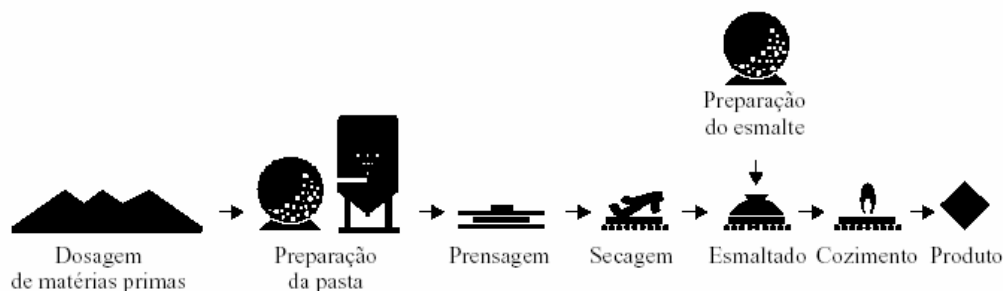


Figura 2.3 Diagrama simplificado do processo de produção de peças cerâmicas vidradas (adaptado).¹⁴

Pode-se subdividir a Figura 2.3 em três fases sucessivas ⁵:

- a) preparação das matérias-primas;
- b) conformação da peça;
- c) tratamentos adicionais para conferir ao produto as propriedades finais desejadas, submetendo-o a cozedura (num ou mais ciclos).

O processo cerâmico começa com a selecção das matérias-primas que devem fazer parte da composição de partida do suporte. Nos produtos cerâmicos denominados “tradicionais” as matérias-primas utilizadas são fundamentalmente argilas, caulinos, feldspatos, quartzo e carbonatos. Uma vez realizada a primeira mistura dos distintos componentes da pasta cerâmica, esta submete-se, em geral, a um processo de moagem que pode ser realizado por via seca (moinhos de martelos) ou por via húmida (moinhos de bolas contínuos ou descontínuos), ver Figura 2.4.

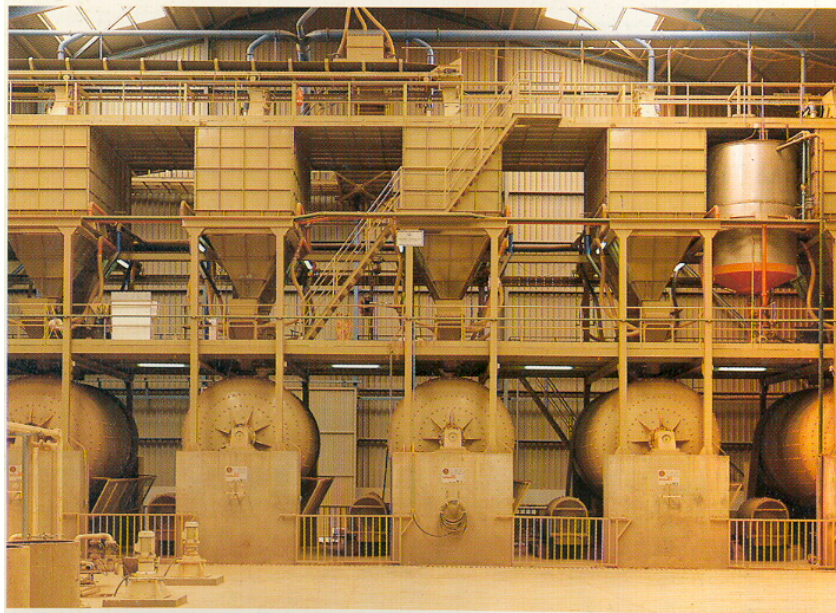


Figura 2.4 Moinhos de bolas descontínuo via húmida (tipo Alsing).⁵

À suspensão resultante (barbotina) elimina-se parcialmente a água até alcançar a humidade necessária aos distintos processos: o método mais utilizado na produção de pavimentos e revestimentos cerâmicos é a secagem por atomização (Figura 2.5).

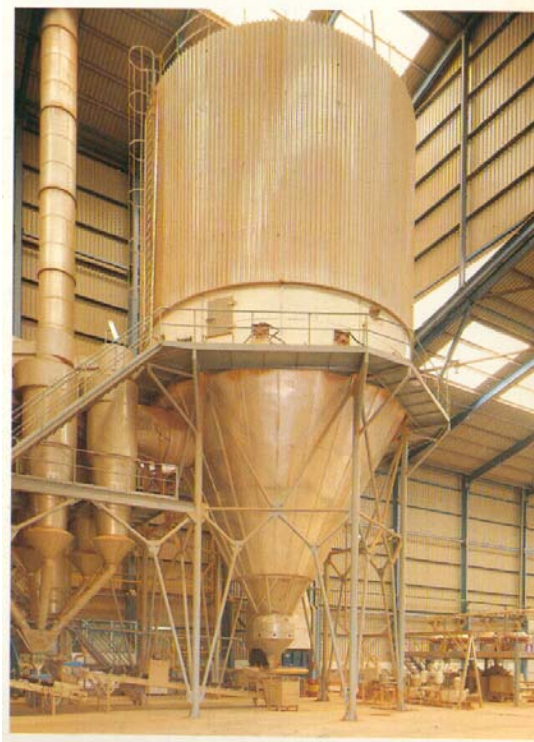


Figura 2.5 Atomizador industrial.

O procedimento de conformação de peças habitual neste tipo de produtos é a prensagem semi-seca (5-8% de humidade), mediante o uso de prensas hidráulicas. Após conformação, submete-se a peça a uma etapa de secagem.

Nos produtos esmaltados por monocozedura, a etapa seguinte à conformação é a esmaltagem. Consiste na aplicação, por métodos distintos (fieira, campânula, aerógrafo, etc.), de uma ou várias camadas de vidrado de espessura variável, que cobre a superfície da peça. A natureza da capa resultante é essencialmente vítrea, podendo em algumas ocasiões incluir elementos cristalinos na sua estrutura. Dependendo do tipo de produto, da temperatura de cozedura e dos efeitos e propriedades dos produtos acabados, formulam-se os esmaltes. Em linhas gerais pode afirmar-se que a percentagem de frita na formulação de um esmalte diminui com a temperatura de cozedura, já que diminui a proporção de fundentes necessários¹⁵, como se pode observar na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Relação entre a percentagem de frita num esmalte e a temperatura de cozedura.

| Temperatura (°C) | Percentagem de frita (%) |
|-------------------------|---------------------------------|
| 900 | 50-90 |
| 1050 | 40-60 |
| 1120 | 20-40 |
| 1200 | 0-30 |

Há que ter em conta que estas proporções são meramente indicativas, uma vez que existem excepções como as composições para revestimento em monocozedura (monoporosa), nas quais a parte de frita pode chegar a 90% e utilizam-se temperaturas entre 1080 e 1120°C.

O processo de preparação dos esmaltes consiste normalmente em submeter a frita e aditivos a uma fase de moagem, habitualmente em moinhos de bolas de alumina, até obtenção de uma distribuição granulométrica adequada. Seguidamente ajustam-se as condições de aplicação em função do método de aplicação.

Depois da etapa de esmaltagem realiza-se a cozedura do esmalte nos processos de bicozedura ou monocozedura (cozedura do esmalte e suporte associados). A cozedura de produtos cerâmicos é uma das etapas mais importantes no processo de produção, já que dela dependem em grande medida as características do produto final: resistência mecânica,

estabilidade dimensional, resistência aos agentes químicos, facilidade de limpeza, etc.. As variáveis fundamentais a considerar nesta etapa são: o ciclo térmico (temperatura–tempo) e a atmosfera do forno.

2.4 Reutilização de Resíduos na Indústria Cerâmica

Com o aumento das restrições impostas pela legislação ambiental, bem como pelas exigências do mercado para processos e produtos ambientalmente correctos, muitos estudos têm sido desenvolvidos para promover a redução de geração de resíduos, o seu tratamento, reutilização e a sua disposição final correcta. Os subprodutos decorrentes da actividade industrial representam grandes perdas económicas, dado que a sua re–introdução no processo produtivo é muitas vezes difícil ou mesmo impossível. Os resíduos industriais são os que apresentam maior dificuldade de manuseamento. Geralmente apresentam um elevado grau de toxicidade, apresentando na sua composição química óxidos insolúveis, hidróxidos, sulfitos e sulfatos. Dada a sua natureza química, a biodegradação ou assimilação pelo meio que os recebe não é concretizada num espaço temporal compatível com as exigências ambientais e de saúde pública¹⁶.

A reciclagem de resíduos industriais não pode ser encarada como uma questão simples e localizada em termos de conhecimento. Deve, antes, ser considerada como uma actividade multidisciplinar que se baseia não só em técnicas de engenharia, mas que também chama a si princípios da economia, das ciências sociais e das técnicas de planeamento urbano e regional¹⁷.

A viabilidade do processo de recuperação e reutilização de determinado material, para além dos aspectos técnicos inerentes, depende de factores económicos como ⁸:

- a sua disponibilidade contínua;
- a quantidade produzida, contínua ou intermitentemente e grau de pureza;
- as condições de mercado;
- os custos e a disponibilidade de transporte;
- o custo inerente ao processo de transformação num material reutilizável;
- o custo de deposição de resíduos associados ao processo;

- os prejuízos ambientais que advêm da sua não reutilização.

Nos últimos anos tem-se verificado um crescente interesse para apoiar e incentivar estudos que visam a valorização deste tipo de resíduos. Alguns destes estudos^{18,19,20,21,22,23} demonstraram, com sucesso, que a indústria cerâmica, em particular o sector estrutural (barro vermelho), pode actuar como grande aliada para consumir alguns tipos de resíduos ou subprodutos, incorporando-os na massa das peças cerâmicas. Neste sector produtivo, o elevado consumo de recursos naturais, a sua diversidade composicional e a dispersão geográfica das unidades produtoras são factores que permitem níveis elevados de escoamento, mesmo quando os níveis percentuais de incorporação são reduzidos. Para exemplificar podem-se citar os estudos realizados por Pavlova²⁰, que visaram a incorporação de resíduos provenientes de estações termoeléctricas, lamas da indústria dos curtumes e pneu moído em pastas de barro vermelho. As cinzas volantes, provenientes de estações termoeléctricas, contêm elevadas quantidades de óxido de potássio e algumas partículas por queimar. As lamas da indústria dos curtumes, após a redução do teor de água, são constituídas por elementos como o crómio, o ferro e o cálcio. O pneu moído possui borracha natural, aço, fibra têxtil, vestígios de parafina sólida, óxido de zinco e enxofre. A adição de cada um destes resíduos à pasta não conduziu a alterações significativas das propriedades do produto final. No caso da incorporação de cinzas volantes e pneu moído constatou-se um melhoramento a nível das propriedades mecânicas, da resistência ao gelo e do isolamento térmico. Esta autora constatou ainda que a adição de cinzas volantes na pasta poderia ser realizada até percentagens em peso de cerca de 20%, sem qualquer diminuição nas características finais do produto. Para os restantes resíduos as incorporações terão de ser realizadas em quantidades mais moderadas, até cerca de 2.5% em peso.

Elwan *et al.*²¹, incorporaram escórias de alto forno e do convertidor provenientes da indústria do aço, em pastas de barro vermelho. A escória de alto forno apresenta teores apreciáveis de SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, SO₃ e BaO. A escória do convertidor, por sua vez apresenta quantidades apreciáveis de SiO₂, CaO, Fe₂O₃ e MnO. Os resultados obtidos por estes autores permitiram concluir que a incorporação de 10% de escória de alto forno aumenta a densidade e a resistência mecânica do produto. O efeito que as escórias do convertidor induzem é precisamente o oposto, ou seja, observa-se uma

diminuição das propriedades finais. Deste estudo, os autores concluíram que apenas as escórias provenientes do alto-forno poderiam ser aplicadas na preparação de pastas para a produção de tijolo.

A incorporação de resíduos sólidos galvânicos em pastas de barro vermelho foi objecto de estudo de Balaton *et al.*²². O resíduo composto por metais utilizados no processo de galvanização, decantados por um aditivo à base de ferro, foi inertizado numa pasta cerâmica de barro vermelho. Avaliaram-se os riscos ambientais da incorporação desta lama, rica em metais pesados, mediante testes de lixiviação e solubilização nos produtos cerâmicos cozidos, tendo-se concluído que as pastas não foram alteradas com incorporações até 2% de resíduo lavado.

No estudo sobre a adição de lamas provenientes de efluentes industriais em produtos de barro vermelho, Schirmer *et al.*²³ concluíram que ocorre uma estabilização na matriz cerâmica de metais pesados como o crómio, o zinco e o cobre, presentes neste tipo de resíduos.

Dos estudos até aqui apresentados a reutilização de resíduos sólidos na indústria cerâmica direccionou-se para os cerâmicos estruturais: tijolos, abobadilhas e telhas. Para além do factor produção, outra das razões desta escolha prende-se com as menores exigências de qualidade deste tipo de produtos (resistência mecânica, cor, retracção e porosidade). Ainda assim, o grau de inertização de alguns resíduos potencialmente perigosos pode ser insuficiente nestas matrizes porosas. De facto, o grau de maturação/vitrificação destes produtos é sempre incipiente e a formação de fases metalossilicatadas muito deficiente¹⁷.

A valorização de resíduos industriais também tem sido estudada noutros produtos cerâmicos, nomeadamente por incorporação em vidrados e cimentos.

O processo de vitrificação assume uma importância impar na imobilização de diferentes resíduos, mesmo os de natureza radioactiva. É, por isso, bastante usada não apenas para conceber um produto final utilizável mas, para inertizar resíduos antes da deposição¹⁷. Nesta lista incluem-se: (i) componentes de armamento; (ii) asbestos ou produtos derivados; (iii) solos contaminados; (iv) resíduos de moagem de urânio; (v) cinzas de incineração de RSU; etc.. Relativamente a outras técnicas de imobilização de substâncias perigosas, a vitrificação assegura as seguintes vantagens:

- ▶ incorporação na rede "desordenada" do vidro de quase todos os elementos da tabela periódica;
- ▶ as propriedades do vidro ou vidro-cerâmico obtido são totalmente independentes dos materiais de partida (naturais ou resíduos), dependendo unicamente da composição química final;
- ▶ ajuste de propriedades pelo uso de tecnologias bem conhecidas do fabrico do vidro e optimização de algumas características por cristalização;
- ▶ formulações vítreas flexíveis e capazes de acomodar variações processuais e de características (químicas e físicas) dos materiais.

Tem como desvantagens principais o seu elevado custo, alto consumo energético e ausência de produtos comerciais.

Nos vidrados, as perspectivas de incorporação de resíduos apresentam-se muito favoráveis. A principal limitação de emprego destes vidrados prende-se com factores de ordem estética. Certos elementos, como por exemplo, o ferro e o crómio podem conferir coloração ao produto final.

Pérez *et al.*²⁴, num estudo sobre a possibilidade de emprego de resíduos industriais como matérias-primas para a composição de vidrados, obtiveram resultados muito interessantes. Os vidrados produzidos com elevadas percentagens de poeiras metalúrgicas, resíduo rico em chumbo, areia de fundição, casco de vidro e resíduos de mármore, apresentavam uma microestrutura com uma série de fases cristalinas dispersas numa matriz vítrea. Do estudo concluíram que os vidrados obtidos apresentavam:

- boa resistência ao ataque químico;
- boas propriedades mecânicas, principalmente os vidrados com maior número de pequenos cristais;
- coeficiente de dilatação térmica, no intervalo de temperaturas entre 20-400°C, compatível com produtos de porcelana e terracota;
- bom acabamento superficial com ausência de defeitos.

Segundo os autores, os melhores resultados em termos de aspecto e coloração foram obtidos em peças cozidas entre as temperaturas de 1200 e 1250°C.

Alguns dos estudos mais recentes envolvem a utilização de cinzas volantes geradas pelas centrais termoeléctricas, escórias e lamas do sector metalúrgico, lamas e pedaços da extracção e corte de rochas naturais como matérias-primas para a composição de vidrados.

Muitos destes materiais não formam vidros cerâmicos isoladamente mas, podem constituir aditivos de formulações adequadas, constituídas por matérias-primas naturais, outros resíduos ou sub-produtos. Seguidamente resumem-se algumas experiências da literatura conduzidas com este propósito. Em alguns casos há combinação de diferentes resíduos:

Romero *et al.*²⁵ comprovaram que a partir de resíduos inorgânicos de diferente natureza (lamas da hidrometalurgia de zinco, cinzas de centrais térmicas, escórias e cinzas de incineradoras) bem como a mistura dos mesmos com outras matérias-primas, podem obter-se materiais sintéticos vítreos com amplas aplicações na construção.

A reutilização *in situ* de lamas residuais de uma indústria cerâmica produtora de peças decorativas até 3% em peso não acarreta alterações significativas nas condições de processamento e nas características do produto final, segundo Costa *et al.*¹⁰.

No estudo de Fernandes *et al.*⁷, analisaram-se os efeitos da incorporação de lamas da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica até 5% na pasta padrão, concluindo-se que não afectava as características de absorção de água, retracção linear e resistência mecânica. O produto acabado não apresentava mudança de tonalidade nem defeito típico intitulado de coração negro.

Monfort *et al.*²⁶ efectuaram um estudo de viabilidade económica em que a opção de adicionar caco cozido às composições do suporte de revestimento e pavimento de pasta vermelha, apresentava custos de gestão menores que a sua deposição em aterro. Efectivamente, os custos de trituração associados a estes materiais são compensados com a poupança nas matérias-primas, tornando-o assim viável do ponto de vista técnico e económico, sendo do ponto de vista ambiental a opção mais adequada para a gestão destes resíduos²⁷.

A valorização integral de três tipos de resíduos cerâmicos de proveniência distinta, como lamas de ETARi, resíduos de frita e caco cozido numa composição de pasta vermelha e num engobe até uma percentagem de resíduos no produto final de aproximadamente 8%, tem viabilidade técnica, ambiental e económica de acordo com Gabaldon *et al.*²⁹.

Oliveira *et al.*²⁸ elaboraram um estudo da reciclagem de lamas de estação de tratamento de águas residuais de *Colorifício* na formulação de engobes de monoporosa, onde se demonstra que teores de 3% não induziam alterações significativas nas suas propriedades.

A reutilização de resíduos de esmaltagem gerados na fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos, como matéria-prima constituinte da pasta é bastante versátil para a eliminação dos mesmos no próprio processo produtivo. Apresenta a desvantagem de criar uma depreciação dos resíduos, atendendo a que adquirem o mesmo valor das matérias-primas da pasta, geralmente bastante inferior ao valor do esmalte. Torna-se imprescindível uma homogeneização prévia da lama para evitar heterogeneidades que se podem repercutir negativamente na qualidade do produto acabado ⁹.

Gabaldón *et al.*²⁹, abordam o conceito de valorização como sendo o procedimento que permite o aproveitamento dos recursos contidos nos resíduos, sem pôr em perigo a saúde humana e sem utilizar métodos que possam causar prejuízos para o meio ambiente. Atendendo ao título deste trabalho, poder-se-á acrescentar, sem depreciação do seu valor.

A reciclagem de resíduos provenientes das estações de tratamento de águas residuais também é possível, utilizando-os como elementos fundentes para a obtenção de fritas, apresentando a vantagem de constituir por si mesma um processo de fabricação. Após homogeneização, os resíduos são atomizados e introduzidos como matérias-primas juntamente com outras, e alimentadas ao forno de fusão para a produção de novas fritas ⁵. Terá a desvantagem de só ser exequível em *colorifícios* possuidores de fornos de fusão.

A percentagem de incorporação de resíduos é determinada por critérios tecnológicos (processuais e propriedades finais) mas pode, no limite, atingir 100%, ou seja, corresponder a produtos constituídos exclusivamente por materiais reciclados.

Em conclusão, o redesenhar de uma nova matéria-prima cerâmica a partir de um resíduo exige alguns requisitos essenciais, como sendo: a separação adequada dos diferentes tipos de resíduos (ainda na unidade geradora), mistura eficiente de diferentes lotes, de forma a garantir uma boa homogeneidade, definição do pré-tratamento mais ajustado (moagem, secagem, etc.), selecção do vidrado de incorporação e identificação de aplicações. Para além da valorização material, evidencia-se a capacidade de inertização de substâncias perigosas.

Actualmente, segundo os dados que se conhecem, os resíduos de *Colorifícios* cerâmicos estão a ser em grande parte encaminhados para cimenteiras (cimento Portland), mediante o pagamento de uma Ecotaxa, constituindo, assim, uma forma de reciclagem dos mesmos sem qualquer valorização.

2.5 Produção Nacional de Resíduos do Sector Cerâmico

O conhecimento da origem, características e operações a que são submetidos os resíduos industriais constitui uma das principais prioridades para a adopção de estratégias adequadas de gestão de resíduos.

A indústria cerâmica é um sector muito relevante no tecido empresarial do país, com especial incidência na zona Centro.

Em matéria de resíduos industriais trata-se de um sector bastante significativo, contribuindo com cerca de 12.2% da quantidade produzida pelas indústrias transformadoras da região Centro. Relativamente a resíduos perigosos verifica-se que neste sector a sua produção é praticamente desprezável, representando somente 0.7% do total produzido pela indústria transformadora, onde a grande maioria (93%) corresponde a óleos usados³⁰. Na Figura 2.6 mostra-se a evolução da produção de resíduos no período 2000 e 2001, salientando-se uma tendência positiva de diminuição das quantidades de resíduos perigosos gerados, assim como um acréscimo das quantidades de resíduos valorizadas em detrimento das eliminadas.

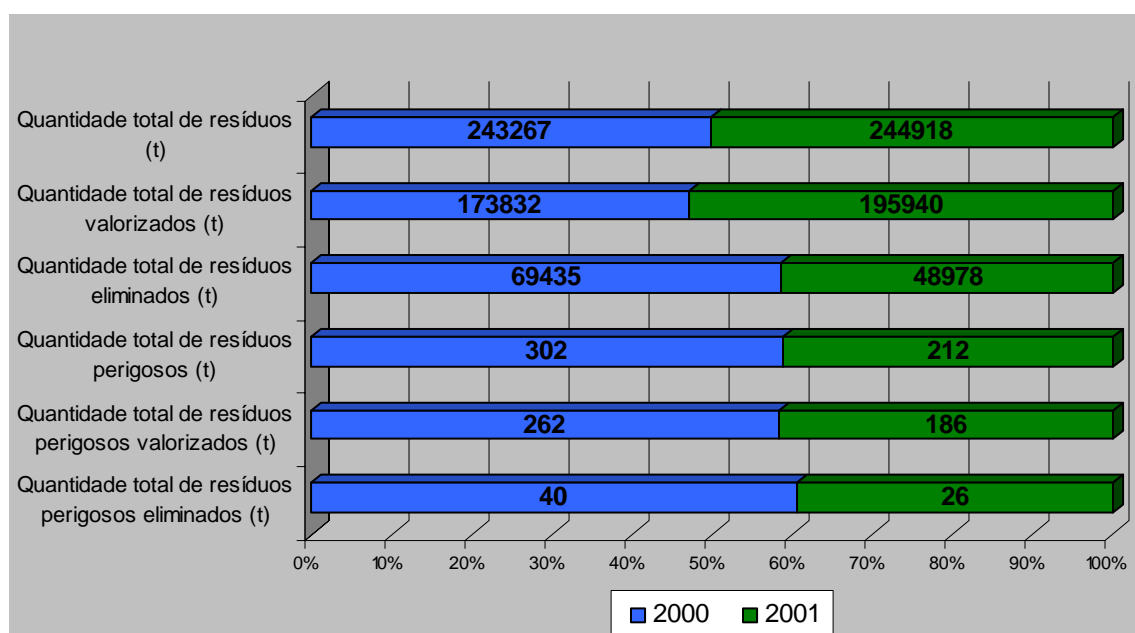


Figura 2.6 Produção de resíduos e percentagens relativas da indústria cerâmica da região Centro, anos 2000 e 2001.³⁰

De forma a facilitar a caracterização das indústrias do sector cerâmico e posterior tratamento do sector em análise, agruparam-se as empresas tendo por base a actividade industrial nele exercida, de acordo com a Classificação Portuguesa das Actividades Económicas (CAE).

