

Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico

**Marcos Cardoso Casagrande^a, Morgana Nuernberg Sartor^a, Vaneide Gomes^a,
Viviana Possamai Della^a, Dachamir Hotza^{a,b}, Antonio Pedro Novaes de Oliveira^{a,c,*}**

^a*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)*

^b*Departamento de Engenharia Química - EQA*

^c*Departamento de Engenharia Mecânica - EMC*

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC,

CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

**e-mail: pedronovaes@emc.ufsc.br*

Resumo: Este artigo reporta os resultados de trabalhos originais de pesquisa referentes ao reaproveitamento de resíduos sólidos para aplicações industriais. A primeira parte considera os resíduos da quebra de escolha como matéria-prima no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos. Subseqüentemente, reportam-se algumas características de lamelas resultantes do processo de anodização do alumínio, fornecidas por empresas brasileiras, com indicação da possibilidade de sua aplicação como matéria-prima na fabricação de engobes e esmaltes cerâmicos. Finalmente, apresenta-se, de forma geral, o processo básico para obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz e suas principais características e potenciais aplicações.

Palavras-chave: *resíduos sólidos industriais, materiais cerâmicos, chamote, alumina, sílica amorfa.*

1. Introdução

Ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados. A partir do século XVIII, com o surgimento da “onda” industrial¹, o modelo ou estratégia de desenvolvimento das nações consolidou suas bases técnicas e sociais. O objetivo principal era o crescimento econômico em curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Este modelo gerou impressionantes excedentes de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, entre eles os resíduos.

A estratégia das empresas em obter melhorias de desempenho ambiental está inserida na sua função social, pois além de atender à vontade de seus clientes, melhora os relacionamentos com órgãos ambientais de controle, com as ONG's e com a sociedade em geral². Seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas, sobretudo no mercado externo.

A visão exclusivamente preservacionista pode e deve existir, porém deve ser limitada a regiões específicas, pois hoje é difícil a aceitação de condições de vida que signifiquem abrir mão de confortos materiais já alcançados ligados ao uso de combustível, energia e bens materiais imprescindíveis à vida moderna³. Dentro deste contexto, já está sendo discutido um modelo econômico que considera o valor real para produtos obtidos por meio de matérias-primas não renováveis. Este modelo é denominado de “Capitalismo Natural”⁴ e, além de apresentar uma nova forma de calcular os custos industriais, também atribui o ônus do tratamento e beneficiamento dos rejeitos a seus produtores. A valorização do capital natural é de tal forma inevitável, que o Instituto Batelle (EUA)⁵ apontou o desenvolvimento da tecnologia verde (Green Integrated Technology), como uma das maiores tendências tecnológicas dos próximos vinte anos.

A preocupação com a preservação do meio ambiente vem crescendo muito nos últimos anos, e no Brasil não é diferente. Vários fatores apontam este crescimento, destacando-se o aumento do interesse do grande público que gradativamente vai tornando a marca ambiental argumento de marketing, o aumento na quantidade e nível das organizações da sociedade civil dedicadas ao tema e a exigência de certificação ambiental às empresas brasileiras exportadoras trazendo reflexos mesmo na indústria interna. Este conjunto de fatores se expressa diretamente em políticas estatais de preservação ambiental e mesmo em textos normativos da série da ISO 14000 que serve de base para transações comerciais.

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, uma certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino correto a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais (ISO 14040).

A contínua necessidade, por parte do mercado, de novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais sempre melhores, tem notadamente estimulado a pesquisa em direção à aplicação de materiais de baixo custo. Nos últimos anos, muitos foram os estudos que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais. A maior parte das pesquisas demonstrou a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico.

De fato, o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa que contemplem a utilização de resíduos, dentro de uma visão que trata estes poluentes como matérias-primas importantes para aplicações com maior valor agregado visando a sua transformação em bens úteis para a sociedade e a proteção do meio ambiente, é uma iniciativa importante e necessária.

A utilização dos resíduos pelas indústrias cerâmicas pode ser viabilizada pela substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por resíduo, mantendo-se o processo de produção

igual ao convencionalmente utilizado, a fim de que as propriedades do produto sejam reproduzidas⁶.

Neste contexto, este artigo reporta alguns exemplos originais de pesquisa e desenvolvimento os quais estão relacionados à reciclagem de revestimentos cerâmicos provenientes da quebra de escolha, onde se adotou uma solução técnica por meio de um processo integrado; à utilização de resíduos gerados no processo de anodização de alumínio para o desenvolvimento de pigmentos, engobes e esmaltes; e à obtenção de sílica a partir da casca de arroz para o desenvolvimento de pigmentos com inclusão de óxido de ferro de origem siderúrgica.

2. Pesquisa e Desenvolvimento

O nível tecnológico da indústria de revestimentos cerâmicos tem melhorado substancialmente nos últimos 35 anos e pode ser mensurado através da evolução do consumo específico de energia por kg de material produzido. Nos anos 70, os fornos de biqueima tradicionais consumiam entre 600 e 700 kcal/kg ao passo que os atuais fornos a rolos de monoqueima rápida consomem entre 500 e 600 kcal/kg de material produzido⁷. A forte competência em um mercado globalizado, onde a tecnologia é adquirida pronta e os padrões de qualidade são alcançados com relativa facilidade, pelo menos na fabricação de produtos básicos, resultou no estabelecimento de um objetivo prioritário para a indústria, relacionado à redução do consumo energético. O setor cerâmico europeu, por exemplo, tem como meta reduzir esse consumo para níveis compreendidos entre 350 e 400 kcal/kg de material produzido para o período entre 2005 e 2010. Esta drástica redução se pretende alcançar por meio de duas ações:

O aumento da eficiência energética dos fornos, melhorando o isolamento térmico pela introdução de novos tipos de fibras, melhorando a estrutura e o projeto dos recuperadores de calor e, sobretudo, generalizando e intensificando a utilização da cogeração;

A redução das temperaturas e tempos de queima, o que implica em modificações importantes nas composições dos esmaltes e sua perfeita adequação ao substrato (suporte cerâmico) bem como nas etapas de seu processamento e aplicação.

O objetivo é conseguir a máxima eficiência com o mínimo custo, minimizando o uso de matérias-primas não renováveis, incluindo-se aqui a água, e energia e controlando de forma rigorosa os ciclos de queima. Neste caso, os resíduos sólidos industriais, implicitamente, assumem um papel importante para o desenvolvimento de materiais e produtos com propriedades otimizadas para uma aplicação específica. Isso coloca o fabricante de cerâmica em uma posição fortemente competitiva no mercado, como poderá ser constatado nas próximas seções deste artigo, por meio de exemplos de casos bem sucedidos de pesquisa e desenvolvimento com aplicação na indústria.

2.1. Reciclagem da quebra de escolha

A fabricação de utensílios em cerâmica é uma das atividades industriais mais antigas da humanidade. A necessidade de produtos com propriedades superiores às existentes levaram o homem a desenvolver e investir na tecnologia de processamento cerâmico. Atualmente, os materiais cerâmicos são aplicados na produção de vários produtos, entre eles destacam-se os revestimentos, os tijolos, as telhas, as louças e os sanitários.

