

Reutilização de Águas Processuais na Preparação de Esmaltes Cerâmicos

**Maria Graça Rasteiro^{a*}, Licínio Manuel Ferreira^a,
António Gonçalves^a, Albano Jorge^b**

^aDep. Eng. Química, Universidade de Coimbra, Pólo II, 3030-290 Coimbra, Portugal

^bColorobbia Portugal

*e-mail: mgr@eq.uc.pt

Resumo: Uma das preocupações ambientais da indústria está na minimização do consumo de água, o que passa, necessariamente, pela reutilização das águas processuais com vista, em última análise, à implementação do conceito de Fábrica Fechada. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de reutilizar, no processo, as águas de preparação de esmaltes cerâmicos. O estudo foi efetuado numa empresa produtora de esmaltes, a Colorobbia Portugal. A reutilização destas águas residuais implica um tratamento prévio adequado, dado tratar-se de águas de elevada carga iônica, o que poderia afetar a qualidade do esmalte provocando alterações indesejáveis, em particular no seu comportamento reológico. Para reduzir a carga iônica das águas residuais utilizaram-se dois processos: a precipitação química e a permuta iônica. O primeiro permitiu remover os metais pesados (Al, Pb e Zn) e o segundo os restantes cátions (Na, K, Mg e Ca) presentes no efluente. Testou-se a influência da incorporação, nos esmaltes, das águas tratadas, quer ao nível do comportamento reológico quer da cor e textura do esmalte depois de aplicado em peça. É possível concluir, tendo em atenção os resultados dos testes aos esmaltes selecionados, que uma incorporação de até 50% (vol.) de água residual tratada, no processo de moagem do esmalte, não se traduz em alterações visíveis no esmalte.

Palavras-chave: esmaltes cerâmicos, tratamento de águas, fábrica fechada, reologia, permuta iônica

1. Introdução

A água é hoje considerada, genericamente, um bem escasso, cuja preservação é essencial. Assim, a nível industrial, uma das preocupações quando se referem questões ambientais é a da minimização do consumo de água, o que passa, necessariamente, pela reutilização das águas processuais com vista, em última análise, à implementação do conceito de *Fábrica Fechada*, respondendo, deste modo, às exigências da legislação ambiental.

O trabalho que se descreve a seguir teve como objetivo avaliar a possibilidade de reutilizar as águas do processo de preparação de esmaltes cerâmicos, na operação de moagem desses mesmos esmaltes. O estudo foi efetuado numa empresa produtora de esmaltes, a Colorobbia Portugal. De fato, a quantidade de água utilizada diariamente, nessa empresa, na preparação dos esmaltes, é apreciável (9 m³/dia), o mesmo se verificando relativamente à quantidade de efluentes líquidos produzidos (8 m³/dia), apesar de se tratar de uma empresa de pequena dimensão.

Os esmaltes cerâmicos são misturas complexas constituídas necessariamente por frita e caulim e envolvendo ainda outros aditivos, como sejam o feldspato, a bentonita, a CMC (carboximetil celulose), estabilizantes (sais inorgânicos ou materiais poliméricos) entre outros. As fritas resultam da fusão, seguida de arrefecimento brusco, de sais de compostos metálicos (Na, K, Cd, Ba, B, Pb, Zn, etc.) e, como tal, durante a preparação do esmalte, por moagem, é normal que as águas residuais transportem quantidades apreciáveis desses metais. Assim, a reutilização destas águas residuais requer um tratamento prévio adequado, antes da sua reintrodução no processo, dado tratar-se de águas de elevada carga iônica, o que poderá afetar a qualidade do esmalte provocando alterações graves e indesejáveis, em particular no seu comportamento reológico¹.

Os esmaltes são produzidos, industrialmente, por moagem da mistura de fritas, caulins e restantes aditivos num moinho de bolas,

carregado com uma percentagem de água de cerca de 40-50% relativamente à massa total de suspensão. Seguidamente, quando a fase sólida atinge a granulometria desejada, procede-se à descarga dos esmaltes para tinas metálicas e efetua-se uma primeira lavagem do moinho, sendo o material resultante desta lavagem adicionado ao que foi descarregado inicialmente. Posteriormente procede-se a uma segunda lavagem. A estas últimas águas de lavagem juntam-se as águas do laboratório e as águas de lavagem dos tanques de armazenagem do esmalte, que constituem o efluente líquido da fábrica.

O processo de tratamento de efluentes, atualmente existente na empresa, passa pelas seguintes etapas: homogeneização, coagulação com sulfato de alumínio e decantação seguida de sedimentação. As águas sobrenadantes do sedimentador passam ainda por um filtro de areia, terminando o tratamento num novo tanque de sedimentação e estabilização. As lamas dos sedimentadores são tratadas num filtro prensa e secas para posterior coleta. Sabe-se que as águas obtidas após o tratamento atualmente existente na empresa, não possuem ainda as características adequadas que permitam que sejam directamente reutilizadas na preparação dos esmaltes. O problema reside, essencialmente, na sua elevada carga iônica, dado que a maior parte dos metais liberados pelas fritas, durante a moagem, não são retirados pelo tratamento atualmente instalado. Assim, com vista a poder implementar, nesta unidade, o conceito de “fábrica fechada”, o presente trabalho debruçou-se, essencialmente, sobre a definição do tratamento mais adequado das águas sobrenadantes do processo de sedimentação, com vista a permitir o seu reenvio para as unidades de moagem. Esse tratamento deverá permitir a obtenção de águas tratadas com uma carga iônica semelhante à das águas “virgens” retiradas do “poço” que alimenta a unidade industrial. Ao longo deste trabalho tentamos estudar quais as melhores condições para o tratamento final dos efluentes pré-tratados produzidos na Colorobbia,

tendo concluído que o processo ótimo consiste num pré-tratamento por precipitação química para retirar os metais pesados, seguido de um tratamento por permuta iônica para retirar parcialmente os íons alcalinos e ainda o magnésio e o cálcio em excesso.