Na Tabela 2.2 encontram-se as quantidades de resíduos produzidas por CAE, em 2001³⁰.

Tabela 2.2 Quantidade de resíduos por CAE, ano 2001.³⁰

| Designação | CAE | Quantidade (t) | Quantidade (%) |
|---|--------------|---------------------------|---------------------------|
| Olaria de barro | 26211 | 547 | 0.2 |
| Fabricação de artigos de uso doméstico de faiança, porcelana e grés fino | 26212 | 19828 | 8.1 |
| <i>Fabricação de artigos de ornamentação de faiança, porcelana e grés fino</i> | 26213 | 7607 | 3.1 |
| Fabricação de artigos cerâmicos para usos sanitários | 26220 | 29197 | 11.9 |
| Fabricação de outros produtos em cerâmica para usos técnicos | 26240 | 19 | 0.0 |
| Fabricação de produtos cerâmicos refractários | 26260 | 398 | 0.2 |
| Fabricação de azulejos | 26301 | 5652 | 2.3 |
| Fabricação de ladrilhos, mosaicos e placas refractária | 26302 | 68431 | 27.9 |
| Fabricação de tijolos e telhas | 26401 | 90997 | 37.2 |
| Fabricação de abobadilha | 26402 | 20846 | 8.5 |
| Fabricação de outros produtos de barro para a construção | 26403 | 1396 | 0.6 |

Através da Tabela 2.2 constata-se ser o sector da Fabricação de tijolos e telhas o que produz a maior quantidade de resíduos (cerca de 37% da quantidade global). O sector da Fabricação de artigos de ornamentação de faiança, porcelana e grés fino (CAE 26213), no qual se insere o *Colorificio* em análise, produziu, no ano de 2001, cerca de 7600 t de resíduos.

A Tabela 2.3 apresenta os dados relativos ao tipo de resíduos, segundo o Catálogo Europeu dos Resíduos (CER), produzidos nos estabelecimentos com CAE 26213.³¹

Tabela 2.3 Produção de Resíduos nos estabelecimentos com CAE 26213 de acordo com o código CER, percentagem, quantidade valorizada e eliminada, anos 2000 e 2001.³¹

| Código CER | Descrição | Ano 2000 | | | Ano 2001 | | |
|------------|---|------------|------|------------|------------|------|------------|
| | | Quant. (t) | % | Valor. (t) | Quant. (t) | % | Valor. (t) |
| 101201 | resíduos antes da preparação da mistura (antes do processo térmico) | 1069 | 22.1 | 1043 | 2244 | 29.5 | 2237 |
| 101206 | moldes fora de uso | 1136 | 23.5 | 1113 | 1684 | 22.1 | 1665 |
| 101207 | revestimentos e refractários usados | 914 | 18.9 | 910 | 11 | 0.1 | 10 |
| 101299 | outros resíduos não anteriormente especificados | 1012 | 21.0 | 113 | 2386 | 31.4 | 1841 |
| 190804 | resíduos de instalações de tratamento de resíduos | 692 | 14.3 | 484 | 1271 | 16.7 | 1017 |
| | Resíduos Perigosos | 3 | 0.1 | 3 | 5 | 0.1 | 5 |
| | Óleos Usados | 3 | 0.1 | 3 | 4 | 0.1 | 4 |
| | | | | | | | 0 |

Pela análise da Tabela 2.3, constata-se haver em 2001 uma diminuição acentuada da produção de resíduos de revestimentos e refractários usados (CER 101207), acompanhado por um forte aumento dos resíduos antes da preparação da mistura (CER 101201) e outros resíduos não anteriormente especificados (CER 101299). Os que directamente se identificam com parte do resíduo para valorização, dizem respeito à classe CER 19 (Resíduos de Instalações de Tratamento de Resíduos), verificando-se que constituem cerca de 17% da totalidade produzida no ano de 2001 e destes, cerca de 20% não sofreram qualquer processo de reutilização.

Na Figura 2.7 encontram-se representados graficamente os dados de produção de resíduos do ano de 2001, referentes aos códigos CER que representam mais de 99% da produção global.

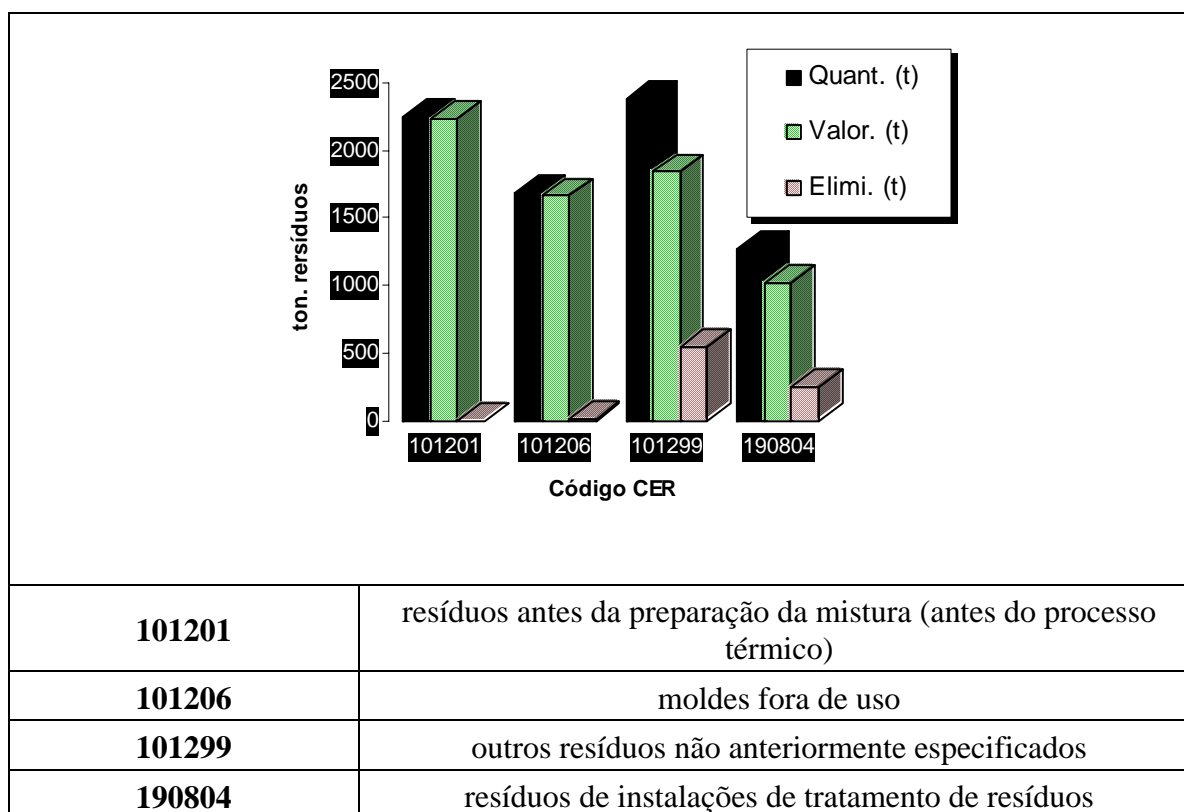


Figura 2.7 Produção e discriminação de alguns dos resíduos segundo o código CER, ano 2001.³¹

Somente para os códigos CER 101299 e para o código CER 190804 a percentagem de resíduos eliminados passa a ter significado, 23% e 20%, respectivamente. No universo dos resíduos provenientes das ETARi eliminaram-se aproximadamente 254 das 1271 t geradas em 2001.

3

REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

Este capítulo aborda a proveniência dos resíduos objecto deste estudo e o pré-tratamento que é necessário aplicar aos mesmos. Descreve igualmente as várias matérias-primas utilizadas, apresenta a metodologia seguida na sua caracterização e preparação bem como a caracterização dos produtos obtidos.

3.1 Caracterização dos Resíduos

3.1.1 Proveniência dos Resíduos

Da actividade laboral de um *Colorifício* cerâmico durante quase duas décadas, resultaram uma enormidade e diversidade de resíduos que correspondem essencialmente a lamas de ETARi, produtos não-conformes, excedentes produtivos e ocasionalmente produtos sem rotatividade de stock, armazenados aleatoriamente. Nestes encontram-se toda a variedade de produtos usados na Indústria Cerâmica, com as implicações que daí advêm: flutuação de composições, presença de compostos orgânicos e pigmentos, etc.. Uma distribuição aproximada por tipologia de produto encontra-se na Tabela 3.1 e Figura 3.1.

Tabela 3.1 Distribuição aproximada dos resíduos a recuperar por tipologia.

| Tipologia do resíduo | Quantidade (t) |
|---------------------------------|-----------------------|
| Esmaltes Cerâmicos Sólidos | 58.5 |
| Esmaltes Cerâmicos em Suspensão | 20.0 |
| Fritas | 46.8 |
| Lamas de ETARi | 85.2 |
| Outros | 5.0 |
| Total | 215.5 |

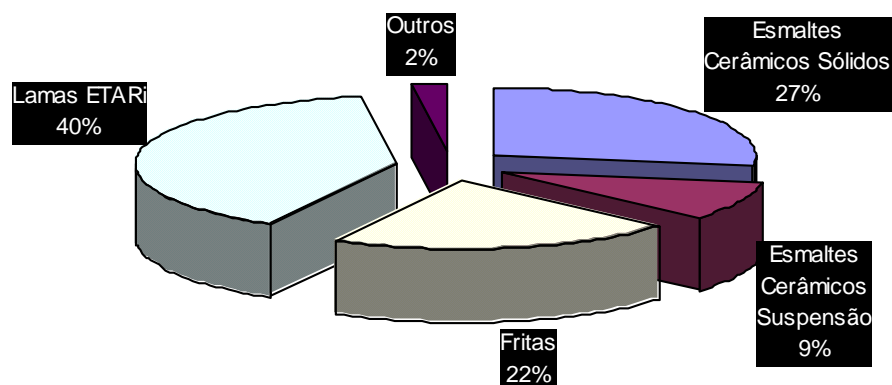


Figura 3.1 Distribuição percentual aproximada dos resíduos a recuperar por tipologia.

É sobre o conjunto destes diferentes resíduos, após tratamento adequado, que incide o actual estudo de valorização.

3.1.2 Tratamento dos Resíduos

Esta etapa pressupõe a definição das necessidades de pré-tratamento dos resíduos, de forma a torná-los reutilizáveis. A Figura 3.2 sintetiza esquematicamente as etapas mais importantes a seguir, de forma a potencialmente “redesenhar” uma nova matéria-prima a partir de um resíduo, tentando encontrar uma solução final que aponte para a sua incorporação num vidro ou mesmo a obtenção de novos produtos e novas aplicações.

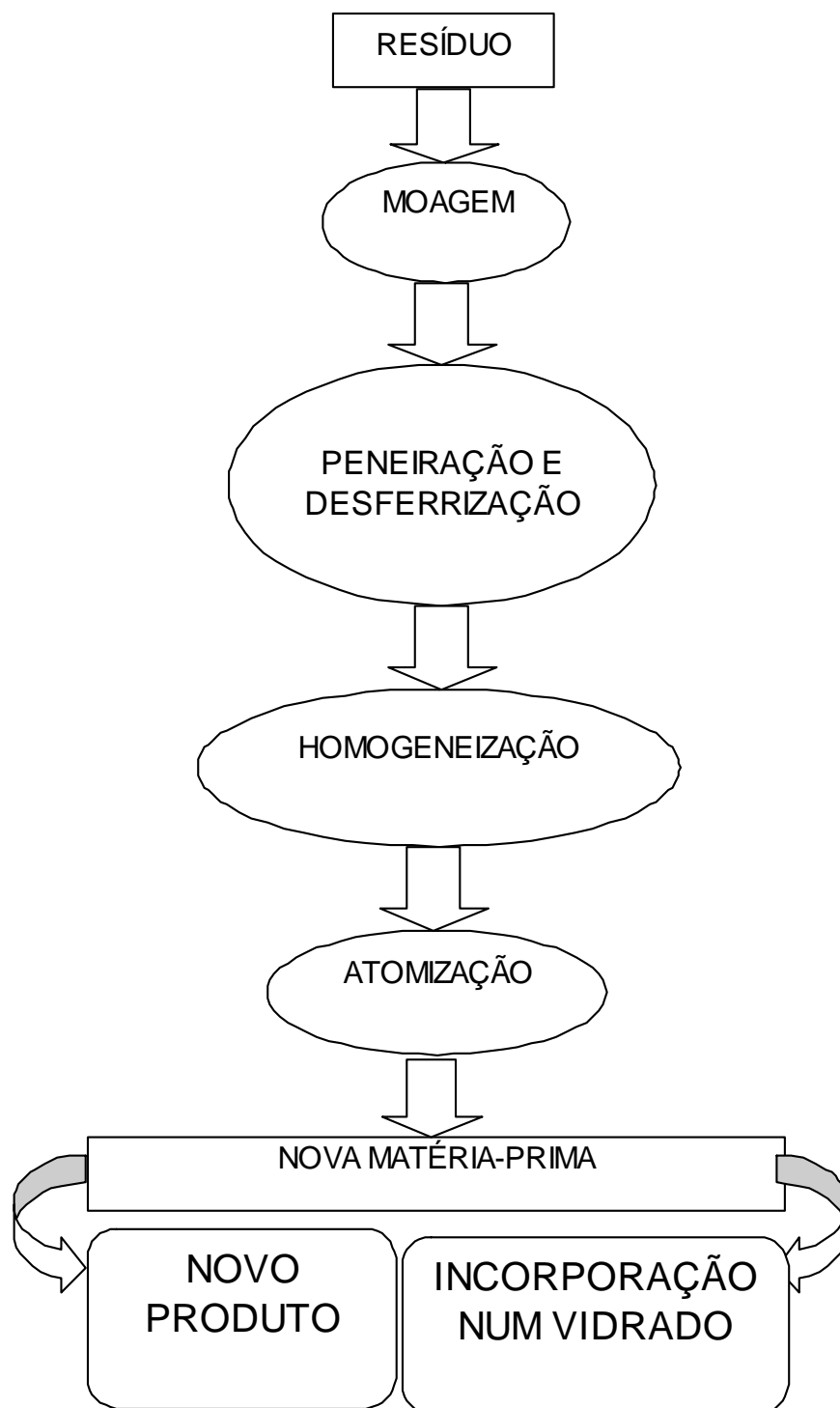


Figura 3.2 Representação esquemática das etapas de pré-tratamento do resíduo.

Da Figura 3.2 depreendem-se algumas operações unitárias de extrema importância para a qualidade da nova matéria-prima: cominuição, peneiração e desferrização, homogeneização e, por último, a atomização. Tendo como objectivo alargar a possibilidade

de utilização desta nova matéria-prima, pretende-se obter um resíduo ao peneiro de 45 μ m inferior a 1.5% em peso e uma humidade inferior a 5%.

No final de todas estas etapas é muito importante a identificação e avaliação dos constrangimentos surgidos e as potencialidades de cada solução.

Atendendo ao elevado volume de resíduo a tratar e às operações envolvidas, recorrer-se-á a um equipamento de preparação de pasta desactivado de uma unidade de produção de pavimentos cerâmicos. A sua proximidade geográfica relativamente ao *colorifício* trará a enorme vantagem de tornar os custos de transporte ínfimos.

De realçar que a condição essencial para a realização desta etapa do projecto foi a disponibilidade de uma unidade cerâmica cuja unidade de preparação de pasta se encontrava desactivada.

Após esta etapa de tratamento dos resíduos, e de forma a facilitar a interpretação deste trabalho, designar-se-á o material resultante como sub-produto.

3.2 Matérias-primas

De forma a tornar mais explícita as matérias-primas usadas nas diferentes abordagens, ir-se-á subdividir este item, conforme a seguir se descreve.

3.2.1 Matérias-primas Base

Neste projecto entendem-se como matérias-primas base as resultantes do pré-tratamento realizado aos resíduos (ver ponto 3.1.2). Assim sendo, os dois sub-produtos resultantes, lotes 1 e lote 2, constituem as matérias-primas base, cuja metodologia de caracterização se apresenta num ponto posterior (3.4.1). A obtenção dos dois lotes resulta do reduzido volume do equipamento de homogeneização, turbo diluidores, não permitindo produzir um lote único.

3.2.2 Matérias-primas dos Vidrados com Incorporação

Para o estudo de incorporação dos lotes 1 e 2 em vidrados já existentes, optou-se por constituir uma listagem de prioridades que obedeceu aos seguintes critérios: integração em produtos de maior produção e tipologia de produto com “menor” grau de exigência. Seguindo os critérios atrás descritos resultaram as composições de partida, Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

Tabela 3.2 Matérias-primas da composição A–Esmalte Mate Monocozedura (Pavimento).

| Referência da matéria-prima | % (peso) |
|------------------------------------|-----------------|
| Areia lavada | 15.5 |
| Areia zircônio | 6.1 |
| Argila extrudida A | 3.8 |
| Caulino A | 6.3 |
| Coríndon | 22.5 |
| Frita mate plúmbea A | 19.1 |
| Frita transparente aplúmbea A | 19.1 |
| Frita transparente aplúmbea B | 7.6 |
| Total | 100.0 |

Tabela 3.3 Matérias-primas da composição B–Engobe Monoporosa (Revestimento em monocozedura).

| Referência da matéria-prima | % (peso) |
|------------------------------------|-----------------|
| Argila extrudida B | 45 |
| Caulino B | 159 |
| Frita especial aplúmbea A | 227 |
| Frita especial aplúmbea B | 159 |
| Silicato de zircônio moído | 91 |
| Sílica moída | 318 |
| Total | 100.0 |

As percentagens aproximadas de óxidos dos elementos constituintes encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Percentagem aproximada de óxidos dos diferentes elementos nas duas composições de incorporação, obtida por EFRX.

| Componentes (%) | Composição A | | Composição B | |
|--------------------------------|--------------|---------------------|--------------|------------|
| | Esm. | Mate de monoczedura | Engobe | Monoporosa |
| Al ₂ O ₃ | | 29.7 | | 10.8 |
| B ₂ O ₃ | | 2.4 | | 1.0 |
| BaO | | 0.4 | | 0.0 |
| CaO | | 9.4 | | 3.3 |
| K ₂ O | | 1.3 | | 2.8 |
| MgO | | 0.5 | | 0.2 |
| Na ₂ O | | 0.7 | | 2.5 |
| PbO | | 1.6 | | 0.0 |
| SiO ₂ | | 47.3 | | 68.0 |
| TiO ₂ | | 0.0 | | 1.9 |
| ZnO | | 2.4 | | 0.0 |
| ZrO ₂ | | 4.2 | | 9.7 |
| Total | | 100.0 | | 100.0 |

A estas composições adicionaram-se valores ponderais de material dos lotes 1 e 2 nas percentagens indicadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Composições dos ensaios de incorporação em vidrados dos lotes 1 e 2.

| Composições | A | A+3%L ₁ | A+6%L ₁ | A+1%L ₂ | A+3%L ₂ | B | B+3%L ₁ | B+6%L ₁ | B+1%L ₂ | B+3%L ₂ |
|-------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Comp. A | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | |
| Comp. B | | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Lote 1 | | 3 | 6 | | | | 3 | 6 | | |
| Lote 2 | | | | 1 | 3 | | | | 1 | 3 |

3.2.3 Matérias-primas do Novo Produto

Tratando-se de um trabalho de desenvolvimento de um novo padrão, tendo por base os lotes 1 e 2, não existiam limitações quanto à utilização das mais variadas matérias-primas, todas as existentes no *Colorificio*. O ponto de partida tinha como propósito a constituição de um esmalte base tendo como componentes essenciais (preferencialmente únicos) os lotes 1 e 2, que poderiam ser combinados entre si, seguidos de uma etapa de decoração, procedimento habitual no desenvolvimento de novos produtos. Assim sendo,

após a realização de alguns ensaios, surgiu como esmalte base, para a elaboração de uma peça de monoazedura de pavimento, a composição constante da Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Matérias-primas da composição do esmalte base do desenvolvimento do novo produto.

| Referência da matéria-prima | % (peso) |
|------------------------------------|-----------------|
| Alumina calcinada | 13.8 |
| Lote 1 | 40.7 |
| Lote 2 | 40.7 |
| Pigmento bege 1 | 1.6 |
| Pigmento castanho 1 | 2.4 |
| Pigmento rosa 1 | 0.8 |
| Total | 100.0 |

Cuja composição química, aproximada, se encontra na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Percentagem aproximada de óxidos dos diferentes elementos no esmalte base do desenvolvimento do novo produto, obtida por EFRX.

| Componentes (%) | Esmalte base |
|---------------------------------|---------------------|
| Al ₂ O ₃ | 9.5 |
| B ₂ O ₃ | 18.2 |
| BaO | 0.6 |
| CaO | 6.5 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.8 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.4 |
| K ₂ O | 1.8 |
| Li ₂ O | 0.1 |
| MgO | 0.6 |
| Na ₂ O | 1.8 |
| Outros | 2.1 |
| PbO | 4.3 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 0.2 |
| SiO ₂ | 41.6 |
| TiO ₂ | 0.2 |
| V ₂ O ₅ | 0.2 |
| ZnO | 4.1 |
| ZrO ₂ | 6.0 |
| Total | 100.0 |

Esta composição surge atendendo ao propósito inicial de consumo máximo dos lotes de sub-produto. Habitualmente numa composição com esta tipologia, esmalte de pavimento, a percentagem de frita não excede 40%.

Para a decoração da peça cerâmica vidrada utilizaram-se, numa fase inicial, 3 serigrafias e 1 esmalte fumado cujas composições se encontram na Tabela 3.8 e percentagem de óxidos na Tabela 3.9.

