



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO LICOR NEGRO E DA SILICA DA CASCA DO ARROZ NA INDÚSTRIA CERÂMICA

CATARINA ALEXANDRA FERREIRA ALVES

julho de 2019

Catarina Alexandra Ferreira Alves

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO
LICOR NEGRO E DA SILICA DA CASCA DO ARROZ NA
INDÚSTRIA CERÂMICA**

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química,

Orientado por:
António Crispim Ribeiro
Constança Malaínho

Julho de 2019

AGRADECIMENTOS

Ao Engenheiro António Crispim Ribeiro, meu orientador, que sempre se mostrou disponível para compartilhar conhecimentos e opiniões que enriqueceram esta dissertação.

À Aquitex, em especial à Engenheira Constança Maláinho, por demonstrar disponibilidade para os assuntos e dúvidas que surgissem.

À Catarina Correia, minha colega de estágio, por todas as conversas e momentos bem passados.

Aos colegas e investigadores do CIETI por todo o carinho com que me receberam e por demonstrarem espírito de entreatajuda durante o tempo em que desenvolvi trabalho laboratorial.

Aos meus colegas de curso e às amigadas do ISEP, por todas as horas de estudo e laser que vivemos.

Aos meus amigos, de infância e vivência, por acreditarem em mim e me darem palavras de apoio nos momentos mais difíceis.

À minha família, especialmente à Avó Maria, ao Avô Fernando, à Carla, ao João e à Beatriz, que sempre me apoiaram e se preocuparam durante o meu percurso académico.

De forma muito especial, aos meus queridos pais, que me deram a oportunidade de chegar onde estou, facultando-me todas as bases essenciais para poder adquirir a formação académica e pessoal que tenho. Obrigada pela educação, amor, valores e por serem os meus melhores amigos. A eles devo o que sou hoje.

Por fim, mas sempre em primeiro, à Tia Alice, por ser a estrela que me guia e o anjo da guarda que nunca me deixa desistir.

A todos que me apoiaram e fizeram parte do meu percurso, o meu Muito Obrigada, porque sem eles nada seria igual. Haverá sempre uma lembrança desta caminhada que percorremos juntos.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante”

Charles Chaplin

RESUMO

Este estudo, realizado no âmbito da dissertação de mestrado de Engenharia Química, tem como primeiro objeto de análise um fluido processual proveniente do cozimento da madeira aquando da fabricação da pasta de papel. Este fluido é denominado de licor negro (LN). Atualmente, este efluente é muito utilizado como combustível, após concentração, para geração de energia elétrica. No entanto, tendo em conta as suas potencialidades, pode ser aproveitado para outros fins. Deste modo, pretendendo sobrevalorizar essa potencialidade, o primeiro objetivo desta dissertação passa por avaliar de que forma se pode aplicar o LN como matéria-prima alternativa na indústria cerâmica. Outro dos objetivos deste estudo, é utilizar o LN em vidrados e perceber que tipo de características este subproduto atribui às peças aquando do seu acabamento.

Como segundo objetivo, e tendo em conta a grande quantidade de casca de arroz existente e o facto de ser um resíduo que grande parte das vezes é desvalorizado, decidiu-se aproveitar a sílica proveniente do mesmo para a produção de silicato de sódio, de forma a substituir o silicato comercial utilizado na indústria cerâmica. Salienta-se que o silicato de sódio é a matéria-prima utilizada atualmente na indústria cerâmica, empregado como desfloculante em barbotinas no processo e conformação dos produtos.

Antes da obtenção do silicato de sódio, a casca de arroz foi pré-tratada com HCl para retirar a maior parte das impurezas e a extração da sílica foi realizada, após a calcinação da casca de arroz, pela imersão das cinzas resultantes numa solução de NaOH, obtendo então o silicato de sódio. Após a produção do silicato de sódio a partir da sílica presente nas cinzas da casca do arroz, testou-se este produto nas pastas cerâmicas, atuando como desfloculante no enchimento por barbotina.

Relativamente ao LN, verificou-se que não acrescentava qualquer valor comercial na indústria cerâmica, tanto nas pastas como nos vidrados. O mesmo não acontece com o silicato de sódio experimental, que teve um bom desempenho nas pastas cerâmicas. Atuou como desfloculante, sendo que, quando comparado com o silicato de sódio comercial a curva de desfloculação é muito semelhante.

Palavras-chave: Pasta de papel; Licor negro; Casca de Arroz; Silicato de Sódio; Indústria cerâmica;

ABSTRACT

This study was developed within the scope of the Chemical Engineering master's thesis, being the scope the analysis of a process fluid resultant from the wood cooking of paper pulp. This fluid is called black liquor (BL), and nowadays is mainly used as a fuel to generate electric energy, although its properties allow the fluid to be used for other purposes.

With this aim, the main objective of this thesis is to evaluate how the BL can be used as a raw material in the ceramic industry. Currently, it is used sodium silicate as the deflocculant in slips in processing and conformation of products. The second objective of this study is to use the BL in glazes and understand what kind of properties this-product adds to the ceramic pieces after production.

On the other hand, due to the large amounts of rice husks in its constitution, and the fact that it is a residue often unappreciated, it was decided to exploit its silica content to produce sodium silicate, and replace the commercial silicate used in the ceramic industry. Before obtaining the sodium silicate, the rice husks were pretreated with HCl to remove part of the impurities and then the silica was extracted, after the calcination of the rice husks, by immersing the resulting ashes in NaOH solution and finally obtaining the sodium silicate. After the production of sodium silicate from the silica present in the ashes of the rice husks, this product was tested in ceramic pastes, acting as a deflocculant in the slip filling.

The analysis of the LN showed that it does not add any commercial value to the ceramic industry, either in pastes or glazes. The same does not happen with experimental sodium silicate, which had a good performance in ceramic pastes. It acted as a deflocculant, being that, when compared with the commercial sodium silicate deflocculating graphic, the curve is very similar.

Key words: Paper pulp; Black liquor; Rice husk; Sodium silicate; Ceramic industry

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Objetivos	2
1.3.	A empresa	2
1.4.	Organização da tese	3
2.	Estado da arte/tecnologia	5
2.1.	Breve história da tecnologia do processamento cerâmico	5
2.1.1.	Pasta cerâmica	6
2.1.2.	O processamento cerâmico – industrial	7
2.1.3.	Cerâmica tradicional e cerâmica avançada	9
2.1.4.	Indústria cerâmica: processos e produtos	9
2.1.5.	Formação das peças	10
2.2.	Processos gerais de fabricação	11
2.2.1.	As fases principais dos processos gerais de fabrico	11
2.2.2.	Desfloculante	11
2.2.3.	Enchimento	12
2.2.4.	Teoria da conformação por enchimento	13
2.2.5.	Defeitos característicos da conformação por enchimento	14
2.2.5.1.	Suspensões de viscosidade e tixotropia elevadas	14
2.2.5.2.	Suspensões de baixa viscosidade e baixa tixotropia	14
2.2.5.3.	Suspensões de baixa viscosidade e elevada tixotropia	15
2.2.6.	Defeitos relacionados com os moldes	15
2.3.	Vidrados cerâmicos	16
2.3.1.	Propriedades gerais das capas de vidro	16
2.3.2.	Características do vidrado cerâmico	17
2.3.3.	Vidrado – durante o arrefecimento e em estado solidificado	18
2.4.	Licor negro	18
2.4.1.	Produção da pasta de papel	19
2.4.2.	Caracterização do licor negro	20
2.5.	Casca de arroz	21
3.	Trabalho experimental	25
3.1.	Aplicação do licor negro na pasta cerâmica e no vidrado cerâmico	25
3.1.1.	Incorporação do licor negro na pasta cerâmica	25

3.1.2. Substituição da argila	26
3.1.3. Utilização do licor negro nos vidrados	27
3.2. Valorização da casca do arroz para utilização na indústria cerâmica	27
3.2.1. Caracterização da casca do arroz	28
3.2.2. Recuperação da sílica	29
3.2.3. Silicato de sódio como desfloculante	30
4. Resultados e discussão	35
4.1. Incorporação do licor negro na pasta cerâmica	35
4.2. Substituição da argila pelo licor negro	35
4.2.1. Dureza de Vickers	37
4.3. Utilização do licor negro nos vidrados	39
4.4. Caracterização da casca do arroz	42
4.5. Silicato de sódio como desfloculante	42
4.6. Curva de desfloculação	46
5. Conclusões	49
Bibliografia	53
Anexos	55
Anexo A – Caracterização da casca de arroz	55
A1 – Teor de humidade	55
A2 – Matéria orgânica e mineral	56
A3 – Teor de gordura	57

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Preenchimento da placa de gesso com a pasta que contém o silicato de sódio comercial.....	31
Figura 3.2 - Preenchimento da placa de gesso com a pasta que contém o silicato de sódio obtido experimentalmente	31
Figura 3.3- Demonstração do enchimento por barbotina	32
Figura 3.4 – Curva de cozedura da pasta cerâmica de faiança.....	33
Figura 4. 1 Efeito do licor na substituição parcial da argila: (a) pasta com licor após o cozimento; (b) pasta sem licor após o cozimento).....	37
Figura 4. 2 SEM com ampliação x300: Carga aplicada na peça cerâmica padrão	38
Figura 4. 3 SEM com ampliação x300: Carga aplicada na peça cerâmica com LN.....	38
Figura 4. 4- Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) com ampliação x200: (à esquerda) pasta padrão; (à direita) pasta com LN	39
Figura 4. 5 Efeito do licor nos vidrados: (a) peça padrão; (b) peça com 7 gotas de LN); (c) peça com 15 gotas de LN ; (d) peça com 40 gotas de LN.....	40
Figura 4. 6 Efeito do LN nos vidrados: (a) incorporação do LN por baixo do vidrado; (b) incorporação do LN por cima do	41
Figura 4. 7 Efeito do licor negro após a aplicação do segundo vidro	41
Figura 4. 8 - Silicato de sódio obtido experimentalmente-	43
Figura 4. 9 - Vista frontal das peças cozidas após aplicação do silicato de sódio: (à esquerda) silicato de sódio comercial; (à direita) silicato de sódio experimental.	44
Figura 4. 10 - Vista traseira das peças cozidas após a aplicação do silicato de sódio: (à esquerda) silicato de sódio comercial; (à direita) silicato de sódio experimental.	44
Figura 4. 11 - Peças cozidas após o enchimento por barbotina: (à esquerda) peça com o silicato de sódio experimental; (à direita) peça com o silicato de sódio comercial.	45
Figura 4. 12 - Curvas de desfloculação	46

INDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Etapas da fabricação cerâmica ³	8
Tabela 2. 2 – Parâmetros para caracterizaro licor negro	21
Tabela 3. 2 – Propriedades físicas de Silicato de Sódio em Solução R200/47	23
Tabela 3. 1 – Propriedades da pasta cerâmica FC35	26
Tabela 4. 1 – Composição das pastas cerâmicas	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA – Casca de arroz

CCA – Cinza da casca de arroz

LN – Licor negro

SiO₂ – Óxido de Silício

1. Introdução

No âmbito da dissertação de mestrado, o presente trabalho consiste em aproveitar o licor negro (LN) proveniente da produção de pasta de papel para utilização subsequente na indústria cerâmica. De forma a testar este efluente, a ideia inicial passa por preparar pastas padrão sem o LN e pastas com a presença do licor, fazendo possíveis testes e avaliar se existe alguma forma de aplicar este resíduo em materiais cerâmicos.

De forma a criar alternativas para a estética do acabamento das peças cerâmicas, pretende-se avaliar se o LN pode ser incorporado nos vidrados, de forma a atribuir características especiais no produto final.

Outro objetivo passa por utilizar a casca de arroz, um resíduo que é muitas vezes desperdiçado em grandes quantidades, e assim aproveitar as cinzas da própria casca do arroz (CCA) para recuperação da sílica que posteriormente dará origem ao silicato de sódio, utilizado como desfloculante nas pastas cerâmicas.

A maioria dos resíduos industriais contém sílica e são produzidas milhões de toneladas anualmente. Muitas vezes estes resíduos são queimados e utilizados como fonte energética e as cinzas resultantes (que também contém muita sílica) são descartados em aterros. De maneira a contrariar este fim e a favorecer uma economia circular dos resíduos, a sílica será aproveitada para gerar novos produtos.

Este estágio curricular será realizado na *AQUITEX*, uma empresa situada em Pedrouços, na cidade da Maia, que fabrica e comercializa produtos químicos para a indústria têxtil e cerâmica.

1.1. Enquadramento

O eucalipto é a principal matéria-prima da indústria da pasta e do papel e tem vindo a bater recordes no que diz respeito à sua plantação, nomeadamente em Portugal. Esta espécie domina mais de 80 % da floresta portuguesa.

As pastas para papel e os papeis que são produzidos em Portugal, tendo como matéria-prima o eucalipto, têm uma qualidade de excelência, reconhecida não só pelo próprio mercado nacional como internacional¹.

Durante o processo de produção da pasta de papel são geradas grandes quantidades de desperdícios, nomeadamente o subproduto do processo de tratamento químico ao sulfito, o LN. Tendo em consideração que este resíduo é tóxico, o que pode proporcionar danos à saúde dos

seres vivos e poluição do meio ambiente, existe a necessidade de atribuir-lhe outro fim, ao invés da sua deposição em aterro.

Nos tempos de correm, existe uma enorme necessidade de redução, reutilização, recuperação e também reciclagem de materiais e energia. Deste modo, vai surgir inspiração para atuar numa economia circular e nos mecanismos dos ecossistemas e gerir da melhor forma possível os resíduos provenientes das atividades industriais, bem como das mais convencionais.

Aproveitando o LN e a casca do arroz, contribui-se também para a conservação do capital natural, para a volatilidade no preço das matérias-primas, para o melhoramento da competitividade económica e também para novos modelos e negócio.

1.2. Objetivos

De forma a reaproveitar e valorizar dois resíduos que se são facilmente desperdiçados, este estudo tem por base dois objetivos principais: a aplicação do licor negro nas pastas cerâmicas e nos vidrados cerâmicos e recuperação da sílica presente na casca do arroz.

Relativamente à incorporação do licor nas pastas e nos vidrados, espera-se observar que tipo de características ou alterações provocam nos mesmos. Se o LN facultar algum tipo de vantagem/desvantagem aquando da sua impregnação.