Numa primeira etapa efetuou-se a caracterização química das águas residuais, tentando, simultaneamente, detectar variações ao longo do ano. Numa segunda etapa tentamos reduzir a carga iônica das águas residuais aproximando-as da água fresca e analisamos eventuais influências da incorporação das águas tratadas nos esmaltes cerâmicos. Para isso, preparamos suspensões de algumas fritas comumente utilizadas na fabricação dos esmaltes, e caracterizámo-las reologicamente para vários tempos de envelhecimento. Caracterizamos também granulometricamente as suspensões. Verificamos ainda a influência da incorporação de água tratada na preparação dos esmaltes, ao nível da cor e textura do esmalte depois de aplicado em peça e cozido. Para controle fez-se sempre a confrontação dos resultados com os de ensaios a suspensões preparadas com 100% de água virgem. Utilizamos o método de espectroscopia de absorção atômica para quantificar a concentração dos cátions em estudo, para assim se poder avaliar a eficácia de cada um dos tratamentos testados. O trabalho desenvolvido permitiu a definição das condições ótimas para o processo de tratamento das águas residuais resultantes da preparação dos esmaltes.

2. Metodologia Experimental do Tratamento do Efluente e Resultados

2.1. Caracterização química dos efluentes

A caracterização química dos efluentes foi efetuada por espectroscopia de absorção atômica. Para dispormos de uma referência para o tratamento das águas residuais, efetuamos também a caracterização química da água do poço, utilizada normalmente na preparação dos esmaltes. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 1, tendo-se identificado os íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} como os principais cátions presentes nessa água.

Por forma a verificar se existiam variações apreciáveis na composição da água do poço, ao longo do ano, efetuamos coletas no Outono, Inverno e Primavera, não se tendo detectado variações significativas.

Para o efluente (água sobrenadante do último tanque de sedimentação) estabeleceu-se também um plano de coleta de amostras, com vista a avaliar se, ao longo do tempo, se verificavam grandes alterações na composição do efluente. Assim, efetuamos coletas ao longo de uma semana (5 dias de cada vez), nos meses 10, 11, 1, 4 e 5. A Tabela 2 apresenta os valores médios da composição catiônica do efluente, para cada uma das semanas de coleta.

Tabela 1. Caracterização química da água do poço.

Catião	Pb	Na	K	Mg	Ca	Zn	Al
Concentração (mg/L)	0	0,41	2,57	6,34	12,53	0	0,15

Tabela 2. Valores médios da composição catiônica do efluente.

Concentração (mg/L)	Catião						
	Pb	Na	K	Mg	Ca	Zn	Al
1ª Semana	0,087	78,89	23,82	12,730	103,02	7,52	0,45
2ª Semana	0,028	45,09	18,49	12,370	95,11	10,85	0,31
3ª Semana	0,022	42,17	10,87	9,956	114,50	7,23	0,34
4ª Semana	0,076	41,78	11,24	10,370	114,30	8,06	0,25

Analisando a Tabela 2 verifica-se que não existem grandes variações, ao longo do ano, na composição catiônica do efluente, apesar da fábrica nem sempre produzir o mesmo esmalte. De fato, dada a existência de um tanque de homogeneização, é natural que a variabilidade do efluente final, após o pré-tratamento, seja atenuada. Os resultados da caracterização do efluente, ao longo de cada uma das semanas de coleta, mostram também que não existe grande variação de composição ao longo de cada semana (inferior a 25%). A Figura 1 compara a composição catiônica da água do poço com a do efluente da semana 1 (mês 10). É evidente a diferença na composição catiônica das duas águas, particularmente notória no que se refere aos íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} . Por outro lado, o Pb^{2+} , que não existia na água do poço, está agora presente no efluente pré-tratado.

2.2. Tratamento das águas residuais pré-tratadas

Como referido anteriormente, para o tratamento das águas residuais, com vista a torná-las cationicamente semelhantes à água do poço normalmente usada no processo, optou-se por um tratamento por precipitação química seguido de um tratamento por permuta iônica com uma resina adequada.

2.2.1. Precipitação química

Dado que sabíamos antecipadamente que os efluentes da unidade fabril continham Al^{3+} e Pb^{2+} que são difíceis de retirar por permuta iônica e que, adicionalmente, a presença de Pb^{2+} nas águas da moagem pode alterar substancialmente o comportamento reológico da suspensão de esmalte², dirigimos o tratamento por precipitação química para a remoção prioritária desses cátions³.

Assim, começamos por preparar soluções padrão de Al^{3+} e Pb^{2+} com vista a testar o agente de ajuste do pH ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e o agente precipitante (NH_4OH). O pH era ajustado inicialmente até 3, seguindo-se a precipitação com NH_4OH . Verificou-se que, deste modo, se obtinham quantidades apreciáveis, quer de hidróxido de alumínio quer de chumbo.