Tabela 3.8 Matérias-primas da composição das serigrafias e fumados decorativos do desenvolvimento do novo produto.

| Matérias-primas | 1ª Serigrafia (S1) | 2ª Serigrafia (S2) | 3ª Serigrafia (S3) | 1º Fumado (F1) |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Base serigráfica 1 | 83.8 | 86.4 | 79.4 | |
| Base serigráfica 2 | | | | 84.8 |
| Pigmento amarelo 1 | 1.4 | | 4.8 | |
| Pigmento amarelo 2 | | | | 1.7 |
| Pigmento azul 1 | | | | 0.4 |
| Pigmento bege 1 | 4.8 | | | |
| Pigmento bege 2 | | 9.5 | 8.7 | |
| Pigmento castanho 1 | 8.2 | 3.1 | | |
| Pigmento castanho 2 | 1.8 | | | |
| Pigmento castanho 3 | | 1.0 | | |
| Pigmento castanho 4 | | | 4.0 | 13.1 |
| Pigmento castanho 5 | | | 3.2 | |
| Total | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Tabela 3.9 Percentagem aproximada de óxidos dos diferentes elementos nas serigrafias e fumados decorativos do desenvolvimento do novo produto.

| Componentes (%) | 1ª Serigrafia (S1) | 2ª Serigrafia (S2) | 3ª Serigrafia (S3) | 1º Fumado (F1) |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Al ₂ O ₃ | 22.9 | 22.3 | 21.3 | 24.6 |
| B ₂ O ₃ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.8 |
| CaO | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 16.1 |
| Cr ₂ O ₃ | 3.2 | 1.3 | 2.0 | 3.3 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.2 | 1.3 | 2.0 | 3.3 |
| K ₂ O | 3.9 | 4.0 | 3.7 | 0.1 |
| MgO | 3.9 | 4.0 | 3.7 | 0.2 |
| Na ₂ O | 3.6 | 3.8 | 3.5 | 0.1 |
| PbO | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 1.2 | 0.0 | 1.6 | 0.6 |
| SeO ₂ | 8.1 | 8.4 | 7.7 | 0.0 |
| SiO ₂ | 45.1 | 51.6 | 48.9 | 35.3 |
| V ₂ O ₅ | 0.7 | 0.0 | 0.0 | 0.1 |
| ZnO | 3.2 | 1.7 | 2.4 | 4.1 |
| ZrO ₂ | 1.2 | 1.7 | 3.1 | 10.4 |
| Total | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

A composição dos diferentes elementos decorativos, serigrafias e fumados, aproximam-se da de produtos desta tipologia, 80 a 90% de base serigráfica neutra sendo o restante de pigmentos, conferindo assim a tonalidade pretendida para a peça cerâmica.

O remate da peça é dado com um esmalte final de composição igual ao esmalte base. A ficha de aplicação do produto ficará então resumida conforme os pontos constantes na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Ficha de aplicação industrial do novo produto.

| Refª. Produto | Peso a aplicar(g) | Densidade da aplicação (g/l) |
|----------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Engobe Produção | 30-33 | 1350 |
| Esmalte base | 45-50 | 1580 |
| 1ª Serigrafia | 0.5 | 1700 |
| 2ª Serigrafia | 0.5 | 1700 |
| 3ª Serigrafia | 0.5 | 1700 |
| Esmalte fumado | 2-3 | 1400 |
| Esmalte base | 10-20 | 1500 |

A este produto final corresponderá a referência denominada de “Cotto” Bege.

3.3 Preparação das Matérias-primas

Todas as matérias-primas citadas anteriormente foram secas a 120°C numa estufa laboratorial, até peso constante. Para os ensaios em suspensão a barbotina foi preparada em moinhos laboratoriais (1 dm³) de bolas de alumina sinterizada, ajustando-se o tempo de moagem até obter um resíduo aproximado de 1.5% (v/v) retido em malha de abertura de 45 µm. A carga moente de bolas teve a seguinte distribuição: 550 g de bolas de diâmetro ¾ polegada e 200 g de ½ polegada. A percentagem de água usada foi de 40%. Nos ensaios preliminares de cozedura foram aplicadas camadas de esmalte utilizando a fieira manual (espessura de camada de 0.3 mm), sobre os suportes industriais de pavimento e revestimento semi-engobados. A cozedura foi realizada num forno laboratorial de rolos (Kemac FL6), com os ciclos de cozedura que a seguir se descrevem:

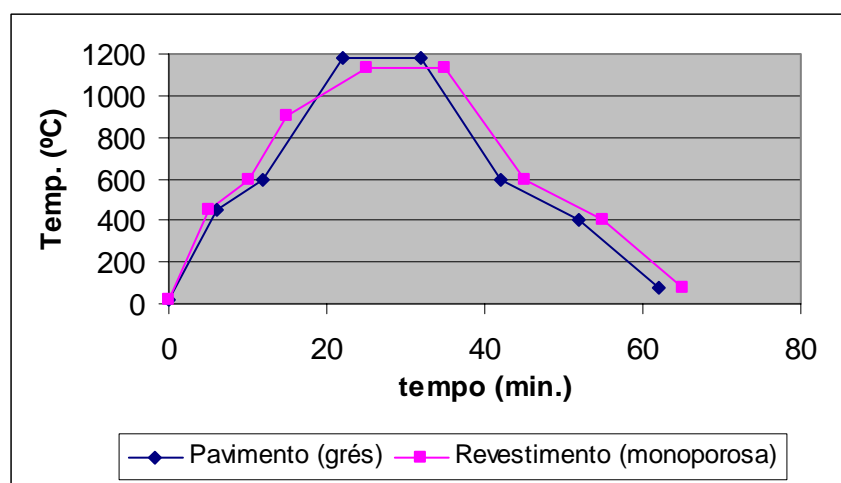


Figura 3.3 Curvas de cozedura usadas nos ensaios preliminares em forno de rolos laboratorial.

Para os ensaios de cozedura das matérias-primas base sob a forma de monólito, prensou-se o pó resultante da barbotina seca humedecido a 6% numa prensa laboratorial C.C.R. di Nannetti (Mod. P/MIGNON) a 100 bar, cozendo as pastilhas formadas num forno de gradiente Nabertherm (Mod. 010019). A temperatura máxima foi de 1200°C e gradiente entre canas de aproximadamente 50°C, o que permite, num único ciclo, realizar o varrimento de temperaturas de 1000 a 1200°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min. e o patamar à temperatura máxima de 30 min..

Para a cozedura de provetes para dilatação utilizou-se uma mufla Nannetti (Mod. G.V.), com taxa de aquecimento e arrefecimento de 10°C/min., patamar de 30 min. e temperatura máxima variável.

Para a preparação do esmalte base e esmalte fumado, usados na preparação do novo produto, usaram-se moinhos Alsing de 500 e 120 dm³ de capacidade respectivamente, com 40% (m/m) de água e ajuste do resíduo a 45 µm respectivamente 1.5% e 0.5% (v/v). O ajuste posterior para as densidades de trabalho foi realizado mediante a adição de água.

Na preparação das serigrafias usou-se um veículo serigráfico (ref^a. SF305–Lamberti) a 70% em massa. Atendendo a que as matérias-primas já se encontravam micronizadas, procedeu-se unicamente à sua dispersão e homogeneização num agitador.

As diferentes aplicações foram levadas a cabo numa linha industrial mediante utilização de aerógrafos e máquinas serigráficas planas.

Recorreu-se à cozedura das peças em ciclo industrial de pavimento (aproximadamente 1170°C, ciclo de 50 min.) em forno de rolos monoestrato.

3.4 Metodologia de Caracterização das Matérias-primas

Tal como no ponto anterior, procedeu-se a uma sub-divisão deste item em metodologia para a caracterização dos lotes 1 e 2, vidrado com incorporação e do novo produto.

3.4.1 Metodologia de Caracterização das Matérias-primas Base

Na perspectiva de reutilização e valorização, os sub-produtos foram submetidos a uma série de ensaios de caracterização física, química, mineralógica e microestrutural, conforme descrição da Figura 3.4.

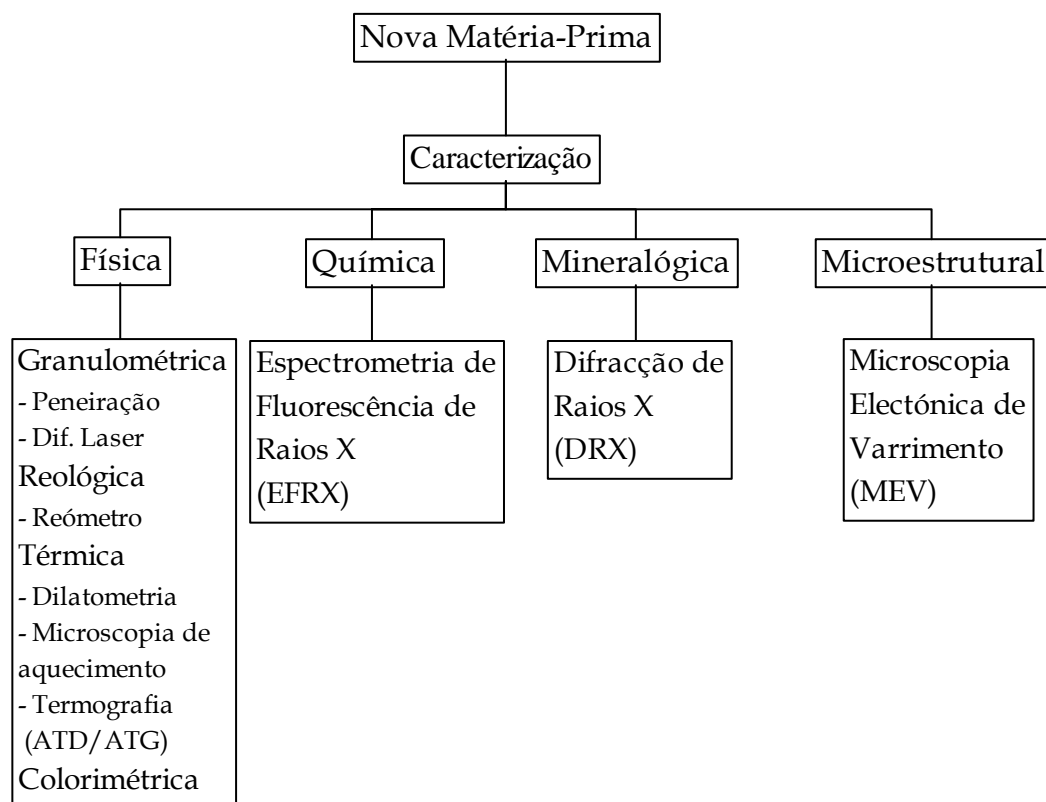


Figura 3.4 Fluxograma das análises de caracterização das matérias-primas base (sub-produtos).

3.4.1.1 Caracterização Física

3.4.1.1.1 *Análise Granulométrica*

(i) Peneiração

A peneiração é, com certeza, a técnica mais antiga e mais simples de análise granulométrica. A técnica é aplicável a partículas com dimensão que pode descer até cerca de 5 μm mas não para materiais muito finos, devido à dificuldade em obter redes finas tecidas com exactidão, de resistência suficiente, e porque os peneiros se entopem. Este método consiste no uso de um conjunto de peneiros empilhados por ordem crescente do diâmetro dos orifícios, que deve variar de acordo com uma progressão geométrica de razão $\sqrt{2}$. Coloca-se a amostra no topo (peneiro de orifício maior), sendo obrigada a passar

através das aberturas da rede, provocando-se a vibração do conjunto numa base adequada.⁴⁷

Existem muitas variáveis a ter em conta quando se fala de eficiência de uma operação de peneiração, nomeadamente as características do material a analisar (gama de diâmetros, percentagem de partículas com diâmetro próximo do da abertura do peneiro, forma, tendência para aglomeração, etc.), quantidade do material usado e processo de agitação utilizado.

Os ensaios foram realizados utilizando peneiros Ceramic Instruments da série ASTM e mesa vibratória Macchina Macina Smalto (MMC).

(ii) Espectrometria de Difracção Laser

A principal vantagem da utilização de aparelhos de análise granulométrica que se baseiam na dispersão da luz consiste no facto de estes fazerem uso de princípios teóricos para determinar a granulometria das amostras, não necessitando de calibração e sendo expeditas.

Nesta técnica, a distribuição espacial da intensidade luminosa, provocada pela presença das partículas na trajectória do feixe luminoso, é medida e transformada numa distribuição de tamanhos. Esta técnica baseia-se no pressuposto que a quantidade total de energia luminosa que é dispersa (difractada) por uma partícula é proporcional à área projectada e, assim, o diâmetro equivalente será o de uma esfera com a mesma área projectada, a qual origina um padrão de dispersão idêntico ao da partícula.⁴⁸

O Mastersizer 2000 é um equipamento desenvolvido para determinar a distribuição de tamanhos de partículas com dimensão entre 0.01 e 2000 μm .⁴⁹

O uso deste aparelho permite obter distribuições volumétricas cumulativas e fraccionais, bem como dimensões médias que as caracterizam:

$D_{4.3}$: diâmetro médio calculado numa dimensão linear, pesado em volume;

$D_{3.2}$: diâmetro médio calculado numa dimensão linear, pesado em área;

d_{10} : diâmetro tal que 10% do material tem uma dimensão inferior ou igual a esse valor;

d_{50} : diâmetro que corresponde a uma frequência cumulativa de 50% (mediana da amostra);

d_{90} : diâmetro tal que 90% do material tem uma dimensão igual ou inferior a esse valor.

3.4.1.1.2 *Comportamento Reológico*

O ajuste da distribuição granulométrica após moagem depende de vários factores, podendo ser considerados como os mais importantes a qualidade, distribuição de tamanhos e quantidade de carga moente, o volume de sólidos a ser triturado e as propriedades reológicas da suspensão, além das características intrínsecas dos moinhos e seu funcionamento. Por outro lado, essa distribuição está directamente relacionada com o empacotamento das partículas na camada de esmalte antes da queima, o qual, por sua vez, determina, para um determinado ciclo térmico, o seu grau de sinterização ou fusão, dos quais dependem as características do vidro resultante, tais como brilho, rugosidade, desenvolvimento de cor, porosidade, etc..^{50,51}

A propriedade física que permite avaliar a resistência oferecida pelo fluido à deformação é a viscosidade.

Define-se tensão de corte como:

$$\tau = \frac{F}{A} [Pa] \quad (3.1)$$

em que F é a força tangencial aplicada e A a área da superfície sobre a qual é aplicada a força.⁵²

Recorrendo à reometria oscilatória, é possível ter acesso à caracterização de materiais com algumas estruturas complexas, não evidenciadas por experiências de corte, dado que os testes oscilatórios permitem separar as propriedades viscosas e elásticas.⁵⁴

A sequência de testes de varrimento de tensão permite identificar valores de tensão para os quais o material se encontra dentro do regime viscoelástico linear, onde as funções do material G' e G'' são independentes dos valores de tensão seleccionados.⁵⁴

A informação estrutural é obtida pelo varrimento de frequência (ω), para o valor de tensão seleccionada pelo teste de varrimento de tensão.⁵³

(i) Reometria Oscilatória

As suspensões coloidais concentradas apresentam comportamento viscoelástico, que pode ser melhor caracterizado por medições reológicas dinâmicas ou técnicas oscilatórias.⁵³

Deste modo, ao ser aplicada uma tensão sinusoidal a um material viscoelástico linear, este vai deformar e a velocidade de deformação vai também variar sinusoidalmente com o tempo^{54,55}.

Dependendo da relação das propriedades viscosas e elásticas, haverá um desfasamento, ϕ , entre as duas funções (tensão e deformação):

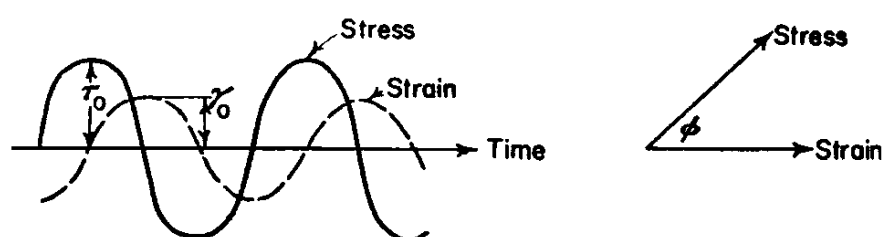


Figura 3.5 Evolução da tensão e deformação de corte.⁵²

Para sólidos perfeitos, o ângulo de fase é zero: $\phi=0^\circ$, o que significa que a energia é completamente armazenada (materiais puramente elásticos).

Para materiais viscoelásticos, o ângulo da fase varia entre 0° e 90° .

Para líquidos puros, a tensão e a deformação encontram-se em quadratura: $\phi=90^\circ$, e a energia é completamente dissipada (materiais puramente viscosos).

- **Módulo complexo, $G^*(\omega)$**

O módulo complexo, $G^*(\omega)$ é definido por:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (3.2)$$

e pode calcular-se experimentalmente, por medições oscilatórias, fixando a amplitude do corte e medindo a amplitude de deformação.

A parte real $G'(\omega)$ é chamada módulo de carga e representa as propriedades elásticas do material:

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cos \Phi \quad (3.3)$$

A parte imaginária $G''(\omega)$ denomina-se módulo de perda e representa as propriedades viscosas do material:

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \sin \Phi \quad (3.4)$$

Estas relações podem observar-se na Figura 3.6:

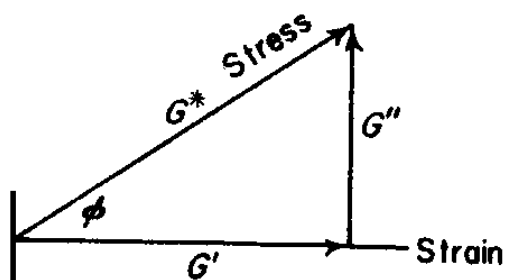


Figura 3.6 Esquema ilustrativo da relação dos módulos de carga e perda.⁵²

- **Viscosidade dinâmica complexa, $\eta^*(\omega)$**

A partir dos módulos mencionados anteriormente é possível definir a viscosidade dinâmica complexa:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad (3.5)$$

onde $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ e $\eta'' = \frac{G'}{\omega}$.

Na Figura 3.7 encontram-se ilustrados alguns casos típicos.

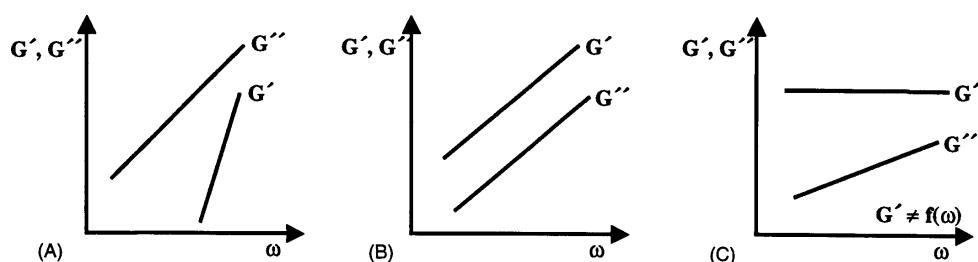


Figura 3.7 Representação esquemática do comportamento oscilatório em função de frequência para: (A) líquido, (B) gel e (C) sólido.⁵²

É frequente também o comportamento típico de uma pasta, em que se verificam as mesmas tendências das curvas das funções G' e G'' , mas onde $G'' > G'$, ou seja, há um predomínio das forças viscosas.

(ii) Factores que Afectam o Comportamento Reológico

As propriedades reológicas representam o efeito macroscópico da conjugação das forças microscópicas que estão em jogo numa suspensão.

Existem diversos factores que influenciam a intensidade e natureza das forças a actuar e, conseqüentemente, o seu comportamento reológico⁵⁶:

- ❖ temperatura: influencia as propriedades físicas dos materiais;
- ❖ concentração: maior ou menor concentração de sólidos implica alterações na estabilidade do sistema, dependendo da natureza (atractiva ou repulsiva) e da intensidade das interacções inter-particulares que se estabelecem;
- ❖ composição da frita e da solução aquosa: vão influenciar a carga iónica presente no meio, o que também altera a estabilidade da suspensão e o equilíbrio de forças existentes.
- ❖ granulometria: o tamanho das partículas tem influência no processo de sedimentação e também na estabilidade da suspensão uma vez que, consoante a área específica das partículas, há forças que predominam sobre outras, alterando o equilíbrio. O maior ou menor campo de contacto entre as partículas tem também influência no comportamento reológico.

O comportamento reológico foi caracterizado recorrendo a uma sequência de testes que se realizaram num reómetro de tensão controlada da *Haake*. Consideraram-se dois tempos de análise: 0 horas (sem repouso) e 48 horas, permitindo estudar uma das variáveis que podem afectar a solubilidade das fritas em suspensões de esmaltes: tempo de repouso⁵⁷.

3.4.1.1.3 *Caracterização Térmica*

(i) *Análise Dilatométrica*

A dilatação ou expansão térmica de materiais cerâmicos é uma propriedade muito importante, na medida em que pode influir decisivamente na respectiva resistência ao choque térmico. É muito frequente utilizar os resultados de ensaios dilatométricos para averiguar e controlar o acordo entre a pasta e o vidrado, que depende da variação relativa dos seus tamanhos quando sujeitos a variações de temperatura. Apesar de não ser uma análise infalível, é muito utilizada na indústria a fim de evitar o fendilhamento ou destaque do vidro.⁵⁸

Trata-se de uma técnica na qual a dimensão de uma substância é medida em função da temperatura enquanto essa substância é sujeita a um ciclo de temperatura controlado, recorrendo-se ao uso de um dilatómetro.

Quando um corpo de determinado comprimento inicial L_0 é aquecido entre duas temperaturas T_1 e T_2 , sofre uma variação de dimensões (Δl). A dilatação térmica linear unitária por cada grau de elevação de temperatura é conhecido por coeficiente de dilatação térmica linear, α ⁵⁹:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{L(T_2) - L(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (3.6)$$

onde:

L_0 = comprimento inicial da amostra,

$L(T_2)$, $L(T_1)$ = comprimento da amostra às temperaturas T_2 e T_1 ;

Δl = alteração do comprimento da amostra entre as temperaturas T_2 e T_1 .

De um modo geral as dimensões do corpo cerâmico aumentam com a temperatura, proporcionalmente ao seu coeficiente de dilatação térmica, sendo naturalmente reversíveis após cessar a solitação térmica. As variações dimensionais irreversíveis são devidas a reacções associadas a alterações de estrutura cristalina, de composição química ou de natureza física.

Nos ensaios realizados utilizaram-se provetes cilíndricos cozidos, com cerca de 4 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento. A amostra foi colocada sobre um suporte refractário de modo a que as duas extremidades ficassem paralelas e em contacto com um batente fixo e uma haste móvel, conforme Figura 3.8.

