

Valorização de resíduos de cascas de bivalves em pastas de faiança

Miguel Macedo Franco Ferreira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadores: Prof. Paula Seabra
Prof. Maria Clara Gonçalves

Júri

Presidente: Prof. José Paulo Farinha
Orientador: Prof. Paula Seabra
Vogal: Prof. José Carlos Almeida

Outubro 2021

Abstract

The valorization of industrial by-products and waste has been gaining importance in recent years, also with the investigation of alternatives that can reduce natural raw materials consumption. In this context, the main objective of this work is the valorization of bivalve shells residues, as calcite substitute, in earthenware pastes. The bivalve residues supplied were characterized and compared with the calcite commonly used in these formulations. Through the mineralogical and chemical characterizations and thermal analysis, it was concluded that these residues could be reused as a source of calcium carbonate, as biocalcite, not requiring any pre-treatment. Formulations were later developed with the gradual replacement of calcite (25, 50, 75 and 100%). Additionally, four maximum sintering temperatures (1025°C, 1050°C, 1075°C and 1100°C) were performed to assess the substitution influence on the product final characteristics. Furthermore, formulations exclusively with biocalcite with different particle sizes were also developed. The shrinkage, water absorption, flexural strength, colour and thermal expansion coefficient of the fired products were evaluated and no significant differences were observed. The study continued with a semi-industrial production of pastes with total replacement of calcite, later processing dishes, in order to obtain a marketable final product. Therefore, this work proved that it is possible to use bivalve shell residues as a substitute for calcite in earthenware pastes reducing the virgin raw materials consumption and developing more sustainable products. Moreover, this application will avoid the landfill deposition of the bivalve shell residues reducing the environmental impact of the food processing industry contributing also to the circular economy and industrial symbiosis.

Keywords

Ceramics; Circular Economy; Waste Management; Sustainability.

Resumo

A valorização de subprodutos e resíduos industriais tem vindo a ganhar importância nos últimos anos, assim como a investigação de alternativas para reduzir o consumo de matérias primas virgens. Neste contexto, o objetivo deste trabalho consiste na valorização de resíduos de bivalves, como substitutos de calcite, em pastas de faiança. Estes resíduos (cascas de ostra e mexilhão) foram caracterizados e comparados com a calcite habitualmente utilizada nestas formulações. Através da caracterização mineralógica, química e de análises térmicas concluiu-se que estes resíduos poderiam ser reaproveitados como fonte de carbonato de cálcio, ou seja, como biocalcite, não necessitando de nenhum pré-tratamento. Desenvolveram-se formulações com substituição gradual da calcite (0, 25, 50 75 e 100%). Adicionalmente estudaram-se quatro temperaturas de cozedura (1025°C, 1050°C, 1075°C e 1100°C) de maneira a avaliar a influência da substituição nas características finais do produto cozido. Desenvolveram-se ainda formulações exclusivamente com biocalcite variando a sua granulometria. Para o produto final avaliou-se a retração, percentagem de absorção de água, módulo de rotura à flexão, cor e coeficiente de expansão térmica, não sendo observadas diferenças significativas. Prosseguiu-se o estudo realizado com a produção semi industrial das pastas com substituição total da calcite, processando posteriormente pratos, de maneira a obter-se um produto final comercializável. Este trabalho demonstra que é possível utilizar resíduos de bivalves como substituto de calcite nas pastas de faiança, reduzindo o consumo de matérias primas virgens, desenvolvendo produtos mais sustentáveis. Além do já mencionado, este reaproveitamento evita a deposição destes resíduos em aterros, reduzindo o impacto ambiental da indústria alimentar, contribuindo para a economia circular e a simbiose industrial.

Palavras Chave

Cerâmica; Economia Circular; Gestão de Resíduos; Sustentabilidade.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Contextualização	2
1.2	Objetivo	2
1.3	Empresa - Mota Ceramic Solutions	3
1.4	Estrutura do Documento	3
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Matérias Primas	6
2.1.1	Materiais Argilosos	8
2.1.2	Matérias Não Plásticas	8
2.2	Processamento de Materiais Cerâmicos	9
2.2.1	Conformação	9
2.2.2	Secagem	11
2.2.3	Cozedura	11
2.3	Incorporação de Resíduos na Indústria Cerâmica	12
2.4	Resíduos em Estudo	13
3	Procedimento Experimental	15
3.1	Matérias Primas e Pastas Preparadas	16
3.1.1	Matérias Primas Virgens	16
3.1.2	Resíduos	16
3.1.3	Pastas	17
3.1.3.A	Definição das Formulações	18
3.1.3.B	Preparação das Pastas	18
3.1.3.C	Scale-Up	21
3.1.3.D	Produto Final	22
3.2	Caracterização das Matérias Primas e Formulações	23
3.2.1	Humidade	23
3.2.2	Retração	24