A maioria dos processos de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais envolvem, essencialmente, as mesmas etapas: seleção e dosagem das matérias-primas, moagem, atomização (processos a úmido), conformação, secagem, esmaltação (produtos esmaltados) e queima.

Parte dos resíduos gerados no decorrer do processo de fabricação de uma indústria de cerâmica de revestimento são, com frequência, reaproveitados (Figura 1)⁸. Os caminhos representados pelas linhas cinzas referem-se aos resíduos que atualmente já são reaproveitados e reincorporados ao processo. Entretanto, neste caso, os resíduos

provenientes do processo final de produção, identificados como “chamote gresificado” ou “quebra de escolha”, representados pelas linhas pontilhadas, são quase sempre descartados. Isso decorre do fato desse material já ter sido transformado e apresentar-se sinterizado (queimado). Isso implica em ter-se um material consideravelmente duro (resistente) e que, por isso, não pode ser retro-alimentado diretamente no processo sem que haja um reprocessamento prévio. Portanto, com o desafio de viabilizar a reciclagem destes resíduos, desenvolveu-se um processo financeiro e tecnicamente viável.

Após análises laboratoriais, verificou-se que é totalmente viável reutilizar o chamote no processo cerâmico, até um determinado percentual, sem que haja qualquer perda da qualidade do produto final. Entretanto, o que se observou é que os mesmos devem ser processados de tal forma que possam ser incorporados à formulação atual, sem necessidade de alteração das linhas de produção e nas condições operacionais atuais. A análise da composição química dos resíduos não demonstrou a presença de qualquer substância estranha que pudesse vir a ser tratada como contaminante (Tabela 1). De fato,

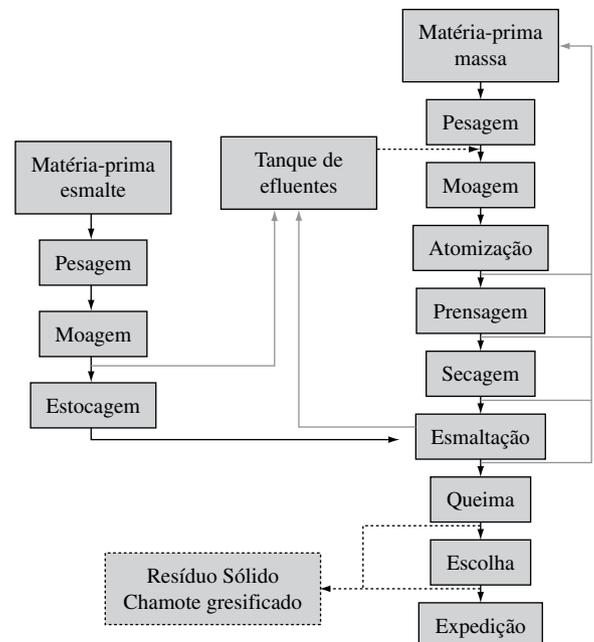


Figura 1. Fluxograma do processo produtivo de uma indústria de revestimento cerâmico⁸.

Tabela 1. Composição química de uma massa industrial (padrão) e do resíduo (chamote)⁸.

| Óxidos constituintes | Massa padrão (% massa) | Resíduo (%) |
|--------------------------------|------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 68,3 | 69,4 |
| Al ₂ O ₃ | 16,4 | 17,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,3 | 3,5 |
| CaO | 0,6 | 0,9 |
| Na ₂ O | 0,8 | 0,8 |
| K ₂ O | 2,9 | 3,3 |
| MnO | 0,0 | 0,0 |
| TiO ₂ | 0,3 | 0,7 |
| MgO | 2,4 | 2,7 |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | 0,1 |
| ZnO | 0,2 | 0,5 |
| ZrO ₂ | 0,1 | 0,7 |
| Perda ao fogo | 4,6 | 0,3 |

o rejeito possui a mesma natureza química das matérias-primas que o originaram. Desta forma, avaliando as tecnologias disponíveis e o processo cerâmico, considerou-se adequado promover a moagem do chamote e inseri-lo como matéria-prima diretamente no moinho.

Os estudos realizados mostraram que a utilização de um britador de impacto e um moinho de martelos, tecnologias disponíveis no mercado a um custo acessível, seriam suficientes para reduzir o chamote a tamanhos de partícula inferiores a 4 mm. Para alcançar estas condições, uma planta de reciclagem de chamote foi projetada e implantada em uma empresa do Estado de Santa Catarina de acordo com o layout da Figura 2.

Com o material moído produzido na planta de reciclagem foram elaborados vários testes preliminares, adicionando-se diferentes quantidades do mesmo a uma formulação cerâmica padrão, denominada STD. Estes testes tinham como objetivo verificar, em escala laboratorial, o limite para a adição de chamote à massa padrão sem alterar as características desta. O chamote foi adicionado em percentuais entre 1 e 30% em peso à formulação padrão. Com respeito à moagem, os resultados não apontaram nenhuma alteração no que se refere à distribuição de tamanho de partículas da suspensão resultante, comparada ao padrão, o que pode ser verificado nos resultados apresentados na Tabela 2.

Apesar deste bom resultado obtido na etapa de moagem, nas demais etapas do processo produtivo o comportamento foi diferente.

Tabela 2. Propriedades medidas em massa padrão industrial preparada com diferentes adições de resíduo (chamote)_g. Dap: densidade aparente; MRF₁: módulo de resistência à flexão a seco; η : viscosidade; RL: retração linear; AA: absorção de água; MRF₂: módulo de resistência à flexão do material queimado.

| Amostras | Dap (g/cm ³) | MRF ₁ (MPa) | η (Pa.s) | RL (%) | AA (%) | MRF ₂ (MPa) |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------|-----------|-----------|---------------------------|
| Padrão | 1,93 | 3,9 | 0,15 | 3,9 | 9,0 | 28,1 |
| Padrão c/ 1% resíduo | 1,95 | 3,7 | 0,17 | 3,9 | 8,6 | 28,6 |
| Padrão c/ 3% resíduo | 1,95 | 3,8 | 0,17 | 3,9 | 8,9 | 26,7 |
| Padrão c/ 5% resíduo | 1,93 | 4,3 | 0,13 | 3,7 | 8,8 | 25,2 |
| Padrão c/ 10% resíduo | 1,93 | 4,1 | 0,13 | 3,8 | 9,1 | 24,7 |
| Padrão c/ 30% resíduo | 1,85 | 2,1 | 0,10 | 3,9 | 10,1 | 20,2 |

Primeiramente, verificou-se uma redução na densidade aparente do material compactado com a adição de 30% de chamote à massa padrão. A densidade aparente do compacto é um dos mais importantes parâmetros de controle do processo de produção de revestimentos cerâmicos. Sua redução implicaria, em última análise, na queda da resistência mecânica do material compactado, o que acarretaria no aumento do índice de quebra, e aumento da porosidade do produto acabado, o que levaria também a uma redução da resistência mecânica final do mesmo. Para corrigir a redução na densidade aparente do compacto, seria necessário aumentar a pressão de compactação na prensa, o que elevaria o custo de processamento e reduziria a vida útil do equipamento, e/ou elevar a temperatura de queima no forno, o que acarretaria em aumento no custo energético do material. Alterações na microestrutura do material queimado foram percebidas para as amostras com a adição de 30% de chamote, em relação à massa padrão. Por outro lado, em percentuais de até 10% de chamote à massa padrão, não se verificou variações significativas nas propriedades físicas do produto final.