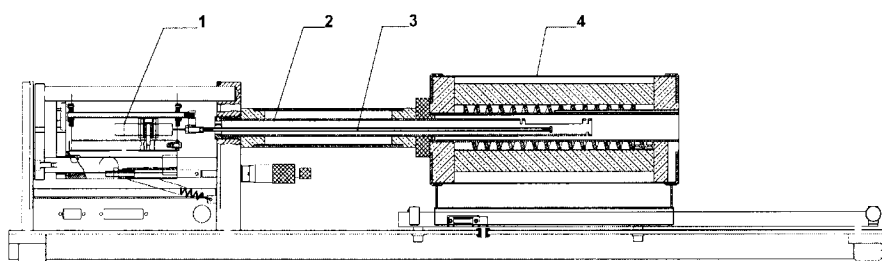


Figura 3.8 Esquema do dilatômetro usado. 1–sistema de medição; 2–porta amostras; 3–haste móvel; 4–Forno (adaptado).⁵⁹

Os ensaios foram realizados num dilatômetro Netzsch 402 PC, termopar de Pt-Pt/Rh, com vareta e porta amostras de alumina e usando velocidade de aquecimento de 10°C/min., até se atingir a temperatura de amolecimento (T_a). A calibração foi realizada previamente com provete de alumina padrão.

(ii) Microscopia de Aquecimento

Esta técnica permite caracterizar termicamente uma determinada amostra, sujeitando-a a um ciclo térmico que descreve o processo de fusão. Um provete de amostra finamente moído e prensado é sujeito a uma determinada taxa de aquecimento. Durante o aquecimento as alterações de forma da amostra são registadas através de uma câmara. A

partir deste filme consegue-se determinar os pontos característicos com base nas alterações da altura e ângulo de contacto, conforme a Figura 3.9.

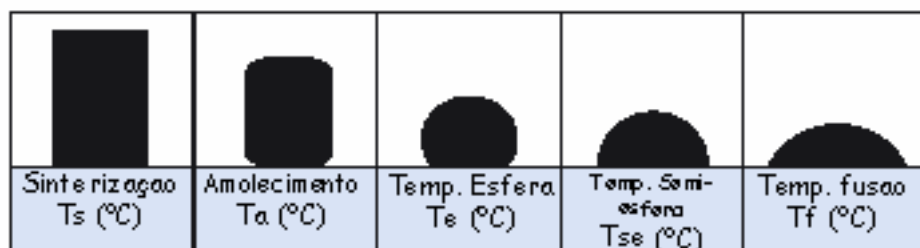


Figura 3.9 Temperaturas características na microscopia de aquecimento (adaptado).⁶⁰

Estes pontos característicos são:

- Temperatura de sinterização (T_s) - correspondente a 5% de contracção da altura inicial;
- Temperatura de amolecimento (T_a) - ficam visíveis arestas arredondadas;
- Temperatura de esfera (T_e) - a forma da amostra assemelha-se a uma esfera;
- Temperatura de semi-esfera (T_{se}) - o ângulo de contacto é de 90°;
- Temperatura de fusão (T_f) - a amostra atinge 1/3 da altura inicial.

Os ensaios foram realizados num equipamento de montagem artesanal, Misura/Dr. M. Paganelli (01/10/95) utilizando um gradiente de aquecimento de 10°C/min. até 1250°C.

(iii) Análise Termogravimétrica / Análise Térmica Diferencial

A análise termogravimétrica (ATG) consiste na medição da massa de uma substância em função da temperatura. O transdutor instalado detecta qualquer deflexão na balança causada por uma alteração da massa da amostra. A posição original é depois restabelecida através de um sistema de compensação electromagnética. O sinal eléctrico requerido para restabelecer a posição original é medido como o sinal da alteração de massa da amostra:

$$\Delta m = m(T) - m_0 \quad (3.7)$$

em que:

m = massa da amostra;

m₀ = massa inicial da amostra;

T = temperatura.

Simultaneamente é medida a diferença de energia intrínseca da substância relativamente a um material de referência, análise térmica diferencial (ATD), em função da temperatura:

$$\Delta T(T) = T_S(T) - T_R(T) \quad (3.8)$$

$$\phi_R = -k(T) \Delta T(T) = \frac{dq_R}{dt} \quad (3.9)$$

em que:

T_S = temperatura da amostra da substância;

T_R = temperatura do material de referência;

T = temperatura absoluta;

φ_R = fluxo de calor;

k = factor de calibração;

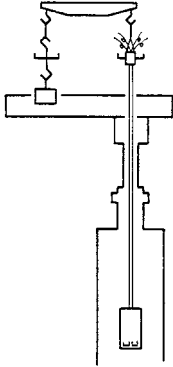
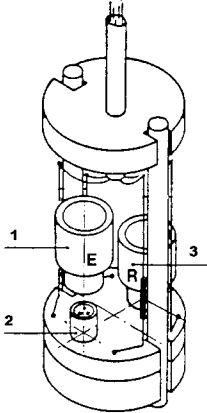
q_R = calor;

t = tempo.

Neste tipo de ensaio é utilizada uma amostra de referência, alumina calcinada, que não sofre qualquer transformação durante o aquecimento (considerada inerte). A comparação entre a temperatura da amostra em estudo e a da amostra de referência permite determinar se a reacção ocorreu com libertação de calor (reacção exotérmica) ou, se pelo contrário, se verificou absorção de energia (reacção endotérmica). Dado que todas as

reações ocorrem a temperaturas características, a posição de cada pico fornece indicações sobre o tipo de substâncias presentes na amostra. O cálculo da área dos picos permite obter indicações semi-quantitativas.

Nas Figuras 3.10 e 3.11 apresenta-se o esquema tipo de uma balança térmica simultânea, ATG/ATD.

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>Figura 3.10 Versão ATG-ATD Simultânea (adaptado).</p> | <p>Figura 3.11 Suporte usado na balança térmica. 1-cadinho amostra; 2-transdutor; 3-cadinho referência (adaptado).⁶¹</p> |

Os ensaios foram realizados num aparelho Setaram-TG.DTA92, constituído por um forno tubular vertical, barquinhas de alumina e termopar de Pt/PtRd10%, utilizando-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min., até uma temperatura máxima de aproximadamente 900°C em atmosfera de ar estático.

3.4.1.1.4 Colorimetria

A técnica da colorimetria é muito importante na Indústria Cerâmica, na medida em que constitui uma forma objectiva de determinação da cor.

O colorímetro utilizado foi um Minolta CM-508D, com o iluminante D65 a 10° de observação e usou-se o sistema introduzido pela CIE (International Commission on Illumination). Este sistema baseia-se nos princípios referenciados na norma ISO Standard 7724, determinando as quantidades X, Y e Z designadas por “CIE tristimulus values”⁶².

As leituras colorimétricas permitem obter as coordenadas L , a e b . A coordenada L representa a escala dos brancos a pretos, que oscila entre 100 (este valor corresponde ao branco) e 0 (corresponde ao preto, obscuridade total). A coordenada a representa a escala dos vermelhos a verdes, sendo positiva para vermelhos e negativa para verdes. A coordenada b representa a escala dos azuis a amarelos, sendo positiva para amarelos e negativa para azuis. Em esquema:

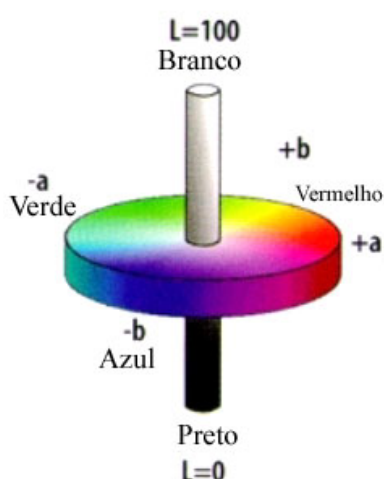


Figura 3.12 Representação esquemática das coordenadas colorimétricas L, a, b (adaptado).⁶³

A relação entre as coordenadas XYZ do CIE e as coordenadas obtidas através do colorímetro é a definida na equação 3.10⁶⁴:

$$\begin{aligned}
 L &= 100 \sqrt{Y/Y_n} \\
 a &= k_a \frac{X/X_n - Y/Y_n}{\sqrt{Y/Y_n}} \\
 b &= k_b \frac{X/X_n - Y/Y_n}{\sqrt{Y/Y_n}}
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

em que :

X_n, Y_n, Z_n são valores padronizados para o iluminante usado.

k_a, k_b são os coeficientes de cromaticidade para o iluminante usado.

Na prática, o que ocorre é uma comparação entre uma amostra que se considera a referência (STD) e outra amostra que se pretende analisar, determinando-se:

$$\begin{aligned}\Delta L &= L - L_{STD} \\ \Delta a &= a - a_{STD} \\ \Delta b &= b - b_{STD}\end{aligned}\tag{3.11}$$

A diferença total de cor entre a amostra e a referência é dada por:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}\tag{3.12}$$

Desta técnica pode-se igualmente inferir a brancura (whiteness), propriedade que dá uma indicação de brancura de materiais brancos ou praticamente brancos e brilho (brightness), propriedade comumente usada na indústria do papel que determina o brilho de materiais. Usar-se-ão meramente como comparativas entre si.

3.4.1.2 Caracterização Química

3.4.1.2.1 *Espectrometria de Fluorescência de Raios-X*

Pretendeu-se com esta técnica obter identificar e quantificar os elementos presentes nas diversas amostras.

Dentro do contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de fluorescência de raios-X (EFRX) ocupa um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção de rápido perfil de constituintes metálicos e não-metálicos é indispensável. Grande parte destas determinações são extremamente facilitadas por EFRX, graças a um conjunto favorável de características não usuais, dentre as quais, se destacam: a) capacidade para a realização de determinações multielementares simultâneas (tipicamente, de sódio até urânio), b) capacidade para análise qualitativa e quantitativa, c)

operação com amostras sólidas e líquidas, d) apresentação de carácter não-destrutivo, e) insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram.⁶⁵

Os instrumentos de fluorescência de raios-X modernos são capazes de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão que iguala ou excede aquela dos métodos clássicos ou outros métodos instrumentais. Para tal requer-se ou a disponibilidade de padrões de calibração que aproximam as amostras em propriedades químicas e físicas, ou de métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos inter-elementares⁶⁶.

Os ensaios foram realizados num espectrofotómetro PW-2400 da Philips.

3.4.1.3 Caracterização Mineralógica

3.4.1.3.1 Difracção de Raios-X

A técnica baseia-se na especificidade do modelo de difracção apresentado por cada espécie mineral cristalina, mesmo quando se encontra em misturas complexas.

Fazendo incidir, sobre uma determinada espécie, uma radiação monocromática, observa-se que a radiação reflectida, segundo o ângulo θ , obedece à lei de Bragg, sempre que haja interferência construtiva com os planos estruturais⁶⁷:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.13)$$

sendo,

d_{hkl} -distância interplanar do cristal analisado;

θ -ângulo de incidência da radiação;

n -ordem de reflexão;

λ -comprimento de onda da radiação monocromática.

Esta relação permite determinar as distâncias interplanares do cristal em exame (d_{hkl}). A identificação das espécies minerais é feita por comparação entre o modelo de

difracção obtido e os modelos de difracção de padrões cujos valores das distâncias interplanares e as respectivas intensidades se encontram identificados, com o auxílio de dados padrão do catálogo JCPDS–*International Centre for Diffraction Data*.

A análise mineralógica por DRX foi realizada num difractómetro Philips, modelo PW1710, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), monocromatizada com filtro de níquel. Os ensaios decorreram a uma velocidade de $3^\circ 2\theta \text{ min.}$, numa gama de 0 a $90^\circ 2\theta$.

3.4.1.4 Caracterização Microestrutural

3.4.1.4.1 *Microscopia Electrónica de Varrimento*

A microscopia electrónica de varrimento baseia-se no estudo de sinais que emite uma amostra ao ser “bombardeada” por um feixe acelerado de electrões. A informação obtida por estes sinais pode ser muito variada: topografia, estrutura e composição da amostra⁶⁸.

Os ensaios foram realizados num microscópio Hitachi S-4100 de emissão de campo, com o objectivo de analisar morfologicamente as amostras.

3.4.2 Metodologia de Caracterização do Vidrado com Incorporação

A metodologia seguida para a caracterização dos produtos resultantes da incorporação dos lotes em vidrados encontra-se descrita na Figura 3.13.

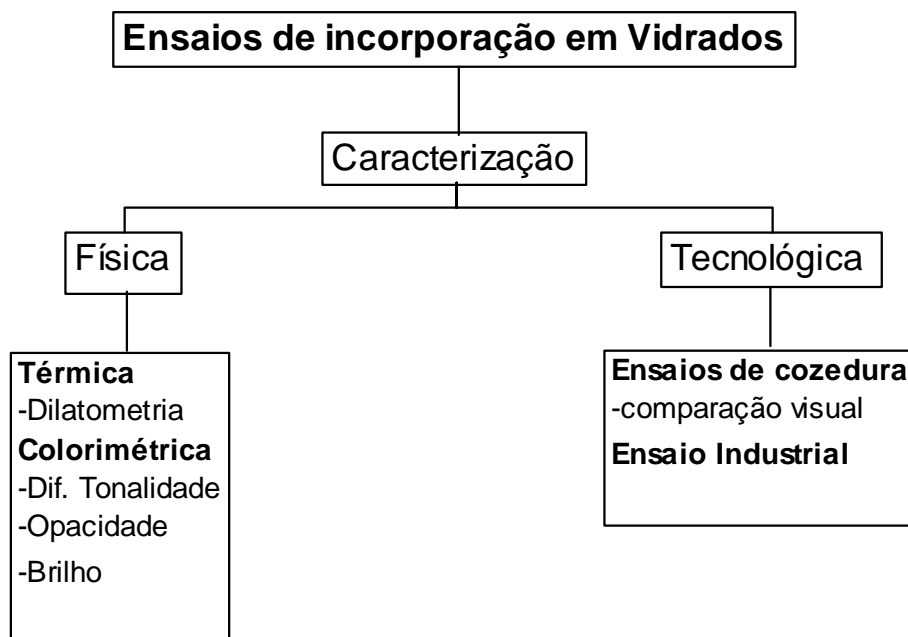


Figura 3.13 Ensaio de caracterização de amostras vidradas obtidas com inserção de sub-produtos.

3.4.2.1 Caracterização Física

As técnicas de caracterização física aqui empregues estão descritas no ponto 3.4.1.1.

3.4.2.2 Caracterização Funcional

3.4.2.2.1 *Ensaio de Cozedura*

Estes ensaios referem-se a cozeduras em ciclos adequados, das aplicações à fieira manual de “tiras”, das diferentes composições dos esmaltes a ensaiar (ver Tabela 3.5). Nesta etapa procede-se essencialmente à análise visual das amostras e comparação com o padrão, sendo as características a observar as seguintes:

- textura
- tonalidade
- transparência e/ou opacidade

- defeitos superficiais
- contaminação

3.4.2.2.2 *Ensaio Industrial*

O ensaio industrial correspondeu à preparação e aplicação de 60 kg de cada uma das referências escolhidas (ver ponto 4.4) nos padrões desenvolvidos, na unidade fabril. De forma a minimizar o número de variáveis, optou-se pela sua realização nas próprias instalações fabris.

3.4.3 Metodologia de Caracterização do Novo Produto

Atendendo a que se trata de um produto cerâmico de pavimento, optou-se por recorrer às normas comumente utilizadas na caracterização deste tipo de produtos⁶⁹. A metodologia seguida está resumida na Figura 3.14.

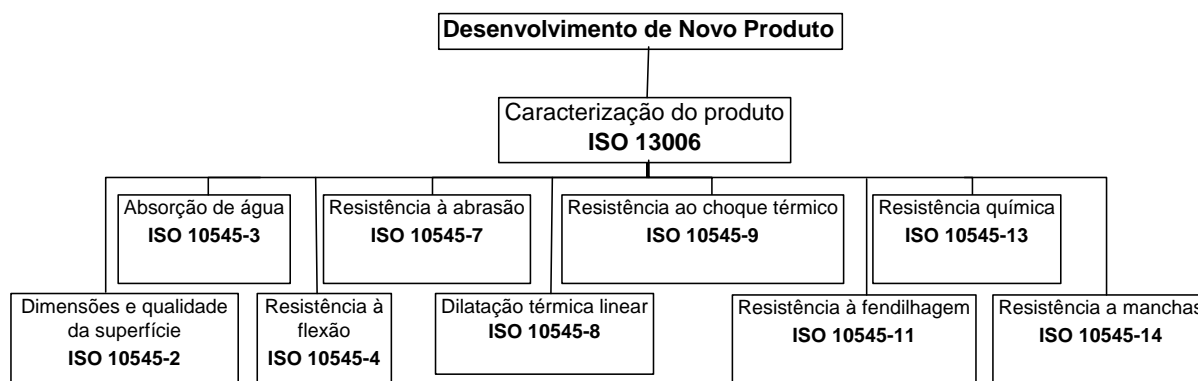


Figura 3.14 Ensaio de caracterização do novo produto.⁶⁹

Atendendo a que são ensaios de caracterização efectuados de acordo com normas internacionais, ISO, não serão descritos em pormenor.

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta, numa primeira parte, os resultados dos ensaios preliminares realizados aos resíduos sem pré-tratamento bem como uma caracterização das matérias-primas base. Numa segunda parte, expõe os resultados obtidos nos diversos ensaios de incorporação e de elaboração do novo produto cerâmico de pavimento tendo por base os sub-productos. Por último, apresenta-se uma abordagem da viabilidade económica do processo.

4.1 Ensaio Preliminares aos Resíduos

De forma a obter uma caracterização sumária dos resíduos em estudo, efectuou-se uma análise química quantitativa aos diversos elementos constituintes de produtos cerâmicos e num ensaio de lixiviação ao eluato, a uma amostragem aleatória dos diferentes resíduos. Como nesta etapa do projecto ainda não existia a homogeneidade dos resíduos, recolheu-se para análise a maior abrangência possível dos diferentes tipos de resíduos, procedendo-se posteriormente à sua homogeneização. Os resultados estão expressos nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 Análise química quantitativa da amostra resultante da homogeneização dos diferentes resíduos.

| Parâmetro Analítico | Valor obtido | Unidades | Método Analítico |
|--------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------|
| Perda ao rubro | 4 | % | Gravimetria a 1000°C |
| SiO ₂ | 51 | % | EFRX |
| Al ₂ O ₃ | 11 | % | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.24 | % | |
| CaO | 7.5 | % | |
| MgO | 1.2 | % | |
| Na ₂ O | 4.9 | % | |
| K ₂ O | 3.2 | % | |
| TiO ₂ | <0.1 | % | |
| MnO | <0.1 | % | |
| P ₂ O ₅ | <0.5 | % | |
| Humidade | 14 | % | Gravimetria a 100°C |
| Pb | 1.5 | % | EAA |
| Cr | 99 | mg/kg | |
| Cu | 34 | mg/kg | |
| Cd | 9.2 | mg/kg | |
| Ni | 53 | mg/kg | |
| Zn | 4.2 | % | |
| As | <3.0 | mg/kg | |
| Hg | <0.2 | mg/kg | |

Segundo os critérios de admissibilidade à deposição de resíduos em aterros definidos no Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, o resíduo não pode ser considerado inerte, atendendo a que excede os limites impostos para o chumbo e zinco, 0.2 e 0.8%, respectivamente. Resulta então que será classificado como Não perigoso, não excedendo os limites para esta classe de resíduos em nenhum dos elementos analisados (p.ex. para Pb passa a ser de 5% e Zn 7.5%).

Como seria espectável, a caracterização dos resíduos conduziu a resultados semelhantes aos correspondentes às matérias-primas introduzidas no processo. Materiais de base sílico-aluminosa com quantidades variáveis de metais pesados, alcalinos e alcalinos terrosos, outros elementos constituintes das fritas bem como quantidades vestígias de alguns óxidos corantes.

Os ensaios de lixiviação têm por objectivo avaliar o teor na natureza de elementos passíveis de remoção simulando uma situação real de exposição dos produtos cerâmicos às condições ambientais e de utilização corrente. Com a determinação dos componentes extraídos pela acção da solução lixivante, obtém-se a informação dos efeitos adversos e riscos contaminantes que podem ocorrer, afectando diversas componentes do ecossistema (Homem, solos, aquíferos, águas superficiais, fauna, flora, etc.), pelo que é importante conhecer a sua concentração nos lixiviados ¹¹.

A solução de lixiviação foi preparada com base na norma DIN 38414-S4.

Tabela 4.2 Análise do eluato da amostra resultante da homogeneização dos diferentes resíduos.

| Parâmetro Analítico | Valor obtido | | Unidades | Método Analítico |
|--------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|--|
| pH | 8.9 | | escala de Sorensen | Electrometria |
| Pb | <0.40 | ^{l.q.} | mg/l | EAA |
| Cd | <0.02 | ^{l.q.} | mg/l | |
| Cr | <0.05 | ^{l.q.} | mg/l | |
| Cu | <0.09 | ^{l.q.} | mg/l | |
| Ni | <0.08 | ^{l.q.} | mg/l | |
| Zn | <0.02 | ^{l.q.} | mg/l | |
| As | <15 | ^{l.q.} | µg/l | |
| Hg | <1.0 | ^{l.q.} | µg/l | |
| Fluoretos | 1.7 | | mg/l | Potenciometria. Eléctrodo Iónico Selectivo |
| Sulfatos | 41 | | mg/l | Gravimetria. Precipitação com BaCl ₂ |
| Cloretos | 4.7 | | mg/l | Potenciometria. Eléctrodo Iónico Selectivo |
| Carbono orgânico total | 1.9 | | mg/l | Pirólise catalítica com detecção de CO ₂ por espectrometria de infravermelhos |
| Nitratos | <2.0 | ^{l.d.} | mg/l | Potenciometria. Eléctrodo Iónico Selectivo |
| Azoto amoniacal | <0.01 | ^{l.d.} | mg/l | Destilação e espectrofotometria de absorção molecular |
| Condutividade eléctrica a 25°C | 235 | | µS/cm | Condutimetria |
| Cianeto total | <0.01 | ^{l.d.} | mg/l | Destilação e espectrofotometria de absorção molecular |
| Fenois | <0.07 | ^{l.d.} | mg/l | Destilação e espectrofotometria de absorção molecular |

Cruzando os dados da Tabela 4.2 com os critérios de admissão sobre o eluato, tendo como referência o Decreto de Lei anteriormente mencionado, verifica-se que não excede os limites aí definidos para a Classe de resíduos Não perigosos.

^{l.q.} Limite de quantificação.

^{l.d.} Limite de detecção do método.

4.2 Tratamento dos Resíduos

De acordo com o citado no ponto 3.2.1, resultaram dois novos lotes de matéria-prima (sub-produtos), que se irão designar como lote 1 e 2, cujas quantidades produzidas foram de 70 e 134 t, respectivamente.

4.3 Caracterização das Matérias-Primas Base

Aos lotes 1 e 2 foram retiradas diferentes amostras e homogeneizadas separadamente, de forma a assegurar a sua estabilidade e homogeneidade, em termos composicionais e de propriedades.

As composições químicas dos lotes 1 e 2 foram analisadas por EFRX (Tabela 4.3). Tratam-se de materiais ricos em SiO_2 e Al_2O_3 , tendo ainda sido detectadas quantidades vestígias (<0.1%) de alguns óxidos corantes (Cr_2O_3 , MnO_2 e CuO). Como componentes secundários destacam-se o CaO , ZrO_2 , B_2O_3 e PbO , comuns em composições de vidrados adequados para a cerâmica.