3.2.3	Composição Química	24
3.2.4	Perda ao Rubro	24
3.2.5	Composição Mineralógica	25
3.2.6	Análises Térmicas	25
3.2.7	Distribuição Granulométrica	26
3.2.8	Caracterização Morfológica	26
3.2.9	Módulo de Rutura à Flexão	27
3.2.10	Absorção de Água	27
3.2.11	Cor	28
3.2.12	Resistência ao Fendilhamento	28
4	Resultados e Discussão	31
4.1	Caracterização das Matérias Primas	32
4.1.1	Matérias Primas Plásticas	32
4.1.2	Matérias Primas Não Plásticas e Resíduos	38
4.2	Caracterização das Pastas Preparadas	44
4.2.1	Pastas Cruas e Secas	44
4.2.2	Pastas Cozidas	50
	4.2.2.A Influência da Temperatura de Cozedura	55
4.3	Scale-Up - Planta Piloto	61
4.3.1	Pasta Crua e Seca	61
4.3.2	Produto Cozido	64
4.4	Avaliação do Produto Final	67
5	Conclusão	71
5.1	Conclusões Gerais	72
5.2	Trabalho Futuro	73
	Bibliografia	73

Lista de Figuras

2.1	Diagrama das diferentes matérias primas utilizadas na indústria cerâmica.	7
2.2	Constituição das pastas cerâmicas tradicionais.	7
3.1	Resíduos fornecidos para o presente estudo: a) Cascas de ostra; b) Cascas de mexilhão; c) Cascas de ostras após lavagem.	17
3.2	Extrusora utilizada e pedaços de pasta já batidos, prontos a serem extrudidos.	20
3.3	Provetes extrudidos e placas prensadas: a) Secos; b) Cozidos a 1100°C.	20
3.4	Curva de cozedura dos provetes preparados.	21
3.5	Moinho e turbo-diluidor utilizados na planta piloto.	22
3.6	Filtro-prensa e extrusora utilizados na planta piloto.	22
3.7	Espaço de cor HUNTERLAB.	28
4.1	Distribuição granulométrica das matérias plásticas.	33
4.2	Difratogramas das matérias primas plásticas: a) Argila A1; b) Argila A2; c) Caulino C1; d) Caulino C2.	34
4.3	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das matérias primas plásticas: a) Argila A1; b) Argila A2; c) Caulino C1; d) Caulino C2.	35
4.4	Distribuição granulométrica da calcite CC1 e sílica S1	38
4.5	Influência do tempo de moagem dos resíduos fornecidos.	39
4.6	Difratogramas das matérias primas não plásticas: a) Sílica S1; b) Calcite CC1; c) Cascas de mexilhão; d) Cascas de ostras.	40
4.7	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das matérias primas não plásticas: a) Sílica S1; b) Calcite CC1; c) Cascas de ostras; d) Cascas de mexilhão.	41
4.8	Micrografia obtida por MEV da calcite CC1 fornecida com diferentes ampliações: a) 300x b) 700x.	42

4.9	Micrografias obtidas por MEV das cascas de ostras fornecidas: a) Com ampliação de 300x; b) Com ampliação de 700x; c) Interior da casca de ostra com ampliação de 1000x; d) Cascas moídas com ampliação de 300x.	43
4.10	Micrografias obtida por MEV das cascas de mexilhão com diferentes ampliações. a) Com ampliação de 300x; b) Com ampliação de 700x; c) Interior da casca de mexilhão com ampliação de 1000x; d) Cascas moídas com ampliação de 300x.	43
4.11	Distribuição granulométrica das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras.	45
4.12	Distribuição granulométrica das pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão.	46
4.13	Retração verde-seco e módulo de rutura à flexão em seco dos provetes preparados com biocalcite de ostras.	47
4.14	Retração verde-seco e módulo de rutura à flexão em seco dos provetes preparados com biocalcite de mexilhão.	47
4.15	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras: a) STD O; b) OS50; c) OS100.	48
4.16	Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das pastas preparadas com biocalcite de resíduos de bivalves: a) STD B;) B50; c) B100; d) B100G3.	49
4.17	Difratogramas das pastas preparadas com biocalcite de cascas ostras.	50
4.18	Difratogramas das pastas preparadas com biocalcite de cascas mexilhão.	50
4.19	Difratogramas das pastas cozidas.	51
4.20	Módulo de rutura à flexão em cozido e retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de ostras.	51
4.21	Módulo de rutura à flexão em cozido e retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de mexilhão.	52
4.22	Resultado dos ensaios dilatométricos: a) STD, OS50 e OS100; b) STD, B25, B50, B75 e B100; c) B100, B100G3, B100G5 e B100G6.	54
4.24	Retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de cascas de mexilhão cozidos a diferentes temperaturas.	56
4.25	Módulo de rutura à flexão dos provetes preparados com biocalcite de cascas de ostras cozidos a diferentes temperaturas.	57
4.26	Módulo de rutura à flexão dos provetes preparados com biocalcite de cascas de mexilhão cozidos a diferentes temperaturas.	58
4.27	Absorção de água dos provetes com biocalcite de cascas de ostras, cozidos a diferentes temperaturas.	58
4.28	Absorção de água dos provetes com biocalcite de cascas de mexilhão, cozidos a diferentes temperaturas.	59