Apesar destes testes prévios, decidiu-se, quando passamos ao tratamento por precipitação química, do próprio efluente, testar a in-

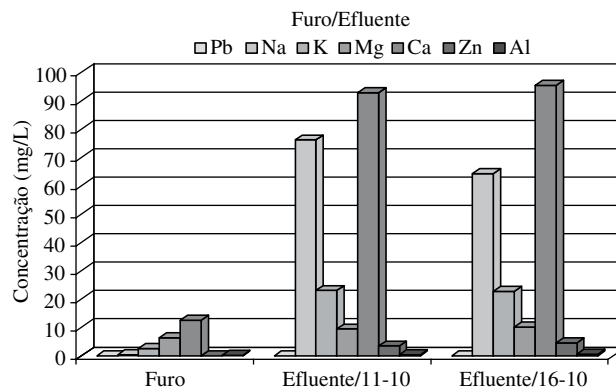


Figura 1. Comparação da água do poço com o efluente pré-tratado.

fluência do pH na eficiência da precipitação. De fato, como o efluente contém diversos cátions, como referido anteriormente, e não apenas Pb^{2+} e Al^{3+} e, por outro lado, a solubilidade dos diversos hidróxidos formados depende fortemente do pH, será necessário encontrar o pH ótimo que maximize a remoção dos vários metais.

Inicialmente, interessa que o pH esteja sempre na zona ácida, subindo o pH para a zona básica durante a precipitação. Testamos valores iniciais de pH entre 6,5 e 3,1, tendo-se utilizado NH_4Cl para o ajuste do pH na zona 6,5-4, e $(NH_4)_2SO_4$ para obter, no início do teste, valores de pH abaixo de 4. Nos testes utilizamos sempre 100 ml de efluente pré-caracterizado por absorção atômica para determinar a sua composição catiônica. Depois de efetuada a precipitação o efluente era filtrado e o filtrado era de novo analisado por absorção atômica. A Tabela 3 resume os testes de precipitação química a que se sujeitou o efluente, indicando os valores iniciais e finais do pH, e apresentando, também, para os vários testes, os valores da percentagem de remoção dos diversos cátions em estudo.

O valor ótimo do pH que maximiza a remoção do Pb^{2+} é de cerca de 3,4, o que implica que o ajuste inicial seja feito com $(NH_4)_2SO_4$. Já para o Al^{3+} a maior remoção ocorre para um pH de cerca de 3,2, utilizando-se também $(NH_4)_2SO_4$ para o controle do pH. O pH final é, em ambos os casos, da ordem de 10. Por outro lado, neste último caso, conseguem-se, também, percentagens de remoção apreciáveis dos restantes cátions. O fato da resina de permuta iônica ser alimentada com efluente menos concentrado nos vários metais retarda, obviamente, a sua saturação. Assim, as condições selecionadas para o tratamento por precipitação química foram as correspondentes ao teste 10 (ajuste do pH com $(NH_4)_2SO_4$ até 3,21, seguido de precipitação com NH_4OH até um pH de cerca de 9,9). A precipitação decorreu sempre à temperatura ambiente.

Os cátions Na^+ e K^+ são os que apresentam menores percentagens de remoção dado que, normalmente, dão origem a sais solúveis. A sua remoção não se afigura, contudo, particularmente importante, dado que é sabido que a influência destes cátions no processo de moagem, em particular nas características reológicas do esmalte, não é apreciável². Contudo, durante o tratamento por permuta iônica será possível remover parcialmente estes cátions. Na Figura 2 compara-se, graficamente, a composição do efluente tratado (teste 10) com a do efluente inicial e com a água do poço.

2.2.2. Permuta iônica

O ensaio que permitiu avaliar o desempenho do processo de permuta iônica na remoção dos cátions metálicos indesejáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+}), consistiu na alimentação do efluente, previamente tratado por precipitação química, através de uma coluna de leito fixo com 1 cm de diâmetro e aproximadamente 2,2 cm de altura. O enchimento da coluna era constituído por partículas esféricas de uma resina catiônica do tipo ácido forte designada comercialmente por DOWEX HGR-W2. As condições experimentais do ensaio são apresentadas na Tabela 4. Durante o ensaio foram recolhidas amostras de efluente tratado em determinados intervalos de tempo e, posteriormente, cada amostra foi analisada por espectrometria de absorção atômica permitindo desta forma obter a evolução temporal das concentrações dos cátions de interesse. Nas Figuras 3 a 7 estão representados os resultados referentes às respectivas curvas de saturação.

Da análise das curvas de saturação podemos inferir a ocorrência de diferentes tempos de ruptura nos perfis de concentração obtidos para cada espécie metálica. Note-se que o tempo de ruptura corresponde ao instante a partir do qual a resina começa a saturar. De fato, a situação referida era esperada atendendo a que a resina exibe maior ou menor afinidade por um dado catião em particular, dependendo

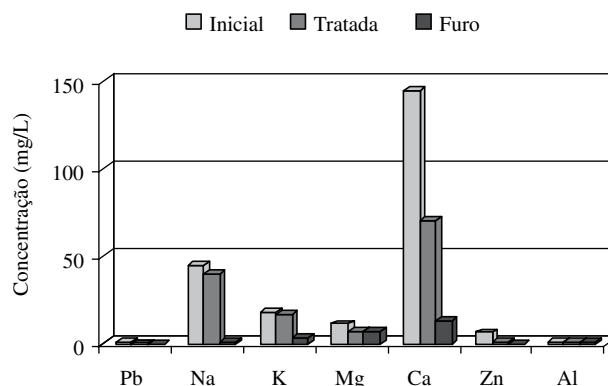


Figura 2. Resultados da precipitação química (teste 10) - comparação da composição catiônica dos efluentes e da água do poço.