Tabela 4.3 Composição química dos lotes 1 e 2, obtida por EFRX.

| Óxido | Lote 1 (% peso) | Lote 2 (% peso) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|
| Al_2O_3 | 9.0 | 13.0 |
| B_2O_3 | 6.0 | 5.0 |
| BaO | 0.4 | 1.0 |
| CaO | 8.5 | 7.5 |
| Fe_2O_3 | 0.3 | 0.4 |
| HfO_2 | 0.2 | 0.2 |
| K_2O | 2.5 | 2.0 |
| MgO | 0.6 | 0.9 |
| Na_2O | 2.0 | 2.5 |
| P_2O_5 | 0.1 | 0.2 |
| PbO | 6.5 | 4.0 |
| SiO_2 | 52.0 | 49.0 |
| TiO_2 | 0.2 | 0.3 |
| ZnO | 3.5 | 4.5 |
| ZrO_2 | 7.0 | 6.5 |
| Perda ao rubro | 1.2 | 3.0 |

As composições anteriores expostas como formulação de Seger, serão as constantes da Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Fórmula de Seger dos lotes 1 e 2.

| Óxidos Básicos (R ₂ O/RO) fundentes ou modificadores de rede | Óxidos Anfotéricos (R ₂ O ₃) estabilizadores de rede | | Óxidos Ácidos (RO ₂) formadores de rede | | | | | |
|--|--|--------|--|--------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| | Lote 1 | Lote 2 | Lote 1 | Lote 2 | | | | |
| CaO | 0.506 | 0.450 | Al ₂ O ₃ | 0.294 | 0.428 | SiO ₂ | 2.882 | 2.740 |
| MgO | 0.050 | 0.075 | Fe ₂ O ₃ | 0.006 | 0.008 | TiO ₂ | 0.008 | 0.013 |
| Na ₂ O | 0.107 | 0.135 | P ₂ O ₅ | 0.002 | 0.005 | B ₂ O ₃ | 0.287 | 0.241 |
| K ₂ O | 0.089 | 0.071 | | | | ZrO ₂ | 0.189 | 0.177 |
| PbO | 0.097 | 0.060 | | | | HfO ₂ | 0.003 | 0.003 |
| ZnO | 0.143 | 0.186 | | | | | | |
| BaO | 0.009 | 0.022 | | | | | | |
| Σ | 1.000 | 1.000 | | 0.303 | 0.442 | | 3.370 | 3.174 |

Na fórmula de Seger expressam-se as quantidades químicas em moles de cada um dos óxidos, ordenados segundo o seu papel no esmalte em três colunas: coluna dos óxidos básicos, óxidos anfotéricos e óxidos ácidos. A fim de estabelecer comparações entre diferentes fórmulas Seger ajustam-se todas as composições a um total de 1 mol na coluna básica.

A relação formadores de rede/fundentes é maior no lote 1 sendo a relação estabilizadores de rede/fundentes superior no lote 2. A Figura 4.1 representa, num diagrama ternário, as percentagens de cada uma das famílias de óxidos para os lotes 1 e 2.

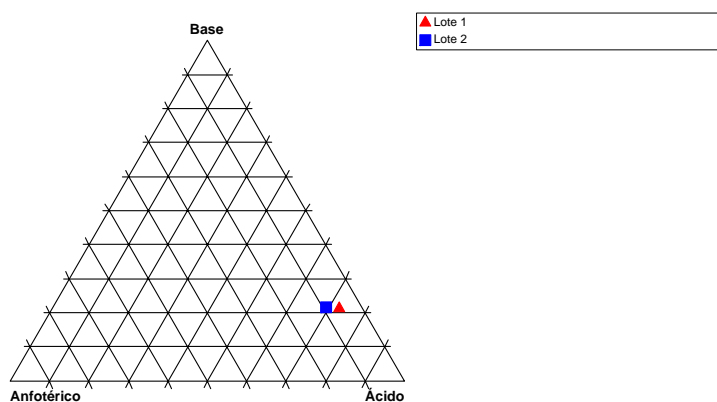


Figura 4.1 Diagrama ternário dos diferentes agrupamentos de óxidos para os lotes 1 e 2.

As características físicas são de extrema importância já que delas dependerá o seu limite de aplicabilidade.

Os resultados da análise granulométrica por espectrometria de difracção laser encontram-se na Figura 4.2.

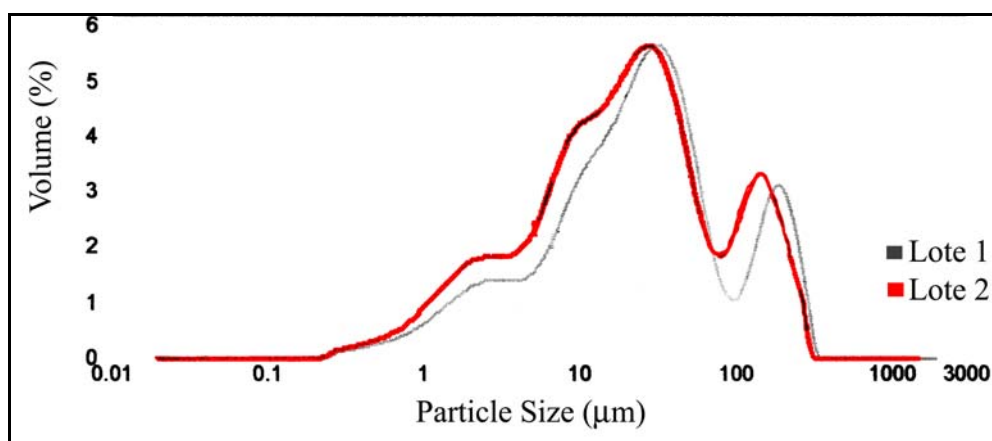


Figura 4.2 Distribuição granulométrica dos lotes 1 e 2.

Entre os dois lotes observa-se uma grande semelhança na distribuição granulométrica, parecendo o lote 2 ser constituído por partículas mais finas. De forma a validar esta informação obtiveram-se imagens MEV de ambos os pós com diferentes ampliações.

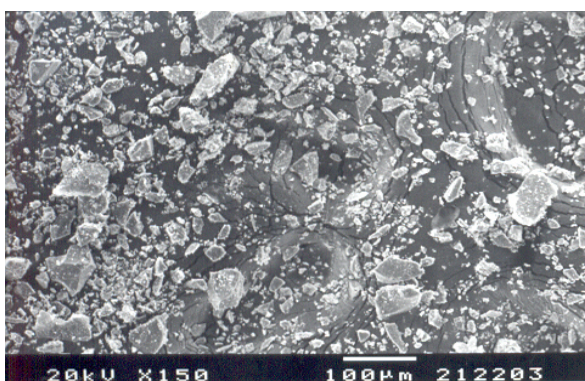


Figura 4.3 Imagem de MEV do lote 1 a 150 x.

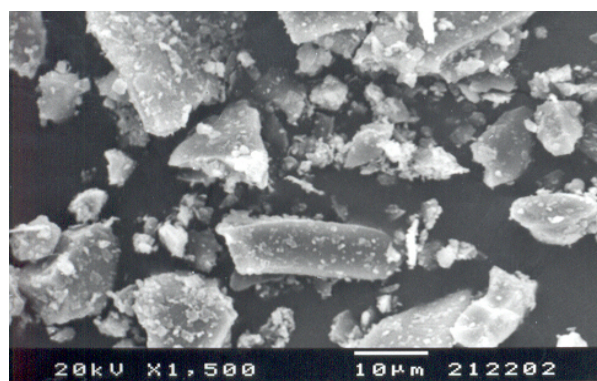


Figura 4.4 Imagem de MEV do lote 1 a 1500 x.

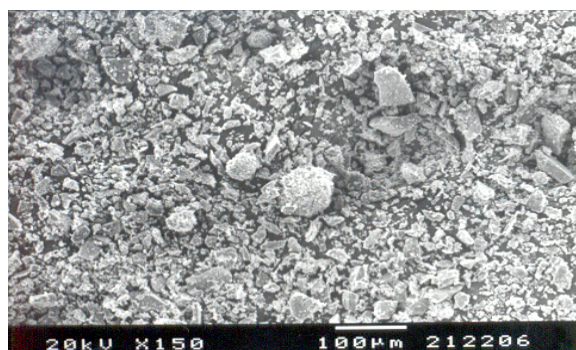


Figura 4.5 Imagem de MEV do lote 2 a 150 x.

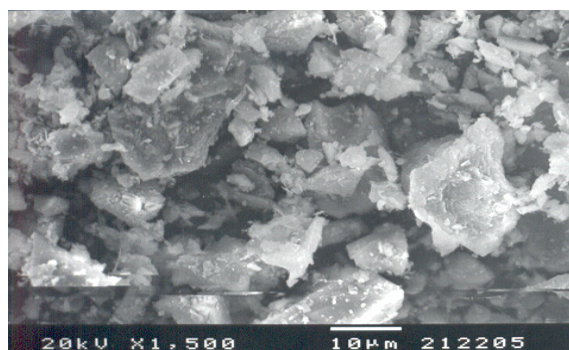


Figura 4.6 Imagem de MEV do lote 2 a 1500 x.

Nas imagens referentes ao lote 2 denota-se uma maior uniformidade de tamanhos de partícula bem como uma forma mais arredondada. Contudo, conclusões sobre distribuição granulométrica são difíceis de obter.

Para o estudo reológico elaborou-se uma sequência de testes que teve início pelo varrimento de tensão, para aferir o intervalo em que a suspensão apresenta comportamento viscoelástico linear. Depois, para um valor de tensão situado nesse intervalo, realizou-se o teste de varrimento de frequência e, por último, o teste de fluxo. Este procedimento encontra-se resumido na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Testes reológicos efectuados às suspensões dos lotes 1 e 2.

| Tipo de Teste | Objectivo |
|--|--|
| Varrimento de tensão (Representação de G' e G'' em função de τ) | Identificar o intervalo de tensões de deformação para o qual a suspensão se encontra em regime viscoelástico linear. Na prática corresponde à região em que as funções do material G' (módulo de carga) e G'' (módulo de perda) são independentes do valor da tensão de deformação. ⁵⁴ nota: Este teste realiza-se para duas frequências situadas no intervalo [0.1;10]Hz. |
| Varrimento de frequência (Representação de G' e G'' em função de ω) | Retirar informação estrutural acerca da suspensão, do tipo: sólido, gel, pasta, líquido; consoante as tendências das curvas G' e G'' em função da frequência. ^{53,54} nota: Este teste realiza-se para um valor de tensão de deformação situado no intervalo correspondente ao regime viscoelástico linear. |
| Fluxo (τ em função de γ) | Averiguar a existência de histerese e determinar a viscosidade da suspensão. |

Optou-se pela não apresentação dos resultados referentes ao tempo de envelhecimento de 48 horas atendendo à sua semelhança com os actualmente descritos.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, encontram-se os testes de varrimento de tensão.

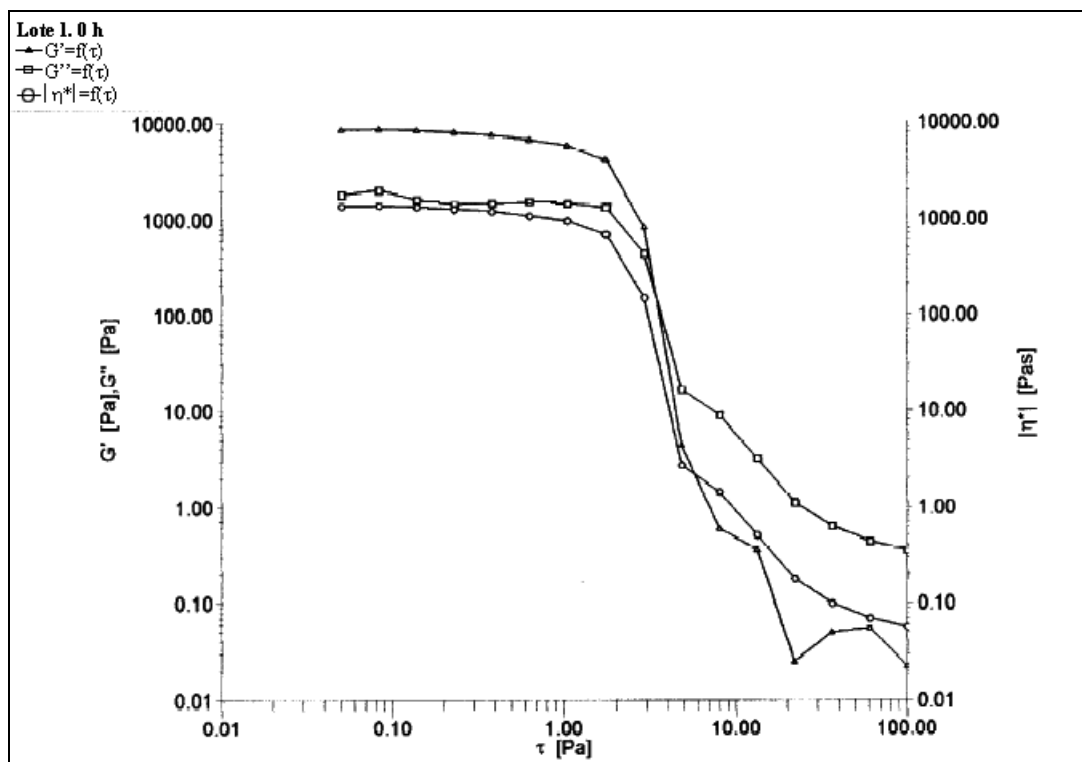


Figura 4.7 Teste de varrimento de tensão da suspensão de lote 1 sem repouso.

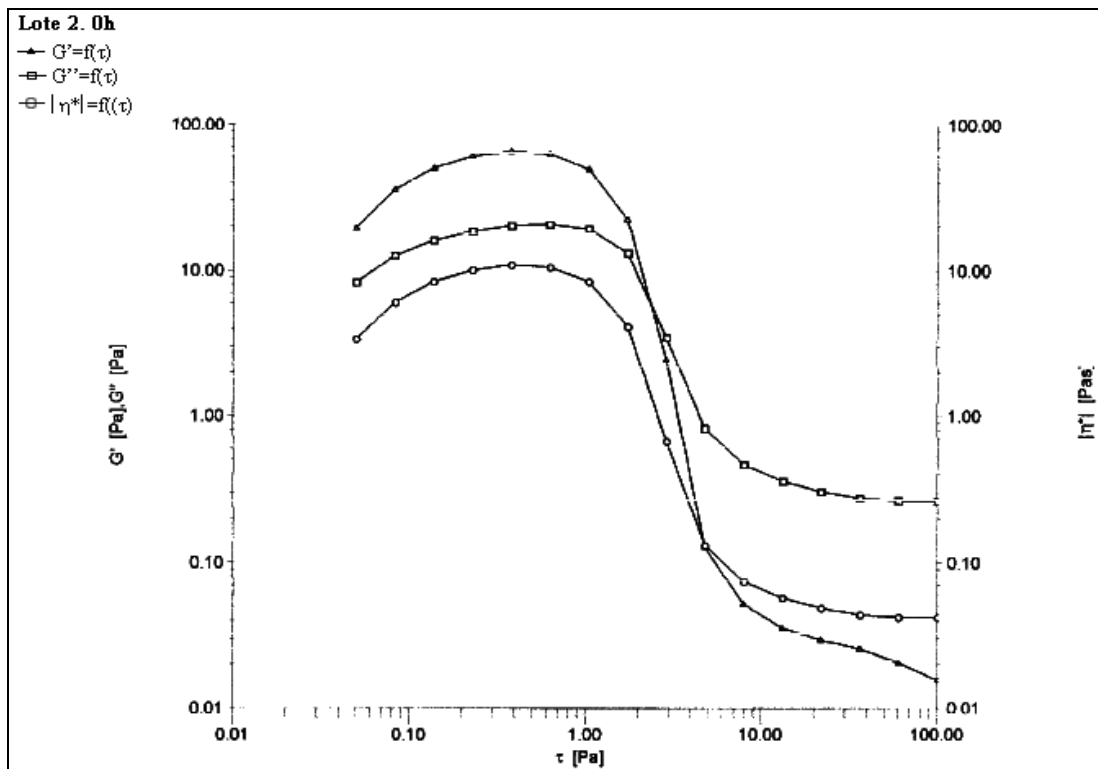


Figura 4.8 Teste de varrimento de tensão da suspensão de lote 2 sem repouso.

O regime viscoelástico linear é notório para valores baixos de tensão de corte (na vizinhança de 0.5 Pa) para ambos os lotes.

Os resultados dos testes de frequência para ambas as amostras encontram-se nas Figuras 4.9 e 4.10 e foram realizados utilizando uma tensão de corte 0.5 Pa.

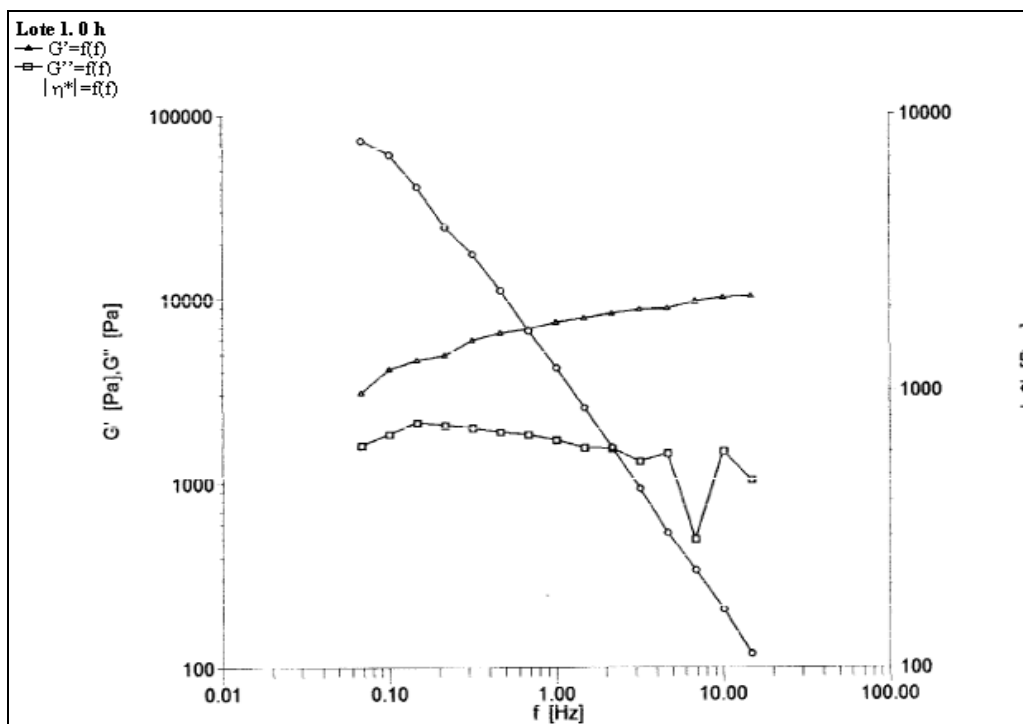


Figura 4.9 Teste de varrimento de frequência da suspensão de lote 1 sem repouso.

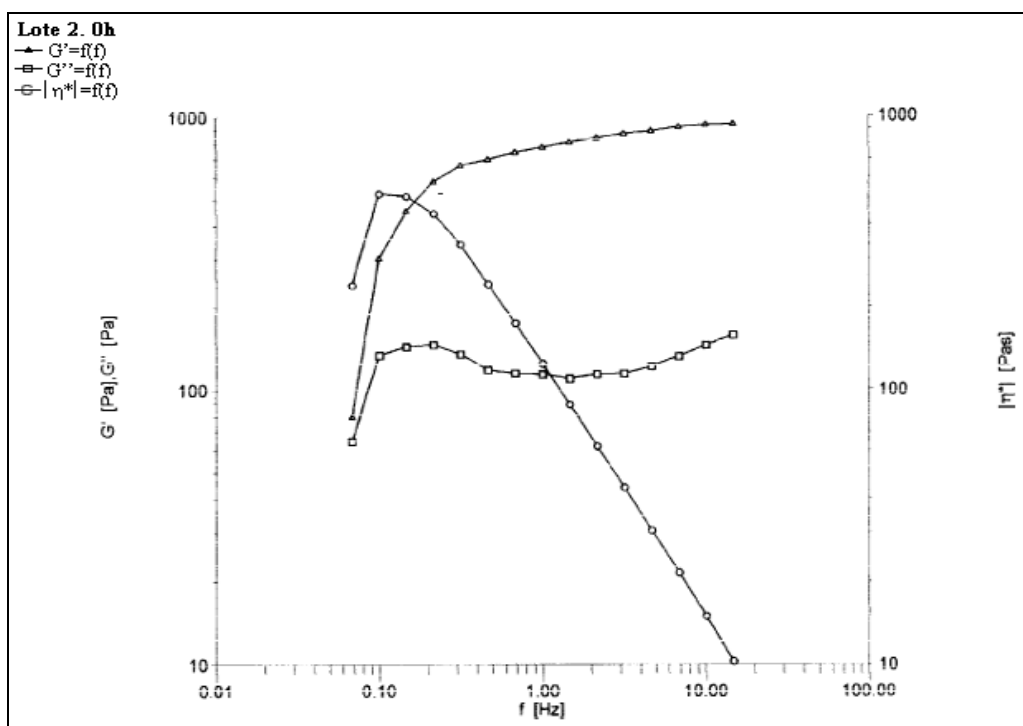


Figura 4.10 Teste de varrimento de frequência da suspensão de lote 2 sem repouso.

Para o lote 1 verifica-se que em toda a gama de frequências analisadas, existe um predomínio das forças elásticas (G') relativamente às forças viscosas (G''), sendo mais

acentuado na zona de frequências elevadas. A tendência das curvas não permite definir, com objectividade, um comportamento típico. No entanto, dado que as propriedades elásticas se sobrepõem às viscosas, pode-se prever que o comportamento desta suspensão se situa entre o de um gel e o de um sólido. Da análise da Figura 4.10, lote 2, verifica-se igualmente um forte predomínio das forças elásticas face às viscosas, segundo linhas crescentes e praticamente paralelas, tendência que ilustra um comportamento típico de um gel (ver Figura 3.7).

Os testes de fluxo permitem avaliar a evolução da viscosidade com a velocidade de corte, e estão representados nas Figuras 4.11 e 4.12 para ambos os lotes.