Após a recuperação da sílica presente nas cinzas da casca do arroz e consequente obtenção do silicato de sódio por solubilização alcalina, pretende-se aplicar este produto como defloculante de pastas cerâmicas com o propósito de conformar peças utilizando o enchimento por barbotina.

1.3. A empresa

Os dois resíduos mencionados anteriormente foram testados na AQUITEX, uma empresa situada em Pedrouços, que se dedica à comercialização e fabrico de produtos químicos para a indústria têxtil e cerâmica.

A AQUITEX-ACABAMENTOS QUÍMICOS TEXTEIS S.A, doravante designada de AQUITEX, foi criada a 13 de maio de 1963, tendo por atividade o fabrico e comércio de produtos químicos para têxteis, particularmente para tinturarias, e para a cerâmica (atividade

incorporada em novembro de 2009). Tendo iniciado como uma empresa meramente comercial, incorporou em 2012 a atividade industrial.

A forte influência global tornou a empresa desde sempre focada na comercialização de produtos inovadores, capazes de satisfazer as necessidades dos seus clientes, e focada na prestação de serviços à medida com elevada qualidade, competindo diretamente com as melhores práticas e com os *players* mais avançados a nível mundial. Para permanecer competitiva e fomentar um crescimento contínuo, a AQUITEX tem mantido um foco constante na evolução e melhoria dos seus produtos, contando inclusive com um laboratório de desenvolvimento e qualidade próprio.

1.4. Organização da tese

Esta dissertação está dividida em diferentes capítulos.

No capítulo 1, denominado de introdução, é feito um enquadramento do trabalho, definição de objetivos, apresentação da empresa e explicação de como a dissertação está estruturada.

No capítulo 2, denominado de Estado da Arte/Tecnologia, é abordada a indústria cerâmica e são focados os dois resíduos/subprodutos alvo de estudo.

No capítulo 3, denominado de Trabalho Experimental, é apresentado o trabalho realizado e apresentados os procedimentos utilizados.

No capítulo 4, denominado Resultados e Discussão, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos.

No capítulo 5, denominado de Conclusão, apresentam-se as conclusões acerca de todo o trabalho realizado.

2. Estado da arte/tecnologia

Atualmente, Portugal, é líder mundial no que diz respeito à produção de pasta de papel, com um milhão de toneladas de capacidade de produção anual, sendo exportador de cerca de 93 % da mesma produção. Isto é reflexo do comportamento das duas maiores empresas nacionais, a Celulose Beira Industrial SA (Celbi) e a Empresa de Celulose do Tejo SA (Celtejo).

Tendo em conta a exorbitância destes números, é importante recuperar os desperdícios/subprodutos gerados da atividade papelreira e valorizá-los ao máximo, atribuindo-lhe um fim diferente, de maior valor acrescentado. O licor negro, subproduto gerado, será então avaliado como uma possível matéria-prima a utilizar na indústria cerâmica. Este subproduto vai ser testado, tanto na incorporação da pasta cerâmica como no processo de acabamento, na forma de vidro.

De outra forma, a casca do arroz é um resíduo abundante que resulta da produção deste alimento e tendo em conta que contém um alto teor de sílica pode agregar-se valor em várias aplicações. Como 20 % do arroz é casca, existe uma acumulação muito grande deste resíduo². Esta casca é geralmente queimada e utilizada unicamente para produção de energia na própria indústria do arroz. As cinzas resultantes acabam por ser rejeitadas indevidamente, e como referido anteriormente, contêm um alto teor de sílica que acaba por ser desvalorizado. Assim, utilizar-se-ão as CCA para o aproveitamento dessa mesma sílica que dará origem ao silicato de sódio, substituindo o silicato comercial.

2.1. Breve história da tecnologia do processamento cerâmico

A mistura manual de matérias-primas, a conformação manual e a decoração com estiletes e com suspensões de sólidos ocorreram 5000 anos a.c. A primeira máquina de conformação foi, provavelmente, a roda de oleiro. Por volta de 2000 anos a.c, na Mesopotâmica, estudou-se e transcreveu-se a primeira formulação de vidrados de cobre e chumbo. A conformação em moldes de produtos cozidos, e a cozedura em forno fechado, foram os desenvolvimentos posteriores³.

No entanto, só na segunda metade do século XX é que houve avanços na síntese, caracterização e fabricação de produtos cerâmicos. Vários instrumentos e técnicas foram

desenvolvidas para a análise química, com limites de detecção inferiores a uma parte por milhão, e a análise granulométrica de materiais, com frações inferiores a 0,1 μm , efetua-se hoje em alguns minutos³.

Os materiais cerâmicos são cada vez mais refinados, tendo-se desenvolvido e sintetizado outros, que foram usados na fabricação de produtos para aplicações refratárias e eletrotécnicas. Os aditivos orgânicos, que facilitam o processamento, foram cada vez mais utilizados. A produção industrial tornou-se cada vez mais mecanizada e várias etapas do fabrico foram automatizadas. Os termopares passam a ser rotineiramente utilizados, na medição e controle da temperatura, durante a cozedura³.

2.1.1. Pasta cerâmica

Uma pasta cerâmica é um conjunto de minerais com proporções adequadas para a obtenção de uma peça cerâmica definida. As pastas diferem entre si de acordo com os objetivos a que se destinam (pastas para extorsão, para moldar, para escultura, entre outros) pois cada um requer a sua composição. Tendo em atenção a finalidade da pasta cerâmica, os ceramistas adquirem informações relativamente à percentagem de água, descrição dos seus componentes químicos, temperatura de cozedura, cor, características em cru e cozida, contração ao secar, resistência e coeficiente de dilatação térmica linear. A sua composição pode ser relacionada com motivos funcionais, estéticos e/ou culturais.

Outra das preocupações para a produção de uma pasta cerâmica é a escolha das argilas, pois são estas que estão relacionadas com propriedades essenciais, como: plasticidade, contração, resistência, fusibilidade, cor e outras.

Resumindo, pode definir-se uma pasta cerâmica como um composto de uma ou mais argilas e outras substâncias com os requisitos necessários para ser trabalhada, conformada e posteriormente transformada por ação térmica.

Salientando que, a cor das pastas cerâmicas, em algumas circunstâncias, pode ser dada pela presença de óxidos nas argilas (maioritariamente óxido de ferro, manganês e cobre). No entanto, é usualmente obtida pela adição de óxidos corantes, cuja proporção varia entre 1 a 20 % de material corante. A cor varia consoante a composição da pasta, o grau de vitrificação, a temperatura e atmosfera de cozedura (atmosfera oxidante e redutora).

Por vezes, podem ser adicionadas matérias orgânicas para criar texturas nas pastas cerâmicas. A adição de fibras e areias originam espaços vazios após a cozedura da pasta, o que gera uma determinada textura propositada.

Tendo em consideração a estrutura da pasta, segundo a classificação de Claude Vittel¹, estas são divididas em pastas porosas e pastas compactas, ou seja, de baixa e alta densidade, respetivamente.

Podem também classificar-se as pastas cerâmicas relativamente à percentagem de água que possuem. Deste modo, a pasta designa-se “seca” quando o seu conteúdo de água é inferior a 10 %, com “dureza de couro” entre 10-20 %, “plástica” de 20-35 % e designa-se de “barbotina” quando a percentagem de água varia entre 30-50 %. Esta última, é a pasta que se preparará posteriormente para os ensaios realizados.

Por fim, as pastas podem ser classificadas mediante a sua composição. Assim, destacam-se as pastas de faiança, terracota, de grés e porcelana.

2.1.2. O processamento cerâmico – industrial

O processamento cerâmico começa, normalmente, com uma ou mais matérias-primas, um ou mais líquidos e um ou mais aditivos de processamento. Os materiais iniciais, ou o sistema formulado, podem ser beneficiados física e/ou quimicamente, através de operações como britagem, moagem, lavagem, dissolução química, sedimentação, separação magnética, dispersão, mistura, filtração ou filtroprensagem. A técnica de conformação usada depende da consistência do sistema (por exemplo barbotina, pasta plástica ou material granulado) e produzirá uma forma particular, com determinada composição e microestrutura. A operação de secagem remove algum ou todos os líquidos residuais de processamento e as operações adicionais podem incluir maquinação em verde, desbaste superficial, polimento superficial e limpeza, bem como a aplicação de recobrimentos superficiais com materiais com propriedades elétricas ou vidrados. O produto sofre, então, um tratamento térmico final, para produzir uma microestrutura sinterizada³.

A Tabela 2.1 mostra de forma geral a fabricação cerâmica, em que predominam quatro operações essenciais: preparação das matérias-primas, conformação, tratamento térmico de alta

¹ VITTEL, CLAUDE; Cerâmica, pastas y vidriados. p.11

temperatura e acabamento. Trata-se de um diagrama simplificado, que não se ajusta a muitas das situações produtivas correntes, como se poderá verificar.

Tabela 2. 1 - Etapas da fabricação cerâmica³

		Cerâmicos avançados	Cerâmicos tradicionais
Preparação das matérias-primas	Dá-se a preparação do sistema inicial	<u>Pós de síntese química</u> - Precipitação - Spray drying - Sol-gel - Reação carbotérmica	<u>Matérias-primas naturais</u> - Minerais vários - Argilas - Sílica
	Obtenção da forma	- Enchimento normal - Enchimento sob pressão - Centrifugação - Moldagem por injeção - Prensagem de pós	- Roda de oleiro - Enchimento normal - Enchimento sob pressão - Extrusão - Contramoldagem - Prensagem
Tratamento térmico de alta temperatura	Consolidação da forma	- Sinterização em forno elétrico - Prensagem a quente - Sinterização por reação - Conformação por explosão - Projeção de plasma	- Sinterização em forma de chama livre
Acabamento	Beneficiação	- Erosão - Laser - Projeção por plasma - PVD - Implantação iónica	- Vidragem - Erosão - Corte

2.1.3. Cerâmica tradicional e cerâmica avançada

O que distingue, então, os cerâmicos e a cerâmica tradicionais dos cerâmicos e da cerâmica avançada? Designa-se *cerâmicos* quando se fala dos produtos gerados por esta indústria e *cerâmica* para identificar a atividade produtiva³.

Aos cerâmicos avançados, muitas vezes utilizados em condições extremas de temperatura, pressão, solicitação mecânica, termomecânica e ambiente, exige-se que estes produtos resistam e sejam fiáveis nessas mesmas condições. Claro que as condições normais de utilização dos cerâmicos tradicionais são, pelo contrário, muito menos violentas. Correntemente utilizados em condições de temperatura, pressão e ambiente normais, deles se exige, também, um desempenho fiável nestas condições de utilização.

Do ponto de vista económico, as duas atividades produtivas distinguem-se principalmente, pelo volume da produção (muito grande na cerâmica tradicional), pelo valor acrescentado (muito grande na cerâmica avançada) e pelo potencial de crescimento da atividade produtiva (taxa de crescimento próxima da taxa de crescimento do produto mundial para a cerâmica tradicional e cerca de dez vezes para a cerâmica avançada).

Um terceiro carácter distintivo assenta na intensidade e profundidade da intervenção da ciência na produção, no desenvolvimento de novos produtos e nas aplicações e aperfeiçoamento dos produtos existentes, o que determina, também, os níveis de formação dos recursos humanos afetos às duas atividades.

2.1.4. Indústria cerâmica: processos e produtos

Os materiais cerâmicos são essencialmente constituídos por elementos metálicos e não-metálicos que se ligam entre si por ligações químicas iónicas e covalentes⁴. São fabricados a partir de matérias-primas classificadas em naturais e sintéticas. As naturais mais utilizadas industrialmente são a argila, quartzo, feldspato, filito, talco, calcite, magnesita, cromita, e grafita. As sintéticas incluem entre outras: alumina (óxido de alumínio) sob diferentes formas (calcificada, eletrofundida e tabular), carboneto de silício e produtos químicos inorgânicos.

Existem duas classificações gerais que se adotam para caracterizar os materiais cerâmicos. Estes podem ser designados de “Cerâmica vermelha” – compreende os materiais com coloração

avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telha e tubos cerâmicos) e também argila expandida (agregado leve) e utensílios domésticos. Ou então, designada de “Cerâmica ou materiais de revestimento” - compreende aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, piso e bancadas tais como: azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas⁴.

2.1.5. Formação das peças

O conjunto de processos que dão forma às peças cerâmicas é volumoso. É necessário ter em conta a geometria da peça e as características do produto final para ser possível selecionar o melhor método. Os principais métodos utilizados são a colagem, prensagem, extrusão e torneamento.

Na colagem verte-se uma suspensão para um molde de gesso, onde permanece em repouso durante um determinado período de tempo, até que o gesso consiga absorver a água contida na suspensão. Enquanto isso, as partículas sólidas vão-se alojando na superfície do molde, formando a parede da peça.

No processo de prensagem, sempre que as condições o permitem, são utilizadas massas granuladas com baixo teor de humidade. Esta massa é colocada num molde de borracha, ou num molde de outro material polimérico, que é fechado e inserido numa câmara que contém um fluido. Este fluido é comprimido, exercendo uma forte pressão, por igual, no molde, dando origem à conformação da peça.

Para o processo de extrusão, a massa plástica é colocada numa extrusora onde é comprimida e forçada por um pistão, através de uma abertura com uma determinada forma. É obtida uma coluna extrudada com secção transversal com o formato e dimensões pretendidas. Na etapa final do processo dá-se o corte da coluna, onde se obtém os produtos com geometrias regulares.

Por último, no processo de torneamento, a peça é conformada através de processos manuais ou mecânicos até adquirir a forma final desejada. Salienta-se que, geralmente, a etapa de torneamento é subsequente à etapa de extrusão⁵.

Os produtos oriundos deste tipo de processos podem ser: telhas, tijolos vazados, blocos, tubos, peças decorativas, entre outros.

2.2. Processos gerais de fabricação

O processo de fabrico de qualquer produto cerâmico pode ser descrito como uma sequência de operações, que tem o objetivo de promover, nos sistemas, as modificações necessárias para transformar matérias-primas em produtos.

2.2.1. As fases principais dos processos gerais de fabrico

Tendo como base a Tabela 2.1, o processamento cerâmico começa, normalmente, com uma ou mais matérias-primas, um ou mais líquidos e um ou mais aditivos de processamento. O conjunto destas etapas do processamento, que visam obter um sistema com a consistência mais adequada (barbotina, pasta plástica, granulado semi-seco ou seco) ao processo de conformação utilizado, denomina-se *preparação da pasta*.