Tabela 3. Resultados da precipitação química - percentagem de remoção dos vários cátions.

Tratamento	pH inicial	pH final	Percentagem de Remoção dos Cátions						
			Pb	Na	K	Mg	Ca	Zn	Al
1- NH_4Cl	6,20	8,01	3,2	34,70	30,9	35,7	32,7	46,4	68,90
2- NH_4Cl	4,22	8,21	61,5	16,20	15,0	14,4	11,8	14,6	1,30
3- NH_4Cl	4,12	8,47	48,1	6,50	13,4	14,4	12,2	88,0	0,70
4- $(NH_4)_2SO_4$	3,98	10,42	95,2	8,50	12,2	37,5	57,1	89,5	89,00
5- $(NH_4)_2SO_4$	4,30	10,57	61,9	6,90	12,2	51,9	51,3	47,5	0,00
6- $(NH_4)_2SO_4$	3,99	10,54	100,0	2,90	0,0	32,3	52,5	57,9	30,00
7- $(NH_4)_2SO_4$	3,43	10,00	38,1	0,00	0,0	10,2	54,8	98,5	77,00
8- $(NH_4)_2SO_4$	3,41	10,26	38,1	5,48	12,2	24,9	37,5	87,7	3,00
9- $(NH_4)_2SO_4$	3,40	10,47	100,0	7,44	12,2	36,1	66,3	70,2	81,00
10-$(NH_4)_2SO_4$	3,21	9,94	85,7	4,90	12,2	41,0	50,2	97,1	100,00
11- $(NH_4)_2SO_4$	3,12	10,08	66,7	10,20	12,2	44,7	51,3	89,8	28,00

Tabela 4. Condições experimentais do ensaio de permuta iônica.

Concentração dos cátions no efluente pré-tratado (mg/L)	Massa de resina (g)	Vazão (mL/min)
95 (Na), 18 (K), 80 (Ca), 8,5 (Mg) e 0,23 (Zn)	1,95	55,0

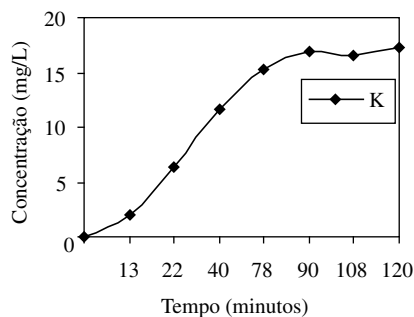


Figura 3. Curva de saturação para o potássio.

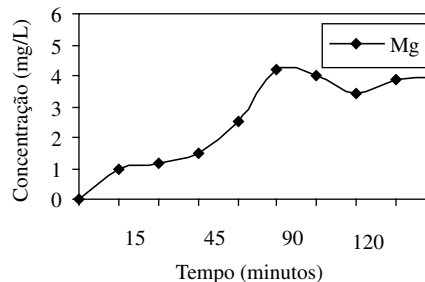


Figura 6. Curva de saturação para o magnésio.

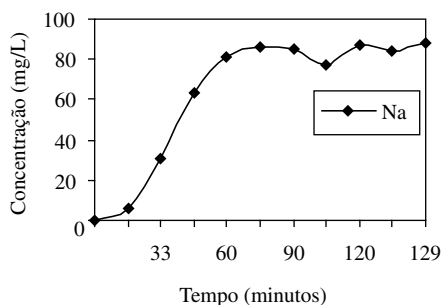


Figura 4. Curva de saturação para o sódio.

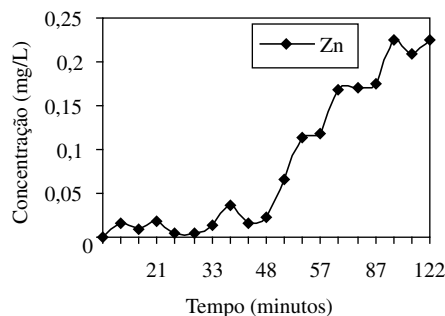


Figura 7. Curva de saturação para o zinco.

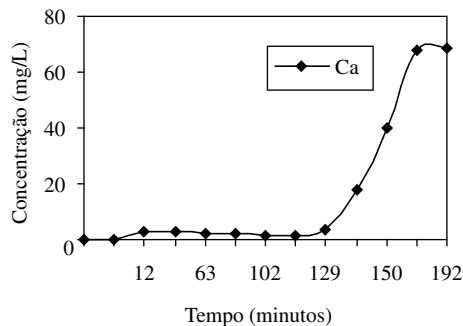


Figura 5. Curva de saturação para o cálcio.

do seu tamanho, da sua natureza química e carga eléctrica⁴. Os íons de zinco e cálcio são aqueles que começam emergir no efluente à saída da coluna, mais tardiamente, ou seja, quando decorridos cerca de 40 e 130 minutos do ensaio, respectivamente. Portanto, para estes metais a resina é mais seletiva, tendo em conta a gama de concentrações testada.

Como conclusão, importa referir que a aplicação da técnica de permuta iônica é eficaz na remoção dos cátions analisados e a partir das curvas de saturação obtidas é possível selecionar o instante ótimo de paragem do processo, com vista a obedecer aos requisitos de qualidade do efluente tratado.