Os resultados comprovam ser perfeitamente viável a utilização de resíduos da quebra como matéria-prima no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos. Além disso, o processo para a transformação do resíduo é compatível com as plantas cerâmicas atuais, viabilizando sua introdução na indústria sem modificações nos lay-outs. Outra observação relevante refere-se ao limite máximo permitido de adição de chamote à massa, sem provocar modificações significativas nas propriedades finais do produto queimado, o que torna a planta de reaproveitamento compatível com a oferta.

Para demonstrar a viabilidade econômica da tecnologia de aproveitamento de chamote apresentada, foi considerada a seguinte situação (dados econômicos referentes a 2002). Uma indústria de revestimentos cerâmicos com produção mensal de cerca de 700.000 m², cujo custo das matérias-primas da massa fosse de aproximadamente R\$ 23,50/t e que possuísse um índice de geração de chamote da ordem de 2% da produção do forno, requereria uma planta de reciclagem de chamote com capacidade de processamento de aproximadamente 700 t/mês. Considerando os custos de mão-de-obra, energia elétrica, manutenção e depreciação desta planta, o custo mensal do material processado seria de aproximadamente R\$ 6,00/t. Nestas condições, a utilização de 2% de chamote à massa reduziria o custo desta para R\$ 23,15/t, representando uma diminuição de 1,5% no custo das matérias-primas da massa. Assim, o retorno ao investimento realizado seria de aproximadamente 29 meses, sem computar o retorno ambiental e social, comprovando a viabilidade econômica do processo de reaproveitamento deste rejeito.

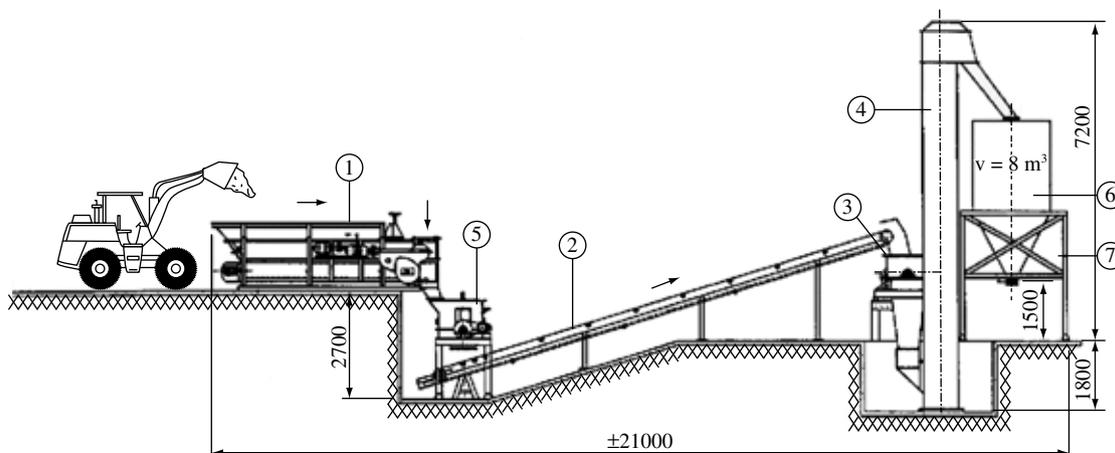


Figura 2. Esquema de uma planta de reciclagem de chamote.⁸ (1) Caixa alimentador; (2) transportador de correia; (3) moinho secundário; (4) elevador de canecos; (5) moinho primário ou britador; (6) silo e peneira vibratória eletromagnética; e (7) estrutura do silo com plataforma e desferrizador.

2.2. Resíduo de anodização de alumínio

O Brasil, em particular, está começando a reutilizar e a reciclar produtos. Alguns materiais e produtos já são reciclados com sucesso. No entanto, alguns resíduos potenciais ainda não foram muito estudados como é o caso da lama resultante do processo de anodização do alumínio.

A anodização do alumínio é um processo eletroquímico que converte alumínio em óxido de alumínio (Al_2O_3) na superfície do componente anodizado. Este processo é comumente utilizado para conferir à superfície dos componentes elevadas resistências à corrosão e à abrasão. Além disso, é possível agregar efeitos estéticos como coloração com a manutenção dos padrões originais de projeto⁹.

Esse processo consome muita água e gera grandes quantidades de lodo (cerca de 100.000 t/ano nos países da União Européia, por exemplo)¹⁰. A lama é constituída principalmente de hidróxido de alumínio (até 85% em peso), sódio ou cálcio (provenientes das soluções de neutralização) e sulfato de alumínio (utilizado como agente floculante) e água. Estas lamas são classificadas como não perigosas¹¹⁻¹², mas, devido às quantidades produzidas e a dificuldade para a redução de seus volumes, por meio de métodos adequados de filtro prensagem, requerem elevados custos de transformação para aterro (US\$ 22-30/t)¹⁰.

Por outro lado, o elevado teor de alumina presente nas lamas calcinadas, faz desse resíduo um potencial candidato em processos de reciclagem, como por exemplo, no processamento de materiais a base de alumina ou sua incorporação em outros produtos. Neste caso, muitos materiais têm sido investigados com relação a inertização em matrizes de cimento, vidro e cerâmicos¹³⁻¹⁴. De fato, pesquisas têm mostrado a eficiência do uso deste resíduo como única matéria-prima ou mesmo combinada com matérias-primas tradicionais para a produção de componentes cerâmicos apresentando propriedades tecnológicas de grande interesse tais como elevadas resistências elétrica e mecânica e refratariedade obtidas pelo controle da formulação inicial ou da etapa de sinterização¹³⁻¹⁴.

As indústrias do setor, no Brasil, na sua maioria, não têm sistemas de quantificação do resíduo produzido, mas estima-se que é gerada uma quantidade proporcional ao volume de alumínio anodizado. Assim, para cada tonelada de alumínio anodizado uma tonelada de lama é gerada. De acordo com os dados da Associação Brasileira de Alumínio¹⁵, a produção de alumínio primário em 2007 foi de 1,654 milhão de toneladas, o que corresponde a um crescimento de 3,1% em comparação com o ano anterior. A lama da anodização do alumínio normalmente não recebe nenhum tratamento, mas a maioria das empresas deposita os resíduos em contentores porosos em locais externos para diminuir a umidade que pode alcançar valores da ordem de 85% em peso, reduzindo drasticamente o volume do resíduo gerado.