A técnica de conformação a utilizar depende da complexidade do objeto e relaciona-se com a consistência do sistema. Neste estudo a técnica utilizada é o enchimento de barbotina.

No enchimento, as partículas sólidas estão dispersas num líquido (barbotina), que é eliminado quando a suspensão é vazada num molde poroso. Por efeito do escoamento desse líquido, através das paredes porosas do molde (efeito de sucção capilar ou pressão), as partículas sólidas da suspensão ficam retidas e formam uma parede adjacente à face interior do molde, cuja espessura é proporcional à raiz quadrada do tempo de permanência da suspensão no molde poroso. A manutenção da forma, após a operação desmoldagem, deve-se a forças eletrostáticas, de Van der Waals e de capilaridade³.

2.2.2. Desfloculante

Quando se fala de um desfloculante pode também falar-se de uma outra designação: dispersante. Este produto origina a estabilização de partículas de um determinado solvente. Na curva de desfloculação determinam-se os parâmetros de viscosidade em função da quantidade de desfloculante que é adicionado. Assim, pode-se afirmar que a adição de um desfloculante leva à alteração da viscosidade da solução.

Entende-se como viscosidade, a dificuldade que um determinado fluido apresenta ao movimento.

Quando se prepara uma suspensão, com diluição da pasta/pó, utilizam-se os desfloculantes cerâmicos de forma a que o material adquira fluidez suficiente para a conformação, sem necessitar de adicionar água em excesso na própria mistura. Para além de ser um intermediário à redução de humidade, este tipo de produtos permite que as pastas cerâmicas tenham altas densidades e baixas viscosidades.

Para o mecanismo de desfloculação onde a estabilização é electrostática, os desfloculantes agem através da adsorção nas partículas, onde aumentam a sua energia superficial e por sua vez provocam a repulsão entre elas. Neste mecanismo existe troca iónica, onde se dá a substituição dos catiões que estão fortemente ligados por outros com menor força de ligação. Os principais desfloculantes são os silicatos, fosfatos, carbonatos e outros desfloculantes orgânicos.

Realçando ainda que existem mais dois mecanismos de desfloculação onde as forças de repulsão podem ser originadas por estabilização estérica e eletroestérica das suspensões.

2.2.3. Enchimento

Este processo de conformação baseia-se na eliminação de parte do líquido de uma suspensão de sólidos, a qual contém cerca de 45-60 % (em volume) de um ou mais materiais cerâmicos polidispersos, quando colocado em contacto com um molde de material absorvente. Por efeito da sucção capilar (enchimento tradicional) ou da pressão hidrostática (enchimento sob pressão), o líquido escoar-se para o molde e forma-se um depósito de partículas sólidas junto à parede, com uma concentração mais elevada do que a da suspensão que lhe deu origem ⁶.

Neste tipo de processo, a pasta tem de estar líquida para ser possível verter a mesma em moldes de gesso. Dado que a pasta não pode conter muita água, para não humidificar demasiado o molde, é necessário o uso de um desfloculante, por exemplo, um carbonato/silicato de sódio ou potássio. A adição do desfloculante ao invés da exagerada adição de água, permite também que o gesso absorva mais rapidamente a pouca água da pasta e o processo de desmoldagem se faça com maior facilidade.

2.2.4. Teoria da conformação por enchimento

Do ponto de vista teórico, a cinética da conformação por enchimento pode ser tratado como um processo de escoamento de um líquido através de um leito de partículas sólidas, de espessura variável com o tempo, em tudo similar a um processo de filtração a pressão constante. A queda total de pressão no enchimento é constituída por duas parcelas: a queda de pressão associada ao escoamento do líquido através da parede sólida formada e a queda de pressão associada ao escoamento dentro do molde. Trata-se de duas resistências em série que contrariam o movimento do líquido, sendo a cinética do processo dominada pela resistência oferecida pela parede formada. Daí que, sendo constante a força motriz (pressão de sucção ou pressão hidrostática), os dois processos possam ser tratados utilizando a mesma base teórica.

Nestes termos, a velocidade de escoamento do líquido de suspensão para o molde, através do depósito de partículas sólidas (principal resistência ao escoamento), é proporcional à queda de pressão (pressão de sucção no enchimento tradicional e pressão relativa no enchimento sob pressão) e inversamente proporcional à espessura da parede formada. A constante de proporcionalidade depende das propriedades físicas do empacotamento de partículas da parede e do fluido ⁶.

$$u = k \left(\frac{\Delta p}{l} \right)$$

onde,

u – velocidade média de fluxo do fluido

k – constante de proporcionalidade

Δp – queda de pressão ou pressão de sucção

l – espessura da parede formada

A expressão que permite relacionar a variação da espessura com o tempo:

$$l^2 = (2\Delta P v / r \mu) t$$

onde,

$\Delta P v$ – volume do depósito formado por unidade de volume de líquido escoado

r – resistência específica (inverso do coeficiente de permeabilidade)

μ – viscosidade

2.2.5. Defeitos característicos da conformação por enchimento

O sucesso da conformação por enchimento depende de fatores relacionados com as suspensões, os moldes e os procedimentos. Deste modo, os defeitos das conformações relacionam-se, naturalmente, com os mesmos fatores.

Dá-se uma maior importância aos defeitos relacionados com as suspensões, pois estes estão relacionados com valores de viscosidade e tixotropia incorretos, que se refletem nos tempos de realização de cada uma das etapas de conformação e na qualidade final dos produtos conformados.

2.2.5.1. Suspensões de viscosidade e tixotropia elevadas

Para uma viscosidade elevada, corresponde também uma tixotropia elevada. Daqui resultam alguns problemas como tempos longos de enchimento do molde, suspensões com grandes quantidades de ar incorporado, enchimentos completos difíceis de realizar, dificuldade em controlar a espessura da parede, dificuldade em vaziar a suspensão do molde, elevados gradientes de humidade ao longo da espessura da parede, bem como a possibilidade de se formarem fissuras durante a secagem⁷.

2.2.5.2. Suspensões de baixa viscosidade e baixa tixotropia

Relativamente a esta situação, as suas consequências relacionam-se com a grande mobilidade das partículas no seio da suspensão. Existe o risco da separação dos componentes sólidos, nomeadamente por diferenças de granulometria e/ou por diferenças de densidade. Por consequência da elevada resistência específica da parede, junto do molde, aumenta o tempo de formação de espessura. Outro dos riscos passa pela facilidade com que se formam fissuras aquando da desmoldagem, bem como dificuldades na própria desmoldagem, devidas da

excessiva rigidez da peça conformada. Por último, pode acarretar dificuldades acrescidas das operações de acabamento, muito devido ao acréscimo de dureza e à fragilidade das peças⁷.

2.2.5.3. Suspensões de baixa viscosidade e elevada tixotropia

Esta situação gera problemas que são comuns às duas situações anteriores, nomeadamente riscos de separação dos componentes sólidos por diferenças de granulometria e/ou densidade aquando do início da conformação. A formação de espessura junto ao molde pode demorar muito tempo e existe uma maior dificuldade em controlar essa mesma espessura da pasta. Outra das grandes dificuldades para este tipo de suspensões é o vazamento⁷.

2.2.6. Defeitos relacionados com os moldes

No pressuposto de que as suspensões se encontram acertadas, ou seja, com viscosidade, tixotropia e densidade adequadas, as peças conformadas por enchimento podem demonstrar um conjunto de defeitos, originados pela fraca conceção dos moldes de gesso, por procedimentos incorretos de fabricação ou até mesmo pela alteração da qualidade do gesso que será posteriormente utilizado.

Alguns dos defeitos presentes nas peças podem estar relacionados com a presença de espaços vazios no interior dos moldes, ocasionados pela interrupção da alimentação da pasta ao molde.

Podem ocorrer defeitos quando a desmoldagem da peça se faz com demasiada antecedência, tornando-a excessivamente húmida e facilmente deformável. Neste caso, o tempo de absorção de água no molde não foi o suficiente (pressão de sucção do gesso reduzida). A humidade e a deformação da peça também podem dever-se ao facto da suspensão ser demasiado tixotrópica.

Por fim, também podem existir defeitos ocasionados pela formação de poros na superfície da peça ou próximo dela.

2.3. Vidrados cerâmicos

Dado que a pasta cerâmica e o vidrado têm de estar fortemente ligados antes da cozedura, e a capa de vidro tem de ter uma determinada espessura, é evidente que as propriedades da pasta são muito importantes, pois o vidrado tem de ser capaz de se fundir sobre ela. Este deve aderir sobre a mesma antes, durante e depois da cozedura, e também apresentar a superfície desejada – sem que em algum momento apresente defeitos que prejudiquem o uso ou a atratividade do objeto, a não ser que os defeitos sejam provocados.

Para a aplicação do vidrado é importante que a pasta cerâmica tenha as seguintes propriedades: resistência à rotura (resistência à flexão), contração durante a secagem, resistência ao enchimento e porosidade (capacidade de absorção).

Relativamente à contração durante a cozedura, o calor de cozimento, composição química e mineral, sintetização e dilatação, são propriedades importantes para a conformação da superfície, a aderência e falta de fissuras na camada de vidro solidificado⁸.

Na pasta cerâmica, por norma, encontra-se uma mistura de diversos minerais cristalinos de grãos extremamente diversos: argilas, quartzos e feldspatos. Para além destes, pode encontrar-se calcite ou/e dilomite e/ou talco, bem como carbono, óxido de ferro, óxido de titânio com impurezas.

Sobre a pasta pré-cozida podem aplicar-se quase todos os vidros. Nesta pasta existem novas uniões cristalinas, de acordo com a temperatura de cozimento, por exemplo, silicatos alcalinoterrosos, silicatos de alumínio, silicatos alcalinoterrosos com alumínio, assim como outros silicatos, quartzo residual e massa vítrea fundida (chamada também fase vítrea, ao contrário da fase cristalina)⁹.

2.3.1. Propriedades gerais das capas de vidro

Dado que as superfícies dos objetos cerâmicos têm de cumprir em simultâneo diferentes finalidades, resistindo a determinadas exigências no seu uso, além de apresentarem efeitos decorativos, muitas vezes necessitam de diferentes conformações de capas de vidro solidificadas. Sendo que estas capas podem ser: transparentes, translúcidas e brilhantes, de cor ou incolor; opaca e brilhante, branca ou de cor; cristalizada, opaca ou semi-opaca, satinada ou fosca, branca ou de cor⁹.

Na cerâmica, os vidrados devem ter algumas propriedades importantes, nomeadamente: uma fusibilidade adequada, um coeficiente de dilatação apropriado, uma boa resistência mecânica, estabilidade química, bem como potencialidade convincente.

Relativamente às propriedades visuais dos vidrados citadas anteriormente, destacam-se algumas que desempenham um papel com maior relevância na indústria cerâmica.

A transparência de uma peça, como o próprio nome remete, confere um revestimento transparente. Deste modo, os compostos não podem conter qualquer tipo de impureza de forma a formar cristalizações aquando do seu arrefecimento. Assim, a ausência de cristais permite que a luz atravesse a capa de vidro até ao objeto gerando uma superfície com transparência. Se a capa de vidro aplicada for incolor é possível até visualizar a cor da pasta, ou algum engobo caso tivesse sido aplicado anteriormente.

Quando falamos de opacidade, fala-se de peças cerâmicas que não permitem a passagem da luz. Isto acontece devido ao facto do vidrado conter partículas não fundidas que provocam a refração e reflexão da luz incidente na peça. Existem poucas substâncias que não se dissolvem no vidrado, como por exemplo os óxidos de estanho, antimónio e zircónio, que conferem à peça uma opacidade branca. Para este tipo de vidrados não se é aconselhável utilizar compostos que tornem as massas de vidro demasiado fusíveis.

De um modo geral, obtém-se uma peça opaca quando se adicionam pigmentos cristalinos dispersos na solução vítrea, mas que, no entanto, não se conseguem dissolver nela. Assim, a opacidade consegue ser regulada pela temperatura de cozedura do vidro, que não atinge temperaturas para a fusão completa dos óxidos.

A cristalização é uma característica atribuída quando o vidrado das peças cerâmicas contém pouco alumínio e simultaneamente quando o seu arrefecimento é muito lento. Deste modo, a massa fundida consegue solidificar na forma cristalina, ao invés da forma amorfa, deste a temperatura de cozedura até ao instante da transformação do vidro.

Conforme a composição do vidrado, pode obter-se um vidrado cristalino opaco ou transparente⁹.

2.3.2. Características do vidrado cerâmico

Quando se elaboram objetos unicamente de vidro tem que se ter em conta as propriedades típicas dele mesmo no estado de fluido, plástico ou sólido; em contrapartida, os vidrados cerâmicos estão combinados com a pasta pré-cozida de cerâmica que tem uma composição

totalmente diferente, ou seja, tem que se adaptar bem à pasta e obter a sua forma, cor e superfície de forma a relacionarem-se.

Os vidrados tendem a ser mais macios que as pastas cerâmicas e não só têm que colorir a pasta cerâmica e protegê-la dos ataques químicos, como também devem suavizar a superfície cerâmica, impermeabilizá-la e tornar possível uma limpeza mais fácil.

Adicionalmente, as pastas cerâmicas porosas e final geralmente melhoram a sua resistência graças ao vidrado.

2.3.3. Vidrado – durante o arrefecimento e em estado solidificado

No intervalo de arrefecimento forma-se a estrutura definitiva da camada de vidrado e da pasta cerâmica até à margem térmica entre 500 e 700 °C. Abaixo desta temperatura o vidrado – e eventualmente a fase vítrea da pasta – são sólidos.

Mas tanto a pasta como o vidrado diminuem o seu volume – infelizmente quase sempre de forma diferente – devido à diferença da temperatura até à temperatura ambiente, de forma continua ou, em alguns casos, de forma brusca, quando se dão transformações dos componentes cristalinos. Aqui, têm importância, sobretudo, as transformações das formas cristalinas do SiO₂, que provocam alterações bruscas de volume na pasta, quando a 575 °C o quartzo- α se transforma em quartzo- β ou se por volta dos 280 °C a cristobalite- α se converte em cristobalite- β .

2.4. Licor negro

No processo produtivo da pasta de papel existe um grande consumo de biomassa, nomeadamente madeira de eucalipto, água e produtos químicos. Como consequência desse processo são geradas quantidades consideráveis de efluentes líquidos, gases e resíduos sólidos.