3. Validação do Processo de Tratamento: Incorporação de Águas Residuais na Preparação de Esmaltes

Uma vez definidas as melhores condições para a precipitação química e as condições operatórias para a permuta iônica, efetuou-se nova coleta, na empresa, de efluente pré-tratado e procedeu-se ao seu tratamento no laboratório. A seguir prepararam-se três esmaltes

diferentes com esse efluente. Dois esmaltes de mono-frita (fritas FMP3505 e FTA1002), sendo a primeira uma frita plumbica opaca e a segunda uma frita alcalina transparente, e um esmalte comercial com três fritas. Para cada um dos casos prepararam-se esmaltes usando exclusivamente efluente tratado como líquido suspensor e ainda esmaltes em que o líquido suspensor era uma mistura de 50% (vol.) de efluente tratado e 50% de água do poço. Para comparação preparou-se também, sempre, um esmalte de referência utilizando apenas água do poço. Para avaliar as características dos esmaltes preparados com e sem efluente tratado, efetuaram-se testes reológicos à suspensão de esmalte e testes de aplicação em peças, seguidos de cozimento.

3.1. Preparação dos esmaltes

As características do efluente tratado utilizado na preparação dos esmaltes são apresentadas na Tabela 5.

A Tabela 6 apresenta a composição das duas fritas testadas (FMP3505 e FTA1002). Na Tabela 7 apresenta-se a composição global dos três esmaltes preparados.

Os esmaltes foram preparados num moinho de bolas laboratorial contendo bolas de alumina de dois diâmetros (1,9 e 1,27 cm). A moagem prosseguia até se atingir um resíduo no peneira de 45 µm entre 3 e 5%, o que correspondia a um tempo de moagem de cerca de 25 minutos. Após a preparação mediu-se também a distribuição de tamanhos das partículas de cada esmalte, utilizando uma técnica de espectroscopia de difracção laser (Coulter LS130). A Figura 8 apresenta um exemplo da distribuição granulométrica do esmalte produzido com a frita FTA1002.

A Tabela 8 resume os parâmetros médios (mediana-d₅₀ e moda) retirados das distribuições granulométricas dos diversos esmaltes.

O outro parâmetro que é necessário controlar, na produção dos esmaltes, é a sua densidade. Neste trabalho os esmaltes foram preparados por forma a garantir que se obtinha uma suspensão de densidade entre 1500 e 1600 g/L. Se necessário, no fim da moagem, ajustava-se a densidade do esmalte por forma a garantir que esta ficava naquele

Tabela 5. Características do efluente tratado utilizado na preparação dos esmaltes.

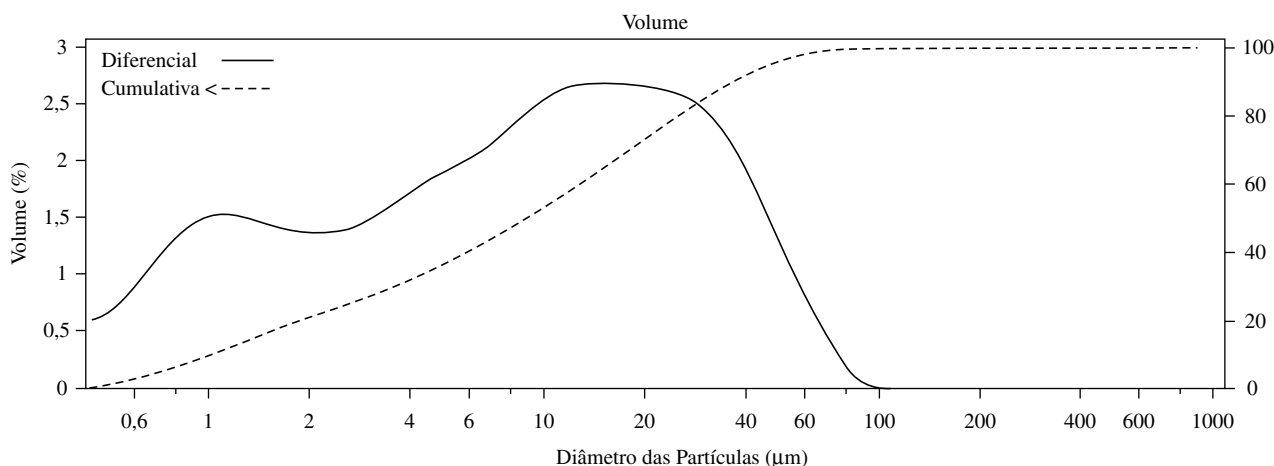
Efluente Tratado por Precipitação e Permuta Iônica	Concentração Catiônica (mg/L)						
	Pb	Na	K	Mg	Ca	Zn	Al
	0,003	22,73	8,80	3,431	8,025	0,006	0

Tabela 6. Composição química das fritas.

Frita	Composição Química (%)										
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	B ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	ZnO	ZrO ₂
FMP 3505	4	1	-	19	13	2	5	53	3	-	-
FTA 1002	0,5	0,5	1	11	20	-	2	23	19	22	-

Tabela 7. Composição dos esmaltes.

	Componentes	Massa (g)	% Mássica Relativa ao Total de Sólidos
Suspensão de frita FMP 3505	Frita	370,0	92,50
	Caulim Português	29,0	7,25
	Bentonita	1,0	0,25
	Água	260,0	65,00
Suspensão de frita FTA 1002	Frita	370,0	92,50
	Caulim Português	30,0	7,50
	Água	260,0	65,00
Esmalte comercial	Frita FEFTA 1059	90,0	30,00
	Frita FEFTP 1621	30,0	10,00
	Frita FMP 3505	15,0	5,00
	Caulim Português	27,0	9,00
	Sílica Moida	57,0	19,00
	Feldspato Sódico	30,0	10,00
	Bentonita	1,5	0,50
	Alumina	4,5	1,50
	Carbonato Cálcio	45,0	15,00
	Água	240,0	80,00

**Figura 8.** Exemplo de distribuição granulométrica – frita FTA1002.**Tabela 8.** Valores médios das distribuições granulométricas.