Neste contexto, nesta seção reportam-se algumas características de lamas resultantes do processo de anodização do alumínio, fornecidas por empresas brasileiras, com indicação da possibilidade de sua aplicação como matéria-prima na fabricação de alguns produtos cerâmicos.

2.2.1. Caracterização e avaliação das lamas

O teor de umidade das lamas variou de 70 a 85%. A perda ao fogo das amostras de lama, após calcinações, variou de 25 a 38%. Estas perdas estão relacionadas à decomposição das águas residual e de cristalização bem como de sulfatos. De fato, de acordo com análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) realizadas em amostras de lama seca, as seguintes reações físico-químicas foram observadas durante o aquecimento das amostras. A remoção de umidade e as reações de decomposição são marcadas por pequenas perdas de peso até 600 °C e entre 600 e 1100 °C. A ATD evidenciou um forte pico endotérmico a aproximadamente 286 °C

que pode corresponder a decomposição do hidróxido de alumínio. De acordo com a literatura, o hidróxido de alumínio se decompõe em alumina (Al_2O_3) entre 200 e 250 °C. Este pequeno desvio de temperatura pode estar associado a impurezas agregadas durante o processo de anodização de acordo com a composição química de lamas calcinadas como mostra a Tabela 3. Pode-se perceber que as lamas são compostas basicamente de alumina (89-97%) e pequenas quantidades de outros óxidos (<1%) resultantes de diferentes tipos de aditivos utilizados para o tratamento dos efluentes gerados no processo de anodização.

Os resultados e considerações anteriores estão em bom acordo com as análises de difração de raios X (DRX) já que elas revelam somente o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) representado pelas fases cristalinas Nordstrandita e Bayerita para amostras secas e alumina (Al_2O_3) para amostras calcinadas, como mostrado na Figura 3. A análise granulométrica indicou que as amostras calcinadas apresentam tamanhos de partículas entre 1 e 56 μm . Esta distribuição de tamanho de partículas é de fundamental importância para aumentar a densidade a verde e melhorar a reatividade das partículas resultando em materiais a base de alumina com propriedades otimizadas para uma data aplicação.

2.2.2. Preparação e aplicação das lamas

Neste caso, engobes e esmaltes para revestimentos cerâmicos de porcelanato e semi-grês foram obtidos. As formulações foram adaptadas substituindo a alumina padrão pela alumina recuperada, como mostra a Tabela 4. Os engobes e os esmaltes foram preparados em uma planta industrial por meio de moagem a úmido em um moinho de bolas intermitente, tal que suspensões concentradas

Tabela 3. Composição química de lamas de anodização de alumínio (L) calcinadas (1200 °C por 2 h)¹⁷⁻¹⁹.

| Óxidos | Composição química (% massa) | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | L1 | L2 | L3 | L4 | L5 | L6 |
| Al_2O_3 | 97,53 | 95,84 | 93,27 | 95,38 | 94,10 | 87,16 |
| SiO_2 | 0,99 | 2,71 | 0,33 | 0,64 | 1,97 | 4,54 |
| TiO_2 | 0,07 | 0,07 | 0,11 | 0,12 | 0,04 | - |
| Fe_2O_3 | 0,56 | 0,48 | 0,21 | 0,16 | 0,34 | 0,72 |
| Cr_2O_3 | - | - | - | - | - | 0,36 |
| CaO | 0,04 | 0,53 | 0,03 | 0,04 | 0,47 | 1,37 |
| MgO | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | - |
| SO_3 | - | - | - | - | - | 0,79 |
| K_2O | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,09 | 0,04 | - |
| Na_2O | 0,64 | 0,18 | 5,97 | 3,52 | 2,83 | 5,06 |
| MnO | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0,04 | 0,03 | - |
| P_2O_5 | 0,10 | 0,09 | 0,01 | 0,01 | 0,08 | - |

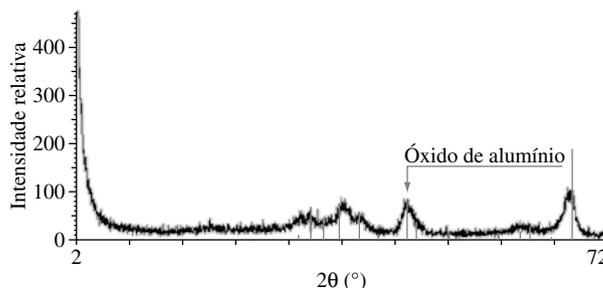


Figura 3. DRX de lama de anodização de alumínio calcinada (1200 °C por 2 h)¹⁶⁻¹⁷.

aquosas e defloculadas foram obtidas. As suspensões obtidas foram então aplicadas sobre substratos cerâmicos por meio de um binil. Subseqüentemente, as amostras foram secadas a 110 °C por 2 horas e queimadas em um forno a rolos de laboratório a 1215 e a 1138 °C de acordo com um ciclo de monoqueima rápida de 46 e 34 min para engobes e esmaltes aplicados sobre placas de porcelanato e semi-grés, respectivamente.

2.2.3. Engobes

Os engobes, formulados a partir de amostras calcinadas, foram preparados de acordo com parâmetros de processamento industrial, como mostra a Tabela 5. Pode-se perceber que não há variações significativas entre os parâmetros industriais e de formulação para os engobes aplicados sobre placas cerâmicas de grés porcelanato e de semi-grés, indicando que as lamas calcinadas podem substituir a alumina padrão industrialmente utilizada para produzir engobes de boa qualidade.

De acordo com os dados da Tabela 6, os quais estão relacionados às coordenadas colorimétricas das lamas analisadas, não foram observadas variações significativas. Entretanto, é possível verificar que os engobes padrão ou industrial, aplicados em porcelanato e em semi-grés, apresentam cores mais claras já que os valores de L* são maiores do que aqueles referentes ao engobe formulado. As cores mais claras observadas nos engobes industrial e formulado podem estar relacionadas aos pequenos valores de a* e b* encontrados. Todos os engobes apresentam valores positivos de a* e b* indicando a contribuição do vermelho e do amarelo na coloração final dos engobes. Além disso, estas pequenas variações de cor estão diretamente relacionadas ao grau de pureza das matérias-primas que são menores

Tabela 4. Engobes e esmaltes formulados para placas cerâmicas de massas de porcelanato e semi-grés (% peso)¹⁷.

| Matérias-primas | Porcelanato | | Semi-grés | |
|------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| | Engobe (%) | Esmalte (%) | Engobe (%) | Esmalte (%) |
| Frita branca, Zr | 13,0 | - | 20,0 | - |
| Frita mate, Ca | - | 26,0 | - | 33,0 |
| Frita mate, Zn | - | 26,0 | - | 18,0 |
| Alumina/Lama | 10,0 | 8,0 | 5,0 | 18,0 |
| Quartzo | 11,6 | - | 14,6 | - |
| Feldspato | 15,0 | 25,7 | 20,0 | 15,7 |
| Argila branca | 50,0 | - | 40,0 | - |
| Caulim | - | 14,0 | - | 15,0 |
| CMC | 0,05 | 0,20 | 0,05 | 0,20 |
| TPF | 0,35 | 0,10 | 0,35 | 0,10 |
| Água | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |

Tabela 5. Parâmetros de processamento utilizados para a preparação dos engobes e esmaltes formulados,¹⁷ e aplicados em massas de porcelanato e de semi-grés ().

| Parâmetro | Engobe padrão | Engobe formulado | Esmalte padrão | Esmalte formulado |
|--------------------------------|---------------|------------------|----------------|-------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 1,56 (1,53) | 1,58 (1,51) | 1,59 (1,58) | 1,61 (1,61) |
| Tempo de fluxo (s) | 11,30 (10,60) | 12,80 (10,88) | 12,44 (15,07) | 20,53 (16,14) |
| Resíduo (%) | 2,56 (3,13) | 2,23 (5,30) | 4,87 (4,82) | 5,29 (3,97) |

Tabela 6. Valores L*a*b* de engobe e esmalte formulados e padrão/industrial ()¹⁷.

| Coordenadas colorimétricas | Massa de porcelanato | | Massa de semi-grés | |
|----------------------------|----------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | Engobe | Esmalte | Engobe | Esmalte |
| L* | 88,04 (90,36) | 85,03 (77,43) | 88,34 (90,94) | 85,41 (82,92) |
| a* | 0,39 (0,94) | -0,63 (0,63) | 0,82 (0,99) | -0,11 (-0,03) |
| b* | 2,88 (3,57) | 4,04 (2,86) | 5,90 (6,59) | 4,04 (1,73) |

para os engobes formulados. As Figuras 4 e 5 ilustram os engobes industrial e formulado aplicados sobre semi-grés e porcelanato, respectivamente.

2.2.4. Esmaltes

Os esmaltes formulados a partir de amostras calcinadas foram preparados de acordo com parâmetros de processamento industrial.

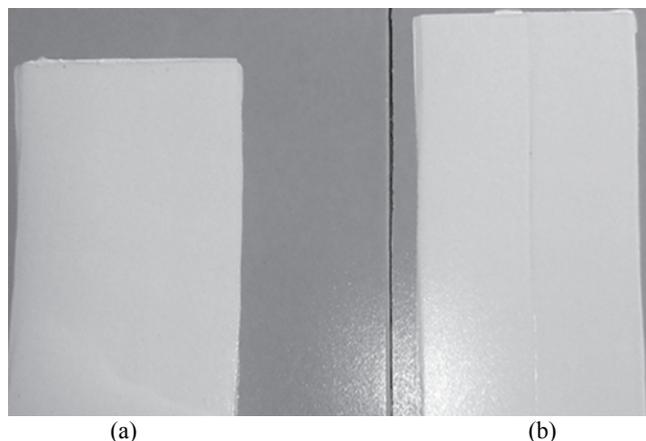


Figura 4. Fotografia do engobe a) padrão (industrial); e b) formulado (teste) aplicado em massa de semi-grés queimada em processo de monoqueima¹⁷.

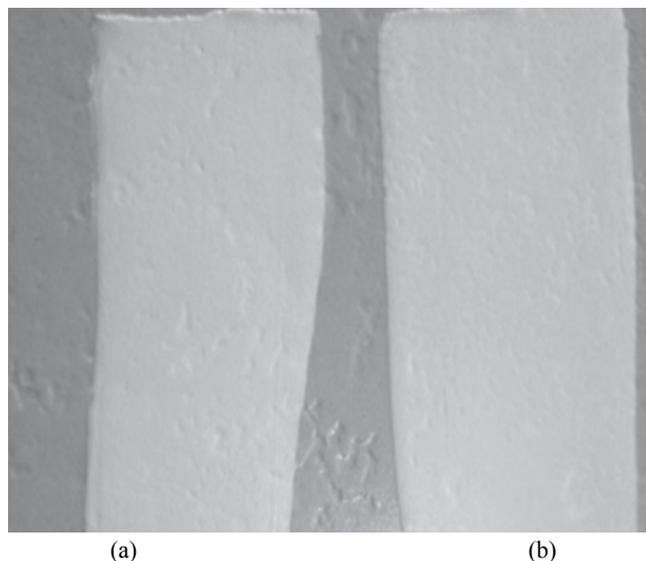


Figura 5. Fotografia do a) engobe formulado (teste); e b) padrão (industrial) aplicado em massa de porcelanato¹⁷.

Mesmo não existindo, analogamente, variações significativas entre os parâmetros dos esmaltes industrial e formulado, percebe-se que as suspensões dos esmaltes formulados apresentam maiores tempos de fluxo. Isso indica que a viscosidade é também maior necessitando, portanto, de cuidados na aplicação ou modificações por meio de adições de água ou defloculantes para evitar defeitos superficiais. Os valores de L^* para os esmaltes formulados são maiores do que aqueles do esmalte industrial, o que corresponde a um maior grau de luminosidade.

Para o esmalte industrial aplicado sobre porcelanato, a coordenada a^* resultou em valores positivos com tonalidade vermelha. Por outro lado, a tonalidade para os esmaltes formulados é verde com a^* negativo. A coordenada b^* , que representa a cor amarela, apresenta valores positivos para todos os esmaltes. Entretanto, a cor amarela é mais acentuada nos esmaltes formulados já que nos esmaltes industriais a coloração é mais clara. Esta variação de cor, de acordo com as Figuras 6 e 7, pode ser um problema no caso em que se utilizem lamas de anodização de alumínio como matéria-prima para formular esmaltes muito claros por causa das impurezas como reportado ante-

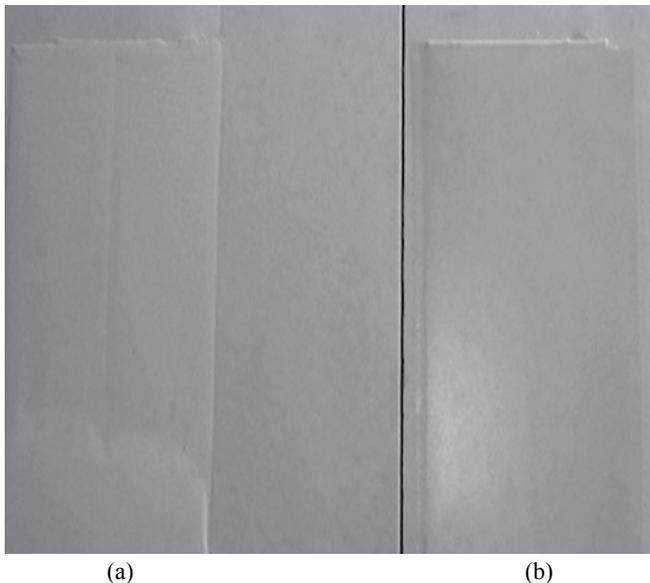


Figura 6. Fotografia do esmalte a) formulado (teste); e b) padrão (industrial) aplicado em massa de semi-grés queimada em processo de monoqueima¹⁷.