De forma a valorizar os resíduos produzidos, evitando também a sua deposição em aterro, sentiu-se a necessidade de dar outro fim ao LN e aproveitar todo o seu potencial.

Este resíduo vai ser aproveitado de duas formas distintas: no estado líquido, quando incorporado na pasta cerâmica e no vidrado; e no estado sólido, quando usado na formulação de uma nova pasta, como substituto de uma porção de argila.

2.4.1. Produção da pasta de papel

Na Celbi, para a produção da pasta de papel, utiliza-se como matéria-prima a madeira de eucalipto. Numa primeira etapa dá-se o descasque e o destroçamento, onde a madeira é descascada e destrocada em aparas que são armazenadas em pilhas. Posteriormente, após um processo de crivagem, as aparas são alimentadas a um digestor contínuo, em conjunto com o licor branco (químicos para cozimento) e vapor. Os químicos dissolvem a lenhina e dá-se a libertação das fibras, resultando a chamada pasta crua. Este é o processo de cozimento da madeira. A etapa seguinte é a lavagem da pasta crua resultante, onde se removem os produtos residuais orgânicos e inorgânicos que resultam do processo de cozimento. Esta pasta é também submetida a operações de crivagem para remover as partículas não cozidas e outras impurezas que possa conter. Após estas intervenções, a pasta crua sofre um pré-branqueamento com oxigénio, do qual resulta uma pasta semi-branqueada com coloração amarela. Esta pasta é enviada para a instalação de branqueamento onde são removidos praticamente na totalidade os compostos residuais resultantes da decomposição da lenhina. Esta remoção dá-se através de reações químicas, com agentes branqueadores como o oxigénio, o peróxido de hidrogénio (água oxigenada) e o dióxido de cloro. A aparência da pasta no final desta fase é sob a forma de uma suspensão espessa, de cor branca¹⁰.

De seguida dá-se a secagem, da pasta branqueada onde é sujeita a uma crivagem e depuração finais. Neste processo a pasta é lançada sobre uma tela em movimento onde perde grande parte da água, por ação de vácuo. É depois desta etapa que se dá a prensagem, secagem e onde a folha resultante é cortada em folhas mais pequenas que são empilhadas e seguem para o armazém¹⁰.

Por fim, é na última etapa que se dá a recuperação dos produtos químicos. O LN descarregado do digestor, resultante do cozimento das aparas de madeira e sob a forma diluída, é concentrado até se obter um espesso biocombustível, o LN concentrado. Este resíduo resultante é queimado na caldeira de recuperação, onde os produtos químicos inorgânicos do LN originam uma substância que dissolvida em água dá origem ao licor verde. No processo de caustificação, quando se adiciona cal viva ao licor verde, produz-se um composto denominado licor branco e também carbonato de cálcio. Para fechar o ciclo, o licor branco regenerado no processo de caustificação é novamente utilizado no processo de cozimento¹⁰.

Do seguimento deste processo, vai-se intervencionar no primeiro efluente líquido, o LN, e avaliar o seu potencial na indústria cerâmica.

2.4.2. Caracterização do licor negro

De maneira a conhecer melhor as características do licor negro e poder avaliar de que forma este subproduto pode ser aplicado na indústria cerâmica, devem-se saber alguns parâmetros básicos para poder apresentar uma caracterização do mesmo e entender de que forma este pode alterar as características das pastas e dos vidrados.

Como mencionado anteriormente, utilizou-se o LN em dois estados diferentes: líquido e sólido. Na forma líquida, quando observado, este resíduo apresenta uma viscosidade elevada e um aspeto gorduroso.

Quantificaram-se alguns parâmetros para caracterizar o LN e os procedimentos realizados foram os apresentados seguidamente:

Humidade e Sólidos Totais

O teor de humidade e sólidos totais foram determinados pelo método direto. A determinação teve por base a perda de massa, por secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até estabilização da massa da amostra.

Matéria Orgânica e Matéria Mineral

A matéria orgânica e mineral foi determinada pela incineração da amostra seca a 550°C por períodos de 3 horas, até estabilização da massa da amostra.

Lenhossulfonatos

O teor de lenhossulfonatos foi determinado por espectrofotometria UV/Vis a 273nm (Espectrofotómetro UV-1700 Pharmaspec, da Shimadzu). A absorvância da solução de licor negro foi comparada com uma curva de calibração de soluções de lenhossulfonato de sódio.

Açúcares

Foi utilizado o método de DNS que consiste na reação do açúcar redutor com o ácido 3,5- dinitrosalicílico. Este apresenta uma cor amarelada e é reduzido para ácido 3-amino-5-nitrosalicílico (cor avermelhada), oxidando o monossacarídeo redutor. A absorvância da solução foi determinada por espectrofotometria UV/Vis a 540nm (Espectrofotômetro UV-1700 Pharmaspec, da Shimadzu) e comparada com uma curva de calibração preparada a partir de soluções de glucose.

Massa específica

A massa específica foi determinada pelo método do picnômetro.

Tabela 2. 2 – Parâmetros para caracterizar o licor negro

Parâmetro	Resultados	Unidades
pH	3,8	
Humidade	51	% (m/m)
Sólidos totais	49	% (m/m)
Matéria orgânica (base seca)	83	% (m/m)
Matéria mineral (base seca)	17	% (m/m)
Lenhossulfonatos	335	(g/L)
Açúcares	383	(g/L)
Massa específica	1,29	(kg/L)

2.5. Casca de arroz

Sendo o arroz um dos cereais mais cultivados e mais consumidos no mundo, em muitos países revela-se até o alimento principal na alimentação das pessoas, existem resíduos que são gerados em todo o processo de transformação, nomeadamente a sua casca.

A casca do arroz destaca-se não só pelo seu abundante volume de produção, mas também por ser um resíduo que não é ingerido. Este resíduo possui uma superfície que demora aproximadamente 5 anos a decompor-se e é necessária uma área de despejo considerável¹¹.

Tendo em conta que a sua abundância dificulta a deposição em aterro e em função do elevado poder calorífico deste resíduo, a casca de arroz é muitas vezes utilizada como biomassa na alimentação de reatores para a geração de energia e/ou vapor, o que reduz o impacto ambiental e contribui para a redução da dependência dos derivados do petróleo e uso de fontes renováveis.

A casca de arroz é basicamente constituída por aproximadamente 40 % de celulose, 22 % de lenhina, 18 % de hemicelulose e 20 % de resíduo inorgânico⁸. Por sua vez, este resíduo, de forma particular a cinza obtida por incineração, contém sílica na forma amorfa hidratada, bem como alguns óxidos que serão caracterizados como impurezas. Impurezas essas que têm de ser tratadas, de forma a purificar a cinza para que possa ser utilizada¹².

No seguimento da ideia anterior, onde surge a necessidade de atribuir um fim sustentável ao resíduo, quer ecologicamente quer economicamente, decidiu-se aproveitar a sílica presente na cinza da casca do arroz para gerar um subproduto, o silicato de sódio, que posteriormente vai servir como substituto do silicato de sódio comercial utilizado na indústria cerâmica atualmente. Este silicato pode ser utilizado como ligante para areia de fundição para a obtenção de moldes utilizados na indústria cerâmica, no entanto, a função principal do silicato no presente trabalho, é utilizar o produto como desfloculante em barbotinas.

É relevante salientar que o silicato de sódio comercial tem uma percentagem de sílica correspondente a 0,37 %.

Relativamente ao desfloculante que a *Aquitex* comercializa, denomina-se comercialmente de Silicato de Sódio em Solução R200/47. Este produto é adquirido à Quimialmel Químicos e Minerais LDA, empresa situada em Albergaria-à-Velha que se dedica à venda de produtos para as indústrias da cerâmica, tintas, vidro e galvanização.

Trata-se de um produto líquido viscoso, usado essencialmente em betão, tijolos, materiais cerâmicos, madeira natural, pinturas e indústria química.

As propriedades físicas com maior relevância apresentam-se na Tabela 3.2.

Tabela 3. 1 – Propriedades físicas de Silicato de Sódio em Solução R200/47

Propriedades	Especificação		Unidade
	Mínimo	Máximo	
Densidade a 20 °C	1,45	1,51	kg/m ³
pH	10,5	13	-

3. Trabalho experimental

De forma a avaliar o potencial dos resíduos abordados anteriormente, foram criadas metodologias de trabalho que permitissem uma apreciação correta e assim testar de forma coerente os subprodutos gerados.

3.1. Aplicação do licor negro na pasta cerâmica e no vidrado cerâmico

Relativamente a este subproduto, os ensaios realizados consistiram na sua aplicação direta, tanto nas pastas cerâmicas como nos vidrados cerâmicos. A abordagem ao LN foi concebida de duas formas distintas. Inicialmente, aplicando diretamente o resíduo na pasta e seguidamente como substituto de uma pequena porção de argila.

3.1.1. Incorporação do licor negro na pasta cerâmica

Os ensaios foram realizados com uma pasta denominada FC35, prensada e apropriada para enchimento por barbotina. Esta pasta é faiança calcária para cozedura rápida e é composta parcialmente por caulino (20-30 %), sílica (20 %), calcite (13 %) e duas argilas.

Para além destes compostos, a pasta contém cobalto que serve unicamente para atribuir brancura à própria pasta.

A empresa facultou a informação presente na ficha técnica da pasta que se pode observar na Tabela 3.1.

Tabela 3. 2 – Propriedades da pasta cerâmica FC35

Temperatura de cozedura (°C)	1040-1110
Contração total (%)	5,0
Humidade (%)	18-21
Coefficiente de dilatação (x 10⁻⁷/°C) 20-400 °C	195
Absorção de água (%)	18
Módulo de Rutura em cozido (kgf/cm²)	380

Dado que esta pasta se encontra prensada, ou seja, não está na forma de pó, utilizou-se uma solução líquida de LN. Antes de se proceder ao teste de aplicação do licor, foi necessário quebrar a pasta e secá-la antes da sua utilização.

Após o processo de secagem, esta foi diluída e acrescentaram-se gotas de licor de forma a verificar se este daria qualquer característica ou trazia qualquer vantagem à pasta cerâmica. De salientar que para a pasta poder ser utilizada e colocada na barbotina é necessário que a sua densidade esteja a 1.70 kg/m³.

3.1.2. Substituição da argila

Outra das alternativas, passou por substituir pequenas quantidades de argila por LN. Ao invés do tópico anterior, onde já existia uma pasta pré-formulada e se acrescentava o licor, decidiu-se partir para a formulação de uma composição de uma nova pasta. A pasta padrão contém argila 106 (33 %), sílica P10 (30 %), calcite (12 %) e caulino (25 %). Deste modo, o teste de substituição foi feito partindo de uma concentração inicial de LN de 5 %. Passou-se a ter então 28 % de argila 106, não modificando os restantes componentes. Tendo em conta esta nova formulação, e visto que todos os componentes que estão presentes na pasta se encontram em pó, o LN utilizado também era uma matéria sólida, ao contrário do tópico anterior.

Tanto a pasta padrão como a pasta que continha o LN foram diluídas e colocadas em moldes de gesso para que este pudesse absorver a água contida nas pastas. Após este processo de pré-secagem, as pastas foram levadas ao forno de alta temperatura onde foram cozidas a 1000 °C.

3.1.3. Utilização do licor negro nos vidrados

Um último processo de utilização deste subproduto na indústria cerâmica é sob a forma de acabamento final nas peças. Para isso, e tendo em conta que o LN é um resíduo gorduroso, pensou-se que aquando do acabamento das peças e após o cozimento do vidrado, este poderia criar efeitos propositados nas mesmas de forma a atribuir-lhe defeitos estéticos.

Deste modo, utilizou-se um vidrado (matéria-prima de coloração branca) que a empresa tinha em stock, na forma diluída. Antes de aplicar o vidrado na peça foram adicionadas algumas gotas diretamente no líquido, em proporções diferentes nos vários ensaios. Seguiu-se o cozimento do vidrado.

Numa segunda tentativa, mergulhou-se a peça cerâmica no LN e por cima desta camada aplicou-se o vidrado com posterior cozimento.

Outra abordagem passou por vidrar a peça cerâmica com a matéria-prima mencionada anteriormente e após uma breve secagem mergulhar a mesma peça no LN. Seguiu-se o cozimento da mesma.

Por fim, decidiu-se aplicar o vidrado e o LN de uma outra forma. Inicialmente aplicou-se o vidrado branco diluído com o licor e seguiu-se o cozimento do mesmo. Após o cozimento da peça, voltou-se a vidrar a mesma com outra matéria-prima colorida e levou-se a cozer novamente.

Assim, seria possível avaliar se existia alguma alteração estética após o cozimento do vidrado, tanto na incorporação direta do LN no líquido, como na imersão da peça em LN antes e após a aplicação do vidrado diluído.

3.2. Valorização da casca do arroz para utilização na indústria cerâmica

De forma a conhecer melhor as propriedades deste resíduo, procedeu-se à sua caracterização em alguns parâmetros que serão descritos de seguida. Para isso, utilizou-se a casca de arroz na sua granulometria original sem efetuar a qualquer tipo de moagem.

3.2.1. Caracterização da casca do arroz

Teor de humidade

Para este tipo de análise imediata foram feitas três determinações paralelas, pesando cerca de $5 \pm 0,002$ g da amostra em cadinhos de porcelana. Os cadinhos foram colocados na estufa a 103 ± 2 °C durante 2h. Após a secagem, deixaram-se arrefecer os cadinhos no exsiccador até atingirem a temperatura ambiente e procedeu-se à pesagem dos mesmos. Para assegurar a eliminação completa da humidade, repetiu-se a operação inicial, quantas vezes necessário, por períodos de 1h até peso constante (onde a perda de massa entre duas pesagens sucessivas não exceda os 2mg).

Na amostra, obteve-se um valor de humidade de 9,82 %. Os resultados, bem como os cálculos efetuados, encontram-se no Anexo A1.