Suspensão	Mediana – d ₅₀ (µm)	Moda (µm)
Frita FMP 3505	11,57	29,61
Frita FTA 1002	8,87	14,29

intervalo. A densidade da suspensão foi medida por picnometria, à temperatura de 25 °C. Simultaneamente, determinou-se também, por pesagem e secagem, a concentração de sólidos de cada um dos esmaltes. A Tabela 9 resume os valores da densidade e concentração de sólidos dos diversos esmaltes preparados.

Tabela 9. Densidade e concentração de sólidos dos esmaltes.

Suspensão	Água	$\rho_{\text{suspensão}} - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kg/m ³)	$C_{\text{sólidos}}$ (Kg/m ³)
Frita FMP 3505	100% poço	1565,7	-
	50% poço + 50% tratada	1573,4	950,3
	100% tratada	1579,6	938,7
Frita FTA 1002	100% poço	1561,2	-
	50% poço + 50% tratada	1550,3	1008,1
	100% tratada	1552,9	1016,4
Esmalte comercial	100% poço	1579,3	-
	50% poço + 50% tratada	1565,6	-
	100% tratada	1569,8	-

3.2. Estudos reológicos

A caracterização reológica das suspensões de esmalte preparadas com e sem efluente tratado recorreu à realização de testes de fluxo.

Quando um fluido ou suspensão é sujeito a uma força tangencial (tensão de cisalhamento τ) a resistência oferecida pelo fluido à deformação está relacionada com a viscosidade do fluido (μ). Genericamente, a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a velocidade de deformação ($\dot{\gamma}$) é dada por:

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (1)$$

A forma da função $f(\tau)$ caracteriza o fluido. O caso mais simples é o do fluido Newtoniano, para o qual a relação entre τ e $\dot{\gamma}$ é linear, sendo o declive dado pela viscosidade (μ) que é constante:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2)$$

No caso das suspensões a viscosidade raramente é constante, dependendo da velocidade de cisalhamento. Neste caso define-se uma viscosidade aparente (μ_a) para cada velocidade de cisalhamento. Uma das relações mais utilizadas para descrever o comportamento desses fluidos é a Lei da Potência²:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

onde k e n são constantes empíricas.

Neste caso, a viscosidade aparente, para cada valor da velocidade de cisalhamento, será dada por:

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4)$$

Por outro lado, existem fluidos que possuem um comportamento reológico dependente do tempo. Neste caso, se sujeitarmos estes fluidos a um programa de velocidades de cisalhamento crescentes seguido de um programa idêntico de velocidades decrescentes, não obteremos a mesma curva de fluxo nos dois casos. Isto é, ocorre um fenómeno de histerese, sendo a área de histerese uma característica do fluido⁵. No caso das suspensões cerâmicas é comum verificar-se esta situação.

Os testes reológicos foram conduzidos num viscosímetro rotativo, programável (Brookfield DV-II⁺), utilizando um “*spindle*” cilíndrico. O viscosímetro possui uma célula que permite um controle rigoroso da temperatura, a qual foi mantida a 25 °C, através de um banho termostático. Os testes de fluxo iniciavam-se sempre com a velocidade de rotação máxima (200 rpm) de forma a homogeneizar a suspensão, sujeitando-se depois a amostra a um programa de velocidades de cisalhamento crescentes, seguido de um programa de velocidades decrescentes. Os ensaios foram realizados para diversos tempos de envelhecimento (0, 24, 48, 96 e 192 horas) de forma a avaliar o efeito

da adição de efluente tratado, no eventual envelhecimento do esmalte. Como uma forma adicional de controle efetuaram-se, também, para os tempos de envelhecimento referidos anteriormente, medições da condutividade da suspensão.

3.2.1. Resultados dos testes reológicos

De um modo geral pode dizer-se que os resultados dos testes reológicos aos esmaltes preparados com 50% de água do poço e 50% de efluente tratado (vol.(%)) são muito idênticos aos que se obtêm com o esmalte preparado só com água do poço. Ao nível do envelhecimento não se verificaram, também, diferenças significativas entre os dois esmaltes, detectando-se algum envelhecimento, com aumento da área de histerese, idêntico nos dois casos. A título de exemplo, apresentam-se, nas Figuras 9 e 10, os resultados dos testes de fluxo para os esmaltes preparados com a frita FMP3505 e para o esmalte comercial.

Comparando as Figuras 9c e 10c, relativas aos esmaltes preparados com 100% de efluente tratado, verifica-se que o esmalte comercial apresenta uma menor influência da adição de efluente tratado. O esmalte da frita FTA1002 apresentou também, ao nível reológico, uma sensibilidade à adição de efluente tratado semelhante ao esmalte da frita FMP 3505.

Os resultados dos testes reológicos mostram que as suspensões de esmaltes são sempre não-Newtonianas, sendo também evidente a existência de um comportamento tixotrópico (fenômeno de histerese). A área de histerese, de um modo geral, tem tendência a aumentar com o tempo de envelhecimento. No caso do esmalte comercial a área de histerese é substancialmente menor. Para os esmaltes das fritas FMP3505 e FTA1002, o envelhecimento é mais notório quando o esmalte é preparado apenas com o efluente tratado. A Tabela 10 resume os resultados da medição da condutividade dos esmaltes para as diferentes situações testadas e tempos de envelhecimento.