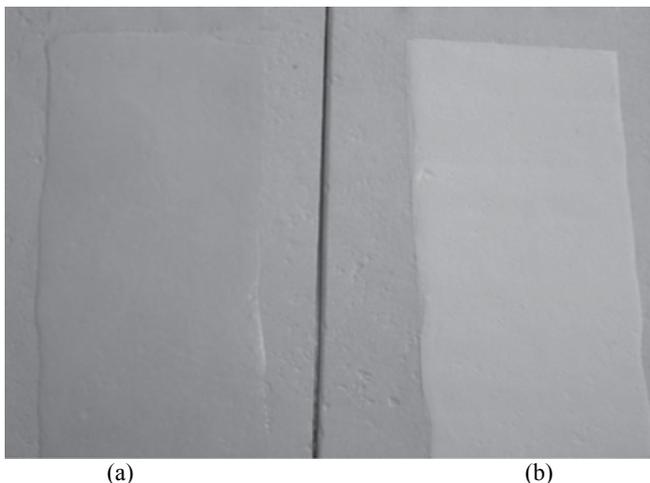


Figura 7. Fotografia do esmalte a) formulado (teste); e b) padrão (industrial) aplicado em massa de porcelanato¹⁷.

riormente. Apesar disso, as lamas podem ser utilizadas para preparar esmaltes com tonalidades escuras.

2.3. Obtenção de sílica a partir da casca de arroz

A casca de arroz (CA), um dos maiores resíduos agro-industriais, é um material fibroso composto principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico. Possui elevado volume e baixa densidade. Quando depositada, ocupa grandes áreas, onde pode ocorrer queima in situ com a decorrente dispersão das cinzas. Devido à sua lenta biodegradação, permanece inalterada por longo período de tempo, gerando enorme dano ao meio ambiente. Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (~16.720 kJ/kg), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal nas usinas de beneficiamento do grão. Este valor corresponde a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade²⁰ e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo. Porém, o resultado desta utilização no Brasil consome somente cerca de 30% do montante de casca produzido.

Segundo dados da FAO (2005)²¹, a produção mundial para a safra 2004 foi de aproximadamente 605 bilhões de toneladas de arroz em casca. Deste total, o Brasil participou com a produção de aproximadamente 13 milhões de toneladas. Considerando que, do total de arroz colhido, 23% corresponde à casca e 4% corresponde à cinza, conclui-se que aproximadamente 3 milhões de toneladas de casca de arroz foram geradas no país. Deste total, 20% corresponde ao resíduo inorgânico obtido após queima da casca, o qual contém em média 90% em massa de sílica na forma amorfa. Desta forma, cerca de 540.000 toneladas de sílica amorfa de ótima qualidade deixaram de ser recicladas no ano de 2004²²⁻²⁶.

Neste contexto, reporta-se, a seguir, de forma geral, o processo básico para obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz e suas principais características e potenciais aplicações.

2.3.1. Processamento e caracterização

O fluxograma apresentado na Figura 8 ilustra de forma sucinta as etapas experimentais realizadas para obtenção da sílica a partir da casca de arroz (CA).

Para remoção das impurezas metálicas responsáveis pela diminuição da pureza e área de superfície específica da sílica, amostras de CA foram submetidas à lixiviação ácida com soluções de HCl (Fmaia, 37% em volume) e H₂SO₄ (Quimex, 95-97% em volume) 10% em volume, e mistura de 10% de HCl e 10% de H₂SO₄. Devido ao grande volume ocupado pelas CA, utilizou-se uma proporção de 30 g de casca para cada 500 ml de solução ácida.

As cascas foram lixiviadas dentro de recipientes de vidro (bêquer de 2 L) no qual permaneceram 2 horas sob fervura com agitação manual a cada 20 min e reposição da solução ácida após 1 hora de fervura. Esta etapa teve como objetivo a eliminação dos íons dissolvidos e do excesso de ácido utilizado. Depois de retiradas das soluções ácidas, as CA lixiviadas foram lavadas várias vezes com água deionizada até se obter pH entre 5 e 6, e, em seguida submetidas a secagem.

As amostras de CA lixiviadas foram submetidas à queima em recipientes cerâmicos de 24,5 cm de diâmetro. A razão do uso de recipientes desta natureza foi devido ao fato da CA ser pouco densa e bastante volumosa, o que implicou no uso de um recipiente com dimensões que permitissem a queima de uma boa quantidade do material. Estes recipientes são constituídos basicamente por caulim e argilas, sinterizadas a 1210 °C.

Os ciclos térmicos foram realizados em forno elétrico com taxa de aquecimento de 5 °C/min e atmosfera oxidante (ao ar). Cada amostra permaneceu na temperatura máxima proposta (600 e 700 °C) durante 3 horas.

Depois de serem queimadas nos ciclos estabelecidos, as amostras de sílica obtidas foram analisadas por FRX, DRX, MEV, difração laser para determinação da distribuição de tamanho de partículas (DTP), área de superfície específica (ASE) e espectroscopia de UV-visível.

Com base na avaliação das propriedades físicas e químicas apresentadas pelas amostras de sílica obtidas segundo os diferentes procedimentos testados, definiu-se a rota experimental que, incluindo o tipo de solução ácida e o ciclo de queima apresentou os melhores resultados. Definido o procedimento mais adequado, este foi adaptado com a inclusão das etapas de moagem e prensagem da casca lixiviada, e micronização da sílica obtida.

Considerando a baixa densidade e o grande volume ocupado pelas cascas in natura, foi possível calcinar eficientemente cerca de 30 g de CA lixiviada por etapa, resultando em aproximadamente 6 g de sílica. Nestas condições, a etapa de queima tornou-se muito onerosa para a quantidade de sílica a ser obtida.

Desta forma, as cascas lixiviadas foram moídas a seco em moinho de alta rotação (900 rpm) com jarro de porcelana e esferas de alumina (~10 mm de diâmetro) para redução do tamanho das partículas e assim facilitar a compactação. Depois de moído, o pó obtido foi compactado com auxílio de uma prensa hidráulica manual com pressão de ~35MPa sob a forma de placas com dimensões de 128,6 x 54,0 x 11,4 mm e aproximadamente 66 g conforme mostra a Figura 9a. Definiu-se 15 min como tempo de moagem, pois nesta condição foram obtidas placas com elevadas densidades pós-prensagem e com o mínimo de perda de material. Como o objetivo desta etapa foi simplesmente reduzir o tamanho das cascas para facilitar a compactação e assim acelerar a etapa de queima, não foi realizado controle granulométrico das cascas moídas, uma vez que a sílica obtida seria posteriormente micronizada.