Matéria orgânica e mineral

Entende-se por sólidos fixos (cinza) o resíduo mineral obtido por incineração. Para saber o valor destes parâmetros foram utilizadas as três amostras resultantes da análise à humidade. Os três cadinhos foram colocados na mufla a 550 ± 5 °C durante 3h. Decorrido este tempo desligou-se a mufla e esperou-se que a temperatura fosse diminuindo gradualmente até cerca de 120 °C. Este arrefecimento lento da temperatura permite que não haja um choque térmico nas amostras. Quando a mufla se encontrou à temperatura desejada, os cadinhos foram colocados no exsiccador até atingirem a temperatura ambiente. Pesaram-se as amostras e a operação de incineração foi repetida por períodos de ½h até peso constante (diferença entre duas pesagens sucessivas não exceda 2mg).

Na amostra a percentagem de matéria mineral (teor de cinzas) é 12,42 % e a percentagem correspondente à matéria orgânica (teor de voláteis) é 87,58 %. Os resultados e os respetivos cálculos encontram-se no Anexo A2.

Teor de gordura

Determina-se este parâmetro através de uma extração sólido-líquido, operação na qual um sólido heterógeno e contendo certos componentes solúveis é posto em contacto com um solvente líquido. Deste contacto resulta a transferência de componentes solúveis para o líquido.

Antes de se dar início ao ensaio deve ter-se em atenção os seguintes parâmetros: volume do Soxhlet (volume mínimo de solvente - hexano, a colocar no balão), duração do ensaio (mínimo 4 horas) e ligações de água do condensador.

Para calcular o teor de gordura, colocou-se uma determinada quantidade de amostra seca no interior de um cartucho previamente pesado (até $\frac{3}{4}$ do seu volume), anotando ambas as massas. Colocou-se um pouco de algodão no cartucho para impedir o arraste da amostra. Foram colocados cerca de 140mL de solvente num balão volumétrico de 250mL previamente pesado. Após a montagem da instalação procedeu-se ao ensaio de extração. Ao fim das 4h de ensaio, a solução hexano-gordura é destilada de forma a recuperar o solvente e separar a gordura do mesmo.

Por fim, coloca-se o balão volumétrico na estufa a 105 °C durante 1h e posteriormente no exsiccador para arrefecimento. No fim, pesou-se o conjunto do balão mais a gordura e repetiu-se a secagem/exsiccador/pesagem até estabilização do peso.

Salientando que a operação foi realizada duplamente em paralelo.

Este resíduo possui 0,8 % de gordura. Os valores das pesagens, resultados e exemplos de cálculo encontram-se no Anexo A3.

3.2.2. Recuperação da sílica

Tendo em conta que uma pasta para poder ser utilizada no enchimento por barbotina tem de ser líquida, de modo a poder ser vertida nos moldes de gesso, é necessário o uso de um desfloculante (na maior parte das vezes carbonatos ou silicatos de sódio/potássio), para tornar a pasta mais fluida e com pouca adição de água. Assim, decidiu-se aproveitar a sílica presente na casca do arroz para a produção de silicato de sódio.

O processo de recuperação da sílica proveniente da casca de arroz foi executado nos laboratórios do Cieti do Instituto Superior de Engenharia do Porto e os testes com este produto resultante, bem como o LN, foram realizados na *Aquitex*.

Começou-se por fazer um pré-tratamento da amostra que consiste na peneiração da mesma, seguindo-se uma lavagem com água destilada. Após esta primeira lavagem, a casca do arroz é imersa numa solução de ácido clorídrico (1M) durante 4h para retirar as impurezas. Após a lixiviação, as cascas foram filtradas a vácuo e lavadas novamente com água destilada. De seguida foram colocadas na estufa a 130 °C durante 24h para retirar toda a água que pudesse estar presente. O passo seguinte consistiu na calcinação da amostra em forno tipo mufla a 700 °C durante 4h. A casca do arroz foi submetida a dissecação, obtendo-se assim sílica amorfa. Posteriormente as amostras de sílica passam por um processo de solubilização alcalina até à formação do gel, obtendo-se então o silicato de sódio pretendido. Para finalizar esta etapa, levou-se a solução resultante à centrifuga, onde os resíduos de CCA ficaram sedimentados.

3.2.3. Silicato de sódio como desfloculante

Após a recuperação da sílica presente nas CCA e a conseqüente produção do silicato de sódio experimental, reúnem-se as condições para testar o produto nas pastas cerâmicas.

A pasta utilizada foi a FC35 mencionada anteriormente, cujas propriedades se encontram na Tabela 3.1.

Tendo em conta que esta pasta é ligeiramente húmida, sofreu uma secagem de modo a facilitar o seu manuseamento, bem como simplificar a sua diluição. Enquanto se diluía a pasta, foram adicionadas algumas gotas do silicato de sódio recuperado experimentalmente, com o intuito de diminuir a viscosidade da pasta, ou seja, causar uma menor tensão de escoamento em função do gradiente de velocidade.

Relativamente a este produto, o mesmo foi testado de duas formas diferentes para dois efeitos diferentes. No início, de modo a verificar que o silicato de sódio experimental não confere manchas na peça conformada, foi feito um ensaio em paralelo, preenchendo-se duas placas de gesso utilizando a pasta com o desfloculante comercial e com o experimental. Muitas vezes, os silicatos aplicados atuam perfeitamente como desfloculante, no entanto após o cozimento das pastas e vidragem das mesmas, podem atribuir-lhes manchas indesejadas que só são visíveis após a cozedura. Isto acontece quando existem irregularidades na agitação e a pasta não está completamente homogénea. Esta não homogeneidade faz com que a aplicação da primeira gota de desfloculante reflita um defeito de coloração onde a mesma caiu.



Figura 3.1 – Preenchimento da placa de gesso com a pasta que contém o silicato de sódio comercial

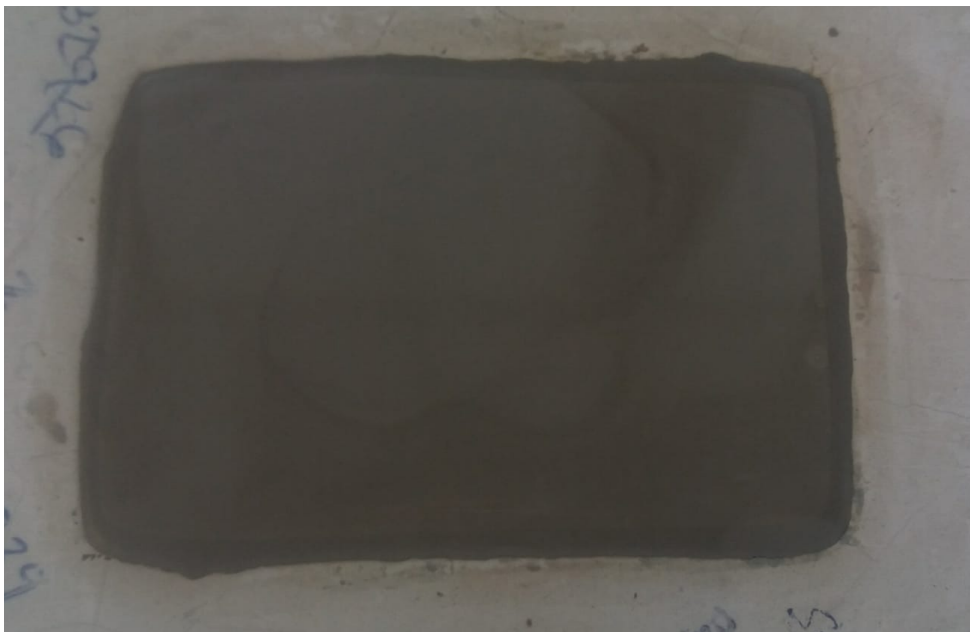


Figura 3.2 - Preenchimento da placa de gesso com a pasta que contém o silicato de sódio obtido experimentalmente

Por outro lado, os dois silicatos foram comparados no enchimento por barbotina. Este teste permite verificar se, antes da cozedura, a pasta consegue criar espessura suficiente na parede do molde, e se, após a cozedura, o produto testado concede alterações na conformação da peça.



Figura 3.3- Demonstração do enchimento por barbotina

Após o enchimento por barbotina e a formação de espessura no molde (aproximadamente 6mm), é feito o vazamento da restante pasta. Aguardam-se uns breves minutos até a peça conseguir se desmoldada, para poder sofrer um processo de secagem. Após a conformação, a secagem das peças dá-se a 100 °C de modo a permitir um manuseio das mesmas para eliminar as imperfeições que possam existir.

Posteriormente, existe uma primeira cozedura, a 1060 °C. Esta cozedura confere às peças as características essenciais para a fase de acabamento (vidrado), principalmente a resistência mecânica e a porosidade.

O ciclo de cozedura encontra-se representado graficamente na Figura 3.4.

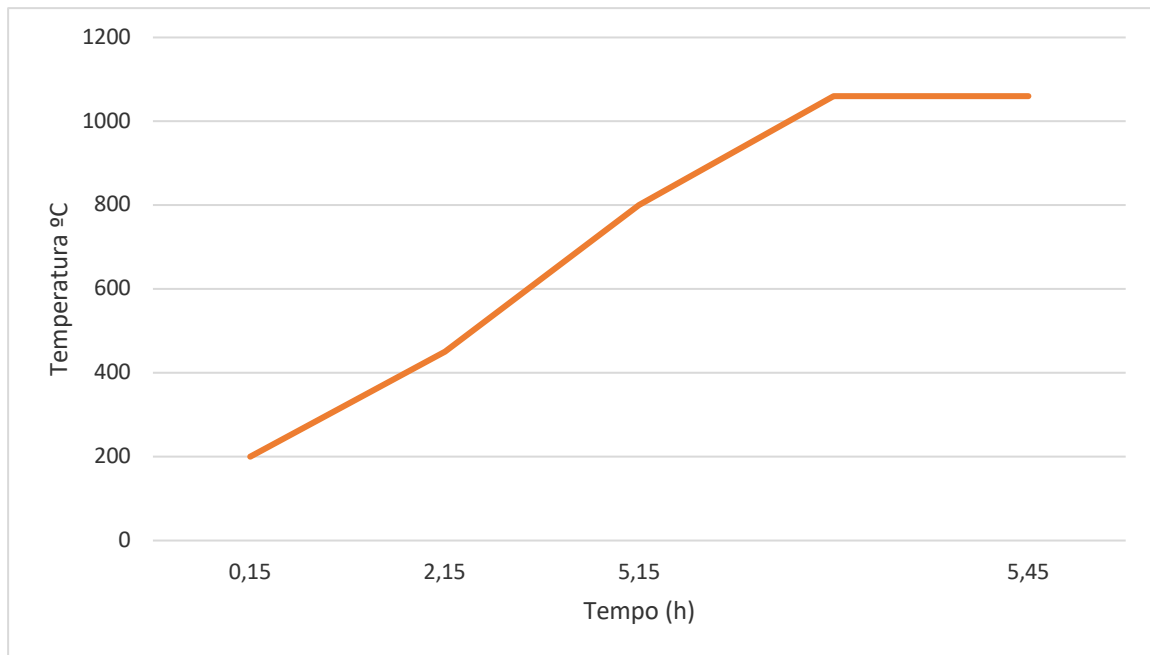


Figura 3.4 – Curva de cozadura da pasta cerâmica de faiança

Para o ciclo de cozadura representado, existe uma rampa de aquecimento até aos 1060 °C. É neste patamar máximo que se dá a estabilização da temperatura. Ao fim de 5.45 horas dá-se por terminada a cozadura, iniciando-se assim o arrefecimento.

Realçando que, desde o instante que o ciclo de cozadura se inicia até à fase em que o arrefecimento está completo e se podem retirar as peças cozidas, decorrem 12 horas.

De seguida, como forma de acabamento final da peça, a operação de vidragem é realizada por imersão dessas mesmas peças conformadas numa suspensão de vidrado, onde depois se dá uma segunda cozadura até ao produto final

4. Resultados e discussão

4.1. Incorporação do licor negro na pasta cerâmica

Utilizando uma pasta previamente fabricada, com designação FC35, procedeu-se ao humedecimento da mesma de forma a torná-la moldável. Posteriormente foram adicionadas pequenas quantidades de LN, variando as porções do mesmo.

Verificou-se que este resíduo não acrescentava qualquer vantagem à pasta cerâmica, bem pelo contrário, formava coágulos e bolhas, dificultando a sua homogeneidade.

Quando se desenvolve uma pasta, a sua composição pode variar de acordo com a criação de cada autor, pois todas elas vão obedecer a uma determinada finalidade. Por outro lado, as características que se procuram são na maior parte das vezes, as mesmas. As particularidades principais passam pela plasticidade da pasta, o seu comportamento térmico, a textura, a resistência e também a cor.

Tendo em conta as características mencionadas e as observações feitas aquando da aplicação do licor negro na pasta cerâmica, pode afirmar-se que este subproduto não facilita nenhum dos requisitos que uma boa pasta cerâmica deve ter. Este efeito pode ser uma consequência da quantidade de gordura presente no LN líquido.

4.2. Substituição da argila pelo licor negro

Tendo em conta que esta abordagem passava por substituir pequenas quantidades de argila por LN, criou-se uma formulação para uma nova pasta. Utilizando 5 % de LN (percentagem mássica) na nova pasta, comparou-se de que forma este traria alguma vantagem à mesma. A composição encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 – Composição das pastas cerâmicas

Componentes	Pasta sem licor (%)	Pasta com licor (%)
Argila 106	33	28
Sílica O10	30	30
Calcite	12	12
Caulino	25	25
Licor negro	-	5

Após a pesagem dos componentes, diluíram-se as pastas, colocaram-se num molde de gesso de forma a absorver a água que pudesse estar presente e foram levadas ao forno para cozimento. De salientar que antes das pastas serem colocadas no molde de gesso, a pasta que tinha presente o LN era muito mais viscosa e de difícil moldagem. Tendo em conta este obstáculo, quando se retirou a pasta do molde para posteriormente ser cozida, ficaram registadas na própria pasta moldada algumas imperfeições geométricas.

Aquando do cozimento, verificou-se que, aparentemente, a pasta que continha o LN não apresentava discrepâncias de consolidação em relação à pasta padrão, como se pode observar pela Figura 4.1, no entanto as pequenas diferenças visuais que se observam resultam do facto da pasta com licor ter sido plasmada quando foi retirada do molde de gesso. Assim, será necessário proceder a testes mecânicos de forma a avaliar se o licor acrescenta ou retira valor à pasta.