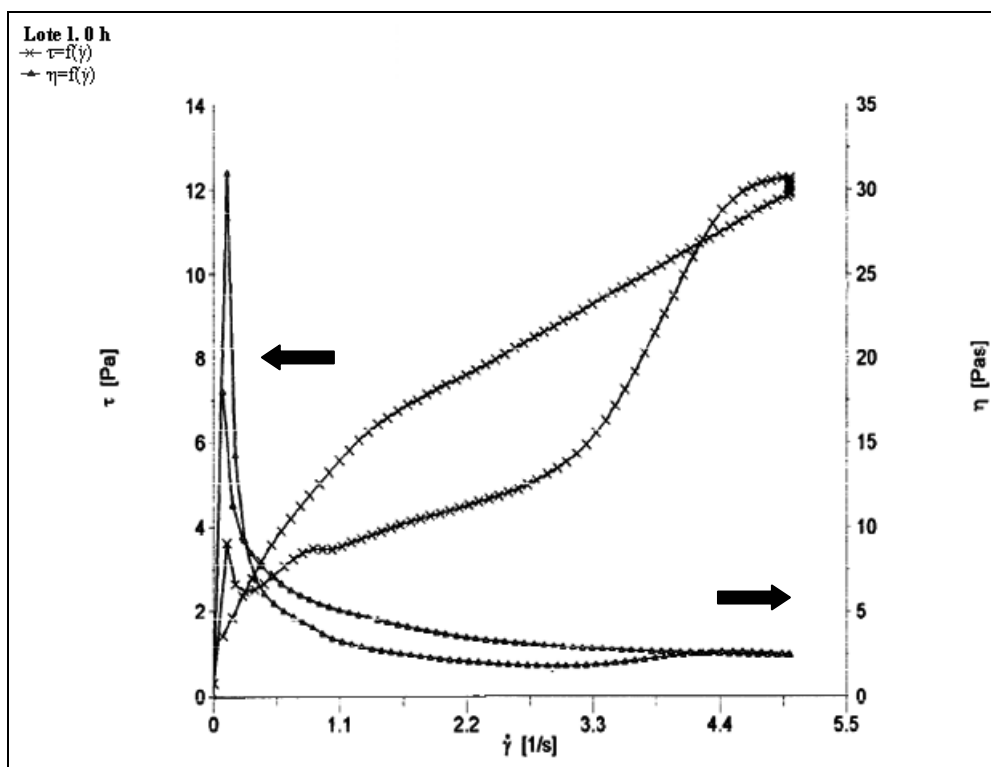


Figura 4.11 Teste de fluxo da suspensão de lote 1 sem repouso.

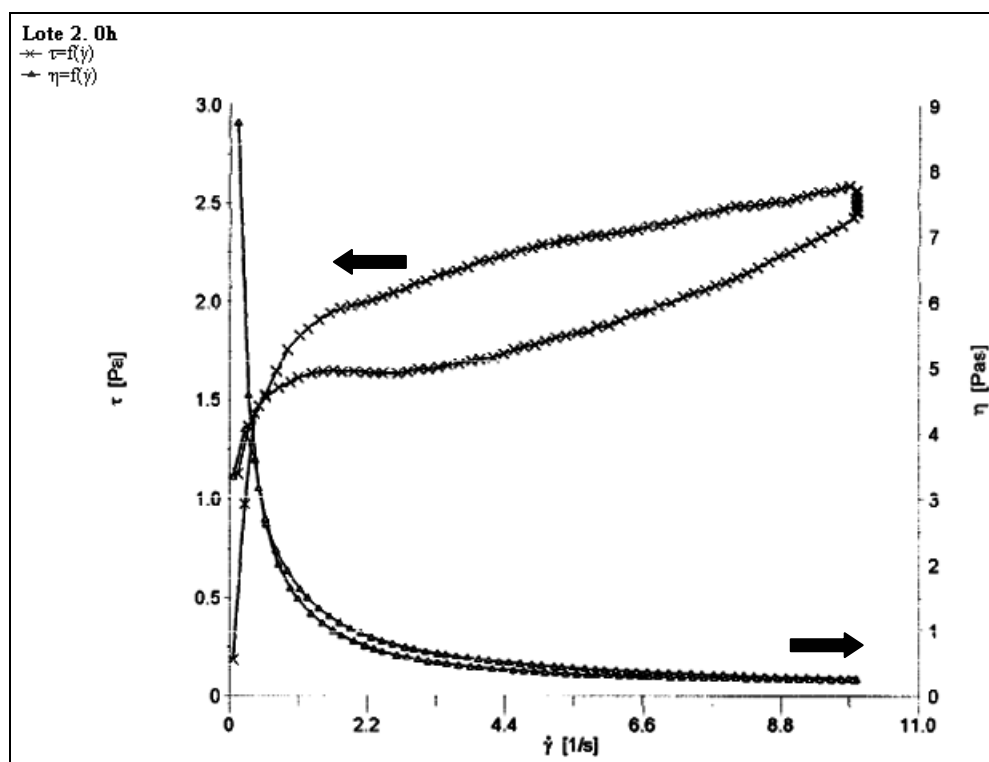


Figura 4.12 Teste de fluxo da suspensão de lote 2 sem repouso.

Comprova-se a existência de histerese (menor no lote 2), devido ao facto de não existir sobreposição dos valores correspondentes ao ciclo ascendente e descendente das curvas de fluxo, espectável, atendendo ao comportamento manifestado no teste de varrimento de frequência. Para o lote 1 o comportamento está situado entre sólido e gel, enquanto que o lote 2 mostra um comportamento típico de um gel.

Ainda pela análise das figuras anteriores, verifica-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de corte, confirmando o carácter tixotrópico da suspensão⁷⁰. Os valores limite de viscosidade para os lotes 1 e 2 foram, respectivamente, de 2.5 Pa.s ($\gamma=5 \text{ s}^{-1}$) e 0.3 Pa.s ($\gamma=10 \text{ s}^{-1}$). Se se atender aos estudos realizados por Moreno *et al.*^{50,71}, o comportamento reológico das suspensões de esmalte está intimamente relacionando com a solubilização parcial dos iões que compõem a frita durante a moagem. Neste estudo, os autores concluíram que o catião sódio não modifica consideravelmente o comportamento reológico nem a viscosidade da suspensão, enquanto os iões potássio e boro produziram um ligeiro aumento da viscosidade em todo o intervalo de velocidade ensaiado. Os iões cálcio, magnésio e bário produziram uma mudança similar no

comportamento reológico do sistema mas, é observado o efeito contrário, diminuição da viscosidade a altos gradientes de velocidade, sendo mais acentuado para o catião Ba^{2+} .

Atendendo à composição química de ambos os lotes e admitindo uma cedência de catiões proporcional à sua concentração inicial, pode-se inferir que a maior concentração dos catiões magnésio e bário, acompanhado de uma menor concentração dos catiões potássio e boro para o lote 2, poderão ter contribuído para a menor viscosidade e tensão de cedência.

Para a caracterização térmica das matérias-primas realizou-se o estudo dilatométrico. Para tal, prepararam-se provetes cozidos em mufla de laboratório a temperaturas máximas diferentes: 1000, 1025 e 1050°C. O traçado das curvas de expansão térmica irreversível encontram-se nas Figuras 4.13 e 4.14.

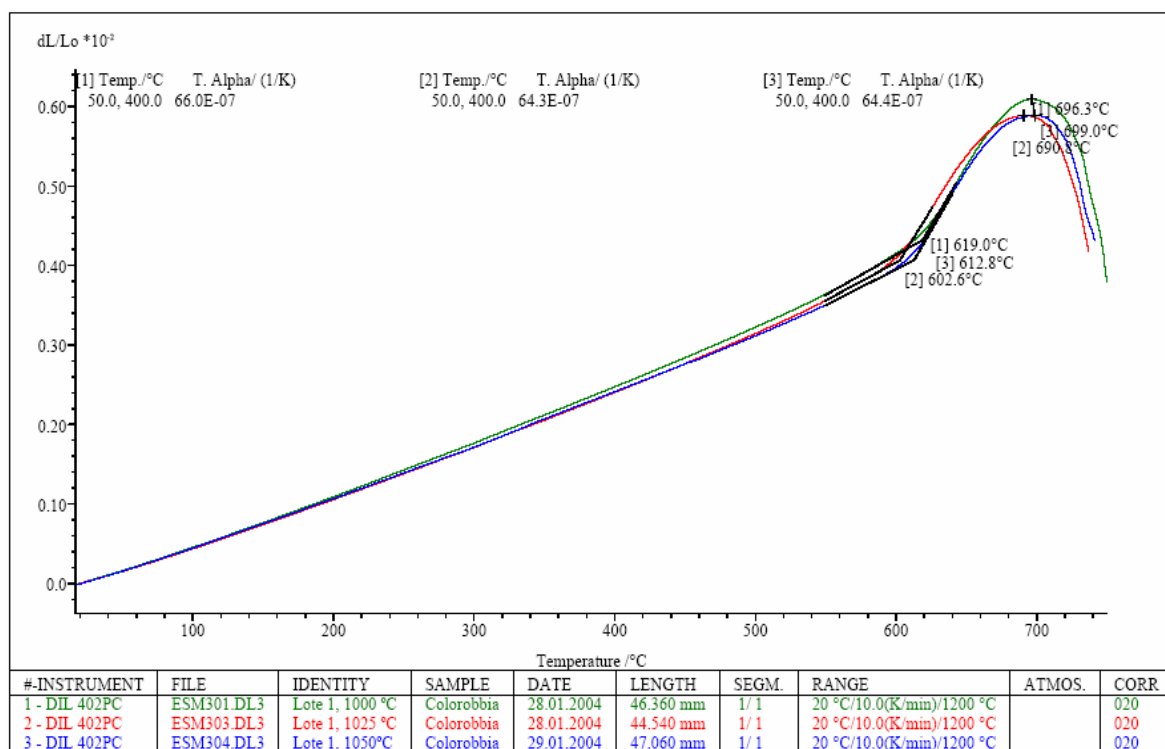


Figura 4.13 Análises dilatométricas de provetes do lote 1 sinterizados a diferentes temperaturas.

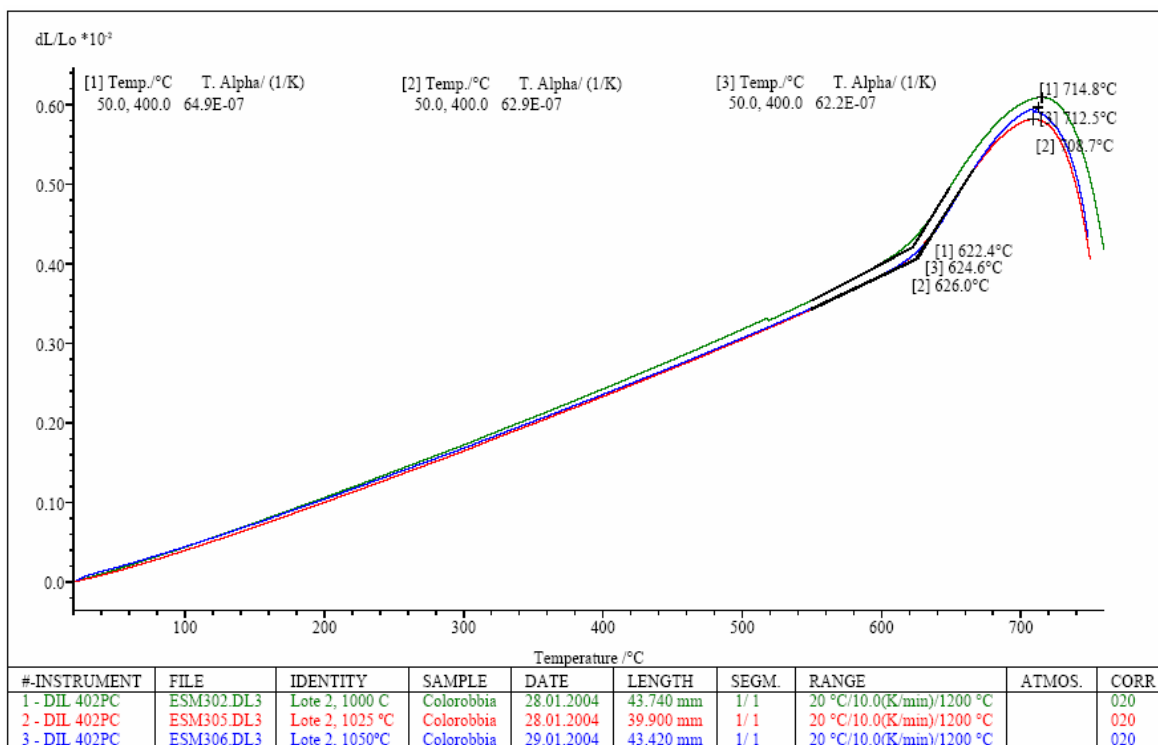


Figura 4.14 Análises dilatométricas de provetes do lote 2 sinterizados a diferentes temperaturas.

As curvas dilatométricas são características de esmaltes cerâmicos⁶⁸, apresentando temperaturas de transformação e amolecimento bem definidas. Os parâmetros dilatométricos de cada um dos lotes apresentam-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Resultados dos ensaios dilatométricos de provetes dos lotes 1 e 2 sinterizados a diferentes temperaturas.

| Parâmetros dilatométricos | Temperatura de cozedura (°C) | Lote 1 | | | Lote 2 | | |
|---------------------------|--|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | | 1000 | 1025 | 1050 | 1000 | 1025 | 1050 |
| | $\alpha_{50-400^{\circ}\text{C}} (10^{-7}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ | 66.0 | 64.3 | 64.4 | 64.9 | 62.9 | 62.2 |
| | Temp. transformação (°C) | 619.0 | 602.6 | 612.8 | 622.4 | 626.0 | 624.6 |
| | Temp. amolecimento (°C) | 696.3 | 690.8 | 699.0 | 714.8 | 708.7 | 712.5 |

O menor valor no coeficiente de expansão para o lote 2 pode justificar-se pela maior percentagem de modificadores de rede (fundentes), ainda que ligeira, na sua composição química.

Como seria espectável, a temperaturas de cozeduras superiores correspondem coeficientes de dilatação inferiores, atendendo à maior sinterabilidade do material com o aumento da temperatura. Tendo em conta os valores médios dos coeficientes de dilatação de pastas de revestimento de monoporosa e pavimento (grés) em monocozedura, 65 e $73 \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$, respectivamente⁷², os valores obtidos parecem ajustáveis para as ultimas, uma vez que idealmente α_{vidro} 10% superior ao α_{pasta} ⁷³.

Os resultados da análise simultânea termogravimétrica e termodiferencial a ambos os lotes encontram-se na Figura 4.15.

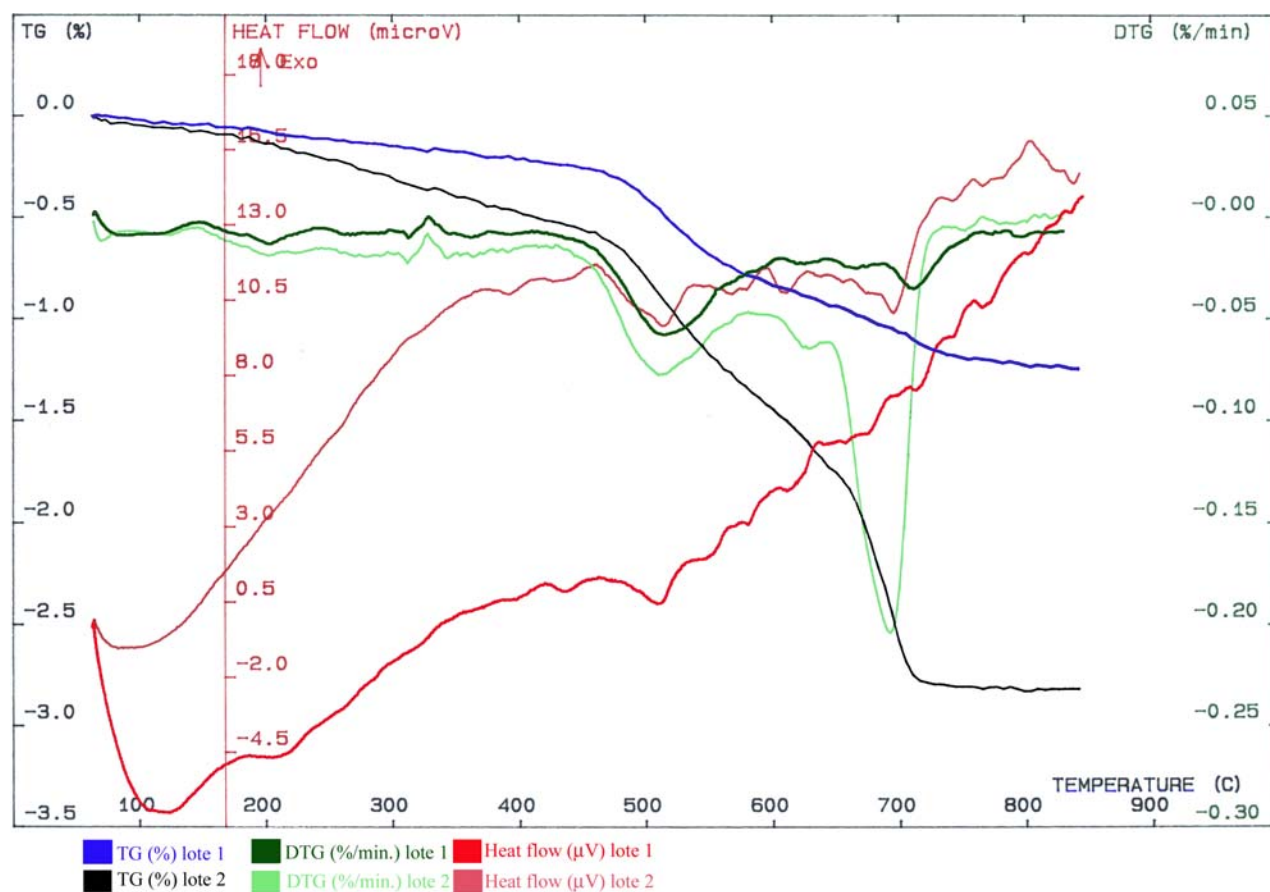


Figura 4.15 Ensaio de ATG/ATD dos lotes 1 e 2.

Nos dois lotes destacam-se perdas mássicas acentuadas em redor dos 500 e 700°C , provavelmente devido à perda de água de constituição dos materiais argilosos e decomposição de carbonatos respectivamente, acompanhados dos respectivos picos

endotérmicos ³⁴. Para o lote 2 a perda mássica global ficou ligeiramente acima dos 2.5% enquanto o lote 1 se ficou por um valor de cerca de 1%, possivelmente justificável atendendo a um maior teor em argilas e carbonatos no lote 2. Efectivamente, neste último o teor em alumina é bastante superior (estando directamente relacionado com a percentagem de argila) e o teor em óxido de magnésio também é ligeiramente superior, contribuindo assim para a sua maior perda mássica.

Com o intuito de compreender melhor o comportamento térmico dos 2 lotes, efectuaram-se ensaios de microscopia de aquecimento, cujos resultados se encontram resumidos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Resultados do ensaio de microscopia de aquecimento dos lotes 1 e 2.

| Temperatura (°C) | Lote 1 | Lote 2 |
|-------------------------|---------------|---------------|
| Sinterização | 840 | 845 |
| Amolecimento | 995 | 1030 |
| Esfera | 1070 | 1085 |
| Semi-esfera | 1130 | 1130 |
| Fusão | 1190 | 1200 |

No lote 2 a maior quantidade de alumina e a menor quantidade de boro e chumbo poderão contribuir para a superior refractariedade, facto já indiciado pela análise dilatométrica.

Os resultados de ambos os lotes são muito semelhantes entre si e concordantes com algumas das fritas opacas de aplicação em revestimento de monoporosa e pavimento de monocozedura ⁷⁴.

A fotografia da Figura 4.16 mostra pastilhas dos diferentes lotes cozidos em forno de gradiente, onde se destaca a tonalidade menos clara do lote 2, possivelmente devido à maior percentagem de ferro detectada nesta amostra. Para temperaturas elevadas a deformação da forma cilíndrica é bastante acentuada, fruto da elevada fusão.

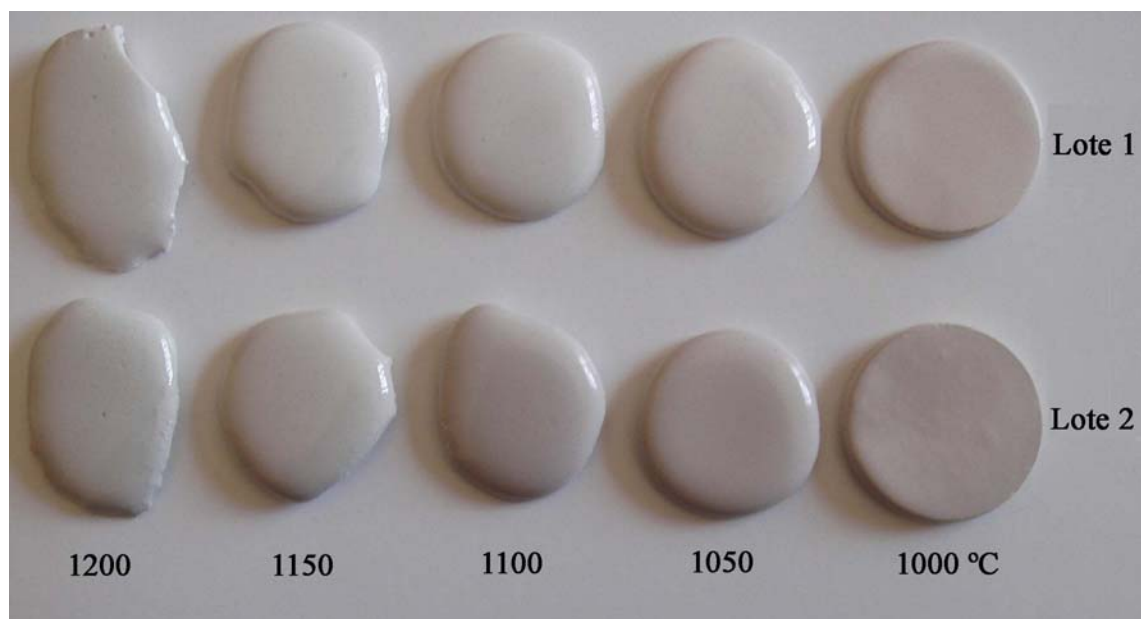


Figura 4.16 Pastilhas cozidas em forno gradiente de monólitos dos lotes 1 e 2 de 1000 a 1200°C.

Finalmente, os resultados obtidos por difracção de raios X sobre amostras destes lotes são inconclusivos, uma vez que revelam apenas a presença de fase amorfa, tornado a interpretação muito difícil. Espectável, atendendo a que os materiais em estudo são vítreos.

4.4 Caracterização dos Vidrados com Incorporação

Tal como foi referenciado no ponto 3.2.2, utilizaram-se as duas composições base (A–Esmalte Mate Monocozedura e B–Engobe Monoporosa) e introduziram-se pequenas percentagens dos lotes 1 e 2 de forma a verificar a viabilidade desta alternativa. Nas figuras 4.17 e 4.18 observam-se tiras de cada uma das simulações ensaiadas, aplicadas à feira manual, de espessura 0.3 mm, em suportes de monocozedura e monoporosa e cozidas em forno laboratorial de rolos, de acordo com ciclos apropriados (ver Figura 3.3).