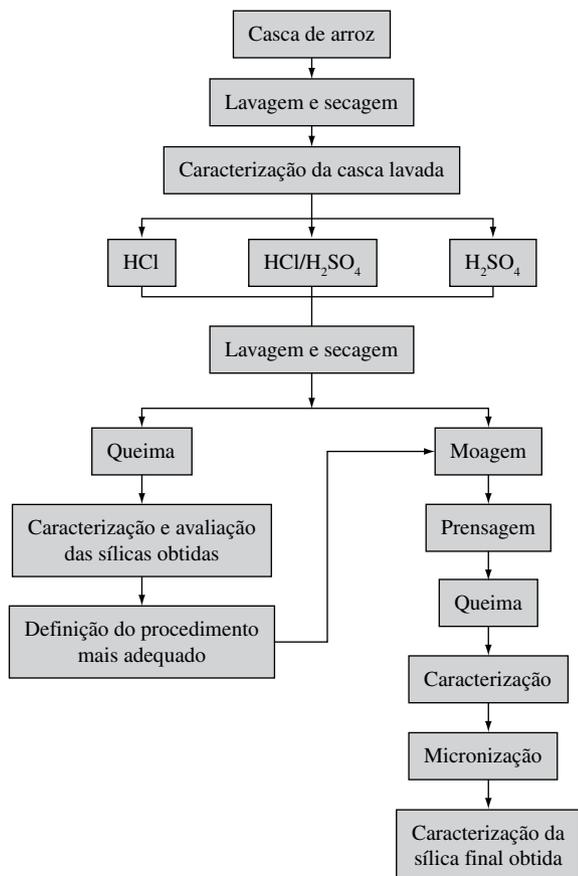


Figura 8. Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido para obtenção da sílica²⁷.

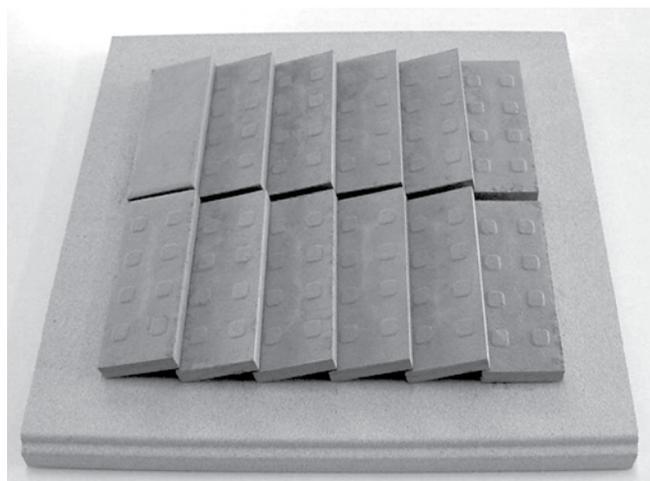
A sílica obtida após queima foi caracterizada por FRX, DTP e BET. A etapa de micronização foi realizada utilizando-se um micronizador com capacidade máxima de 40 kg/hora. Após este procedimento, a sílica obtida foi caracterizada segundo DTP.

O procedimento experimental incluindo tratamento químico (lixiviação) com solução de HCl 10%, seguido de queima a 600 °C durante 3 horas, foi o que apresentou os melhores resultados. Desta forma, este foi adaptado com a incorporação das etapas de moagem e prensagem facilitando a queima e tornando mais rápida a obtenção da quantidade de sílica necessária.

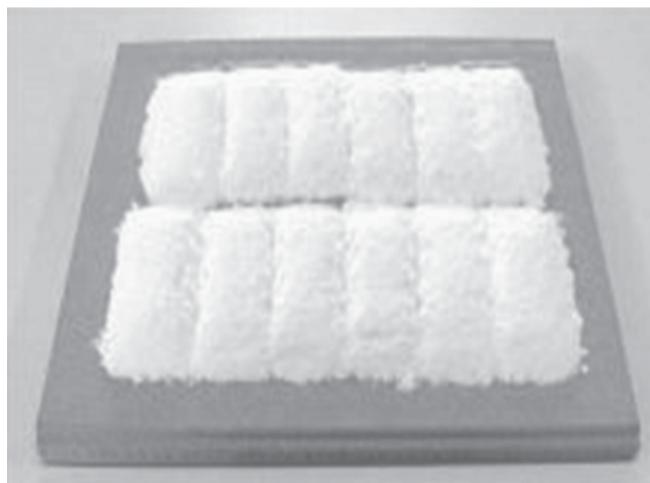
As fotografias da Figura 9 mostram a forma com que as placas de CA tratadas com HCl 10% ficaram dispostas na placa cerâmica antes, Figura 9a, e depois, Figura 9b, da queima. Pode-se verificar que a composição química final da sílica, Tabela 7, quando incluídas as etapas mencionadas anteriormente, apresenta um aumento de 1,38% no percentual de SiO₂.

Quando queimadas na sua forma natural, devido ao elevado volume ocupado, sempre houve permanência de um resíduo carbonizado no interior da camada de casca o qual comprometia a qualidade final da sílica. Com a incorporação destas etapas este problema foi praticamente solucionado.

A distribuição granulométrica da sílica obtida após incorporação das etapas de moagem, prensagem e queima ficou estabelecida



(a)



(b)

Figura 9. Fotografias das placas de casca de arroz lixiviada, moída e prensada: a) antes da queima; e b) depois da queima²⁷.

dentro das seguintes faixas: 100% abaixo de 36,00 μm , 90% abaixo de 20,51 μm , 10% abaixo de 2,46 μm , com tamanho médio abaixo de 9,49 μm .

Após a etapa de micronização, foi possível uma redução de aproximadamente 50% no tamanho médio das partículas, chegando a 50% abaixo de 4,13 μm , concentrando as demais nas faixas de 100% abaixo de 12,00 μm , 90% abaixo de 7,43 μm , e 10% abaixo de 1,51 μm .

A ASE apresentada pela sílica obtida após etapas de moagem e queima foi 406,3 m^2/g .

2.3.2. Aplicações

As principais aplicações estão relacionadas à indústria do vidro e colorifícios para a fabricação de fritas e pigmentos, indústria do cimento, indústria de refratários, indústria de cerâmica de revestimento dentre outras.

Neste caso, destacam-se as experiências realizadas no desenvolvimento de pigmentos obtidos a partir de resíduos (carepas provenientes de indústrias siderúrgicas) ricos em óxido de ferro, os quais constituem o elemento cromóforo em pigmentos englobados com sílica amorfa obtidas a partir da casca de arroz. De fato, alguns pigmentos desta classe foram desenvolvidos com sucesso como ilustram as Figuras 10 e 11, referentes ao óxido de ferro (hematita) obtido a partir de carepa siderúrgica e do pigmento englobado com sílica da CA e com 15% de hematita, respectivamente.