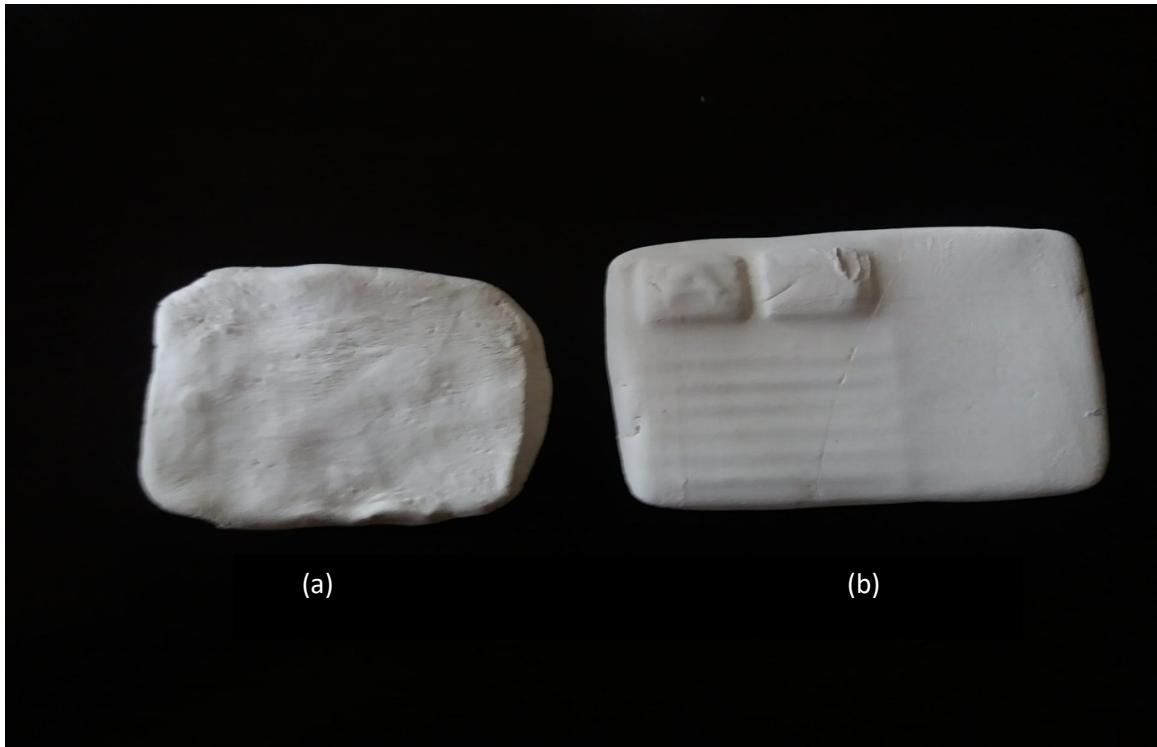


Figura 4. 1 Efeito do licor na substituição parcial da argila: (a) pasta com licor após o cozimento; (b) pasta sem licor após o cozimento).

4.2.1. Dureza de Vickers

Este tipo de teste classifica a dureza de um material onde é usada uma pirâmide de diamante como carga.

A formula que permite calcular a dureza HV é a seguinte:

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2}$$

Onde:

F – força aplicada (N)

d – média das diagonais da indentação (mm)

Aplicou-se uma carga de 2000N nas duas peças cerâmicas e as indentações formadas foram analisadas e comparadas microscopicamente através de um microscópio eletrônico de varrimento (SEM).

A Figura 4.2 e Figura 4.3 mostram as indentações feitas nas duas pastas cerâmicas

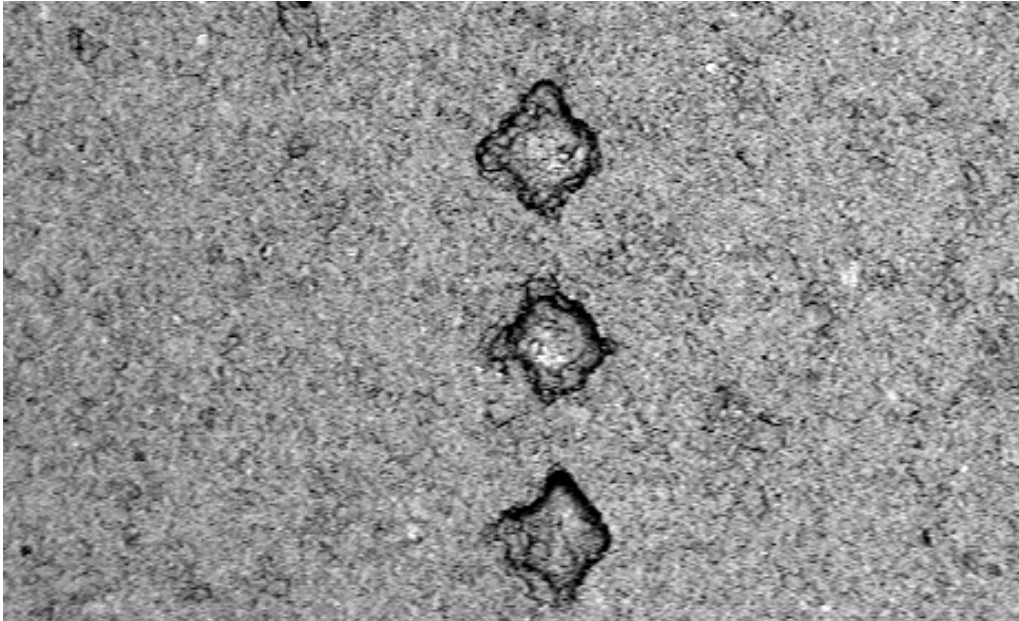


Figura 4. 2 SEM com ampliação x300: Carga aplicada na peça cerâmica padrão

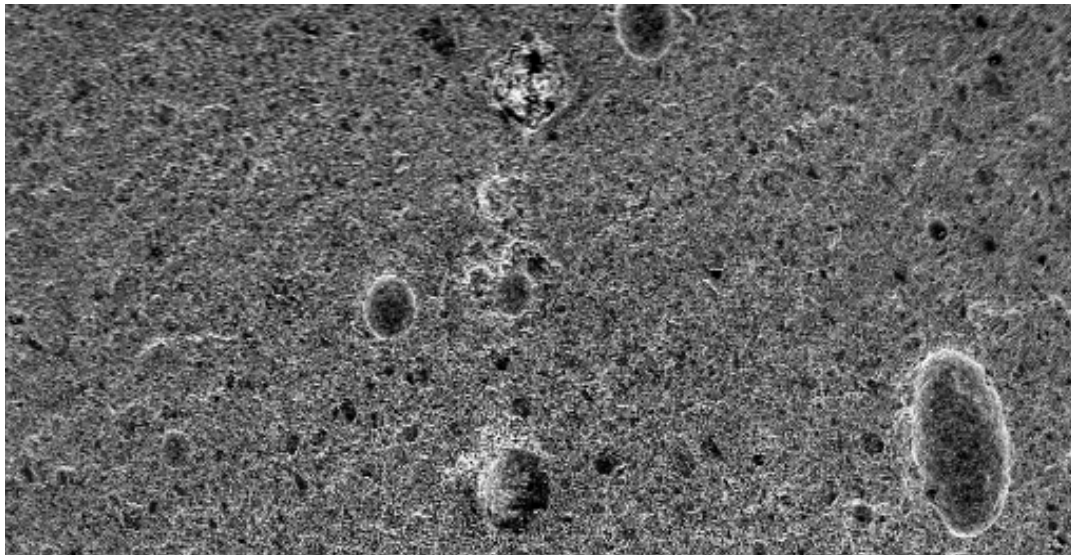


Figura 4. 3 SEM com ampliação x300: Carga aplicada na peça cerâmica com LN

As diagonais foram medidas e o valor final é obtido através da média das três indentações. Pela equação referida anteriormente, foi possível calcular o valor da dureza de Vickers HV. Para a pasta padrão obteve-se um HV= 32140 MPa e para a pasta com o LN o valor de HV foi 55465 MPa.

Para se poderem comparar as duas pastas relativamente à sua estrutura, focou-se numa ampliação mais reduzida que a anterior, de onde foi possível retirar algumas conclusões. A Figura 4.4 mostra a estrutura da pasta padrão relativamente à pasta que contém o LN.

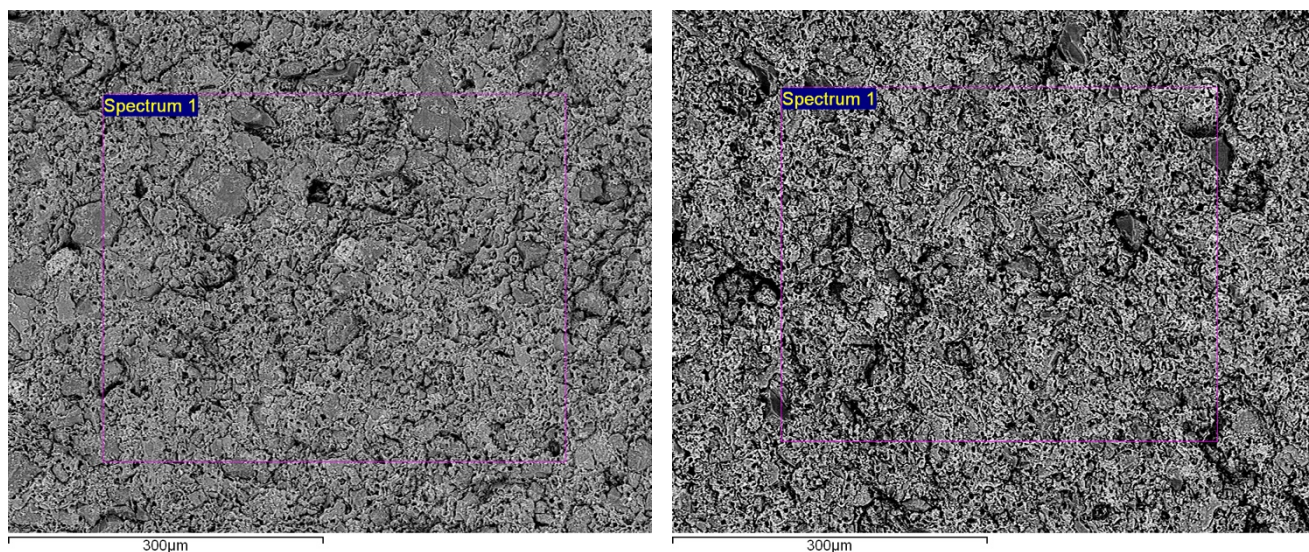


Figura 4. 4- Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) com ampliação x200: (à esquerda) pasta padrão; (à direita) pasta com LN

Mediante a análise da Figura 4.4 é possível verificar que ambas as pastas apresentam rugosidade, no entanto, na pasta com LN observam-se alguns poros. Não foi possível determinar as razões que levaram ao seu aparecimento, mas muito provavelmente foram originados por algum tipo de contaminação.

4.3. Utilização do licor negro nos vidrados

Após o cozimento das peças nas várias abordagens ao licor foi possível observar algumas diferenças entre as diferentes formas de aplicação deste resíduo. A peça padrão que serviu de comparação, ou seja, a peça com uma única camada de vidro (matéria-prima branca), está ilustrada na Figura 4.2.

Quando o licor foi aplicado diretamente na diluição do vidrado, variando significativamente a quantidade do resíduo, as peças não sofreram qualquer alteração estética relativamente à peça padrão. Esta abordagem não resulta com o LN, como se pode constatar pela Figura 4.2.

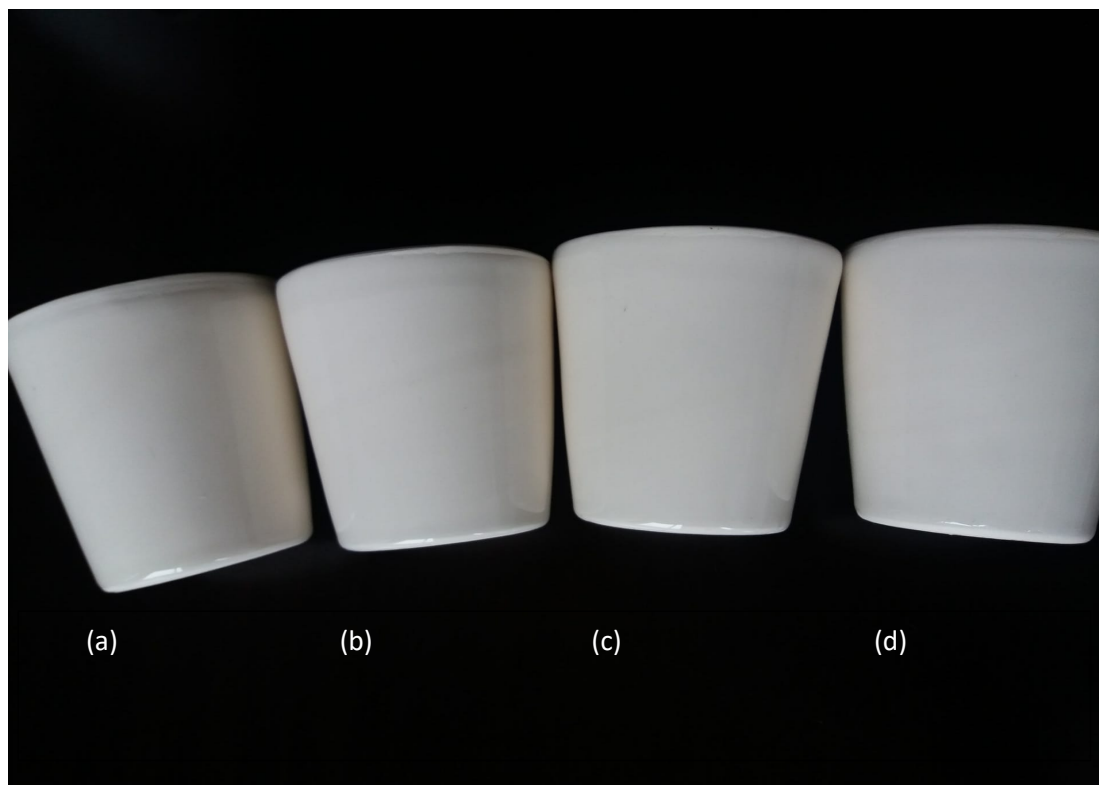


Figura 4. 5 Efeito do licor nos vidrados: (a) peça padrão; (b) peça com 7 gotas de LN; (c) peça com 15 gotas de LN ; (d) peça com 40 gotas de LN.