Analisando a Tabela 10 verifica-se que a condutividade do esmalte aumenta quando a suspensão é preparada com efluente tratado. Contudo, quando o esmalte é preparado apenas com 50% (vol.) de efluente tratado não se verificam grandes diferenças entre a condutividade deste esmalte e a do esmalte preparado só com água do poço. Esta diferença é ainda menos significativa no caso do esmalte comercial. Por outro lado, não se detectaram, em geral, grandes variações com o tempo, para qualquer das situações estudadas. No caso do esmalte comercial estas variações são um pouco maiores, em particular a partir das 48 horas. Este aumento da condutividade indicia um fenómeno de dissolução progressiva das fritas, com libertação de metais ao longo do tempo, fenómeno bastante comum nos esmaltes comerciais.

Em resumo, os testes reológicos e as medições de condutividade indicam que é perfeitamente viável incluir até 50% (vol.) de efluente tratado na preparação de esmaltes cerâmicos, sem perigo de alterações ao nível do comportamento reológico. Mais ainda, no caso do esmalte

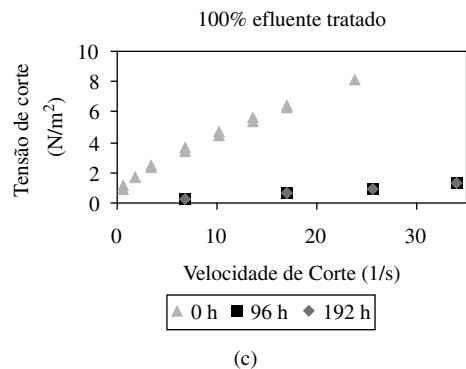
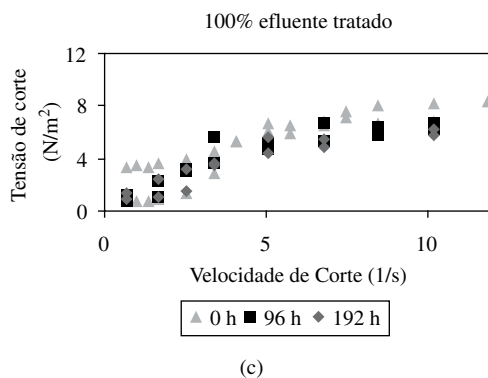
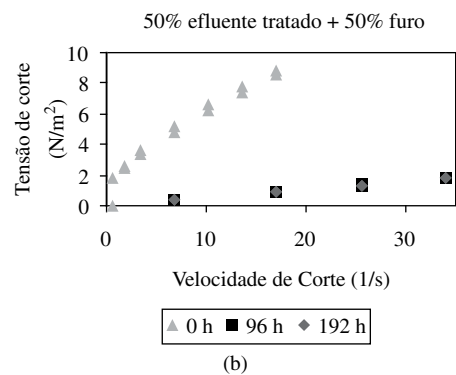
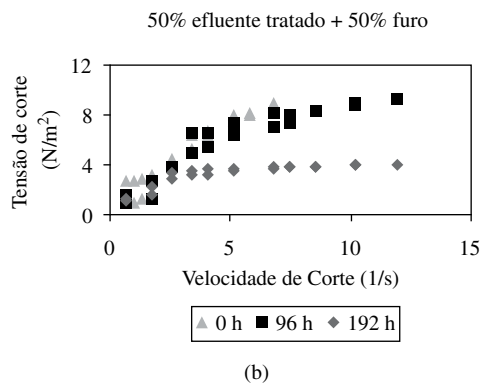
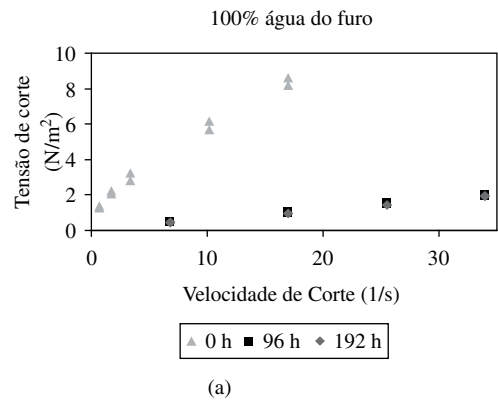
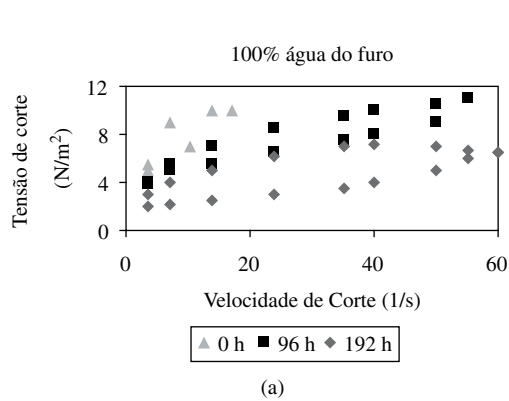


Figura 9. Testes de fluxo para o esmalte da frita FMP 3505.

Figura 10. Testes de fluxo para o esmalte comercial.

Tabela 10. Condutividade das suspensões em função do tempo de envelhecimento.