Tabela 7. Composição química do resíduo inorgânico da casca de arroz.²⁷

| Óxidos | % em Massa |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 98,29 |
| CaO | 0,04 |
| K ₂ O | <0,01 |
| MgO | 0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 0,29 |
| P ₂ O ₅ | 0,02 |
| MnO | 0,01 |
| Na ₂ O | 0,05 |
| Fe ₂ O ₃ | <0,01 |
| TiO ₂ | 0,02 |
| Perda ao fogo | 1,28 |
| Total | 100,00 |

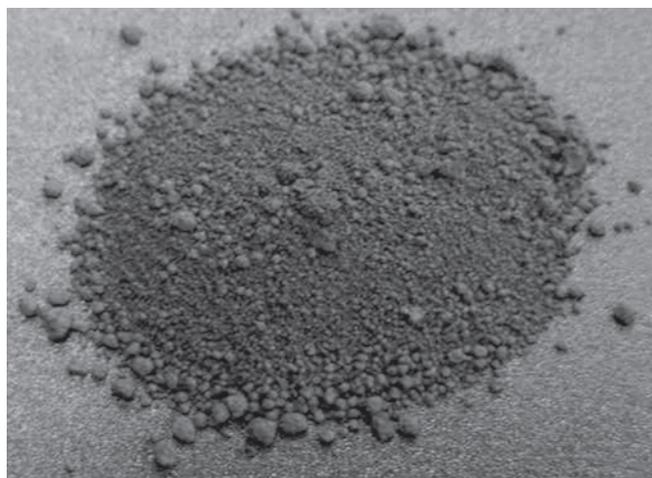


Figura 10. Fotografia evidenciando o aspecto visual da hematita obtida.²⁷

Apesar da hematita obtida a partir da carepa de aço ter desenvolvido a tonalidade vermelha, devido ao percentual utilizado nas formulações ter sido reduzido, a coloração resultante para os pigmentos foi o rosa claro, com variação de saturação à medida que se aumenta o percentual de cromóforo. A diferença na coloração está relacionada com a saturação, pela qual pigmentos de coloração mais clara são menos saturados e por consequência, os mais escuros, mais saturados.

O desenvolvimento da tonalidade rosa claro para os pigmentos foi também resultante das coordenadas colorimétricas apresentadas pela hematita utilizada como cromóforo, pois, apesar desta possuir maior contribuição do vermelho, este valor é reduzido ($+a^* = 11,17$) e com significativa contribuição da coordenada $+b^*$ que representa o amarelo (6,11).

3. Conclusões e Considerações Finais

Os resultados comprovam ser perfeitamente viável a utilização de resíduos da quebra de escolha como matéria-prima no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos. Além disso, o processo para a transformação do resíduo é compatível com as plantas cerâmicas atuais, viabilizando sua introdução na indústria sem modificações nos lay-outs. Outra observação relevante refere-se ao limite máximo permitido de adição de chamote à massa, sem provocar modificações significativas nas propriedades finais do produto queimado, o que torna a planta de reaproveitamento compatível com a oferta.

A utilização de lamas calcinadas resultantes do processo de anodização de alumínio, em substituição total ou parcial das aluminas comerciais, na formulação de materiais cerâmicos, pode ser uma importante alternativa de reciclagem. O elevado teor de alumina (~97%) e a uniformidade composicional bem como o pequeno tamanho de partículas (1-30 μm) fazem deste resíduo uma matéria-prima adequada para a preparação de engobes e esmaltes mais escuros ou coloridos utilizando-se fritas brancas ou transparentes e também em muitas outras aplicações.

Os resultados obtidos, com relação a casca de arroz (CA), confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem da CA e da carepa de aço como fontes alternativas de sílica e óxido de ferro (hematita), na obtenção de pigmento cerâmicos através do método de encapsulamento, transformando assim estes rejeitos industriais em produtos de maior valor agregado com reflexos positivos na questão ambiental.



Figura 11. Fotografia evidenciando o aspecto visual dos pigmentos obtidos após calcinação com 15% de hematita e 85% de sílica (CA).²⁷

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES e a todas as empresas que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa.

Referências

1. Toffler, A. **A terceira onda**. 25. ed. São Paulo: Record, 2001.
2. **REVISTA EXPRESSÃO**. Balanço social 2001. Ano 11, no 112; 2001; (<http://www.expressao.com.br>).
3. **REVISTA VEJA**. A vingança da natureza. Ano 34, no 15; 2001; (<http://www.veja.com.br>).
4. Hawken, P.; Lovins, A.; Lovins, H. **Capitalismo natural**. São Paulo: Cultrix; 1999; (<http://www.pensamento-cultrix.com.br>).
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INSTITUIÇÕES DE PESQUISA TECNOLÓGICA. **Informe ABIPTI**. Ano 22, no 11; 2001; (<http://www.abipti.org.br>).
6. Scarinci, G.; Brusatin, G.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I.; Colombo, P.; Hreglich, S.; Dall'igna, R. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 14-15, p. 2485-2490, December 2000.
7. Hevia, R.; Centritto, N.; Oliveira, A.P.N.; Bernardín, A.M.; Durán, A. **Introducción a los Esmaltes Cerámicos**. Castellón, Espanha: Faenza Editrice Ibérica, 2002.
8. Casagrande, M. C. **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.
9. Silva, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: UFMG, 1981.
10. Ribeiro, M. J.; Tulyaganov, D. U.; Ferreira, J. M.; Labrincha, J. A. **Production of Al-rich sludge-containing ceramic bodies by different shaping techniques**, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 148, n. 1, p. 139-146, 1 maio 2004.
11. Pereira, A.; Couto, D. M.; Labrincha, J. A. **CFI-Ceramic. Forum Int.** v. 77, n. 7, p. 21-25, 2000.
12. Balckevich, V. L. (Ed.). **Technical Ceramics**. Stroiizdat, Moscow, 1984.
13. Ribeiro, M. J.; Tulyaganov, D. U.; Ferreira, J.M.; Labrincha, J.A. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies, **Ceramics International**, v. 28, n. 3, p. 319-326, 2002.
14. Ferreira, J. M.; Olhero, M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2243-2249, December 2002.
15. **ABAL Associação Brasileira de Alumínio**. <http://www.abal.org.br>, março/ 2008.
16. Gomes, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
17. Sartor, M. N. **Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
18. Oliveira, A. P. N.; Labrincha, J. A.; Gomes, V. Synthesis of Pigments Using Aluminium-Rich Sludge. **American Ceramic Society Bulletin, Westerville, Ohio - USA**, v. 84, n. 5, p. 9501-9503, 2005.
19. Gomes, V.; Piccoli, R.; Montedo, O. R. K.; Hotza, D.; Pereira, F. R.; Oliveira, A. P. N. Aluminum Rich Sludge as Raw Material for the Ceramic Industry. **Interceram, Alemanha**, v. 52, n. 1, p. 44-46, 2003.
20. Gutierrez, R. M.; Delvasto, S. Impiego della lolla di riso nei laterizi. **Materiali Processi**, anno XXV, n.1, p. 1-3, 1995.
21. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Agricultural Data**. (eletronic document). Capture ago. 2005. <http://faostat.fao.org/>
22. Houston, D. F. Rice: chemistry and technology. **American Association of Cereal Chemists**. St. Paul: MN, p. 301-352, 1972.
23. Govindarao, V. M. H. Utilization of rice husk: a preliminary analysis. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 39, p. 495-515, September 1980.
24. Amick, J. A. Purification of rice hulls as a source of solar grade Silicon for solar cells. **Journal of the Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, p. 864-866, Apr. 1982.
25. Santos, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. Florianópolis, SC, Ago. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1997.
26. Fonseca, M. R. G. **Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. Porto Alegre, RS, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999.
27. Della, V. P. **Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.