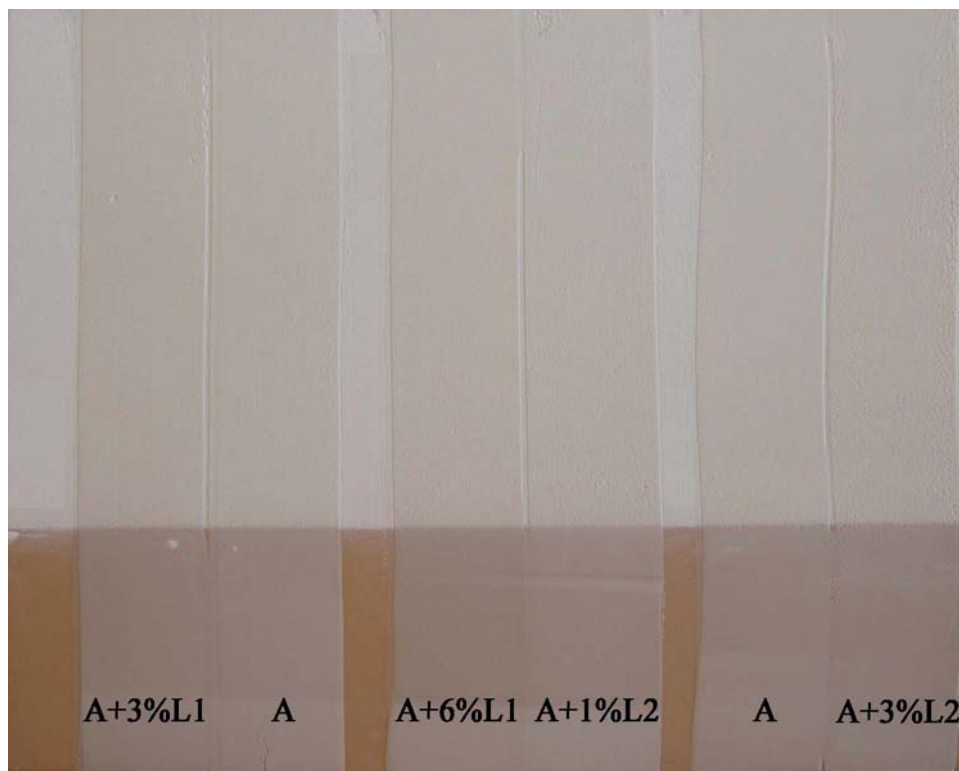


Figura 4.17 Peça cozida em forno de rolos à temperatura máxima de 1180°C, ciclo de 62 min., das composições A - Esmalte mate monocozedura.

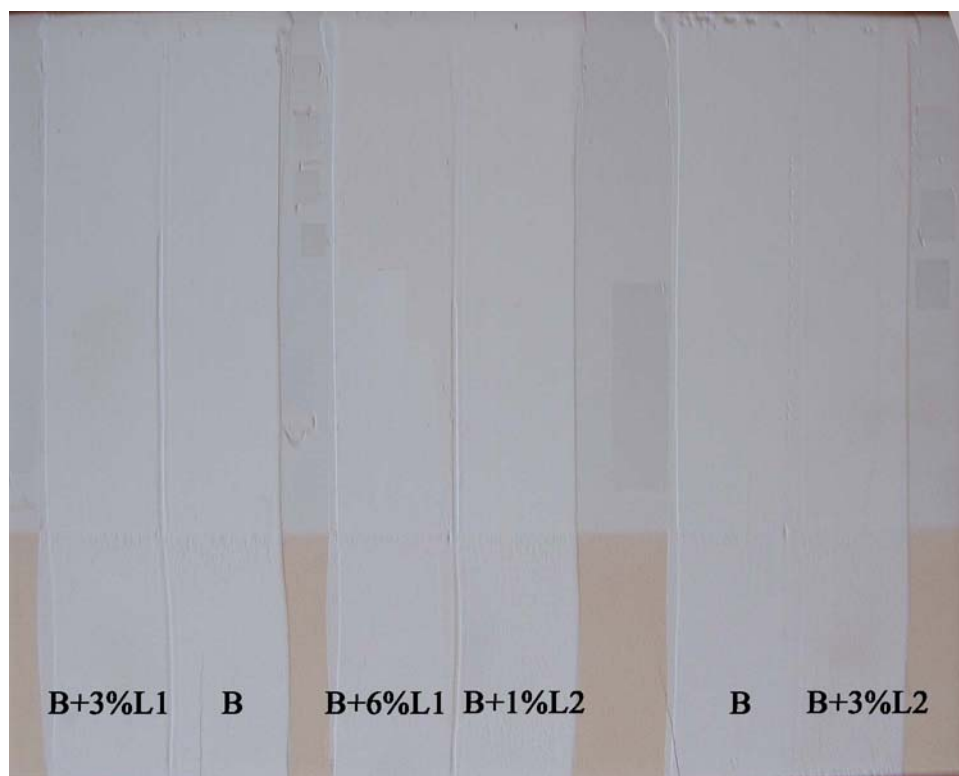


Figura 4.18 Peça cozida em forno de rolos à temperatura máxima de 1130°C, ciclo de 65 min., das composições B – Engobe monoporosa.

Da análise comparativa relativa à composição A, destaca-se o aumento do defeito superficial de picado e uma quebra na opacidade aquando da introdução do lote 1 a 6% e lote 2 a 3%, mantendo-se no essencial as características da textura inicial. O aumento do picado com a percentagem máxima de incorporação estará possivelmente relacionado com a diminuição da temperatura de fusão do esmalte, não permitindo a saída completa dos gases de descarbonatação da pasta, com a conseqüente acumulação no interior do vidrado.

Para a composição B verifica-se um maior afastamento da tonalidade da tira padrão à medida que se aumenta a percentagem de qualquer um dos lotes, superior para o lote 2 atendendo ao maior teor em ferro, não se verificando alterações de textura e defeitos superficiais adicionais. Em ambas as peças não se detectou qualquer tipo de contaminação.

As curvas dilatométricas das composições A e B encontram-se na Figura 4.19.

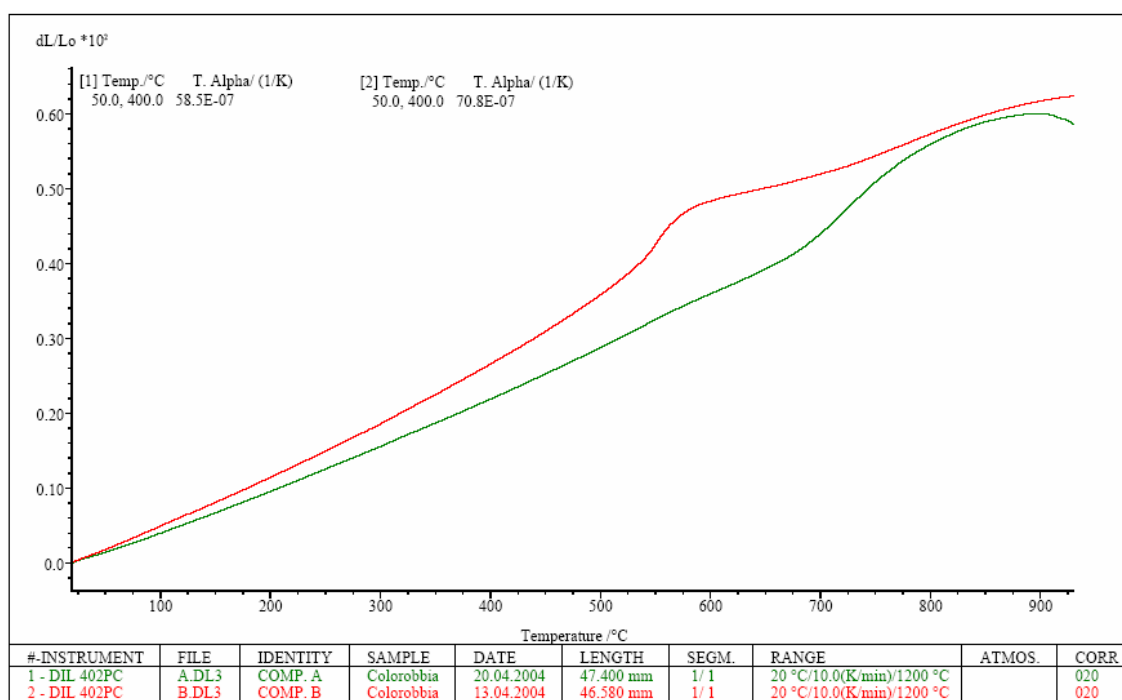


Figura 4.19 Análises dilatométricas de provetes da composição A e B sinterizados à temperatura máxima de 1180 e 1130 °C, respectivamente.

Os resultados dilatométricos e de colorimetria encontram-se resumidos nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 Resultados de dilatométrica e colorimetria para as simulações com base na composição A.

| Composição | A | A+3%L ₁ | A+6%L ₁ | A+1%L ₂ | A+3%L ₂ |
|--|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Resultados da dilatométrica: | | | | | |
| α ($10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) | 58.5 | 58.4 | 57.7 | 58.0 | 56.0 |
| T _t (°C) | 684.7 | 674.6 | 676.0 | 679.4 | 679.5 |
| T _a (°C) | 897.4 | 884.2 | 822.3 | 896.6 | 895.1 |
| Resultados da colorimetria: | | | | | |
| L | 80.3 | 80.0 | 80.1 | 80.0 | 79.3 |
| a | -0.2 | -0.2 | 0.0 | -0.1 | -0.1 |
| b | 6.1 | 6.2 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| ΔE | | 0.3 | 0.5 | 0.4 | 1.1 |
| Whiteness: ASTM E313-1996 | 21.0 | 19.7 | 18.6 | 18.7 | 16.4 |
| Brightness: Tappi | 52.0 | 51.4 | 51.3 | 51.2 | 50.0 |

A diminuição do coeficiente de dilatação para a composição A à medida que se incrementam as percentagens dos lotes pode resultar das variações percentuais dos óxidos em composição. Efectivamente, aquando da introdução dos lotes existe um aumento de SiO₂, B₂O₃ e de ZrO₂, que contribui para a diminuição do coeficiente de dilatação. Esta diminuição verifica-se também teoricamente, através da percentagem em peso de cada um dos óxidos do esmalte e utilizando os factores da série Dietzel^{13,75}.

A variação colorimétrica total aumenta substancialmente com a introdução do lote 2, espectável pelo maior teor em ferro deste lote.

À diminuição da brancura poderá corresponder a diminuição da percentagem de alumina aquando da introdução dos lotes.

Tabela 4.9 Resultados de dilatométrica e colorimetria para as simulações com base na composição B.

| Composição | B | B+3%L ₁ | B+6%L ₁ | B+1%L ₂ | B+3%L ₂ |
|--|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Resultados da dilatométrica: | | | | | |
| α ($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) | 70.8 | 70.7 | 71.4 | 71.2 | 71.3 |
| T _t ($^\circ\text{C}$) | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| T _a ($^\circ\text{C}$) | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Resultados da colorimetria: | | | | | |
| L | 84.2 | 83.7 | 82.9 | 83.5 | 83.0 |
| a | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.6 |
| b | 3.3 | 3.7 | 3.6 | 3.4 | 3.9 |
| ΔE | | 0.7 | 1.3 | 0.7 | 1.3 |
| Whiteness: ASTM E313-1996 | 45.3 | 41.9 | 40.5 | 43.3 | 39.4 |
| Brightness: Tappi | 61.5 | 60.0 | 58.8 | 60.1 | 58.7 |

O ligeiro aumento do coeficiente de dilatação com o aumento da percentagem de incorporação resulta provavelmente da sua variação composicional. Assim, o aumento da percentagem de PbO e CaO, e a diminuição da percentagem de ZrO₂ poderão contribuir para este efeito, confirmado igualmente através de factores teóricos.

Verifica-se uma diminuição dos parâmetros de brancura pela introdução dos lotes, justificável atendendo à diminuição da percentagem de zircónio e aumento de ferro. De forma a tornar mais perceptível a variação encontrada, optou-se pela representação gráfica das diferenças (Δ) entre o padrão (atribui-se o valor 0 às diferentes propriedades do padrão) e as amostras com introdução dos lotes.

n.a. Não aplicável atendendo a que se trata de um engobe.

n.d. Não disponível na gama de temperaturas ensaiadas.

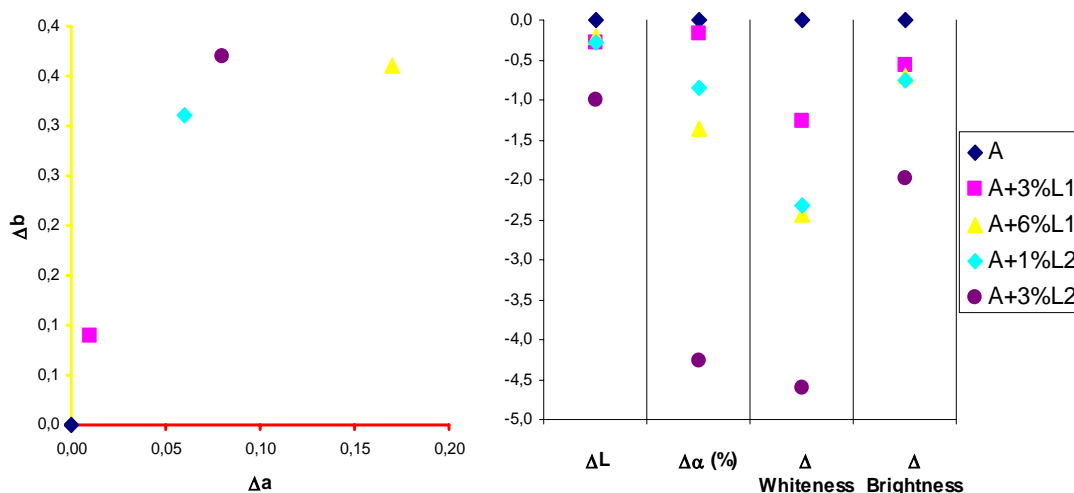


Figura 4.20 Representação de Δa , Δb , ΔL , $\Delta \alpha$, Δ Brancura e Δ Brilho para os ensaios na composição A.

Da Figura 4.20 destaca-se um maior afastamento à medida que se incrementa a percentagem de sub-produto na composição, com especial incidência para o lote 2.

As diferenças mais significativas registam-se para a diferença no coeficiente de dilatação e brancura, ambos obtidos aquando da introdução de 3% do lote 2, -4.3% e -4.6, respectivamente. A maior diferença cromática no plano (a,b) corresponde à composição A+6%L₁.

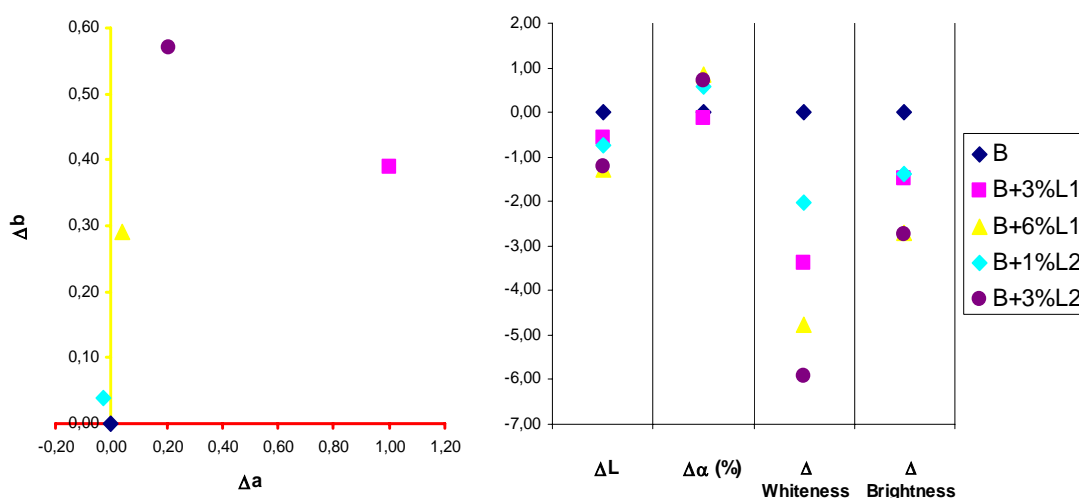


Figura 4.21 Representação de Δa , Δb , ΔL , $\Delta \alpha$, Δ Brancura e Δ Brilho para os ensaios na composição B.

No topo das diferenças destacam-se os resultados de cromaticidade e brancura para o ensaio com 3% do lote 2.

Tomando como referência habitual nos fornecedores de pigmentos a indicação de que o valor de ΔE não deverá ser superior a 0.8 verifica-se que se excede esse valor para as composições com incorporação máxima, excepto em A+6%L₁. Nesta última, atendendo a que as restantes propriedades analisadas se mantêm dentro das variações admissíveis, optou-se também por realizar um ensaio industrial.

Assim, levaram-se a ensaio industrial as composições A+6%L₁, A+1%L₂ e as composições B+3%L₁, B+1%L₂. Destes, resultaram produtos em tudo semelhantes aos realizados sem a adição dos lotes, comprovando-se a viabilidade de incorporação nestas duas tipologias de produtos.

4.5 Caracterização do Novo Produto

A Figura 4.22 ilustra o produto acabado elaborado tendo por base os subprodutos lotes 1 e 2, segundo o processo descrito na secção 3.2.3.



Figura 4.22 Peça acabada elaborada com os sub-produtos, referência “Cotto” bege.

Trata-se de uma peça com dimensões 33×33 cm, macia ao tacto, com textura agradável e equilibrada, sem qualquer tipo de defeito perceptível à visão e com um leque de aplicações muito alargado.

De forma a verificar a sua compatibilidade com um produto cerâmico comercializável, realizaram-se os testes habituais para esta tipologia de produto, descritos na norma ISO 13006.

Tabela 4.10 Características técnicas do produto acabado com a referência “Cotto” bege.

| Norma | Método de Ensaio | Valores Norma | Resultados |
|--------------|---|---------------|---------------------------------------|
| ISO 13006 | Desvio máximo de comprimento e largura para dimensões de fabrico | ± 0.6% | 0.2% |
| | Desvio máximo de comprimento e largura para a média | ± 0.5% | 0.3% |
| | Desvio máximo de espessura | ± 5.0% | 2% |
| | Desvio máximo de rectilinearidade | ± 0.5% | 0.3% |
| ISO 10545-2 | Desvio máximo de ortogonalidade | ± 0.6% | 0.2% |
| | Curvatura central máxima | ± 0.5% | 0.3% |
| | Curvatura lateral máxima | ± 0.5% | 0.3% |
| | Empeno máximo | ± 0.5% | 0.3% |
| ISO 10545-3 | Absorção de água (método ebulição) | 3 a 6% | 3.2% |
| ISO 10545-4 | Módulo de ruptura (N/mm ²) | >20 | 35 |
| | Carga de ruptura (N) | >600 | 1000 |
| ISO 10545-7 | Resistência à abrasão | - | Classe 3 Visível às 1500 |
| ISO 10545-8 | Dilatação térmica linear | - | 6.2×10 ⁻⁶ °C ⁻¹ |
| ISO 10545-9 | Resistência ao choque térmico | - | Resiste |
| ISO 10545-11 | Resistência à fendilhagem | Exigida | Resiste |
| ISO 10545-13 | Resistência a produtos domésticos de limpeza e aditivos para piscinas | mín. B | Classe A |
| | Resistência a baixas concentrações de ácidos e alcalis | - | Classe A |
| | Resistência a altas concentrações de ácidos e alcalis | - | Classe A |
| ISO 10545-14 | Resistência a manchas | mín. Classe 3 | Classe 5 |

Uma vez que se trata de uma peça vidrada obtida por prensagem, corresponderá ao Grupo B. Como a absorção de água se encontra no intervalo de 3 a 6%, pertence ao Grupo BIIa e,

segundo o especificado no anexo B2a da respectiva norma, a classificação é a definida na Tabela 4.10. Esta tabela apresenta igualmente os resultados para o novo produto.

Como se verifica, para todos os ensaios realizados os resultados encontram-se dentro dos parâmetros exigidos pelas normas, confirmando que se trata de um produto cerâmico que corresponde a todas as exigências do mercado.

4.6 Viabilidade Económica do Processo

Atendendo a que se trata de resíduos, existem necessariamente custos associados para a sua eliminação ou reutilização. A solução que menor impacto ambiental origina e aquela que actualmente mais se pratica para esta tipologia de resíduos é a sua incorporação no fabrico de cimentos, com custos definidos pela equação 4.1:

$$\text{Custo}_{\text{reutilização}} = (0.03_{\text{ecotaxa}} + 0.01_{\text{transporte}}) \times \text{Quant.}_{\text{reutilizada}} \quad [\text{€kg}] \quad (4.1)$$

O custo global segundo esta via será de 8620€ atendendo a que a quantidade a reutilizar é de 215500 kg. Para o cálculo recorreu-se a dados da cimenteira que cobra uma taxa de 30 cêntimos por kg reutilizado, designada de ecotaxa.

O estudo de valorização que se empreendeu pressupõe a requisição de uma prestação de serviços externa para a etapa de pré-tratamento dos resíduos. A esta prestação de serviço corresponde o custo unitário definido na equação 4.2:

$$\text{Custo}_{\text{valorização}} = 0.11 \times \text{Quant.}_{\text{produzida sub-produto}} \quad [\text{€kg}]_i \quad (4.2)$$

Sabendo que foram produzidos no total 204 t de ambos os sub-produtos (lotes 1 e 2) e que o preço de transporte é desprezável devido à proximidade de ambas as unidades fabris, o custo de pré-tratamento dos resíduos para sub produtos foi de 22440€

Veja-se agora o balanço relativamente às duas soluções encontradas, a incorporação em vidrados e o desenvolvimento do novo produto.

ⁱ Custos definidos pelos prestadores de serviços.

a) Incorporação em Vidrados

Com a introdução dos subprodutos nas duas composições, mate de monoczedura (composição A) e engobe de monoporosa (composição B), tendo como preço de custo 0.7€ para a composição A e 0.4€ para a composição B, quantidades estimadas de produção anuais de 288 e 600 t, respectivamente, e a incorporação nas percentagens definidas, resultam os valores definidos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Cálculo do lucro pela introdução dos lotes 1 e 2 nas composições mate de monoczedura (comp. A) e engobe de monoporosa (comp. B).

| | Produção (t/ano) | Custo inicial (€/kg) | % Incorporação | | Incorporação ⁱⁱ (t/ano) | | Lucro (€/ano) | | Lucro total (€/ano) |
|---------|------------------|----------------------|----------------|--------|------------------------------------|--------|---------------|--------|---------------------|
| | | | Lote 1 | Lote 2 | Lote 1 | Lote 2 | Lote 1 | Lote 2 | |
| Comp. A | 288 | 0.70 | 6 | 1 | 8.6 | 1.4 | 5098 | 850 | 5947 |
| Comp. B | 600 | 0.40 | 3 | 1 | 9.0 | 3.0 | 2610 | 870 | 3480 |
| Total | | | | | 17.6 | 4.4 | 7708 | 1720 | 9427 |

b) Desenvolvimento do Novo Produto

Para o estudo económico do desenvolvimento do novo produto “Cotto” bege, estão subjacentes as seguintes premissas:

- ✓ produção anual de 180000 m² (5 campanhas anuais de 20000 m² cada);
- ✓ peso de esmalte aplicado por peça, 33×33 cm, 45 g (50 g de esmalte base mais 20 gramas de esmalte final e supondo teor de sólidos aproximado de 0.65%);
- ✓ margem de 100% na venda deste esmalte (0.11€/kg).