Na segunda tentativa, onde a peça cerâmica foi mergulhada no licor e por cima desta camada se aplicava o vidrado, pode verificar-se pela Figura 4.3 que existe um afastamento das camadas, ou seja, o LN não deixa que o vidrado se congregue com a peça cerâmica, tornando assim esta tentativa um fracasso.

Invertendo a ordem de aplicação, onde o licor foi aplicado por cima do vidrado e levado a cozer, pode observar-se que existem defeitos decorativos propositados, no entanto as imperfeições não são homogêneas em toda a peça (Figura 4.3). Replicou-se este ensaio e conclui-se que para o mesmo procedimento a peça após cozida não tinha o mesmo aspeto que a anterior, formando aglomerados pequenos/grandes de forma não-linear ao longo da peça. Deste modo, apesar da aplicação do licor por cima do vidrado conceber defeitos estéticos nas peças cerâmicas, existem atualmente na indústria cerâmica produtos decorativos mais fiáveis, que provocam defeitos intencionais homogêneos.

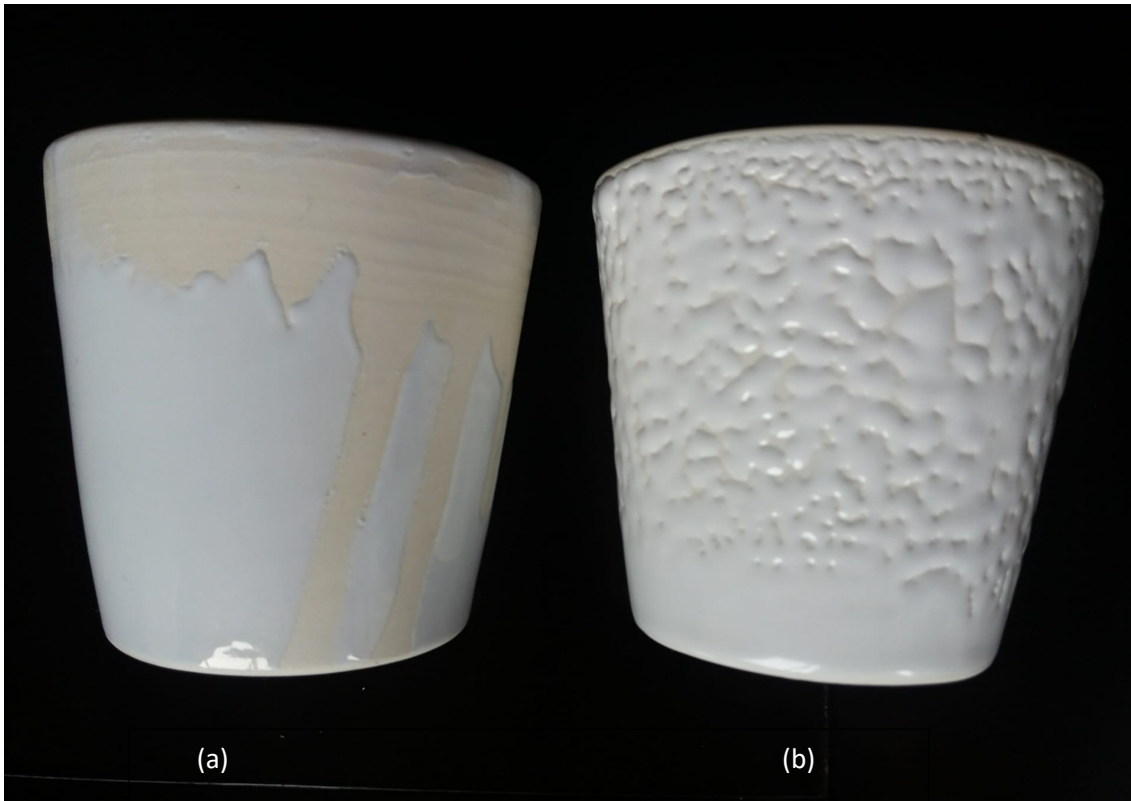


Figura 4. 6 Efeito do LN nos vidrados: (a) incorporação do LN por baixo do vidrado; (b) incorporação do LN por cima do



Figura 4. 7 Efeito do licor negro após a aplicação do segundo vidro

Relativamente à última tentativa, onde se aplicava o vidrado branco com o LN e após o cozimento deste se aplicava um vidrado colorido, é possível observar pela Figura 4.4 que o vidro repeliu em alguns pontos depois de cozido uma segunda vez.

Assim, o LN como produto decorativo não demonstra interesse para a indústria cerâmica, pois em termos de produção, a aplicação das matérias-primas deve gerar nas peças uma aparência visual homogênea. Provavelmente isto acontece por uma questão de camada, ou seja, como o LN é um subproduto com bastante viscosidade torna-se difícil aplicar e garantir a mesma camada em toda a peça.

4.4. Caracterização da casca do arroz

Relativamente aos parâmetros analisados para caracterizar a casca do arroz, obteve-se um resultado de 9,82 % para o teor de humidade, 12,42 % para a matéria mineral, 87,58 % para a matéria orgânica e 0,8 % para o teor de gordura.

Para se obter a sílica amorfa que dará origem ao silicato de sódio é necessário calcinar a amostra, assim o baixo valor para o teor de humidade não interfere diretamente no processo. O mesmo se aplica ao teor de gordura, pois o valor é tão exíguo que parte dessa gordura poderá mesmo desaparecer no processo de purificação da casca.

Quando analisamos a matéria mineral e a matéria orgânica pode concluir-se que a matéria que volatiliza é muito significativa, o que nos obriga a ter uma quantidade de resíduo considerável para produzir silicato de sódio em média/larga escala.

4.5. Silicato de sódio como defloculante

Após a obtenção do silicato de sódio, pretendeu-se verificar se este tinha características de densidade e pH adequadas, relativamente ao silicato de sódio comercial. O objetivo passa por utilizar um produto o mais semelhante possível ao que a empresa comercializa. Para isso, mergulhou-se um medidor de pH na solução e leu-se um valor de pH=12, e com um picnómetro mediu-se uma densidade de 1,46 kg/m³, o que torna válido este parâmetro.

Para verificar a eficácia do silicato de sódio experimental, voltou a utilizar-se a pasta FC35 mencionada na alínea 3.1.1. Aquando da diluição e acerto da densidade a $1,70 \text{ kg/m}^3$ e viscosidade 40 segundos, adicionaram-se 3 gotas do produto experimental que tornou imediatamente a pasta mais líquida, de modo a poder ser utilizada no enchimento por barbotina. Deste modo, pode concluir-se que aparentemente o produto recuperado tem a funcionalidade pretendida.

É importante que a pasta tenha uma viscosidade considerável, de maneira a não ficar muito líquida e poder criar espessura na parede do molde de gesso quando se proceder ao enchimento por barbotina. Uma melhor aderência às paredes facilita também o vazamento da pasta cerâmica.

No enchimento por barbotina, uma aliada fundamental da viscosidade é uma tixotropia baixa. É importante que a pasta tenha uma baixa tixotropia, ou seja, que a variação da viscosidade quando a pasta está em agitação e quando está em repouso não seja significativa. Se esta oscilação for considerável, a pasta quando cozida e quando vidrada apresenta imperfeições indesejadas.



Figura 4. 8 - Silicato de sódio obtido experimentalmente-

As peças após desmoldadas foram levadas a cozer, a uma temperatura máxima de 1060 °C.

Relativamente às placas de gesso, onde se pretendia verificar se o silicato de sódio experimental conferia manchas à peça após a cozedura, é possível verificar pelas Figuras 4.6 e 4.7 que não existem diferenças entre a peça padrão (à esquerda) e a peça comparada (à direita). Deste modo, o produto testado resulta perfeitamente para este tipo de finalidade.



Figura 4. 9 - Vista frontal das peças cozidas após aplicação do silicato de sódio: (à esquerda) silicato de sódio comercial; (à direita) silicato de sódio experimental.



Figura 4. 10 - Vista traseira das peças cozidas após a aplicação do silicato de sódio: (à esquerda) silicato de sódio comercial; (à direita) silicato de sódio experimental.

Fez-se um segundo ensaio por barbotina de modo a verificar se o silicato de sódio obtido de forma experimental conferia algum tipo de defeito na pasta FC35 após a cozedura, ou se havia algum tipo de dificuldade em esta mesma pasta ganhar espessura no molde comparativamente à pasta que continha o silicato comercializado pela *Aquitex*.

Aquando do vazamento verificou-se que, em ambos os moldes, as pastas tinham ganho a espessura suficiente para serem desmoldadas e levadas a cozer.

Pode observar-se pela Figura 4.8 que após a cozedura das peças não existem reparos a evidenciar comparativamente à peça com o silicato de sódio padrão (à direita) e à peça com o silicato de sódio experimental (à esquerda).

É de salientar que aquando deste ensaio houve um desperdício de pasta, motivo pelo qual a peça com o silicato de sódio experimental ficou com um defeito de acabamento quanto à sua estrutura.

Posto isto, conclui-se que é possível produzir silicato de sódio obtido a partir da sílica das CCA e aplicá-lo sob a forma de desfloculante na indústria cerâmica sem evidenciar qualquer tipo de defeito, tanto antes como após a cozedura das peças cerâmicas.



Figura 4. 11 - Peças cozidas após o enchimento por barbotina: (à esquerda) peça com o silicato de sódio experimental; (à direita) peça com o silicato de sódio comercial.

4.6. Curva de desfloculação

Para o processo de revestimentos cerâmicos por via húmida é necessário conhecer a capacidade de desaglomeração das matérias-primas que precisam de ser diluídas. Pode avaliar-se esta particularidade das argilas através de dados experimentais que nos permitem traçar uma curva de desfloculação.

As curvas de desfloculação tornam-se relevantes para alguns processos cerâmicos, uma vez que avaliam a eficiência de um determinado desfloculante. É através desta curva que se pode determinar a quantidade mínima de desfloculante que é necessário aplicar de modo a que as suspensões atinjam os seus valores mínimos de viscosidade aparente.

Para este estudo foi realizado um ensaio em paralelo, com o desfloculante comercial e com o experimental, onde foi utilizada a pasta FC35 com agitação mecânica para homogenização com a finalidade de enchimento por barbotina.

Dado que os desfloculantes atribuem menores valores de viscosidade às pastas, é relevante salientar que têm uma particularidade: quando a viscosidade começa a diminuir e a pasta atinge o seu ponto de estabilidade, a consequente adição de silicato de sódio (ou outro desfloculante) reverte o processo e faz com que a pasta ganhe aglomerados e flocule.

Na Figura 4.9 encontram-se representadas as curvas de desfloculação para os dois silicatos de sódio, onde se exibem os valores de viscosidade ou tempo de escoamento da suspensão em função da quantidade de desfloculante adicionado.

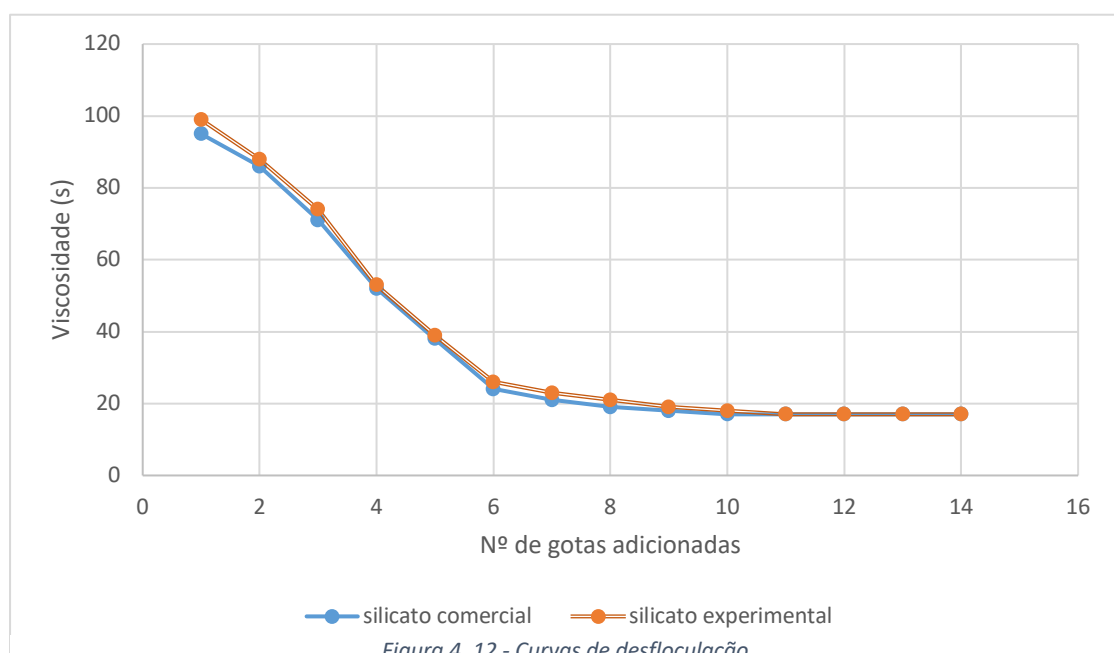


Figura 4. 12 - Curvas de desfloculação

Tendo por base as curvas do gráfico anterior pode verificar-se pela análise do mesmo que ambos os silicatos estabilizam a viscosidade a 17 segundos para a mesma quantidade de desfloculante adicionado. Deste modo, o silicato de sódio produzido a partir da sílica das CCA mostra um bom desempenho na aplicação em pastas cerâmicas.

A viscosidade é um parâmetro extremamente importante na indústria cerâmica, mais propriamente na forma como condiciona o comportamento de uma pasta. Esta propriedade relaciona a resistência com as tensões de cisalhamento (tensão de corte). Estas tensões de cisalhamento são geradas por forças que se aplicam no material, tanto no mesmo sentido como em sentidos opostos, mas com intensidades diferentes.

Por vezes, quando se adicionam produtos nas pastas, a sua viscosidade pode alterar-se quando estas se encontram em repouso. Esta característica não é favorável numa pasta cerâmica, uma vez que leva a um mau desempenho da sua resistência mecânica, provocando nós na própria pasta que podem originar fissuras após o cozimento.