Esmalte	Água	Condutividade (μS/cm)				
		0 horas	24 horas	48 horas	96 horas	192 horas
Frita FMP3505	100% Poço	752	750	746	764	729
	50% Poço + 50% tratada	1031	1012	972	1018	940
	100% tratada	1249	1106	1189	1170	1165
Frita FTA1002	100% Poço	635	679	678	660	665
	50% Poço + 50% tratada	719	701	732	740	774
	100% tratada	788	778	756	798	825
Esmalte comercial	100% Poço	674	679	684	754	791
	50% Poço + 50% tratada	878	891	901	929	968
	100% tratada	1006	1026	1031	1130	1134

comercial, a suspensão preparada apenas com efluente tratado apresenta um comportamento próximo do ideal (praticamente Newtoniano e sem histerese), sendo bastante estável com o tempo.

3.3. Aplicação dos esmaltes em suportes

A técnica de aplicação do esmalte utilizada foi a da “binil”. A “binil” é uma peça metálica, com uma ranhura, que permite a aplicação de uma camada fina e uniforme de esmalte sobre o suporte que será depois cozido. Realizaram-se testes com ranhuras de duas espessuras (0,6 e 0,9 mm) e efetuaram-se aplicações de esmaltes das fritas FMP3505 e FTA1002 preparados com 100 e 50% (vol.) de efluente tratado. Para referência efetuaram-se também aplicações de esmaltes preparados apenas com água do poço. No caso destas duas fritas, embora não se tenham detectado alterações na textura do esmalte, após o cozimento, detectaram-se pequenas alterações na cor.

No que se refere ao esmalte comercial efetuaram-se também aplicações em condições idênticas às referidas anteriormente, mas micronizando o esmalte. Relativamente à percentagem de efluente tratado usado na preparação do esmalte comercial, prepararam-se esmaltes com 15, 30 e 50% (vol.) de efluente tratado. Por outro lado, comparou-se também a influência, no esmalte, da adição de efluente tratado apenas por precipitação química com a adição de efluente tratado por precipitação química seguida de permuta iônica. Todos os testes ao esmalte comercial mostraram que não se verificavam alterações nem na textura nem na cor da peça cozida, quando comparada com a peça padrão (peça com esmalte preparado só com água do poço). O fato de não se ter efetuado a micronização do esmalte quando se testaram, isoladamente, as fritas FMP3505 e FTA1002, poderá ter tido influência nos resultados obtidos com esses esmaltes.

Em resumo, pode concluir-se que os testes de aplicação em suporte, dos esmaltes preparados com efluente tratado, validaram também a possibilidade de utilização destas águas no processo de fabricação de esmaltes cerâmicos.

4. Conclusões

O trabalho apresentado teve como objetivo avaliar a possibilidade de reutilizar as águas residuais de uma unidade industrial de produção de esmaltes cerâmicos, na etapa de moagem. Foi possível definir as condições ótimas de tratamento das águas residuais, com vista à redução da sua carga iônica, produzindo um efluente tratado de características semelhantes à água “virgem” normalmente utilizada no processo.

Os testes efetuados permitiram concluir que um tratamento por precipitação química com NH_4OH , com ajuste prévio do pH até cerca de 3,2, conduz a uma boa taxa de remoção dos cátions Pb^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} . O tratamento posterior, por permuta iônica com uma resina catiônica do tipo ácido forte, permitiu uma elevada taxa de remoção do Ca^{2+} e também uma boa remoção do Zn^{2+} , embora a concentração deste catião já fosse bastante baixa. No que se refere aos cátions alcalinos (Na^+ e K^+) a sua taxa de remoção é mais baixa (praticamente nula na precipitação e entre 50 a 70% na permuta iônica), sendo a taxa de remoção do Mg^{2+} também apenas de 66%. Contudo, sabe-se de estudos anteriores que os cátions que mais influenciam e podem alterar o comportamento reológico das suspensões de esmaltes cerâmicos são o Pb^{2+} , Ca^{2+} e Zn^{2+} . Assim, a solução final recomendada para o tratamento do efluente da produção de esmaltes cerâmicos foi a precipitação química seguida de permuta iônica, nas condições acima referidas.

Para confirmar a viabilidade da utilização do efluente tratado pelo método descrito, no processo de produção de esmaltes cerâmicos, produziram-se esmaltes com as águas residuais tratadas, que foram, posteriormente, caracterizados reologicamente e sujeitos a testes de aplicação em suportes. Estes testes permitiram concluir que a incorporação, no processo de moagem do esmalte, do efluente tratado, não compromete as características do produto. Mais concretamente, uma incorporação de até 50% (vol.) de efluente tratado, na preparação dos esmaltes, não afeta o comportamento dos mesmos, nem a nível reológico nem ao nível da textura e cor do esmalte após o cozimento.

Referências

1. Algora, E. Adecuación Reológica de las Suspensiones de Esmaltes al Proceso de Aplicación. Factores Relativos a los Esmaltes, a las Instalaciones y al Personal de Producción. In: I jornadas sobre “Defectos” en la Industria Cerámica (1998: Castellón, Espanha). **Proceedings...** Castellón: 1998.
2. Rasteiro, M. G.; Simões, E.; Martinho, J.; Vidal, M.; Albano, J.; Gassman, T. Ageing and Rheological Behaviour of Particulate Suspensions in the Ceramic Industry. In: Particulate Systems Analysis (2003: Harrogate, UK). **Proceedings...** Harrogate: PSA, 2003. p. 1-7.
3. Metcalf, E. **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**. Singapore: McGraw-Hill, 1991.
4. Helfferich, F. **Ion-exchange**. New York: McGraw-Hill Series in Adv. Chem., 1962.
5. Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. H. A. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam: Elsevier, 1989.