Através das premissas anteriores, chega-se assim ao valor de 16 t anuais de consumo de cada um dos lotes com um lucro aproximado de 3600€/ano.

Para o conjunto das duas hipóteses, incorporação e desenvolvimento, o factor limitante é a quantidade produzida de cada um dos lotes (70 t lote 1 e 134 t lote 2). Assim,

ⁱⁱ O resultado pressupõe metade da produção anual para cada uma das percentagens de incorporação.

atendendo aos consumos parciais, o tempo máximo que leva a consumir cada um dos lotes é de 2.1 e 6.4 anos, respectivamente para o lote 1 e 2. Pelo exposto, o lucro conjunto das duas hipóteses é o constante na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Consumos, lucros anuais e lucro final por tipo de sub-produto.

| | Consumo (t/ano) | | Lucro (€/ano) | | Lucro no final do consumo (€) | |
|------------------------|-----------------|--------|---------------|--------|-------------------------------|--------------|
| | Lote 1 | Lote 2 | Lote 1 | Lote 2 | Lote 1 | Lote 2 |
| <i>Incorporação</i> | 17.6 | 4.4 | 7708 | 1720 | 15829 | 11033 |
| <i>Desenvolvimento</i> | 16.4 | 16.4 | 1809 | 1809 | 3715 | 11606 |
| <i>Sub-total</i> | 34.1 | 20.9 | 9517 | 3529 | 19544 | 22639 |
| | | | | | Total | 42183 |

Da Tabela 4.12 verifica-se que 64% do lucro é obtido através da incorporação, com um lucro de 1.2€/kg, sendo os restantes obtidos pelo desenvolvimento do novo produto com um lucro substancialmente inferior, 0.5€/kg.

Na Tabela 4.13 encontra-se a discriminação do lucro em função do tempo de vida útil do projecto que, como se observou anteriormente, era de 6.4 anos (77 meses). Designou-se como tempo zero o do investimento realizado para a transformação dos resíduos em sub-produtos.

Tabela 4.13 Cronograma do projecto de valorização de resíduos.

| Tempo (meses) | 0.0 | 12.0 | 24.6 | 36.0 | 48.0 | 60.0 | 77.0 | Total |
|---------------------------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|--------------|
| lucro (€) | | | | | | | | |
| Produção dos sub-produtos | -22440 | | | | | | | -22440 |
| lote 1 | | 9517 | 10027 | 0 | 0 | 0 | 0 | 19544 |
| lote 2 | | 3529 | 3718 | 3339 | 3529 | 3529 | 4996 | 22639 |
| não envio para cimenteira | | | | | | | 8620 | 8620 |
| Sub-total | -22440 | 13045 | 13745 | 3339 | 3529 | 3529 | 13616 | 28363 |

Não se entrou em linha de conta com o custo de Investigação e Desenvolvimento deste projecto, na medida em que o mesmo foi largamente compensado na melhoria da imagem da empresa e na motivação do Departamento de I&D.

Comprova-se, assim, a viabilidade económica deste projecto, sendo o lucro global no fim do tempo previsto para a sua execução de aproximadamente 28000€

Num exercício de simulação, supondo uma produção mais reduzida do novo produto “Cotto” bege, por exemplo 20000 m² anuais, o resultado do exercício desta actividade superaria os 70000€mas, o tempo que levaria para o consumo lote 2 seria de 21 anos.

5

CONCLUSÕES E TRABALHO

FUTURO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho realizado no âmbito desta dissertação e são feitas algumas sugestões para trabalho futuro.

5.1 Conclusões

Em termos globais, pode-se afirmar que o objectivo proposto foi atingido. Provou-se ser viável técnica e economicamente a valorização de resíduos cerâmicos provenientes de um *Colorifício* em produtos cerâmicos de pavimento e revestimento.

Com a reutilização dos resíduos possibilita-se uma redução do consumo de matérias-primas cerâmicas (recursos geológicos não renováveis e escassos, cujas reservas são limitadas e se esgotarão a prazo), em virtude de passarem a ser considerados como uma das matérias-primas constituintes do esmalte cerâmico, contribuindo simultaneamente para evitar os impactos ambientais negativos que poderiam gerar. Além destes aspectos positivos, é também de considerar a poupança de espaços de deposição em aterro, aumentando a sua longevidade, com reflexos económicos a montante e jusante para a empresa envolvida no processo. Do ponto de vista económico, este processo melhora a competitividade do produtor no mercado. Por outro lado, reduz a responsabilidade ambiental da empresa, conservando o ambiente e a saúde da população.

O estudo de caracterização inicial dos resíduos permitiu aferir potencialidades de utilização, resultando duas estratégias de consumo: (i) incorporação de pequenas percentagens em composições existentes; (ii) constituição de um novo esmalte tendo como constituintes maioritários os respectivos resíduos.

Do estudo de incorporação conclui-se que, se devidamente ponderada a percentagem máxima de introdução, não existe qualquer inconveniente para os produtos finais. Os vidrados cerâmicos de base escolhidos, esmalte mate de monoczedura e engobe de monoporosa, revelaram-se adequados para a sua plena integração, obtendo praticamente como único efeito o de diluição na matriz vítrea. Atingiram-se níveis de incorporação de 6 e de 1%, respectivamente para os lotes 1 e 2.

Utilizando as estimativas de produção das composições A e B (24 e 50 t/mês, respectivamente), resulta um consumo anual de 17.6 e de 4.4 t para os lotes 1 e 2, respectivamente.

Para a concepção do novo produto, referência “Cotto” Bege, optimizou-se o esmalte de base com uma percentagem aproximada de 50% em peso de cada um dos lotes, sendo posteriormente melhorada a apresentação estética através da alteração da sua tonalidade e textura, tendo resultado numa peça que cumpre os requisitos mais exigentes do mercado. Usando a premissa que apontava para uma produção 180000 m² desta referência, resulta um consumo de aproximadamente 16 t de cada um dos lotes.

Somando agora os dois consumos, incorporação e concepção, foi calculado que o tempo necessário para escoar os lotes 1 e 2 são respectivamente de 2.1 e 6.4 anos. Atendendo que foram gerados num período muito mais longo, aproximadamente 20 anos, conclui-se que o rácio consumo versus geração é bastante aceitável, 0.32.

Com base no estudo de viabilidade económica, conclui-se que se trata de um processo viável do ponto de vista económico, apresentado um lucro global de aproximadamente 28000€

Após o exposto fica claro que se pretendeu criar um modelo de trabalho que aplicável a processos de produção, permite considerar o meio ambiente como uma oportunidade e não como um problema, de maneira a obter resultados a três níveis: ambiental, tecnológico e económico.

5.2 Trabalho Futuro

São considerados relevantes as seguintes acções;

i) tornar, tanto quanto possível, uma prática habitual nos Colorifícios a utilização desta metodologia de valorização dos resíduos, alargando o leque de hipóteses (por exemplo lamas de ETARi), sendo necessário privilegiar a sua divulgação;

ii) estudar a mistura de resíduos em maior escala, de forma a contornar as limitações impostas pela variação composicional de cada um dos lotes formados;

iii) efectuar um controlo mais apertado das condições operacionais de moagem dos resíduos, nomeadamente para obter granulometria média mais fina e alargar assim o leque de aplicações: por exemplo como base serigráfica;

iv) Estudar vias que alarguem o tipo de composições de incorporação, permitindo reduzir o tempo de valorização dos respectivos resíduos e aumentar o seu ganho económico.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ Casagrande M.C., Novaes de Oliveira A.P., Hotza D., Oliveira da Silva A., Alexandre L.R. (2002) “Reciclado de resíduos sólidos en la producción de pavimentos cerâmicos”, *Publicaciones Qualicer 02*, Posters, pp. 39-46.
- ² “Balanço social 2001”, (2001) *Revista Expressão*, Ano 11, n.º 112, <http://www.expressão.com.br>.
- ³ Modesto C., Bristol V., Menegali G., De Brida M., Mazzucco M., Mazon A., Borba G., Virtuoso J., Gastaldon M., Novaes de Oliveira A.P. (2003) “Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais”, *Cerâmica Industrial*, 8 (4) Julho/Agosto, pp. 14-18.
- ⁴ Hawken P., Lovins A. (1999) “Capitalismo Natural”, *Editora Cultrix*, <http://www.pensamento-cultrix.com.br>.
- ⁵ Blasco A., Escardino A., Busani G., Monfort E., Amoros J.L., Enrique J., Beltran V., Negre F. (1992) “Tratamiento de Emisiones Gaseosas, Efluentes Líquidos y Residuos Sólidos de la Industria Cerámica”, Castellón, *Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas*, Instituto de Tecnología Cerámica.
- ⁶ Formosinho S. J., Pio C. A., Barros J. H., Cavalheiro J. R. (2000) “Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos”, Aveiro, *Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração*.
- ⁷ Fernandes P.F., Oliveira A.P.N., Hotza D. (2003) “Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaios Laboratoriais” *Cerâmica Industrial*, 8 (2) Março/Abril, pp. 26-34.

⁸ Ravaglioli A., Krajewski A. (1983) *Recycling wastes for the ceramic industry: scientific, technical and economic aspects*, Faenza Editrice S.p.A, 5th CERP Proceedings.

⁹ Monfort E., Enrique J.E. (1996) “Economia Energética e Vantagens Meioambientais da Reutilização de Resíduos”, *Cerâmica Industrial*, 01 (04/05) Agosto/Dezembro, pp. 14-20.

¹⁰ Costa M.G., Ribeiro M. J., Labrincha J. A. (2002) “Reutilização in situ das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, 7 (5) Setembro/Outubro, pp. 44-50.

¹¹ Tiago A. (2003) “Valorização de Resíduos da Indústria de Fundição como Matérias-primas de Aplicabilidade Cerâmica”, *Kéramica*, nº 257, Janeiro/Fevereiro, pp. 22-36.

¹² Alves W. A., Baldo J. B. (1997) “O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico – Parte II”, *Cerâmica Industrial*, 3 (1/2) Janeiro/Abril, pp. 34-36.

¹³ Renau R. G. (1994) *Pasta y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*, Faenza Editrice Ibérica, S.L.

¹⁴ Sanches E. (1997) “Matérias-primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos”, *Cerâmica industrial*, 2 (3/4) Maio/Agosto, pp. 32-40.

¹⁵ Galindo R. (1994), “Pastas y vidrados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos”, Faenza Editrice Ibérica, S.L: Castellón.

¹⁶ Manahan S.E. (1997) *Environmental Science and Technology*, Lewis Publishers, pp. 590-605.

- ¹⁷ Labrincha J. A. (2002) *Reutilização de resíduos sólidos ou lamas em matrizes cerâmicas ou for vitrificação*, Universidade de Aveiro.
- ¹⁸ Warpechowski N.I.S., Zwonok O., Chies F. (1998), “Use of solid wastes in clay mixtures to prepare building ceramic materials”, *Tile&Brick*, vol. 14, n.º 4, pp. 247-250.
- ¹⁹ Schirmer T., Mnegel K., Wiebusch B. (1999), “Chemical and mineralogical investigations on clay bricks containing sewage sludge ash”, *Tile&Brick*, vol. 15, n.º 3, pp. 166-174.
- ²⁰ Pavlova L. (1996) “Use of industrial waste in brick manufacture”, *Tile&Brick Int.*, Vol. 12, n.º3, pp. 224-225.
- ²¹ Elwan M.M., Hassan M.S. (1998) “Recycling of some Egyptian industrial solid wastes”, *Ind. Ceram.*, vol. 18, n.º1, pp. 1-6.
- ²² Balaton V.T., Gonçalves P. S., Ferrer L. M. (2002) “Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha”, *Cerâmica Industrial*, 7 (6) Novembro/Dezembro, pp.42-45.
- ²³ Schirmer T., Mengel K., Wiebusch B. (1999) “Chemical and mineralogical investigations on clay bricks containing sewage sludge ash”, *Tile&Brick*, vol. 15, n.º3, pp. 166-174.
- ²⁴ Perez J.A., Terradas R., Manent M.R., Seijas M., Martinez S., (1996) “Inertization of industrial waste in ceramic materials”, *Ind. Ceram.*, vol.16, n.º 1, pp. 7-10.
- ²⁵ Romero M., Rincón J.M. (2000) “El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39, [1], pp. 155-163.

²⁶ Monfort E., García-Ten J., Velasco P., Monzó M., Mestre S., Jarque J.C. (2001) “Reciclado de Tiesto en Composiciones de Pavimento y Revestimiento Rojo (y II)”, *Técnica Cerámica*, nº 293, pp. 629-633.

²⁷ Monfort E., García-Ten J., Velasco P., Monzó M., Mestre S., Jarque J.C. (2001) “Reciclado de Tiesto en Composiciones de Pavimento y Revestimiento Rojo (I)”, *Técnica Cerámica*, n.º 292, pp. 450-458.

²⁸ Oliveira A., Labrincha A., Figueiredo A. (2001) “Estudo da reciclagem de lammas de estação de tratamento de águas residuais de colorifício na formulação de engobes”, *Kéramica*, nº 249, Setembro/Outubro, pp.39-44.

²⁹ Gabaldon S., López S., Carda J.B. (2003) “Legislación y gestión medioambiental en la producción de baldosas cerámicas”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42, [3], pp. 169-179.

³⁰ Andrade I., Povoas F. (2003) “Produção de Resíduos na Indústria Cerâmica da Região Centro em 2001”, *Kéramica*, nº259, Maio/Junho, pp. 14-30.

³¹ Base de Dados de Registo dos Resíduos Industriais de 2000 e 2001 da Região centro (2000,2001) *Direcção Regional do Ambiente e do Ordenamento do Território (DRAOT)-Centro*.

³² Tiago A. (2002) “Valorização de resíduos da indústria extractiva como matérias-primas de aplicabilidade cerâmica”; *Kéramica*, nº 254, Julho/Agosto, pp.38-60.

³³ Branco J. (1996) “Autocontrolo Ambiental”, *Kéramica*, nº 220, Novembro/Dezembro, pp.6-8.

³⁴ Venturi V. (1986) *Tecnología Cerámica-Le Piastrelle*, Faenza Editrice.

- ³⁵ CERP 5th (1983) *Recycling of Ceramizable Slags: scientific, technical and economic aspects*, Faenza Editrice S.p.A., 5th CERP Proceedings.
- ³⁶ Cava S., Albarici V., Azevedo E., Pakocimas C., Gomes J. W., Longo E. (2000) “Aprovechamiento de los Resíduos del Esmaltado en Pastas Rojas de Grés”, *Técnica Cerámica*, n.º 292, pp. 413-415.
- ³⁷ Gimeno D., Davidovits J., Marini C., Rocher P., Tocco S., Cara S., Diaz N., Segura C., Sistu G. (2003) “Desarrollo de un cemento de base silicatada a partir de rocas volcánicas vítreas alcalinas: interpretación de los resultados preindustriales basada en la composición químico-mineralógica de los precursores geológicos”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42, [2], pp. 69-78.
- ³⁸ Blasco A., Gines F., Jarque J.C., Monfort E. (1992) “Adición de fangos reciclados a composiciones de pavimentos y revestimientos cerâmicos (I)”, *Técnica Cerámica*, n.º 195, pp. 470-483.
- ³⁹ Blasco A., Gines F., Jarque J.C., Monfort E. (1992) “Adición de fangos reciclados a composiciones de pavimentos y revestimientos cerâmicos (yII)”, *Técnica Cerámica*, n.º 196, pp. 578-585.
- ⁴⁰ Churchman J. (2001) “Minimising waste in the UK ceramics industry”, *International Ceramics*, Issue 1, pp. 9-12.
- ⁴¹ Alves W. A., Baldo J. B. (1997) “O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico Parte I – Caracterização”, *Cerâmica Industrial*, 2 (5/6) Setembro/Dezembro, pp. 38-40.
- ⁴² Enrique J.E., Monfort E., Busani G., Mallol G. (2000) “Reciclado de aguas residuales en la fabricación de baldosas cerâmicas”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39, [1], pp. 149-154.

⁴³ Menezes R. R., Ferreira H. S., Neves G. A., Ferreira H. C. (2002) “Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas” *Cerâmica*, 48 (306) Abr/Mai/Jun, pp.92-101.

⁴⁴ Ferreira J.M.F., Torres P.M.C., Silva M.S., Labrincha J.A. (2003) “Waste recycling in the ceramic industry”, *Euroceram News*, 14, Universidade de Aveiro, pp.1-10.

⁴⁵ Llanes M.D., Moreno V. (2003) “Reciclagem de Resíduos Cerâmicos na Produção de Ladrilhos de Grés de Pasta Vermelha”, *Kéramica*, nº 263, Dezembro, pp. 98-102.

⁴⁶ Bussiere M. (2004) “A reciclagem dos resíduos de fabricação na Indústria de Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos”, *Kéramica*, nº 264, Janeiro / Fevereiro, pp. 98-99.

⁴⁷ Coulson J. M., Richardson J. F. (1968) *Tecnologia Química Vol.II–Operações Unitárias*, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian.

⁴⁸ Reed J.S. (1995) *Principles of Ceramic Processing*, A. Wiley–Interscience publication, 2ª Ed..

⁴⁹ <http://phys.strath.ac.uk/12-337/LaserDiffraction/laser-diffraction.html>.

⁵⁰ Moreno A., Sáchez E., Bou E., Monfort E.(2002) “Relação entre as Características da Água e o Comportamento Reológico das Suspensões de Esmalte Durante a Moagem”, *Cerâmica Industrial*, 7 (6) , pp.19-26.

⁵¹ Andreola F., Pozzi P., Romagnoli M. (1999) “Reología de suspensiones de esmaltes cerâmicos para monococción: estudio de la influencia de los aditivos utilizados”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 38, [3], pp. 209-213.

⁵² Wilkinson W. L. (1960) *Non – Newtonian Fluids: Fluid Mechanics, mixing and heat transfer*, Vol I; Pergamon Press; New York.

-
- ⁵³ Lewis J. (2000) “Colloidal Processing of Ceramics”, *J. A Ceram. Soc.*, 83, [10], 41-59.
- ⁵⁴ *Instruction Manual Software Rheowin Pro*; Part nº 003-5002 (2000), 2-1-102-2/04.
- ⁵⁵ Collyer A., Clegg D.W. (1998) *Rheological Measurement*; Second edition; Chapman & Hall; London.
- ⁵⁶ Pozzi P., Galassi C. (1994) *La Reologia dei materiali ceramici tradizionali*; Gruppo editoriale Faenza Editrice S.P.A.; Faenza.
- ⁵⁷ Gazulla M. F., Gómez P., Moreno A., Bou E. (2001) “Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de esmaltes”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40, [2], pp. 131-138.
- ⁵⁸ Belda A, Blasco A., Montiel E., Orts m. J. (1990) “El acoplamiento vidriado-soporte factores de los que depende y su control industrial, *Técnica Cerámica*, nº 190, pp.48-64.
- ⁵⁹ *Operating Instructions Dilatometer DIL 402 PC* (1999), Netzsch.
- ⁶⁰ *Ceramic Frits* (2002), Glazura s.r.o. Roudnice and Labem.
- ⁶¹ *Société d’Études d’Automatisation de Régulation et d’Appareils de Mesures-SETARAM Tg.DTA92, installation*, B/0315n.
- ⁶² S. Shionoya, W. M. Yen (1999), *Phosphor handbook*, CRC Press, New York.
- ⁶³ *Colore, pigmenti e colorazione in cerâmica* (2003), Societa Cerâmica Italiana, S.A.L.A..
- ⁶⁴ *Minolta Co. Ltd. – User Manual* (1988), Minolta CM-508d, Japan.

⁶⁵ Nagata N., Bueno M. I. M. S. (2001) “Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X”, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, pp. 531-539.

⁶⁶ Schimidt F., Bueno M. I. M. S., Einzweiler J. (1999) “Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por Redes Neurais”, *Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks*, ITA, São José dos Campos - SP – Brazil, July, pp. 396-399.

⁶⁷ Eberhart J. P. (1995) *Structural and chemical analysis of materials*, Willey.

⁶⁸ López P. E., Castelló J. B. C., Cordoncillo E. C. (2001) *Esmaltes y pigmentos cerámicos-Tomo I*, Faenza Editrice Iberica s.l..

⁶⁹ *Ceramic Tiles-The International Standards*” (1993), European Network of National Ceramic Laboratories, Ed. Int. CERlabs.

⁷⁰ Rasteiro M. G., Simões E., Martinho J., Vidal M., Jorge A., Gassman T. (2003) “Ageing and Rheological Behaviour of Particulate Suspensions in the Ceramic Industry”, *Particulate Systems Analysis*, Harrogate, UK.

⁷¹ Negre F., Felú C., Moreno A., Sanchez E., Bou E. (1996) “Effect of frit cation release on rheological behaviour of glaze suspensions”, *British Ceramic Transactions*, Vol. 95, n.º 2, pp. 53-57.

⁷² *Base de dados dilatométrica* (2004), Colorobbia Portugal.

⁷³ Amorós J.L., Negre F., Belda A., Sánchez E. (1996) “Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento”, *Cerâmica Industrial*, 01 (04/05), Agosto/Dezembro, pp. 6-13.

-
- ⁷⁴ *Base de dados de fritas* (2004), Colorobbia Portugal.
- ⁷⁵ Amorós J.L., Blasco A., Carceller J.V., Sanz V. (1997) “Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos”, *Cerâmica Industrial*, 02 (01/02) Janeiro/Abril, pp. 8-16.
- ⁷⁶ Amorós J.L., Orts M.J., Gozalbo A., Montiel E. (1997) “Acordo Esmalte-Suporte (III): Elasticidade dos Suportes e Vidrados Cerâmicos”, *Cerâmica Industrial*, 2 (3/4) Maio/Agosto, pp. 19-27.
- ⁷⁷ *Técnicas e Métodos utilizados para o Estudo de Minerais Argilosos e Argilas*,
http://www.fa.utl.pt/materiais/ceramicos/2/ceramica/tecnicas_argilas_b.htm.
- ⁷⁸ Perry R. H., Green D. W. (1999) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, seventh edition.
- ⁷⁹ Schimidt F., Bueno M. I. M. S., Poppi R. J. (2002) “Aplicação de alguns Modelos Quimiométricos à Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva”, *Quim. Nova*, Vol. 25, n.º 6, pp. 949-956.
- ⁸⁰ Callister W. D. (2000) *Materials Science and Engineering: an introduction*, 5th Ed., New York, John Wiley.