Para isso, as duas pastas foram submetidas a um repouso de 20 minutos para garantir um resultado fiável relativamente ao seu comportamento reológico. Ao fim desse tempo voltou-se a medir os tempos de viscosidade, pelo que os valores se mantiveram inalterados, não evidenciando alterações no comportamento reológico das pastas. Desta forma, ambos os silicatos conferem um bom desempenho, tanto na sua função de dispersante como na estabilidade da mistura relativamente à sua reologia.

5. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se de que forma se poderiam aproveitar dois resíduos que muitas vezes eram desperdiçados, ou que apenas serviam para aproveitamento energético, com o intuito de os incorporar na indústria cerâmica.

O primeiro resíduo a ser testado foi o licor negro proveniente da produção da pasta de papel. Foram feitos vários ensaios de incorporação deste resíduo, tanto em pastas cerâmicas como em acabamentos de peças. Relativamente às pastas, quando se adicionou o LN na forma líquida, observaram-se problemas imediatos. Logo após as primeiras gotas, o licor gerou coágulos e bolhas que dificultaram a homogeneização da pasta cerâmica, excluindo diretamente a sua possibilidade de aplicação. Outra contrariedade que deve ser mencionada é o facto de o LN na forma líquida libertar um odor fortemente desagradável. Para compreender melhor a falha deste subproduto seria necessário efetuarem-se estudos mais pormenorizados relativamente à sua composição, pois os dados facultados não permitem tirar conclusões assertivas.

Visto que o licor negro líquido não acrescentou vantagens às pastas cerâmicas, decidiu-se aproveitar um LN na forma sólida e assim reformular uma composição pré-existente e verificar os seus efeitos. Como forma de substituir uma pequena porção de argila, formulou-se uma composição com 5 % de LN, mantendo todos os outros componentes (sílica, calcite e caulino) com as percentagens iniciais. O ensaio foi realizado em paralelo com a pasta padrão e verificou-se que a peça que continha o LN era aparentemente semelhante à peça padrão após o cozimento. Antes do cozimento sentiram-se dificuldades em desmoldar a pasta com o LN, pois mostrava alguma viscosidade e uma textura diferente. No entanto não é possível tirar conclusões relativamente ao seu desempenho mecânico, pois não foi possível realizar os testes confirmativos e obter as condições para afirmar o bom/mau desempenho do licor negro em pó.

Outro ponto de partida para o aproveitamento deste resíduo foi a aplicação do LN líquido como matéria-prima de acabamento de uma peça cerâmica. Sendo um produto gorduroso poderia de alguma forma atribuir características às peças como forma de decoração das mesmas. Os defeitos propositados tornariam a peça mais vistosa sob o ponto de vista estético. Efetivamente o LN tinha a capacidade de provocar afastamentos nos vidrados, no entanto essas imperfeições não se refletiam de igual forma em toda a peça. Fizeram-se vários ensaios aplicando o LN de várias formas, mas a homogeneidade não se verificava.

Como resultado, conclui-se que este subproduto da indústria da pasta do papel não acrescenta vantagens na indústria cerâmica. Para além disso, este resíduo possui um odor muito característico e intenso, que incomoda quando utilizado, mesmo na forma diluída. Isto poderá ser uma consequência do enxofre presente nos processos de Kraft utilizados na indústria do papel. Como tal, sugere-se um tratamento prévio do LN antes da sua utilização em outras indústrias.

O segundo resíduo a ser valorizado foi a casca do arroz, um resíduo de um dos alimentos mais consumidos em todo o mundo. O objetivo passou por calcinar a casca de modo a poder extrair a sílica presente nas suas cinzas. O silicato de sódio produzido por solubilização alcalina foi utilizado como desfloculante nas pastas cerâmicas.

Inicialmente, enquanto se preparava a diluição da pasta cerâmica, adicionaram-se algumas gotas do silicato de sódio produzido experimentalmente e imediatamente se verificou que a viscosidade da pasta diminuiu, tornando-a mais homogénea. O primeiro passo estava verificado. No entanto muitas vezes os desfloculantes podem criar manchas nas peças cerâmicas, que só são visíveis após o cozimento, principalmente se as pastas não estiverem sujeitas a uma lenta agitação. Quando a peça foi cozida conferiu-se que não apresentava qualquer mancha na sua superfície.

Por fim, a última vantagem deste produto foi precisamente no seu objetivo principal: o enchimento por barbotina. Comprovou-se que o silicato de sódio experimental não prejudicava o ganho de espessura no molde de gesso, desempenhando na perfeição os requisitos do silicato de sódio que a empresa comercializava.

Comparando os dois silicatos através da curva de desfloculação pode confirmar-se que ambas as curvas se tocam em muitos pontos, tendo o mesmo comportamento em todo o ensaio.

A homogeneização, a dispersão e a estabilidade da mistura de partículas são passos fundamentais no processamento de materiais cerâmicos de elevado desempenho. Foi possível produzir uma pasta cerâmica com boa qualidade, pois as condições para o enchimento por barbotina foram cumpridas (densidade $1,70 \text{ kg/m}^3$ e viscosidade 40 segundos). Como a viscosidade da pasta quando agitada e quando estava em repouso não se alterou pode afirma-se que a tixotropia é baixa. Assim, para altas viscosidades e baixas tixotropias a probabilidade de ocorrerem defeitos/fissuras nas peças após a cozedura é menor, pois a resistência mecânica das peças é maior.

Este estudo permitiu enriquecer os conhecimentos relativamente aos processos da indústria cerâmica ao mesmo tempo que se potencializava um resíduo que ainda é muito desvalorizado. O primeiro passo para o aproveitamento da casca do arroz foi realizado. Assim,

propõe-se um estudo energético e económico para avaliar se é pertinente para as empresas cerâmicas gerar o seu próprio desfloculante ao invés de o comprar, valorizando-se e implementando-se uma política de sustentabilidade.

Bibliografia

- 1- Projeto melhor eucalipto (2015), “Projeto melhor eucalipto começa o ano com filme especial sobre o eucalipto em Portugal”. Site: <http://www.celipa.pt/melhoreucalipto/novofilmesobreucaliptoemp Portugal/> (acedido a 15-12-2018)
- 2- Muraro, P; Camelo, C; Denis, F (2018), Aproveitamento e valorização da casca de arroz: Uma Revisão Bibliométrica, VI Simpósio da Ciência do Agronegócio.
- 3- Tomás da Fonseca, António. Tecnologia do Processamento Cerâmico. Universidade Aberta – 2000, Lisboa.
- 4- Aspacer (2016), Cerâmica de revestimento. “Conheça as diferenças entre os materiais cerâmicos e processos”. Site: <http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/especial-publicitario/aspacer/ceramica-de-revestimento/noticia/2016/10/conheca-diferenca-entre-os-materiais-ceramicos-e-processos.html> (acedido a 12-12-2018)
- 5- Associação Brasileira da Cerâmica. “Informações técnicas – processo de fabricação” Site: <https://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/> (acedido a 15-12-2018)
- 6- Fortuna, D. *Tecnologia Cerâmica*. I Sanitari, Faenza Editrice. 2000. Faenza
- 7- Ferreira, J.M.F. “Reologia das suspensões coloidais” in *Reologia Industrial*, 2000, UTAD
- 8- Graule, T.J. Baader, F.H. Egauckler, L.J. “Shaping of ceramic green compacts from suspensions by enzyme catalysed reactions” in *cfi/Bem*, 71, pp 317-323. 1994
- 9- Wolf, E.Matthes. Vidriados cerâmicos – fundamentos, propriedades, recetas, métodos. Ediciones Omega, S.A. 1990, Barcelona.
- 10- <http://www.celbi.pt/pt/producao/32/> (acedido a 15-12-2018)
- 11- <http://pofc.qren/media/noticias/entity/valorizacao-da-casca-de-arroz-portugues> (acedido a 20-04-2019)
- 12- Oliveira, A; Montedo, O; Junkes, A; Della, V; Hotza, D (2007), Obtenção da sílica amorfa a partir da casca de arroz. Patente: PI 0504996-0

Anexos

Anexo A – Caracterização da casca de arroz

A1 – Teor de humidade

Foram efetuadas 3 pesagens paralelas com uma massa inicial:

Amostra 1 = 5,0000g Cadinho 1 = 64,4339g

Amostra 2 = 5,0024g Cadinho 2 = 40,8030g

Amostra 3 = 5,0022g Cadinho 3 = 40,3579g

Valor médio = 0,0022g

Amostra 1 + cadinho = 69,4339g

Amostra 2 + cadinho = 45,8054g

Amostra 3 + cadinho = 45,3601g

Após 2h de permanência da amostra na estufa, a 103 ± 2 °C, e se arrefecer a mesma no exsiccador, os valores da primeira pesagem foram:

Amostra 1 + cadinho = 68,9305g Amostra 1 = 4,4966g

Amostra 2 + cadinho = 45,3234g Amostra 2 = 4,5204g

Amostra 3 + cadinho = 45,8742g Amostra 3 = 4,5163g

Como a perda de massa entre as duas pesagens iniciais sucessivas excedem os 2mg, é necessário repetir a operação. Deste modo, os cadinhos foram colocados na estufa por mais 1h. Depois de arrefecer as amostras, os valores da segunda pesagem foram:

Amostra 1 + cadinho = 69,4339g Amostra 1 = 4,4965g

Amostra 2 + cadinho = 45,8054g Amostra 2 = 4,5204g

Amostra 3 + cadinho = 45,3601g Amostra 3 = 4,5161g

Valor médio = 4,5110g

Deste modo, tendo em conta que os valores das duas últimas pesagens não excedem os 2mg, o ensaio foi terminado.

Toma-se como resultado a média dos valores obtidos nas pesagens:

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{(A - B)}{(C - B)} \times 100$$

Sendo,

A – peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana (g)

B – peso do cadinho (g)

C – peso da amostra húmida com o cadinho (g)

Ou seja, (A – B) é o valor médio da amostra seca e (C – B) o valor médio da amostra húmida.

Assim:

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{4,5110}{5,0022} \times 100 = 90,18$$

Sabendo o teor de sólidos totais reúnem-se as condições para calcular a percentagem do teor de humidade presente na amostra.

$$\text{Teor de humidade (\%)} = 100 - \text{Teor de sólidos totais (\%)} = 100 - 90,18 = 9,82$$

A2 – Matéria orgânica e mineral

As três amostras secas do ensaio da humidade levadas à mufla durante 3h a 550 ± 5 °C foram pesadas depois de arrefecidas, sendo os valores das pesagens os seguintes:

Amostra 1 + cadinho = 64,9938g

Amostra 1 = 0,5599g

Amostra 2 + cadinho = 41,3628g

Amostra 2 = 0,5598g

Amostra 3 + cadinho = 40,9257g

Amostra 3 = 0,5678g

De forma a atingir um peso constar (e fazer duas pesagens sucessivas), repetiu-se a operação nas mesmas condições de temperatura durante 1/2h. Os resultados da segunda pesagem são:

Amostra 1 + cadinho = 64,9917g

Amostra 1 = 0,5578g

Amostra 2 + cadinho = 41,3603g

Amostra 2 = 0,557g

Amostra 3 + cadinho = 40,9238g

Amostra 3 = 0,5659g

Valor médio = 0,5603g

Deste modo, tendo em conta que os valores das duas últimas pesagens não excedem os 2mg, o ensaio foi terminado.

Toma-se como resultado a média dos valores obtidos nas pesagens:

$$\text{Matéria mineral (\%)} = \frac{(D - B)}{(A - B)} \times 100$$

Sendo,

A – peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana (g)

B – peso do cadinho (g)

D – peso das cinzas resultantes da ignição da amostra mais o peso do cadinho (g)

Ou seja, (A – B) é o valor médio da amostra seca e (D – B) o valor médio da amostra incinerada.

Assim:

$$\text{Matéria mineral (\%)} = \frac{0,5603}{4,5110} \times 100 = 12,42$$

$$\text{Matéria orgânica (\%)} = 100 - \text{Matéria mineral} = 100 - 12,42 = 87,58$$

A3 – Teor de gordura

Para a realização do processo de extração, os valores das pesagens para os dois ensaios realizados em paralelo encontram-se na Tabela A3.

Tabela A4- Valores das pesagens iniciais para o ensaio de extração da gordura da casca de arroz

	Balão volumétrico (g)	Cápsula s/amostra (g)	Cápsula c/amostra (g)	Massa de amostra (g)	Volume solvente (mL)
Ensaio 1	114,6170	37,3327	40,4727	3,14	140
Ensaio 2	125,9030	37,0483	40,1416	3,0933	140
Média	----	-----	-----	3,11665	140

Após o processo de extração e destilação da solução hexano-gordura, os balões dos respectivos ensaios foram colocados na estufa a 105 °C durante 1h. Após o arrefecimento no exsiccador, os valores obtidos na pesagem dos balões volumétricos (correspondentes à massa de gordura resultante) são:

Massa ensaio 1 $\text{bal\~{a}o}+\text{gordura} = 114,6743\text{g}$

Massa ensaio 2 $\text{bal\~{a}o}+\text{gordura} = 125,9686\text{g}$

Repetiu-se o ensaio de secagem das amostras de modo a estabilizar o peso das mesmas. Desta vez, durante 1/2h à mesma temperatura. Assim, os valores da segunda pesagem são:

Massa ensaio 1 $\text{bal\~{a}o}+\text{gordura} = 114,6555\text{g}$

Massa ensaio 2 $\text{bal\~{a}o}+\text{gordura} = 125,9185\text{g}$

Tendo em conta que a diferença de massas entre os dois ensaios anteriores é superior a 2mg, fez-se um terceiro ensaio à mesma temperatura dos restantes durante 1/2h. Os valores da terceira pesagem são os seguintes:

Massa ensaio 1 $\text{bal\~{a}o}+\text{gordura} = 114,6533\text{g}$

Massa ensaio 2 $\text{bal\~{a}o}+\text{gordura} = 125,9168\text{g}$

O cálculo do teor de gordura determina-se calculando o rendimento de extração, ou seja, a razão entre a massa de gordura extraída pela massa de sólido heterogéneo inicialmente usada.

Teor de gordura (base seca) (%)

$$= \frac{\text{massa (bal\~{a}o + gordura)} - \text{massa (bal\~{a}o vazio)}}{\text{massa (sólido seco inicial)}} \times 100$$

$$\text{Teor de gordura (base seca) (\%)} = \frac{120,28505 - 120,26}{3,11665} \times 100$$

$$\text{Teor de gordura (base seca) (\%)} = 0,8 \%$$