4.29 Absorção de água dos provetes com biocalcite de cascas de mexilhão, cozidos a diferentes temperaturas.	59
4.30 Influência do tempo de moagem da biocalcite de cascas de mexilhão.	62
4.31 Difrátogramas das pastas secas produzidas na planta piloto.	63
4.32 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das pastas preparadas na planta piloto: a) STD PP; b) B100PP; c) B100G3PP.	63
4.33 Módulo de rutura à flexão em seco e retração verde-seco das pastas produzidas na planta piloto.	64
4.34 Difrátogramas das pastas processadas na planta piloto, cozidas a 1050°C.	64
4.35 Retração seco-cozido das pastas preparadas na planta piloto.	65
4.36 Módulo de rutura à flexão em cozido dos provetes das pastas preparadas na planta piloto.	65
4.37 Absorção de água das pastas produzidas na planta piloto.	66
4.38 Produto final em verde.	67
4.39 Produto final cozido e vidrado. a) Vista superior; b) Vista inferior.	67

Lista de Tabelas

2.1	Exportações em 2019 de cada subsector da indústria cerâmica (em euros) e respetiva variação em Portugal, adaptado de APICER - Caracterização do Sector da Cerâmica.	6
3.1	Fonte de carbonato de cálcio das pastas preparadas.	18
4.1	Teor de humidade das matérias plásticas fornecidas.	32
4.2	Composição química das matérias primas plásticas	34
4.3	Retração verde-seco e seco-cozido, das matérias primas plásticas.	36
4.4	Módulo de rutura à flexão das matérias primas plásticas.	37
4.5	Absorção de água das matérias primas plásticas.	37
4.6	Coordenadas de cor das matérias primas plásticas cozidas a 1050°C.	37
4.7	Desvio de cor ΔE das matérias primas plásticas.	38
4.8	Composição química da sílica S1, da calcite CC1 e das cascas de mexilhão e de ostras.	39
4.9	Coordenadas de cor das matérias primas não plásticas e resíduos cozidos a 1000°C.	41
4.10	Humidade de extrusão das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras.	44
4.11	Humidade de extrusão das pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão.	44
4.12	Caracterização das distribuições granulométricas das pastas com biocalcite de cascas de ostras.	45
4.13	Caracterização das distribuições granulométricas das pastas com biocalcite de cascas de mexilhão.	46
4.14	Composição química das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras.	48
4.15	Absorção de água dos provetes preparados com biocalcite de ostras.	52
4.16	Absorção de água dos provetes preparados com biocalcite de mexilhão.	53
4.17	Coeficiente de dilatação.	54
4.18	Coordenadas de cor dos provetes preparados com biocalcite de cascas de ostras.	55
4.19	Coordenadas de cor dos provetes preparados com biocalcite de cascas de mexilhão.	55
4.20	ΔE das pastas com biocalcite de ostras cozidas a diferentes temperaturas.	60

4.21 ΔE das pastas com biocalcite de mexilhão cozidas a diferentes temperaturas.	60
4.22 Resultados das análises granulométricas realizadas	62
4.23 Composição química das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras na planta piloto.	62
4.24 ΔE das pastas preparadas na planta piloto e cozidas a diferentes temperaturas.	66
4.25 Coordenadas de cor das placas cozidas em simultâneo com os pratos.	68
4.26 Retração seco-cozido dos provetes cozidos em simultâneo com os pratos.	68
4.27 Módulo de rutura à flexão em cozido dos provetes cozidos em simultâneo com os pratos.	68
4.28 Absorção de água dos pratos vidrados e dos provetes.	69

Acrónimos

ATD análise térmica diferencial

TG termogravimetria

DRX Difração de Raios-X

FRX Fluorescência de Raios-X

MP matérias primas

MEV microscopia eletrónica de varrimento

MCS Mota Ceramic Solutions

R_{vs} retração verde-seco

R_{sc} retração seco-cozido

MRF módulo de rutura à flexão

1

Introdução

Conteúdo

1.1	Contextualização	2
1.2	Objetivo	2
1.3	Empresa - Mota Ceramic Solutions	3
1.4	Estrutura do Documento	3

1.1 Contextualização

A globalização tem promovido o crescimento económico e o desenvolvimento tecnológico, em particular nos setores industriais e de serviços. O desenvolvimento industrial, de acordo com o modelo de economia linear, está bastante associado à produtividade, sendo acompanhado pelo aumento do consumo de recursos naturais e comprometendo a sua disponibilidade para as gerações futuras. O aumento de subprodutos e resíduos industriais necessita também de uma gestão mais eficiente.

Com o objetivo de assegurar um desenvolvimento sustentável a Organização das Nações Unidas (ONU) criou, em 2015, 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável (ODS). A União Europeia, para cumprir os objetivos propostos, criou o Pacto Ecológico Europeu, em que se compromete atingir a neutralidade climática, através de 50 medidas que visam reduzir a emissão de gases com efeito de estufa, criar oportunidades de inovação, investimento e emprego [1].

Na indústria, tem-se assistido a esforços dos diferentes setores para a transição de modelo económico, de economia linear para circular, investindo-se no desenvolvimento de produtos de maior valor e de mais tempo útil de vida, assim como em processos energeticamente mais eficientes e na utilização racional de matérias primas (MP) [2]. Neste sentido, existe um interesse comum na valorização de subprodutos e resíduos industriais, pela sua reintegração em processos produtivos (mesmo de outros setores), permitindo diminuir os gastos com MP naturais logo com exaustão de reservas naturais. Deste modo, para as empresas que geram os subprodutos, o seu re-aproveitamento pode representar menos encargos no transporte e na sua deposição em aterros, podendo até vir a constituir uma fonte de rendimento [3].

Neste trabalho visa-se caracterizar os resíduos gerados pelo consumo de bivalves, avaliar o respetivo tratamento, armazenagem e reintrodução em novos processos produtivos. Pretende-se assim o desenvolvimento de um novo produto, mais sustentável.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a valorização de cascas de bivalves em pastas de faiança, como substituto da calcite, uma MP natural. Este estudo contemplou dois tipos de cascas de bivalves - de ostras e de mexilhão. Numa primeira fase foram formuladas pastas com diferentes percentagens de casca de ostra ou de casca de mexilhão para substituição da calcite. Na segunda fase, as composições com cascas de mexilhão (mais promissoras) foram produzidas a uma escala semi-industrial. Numa terceira fase, realizou-se o processamento de pratos obtendo-se um produto final comercializável.

1.3 Empresa - Mota Ceramic Solutions

O presente trabalho foi desenvolvido na fábrica MOTA II Soluções Cerâmicas, SA, localizada na zona industrial de Oiã, distrito de Aveiro, pertencente ao grupo Mota Ceramic Solutions (MCS). As primeiras unidades do grupo datam de 1940, e hoje encontram-se distribuídas por todo o território nacional, tendo unidades de processamento de pastas em Vagos, Pombal e Caldas da Rainha assim como unidades de extração de MP em Mangualde e Viana do Castelo.

A principal atividade do grupo é a comercialização de matérias primas e de pastas cerâmicas, tanto a nível nacional como internacional, sendo que 30% da faturação provém de exportações para mais de 25 países. O grupo tem especial foco na inovação, apostando na investigação e desenvolvimento de novas pastas específicas, adaptadas aos processos dos clientes.

1.4 Estrutura do Documento

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos. O capítulo 1 consiste na introdução ao trabalho desenvolvido, sendo composta pela sua contextualização, apresentação da empresa e objetivos.

No capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica. Esta inicia-se pelo estado atual do setor cerâmico, sendo seguida pela descrição das matérias primas utilizadas e pelo seu processamento, a incorporação de resíduos neste sector e por fim são os resíduos utilizados neste estudo.

O capítulo 3 consiste na descrição detalhada da metodologia seguida e caracterização das matérias primas e resíduos utilizados, seguida de preparação e caracterização das pastas e scale-up.

O capítulo 4 é composto pela apresentação e discussão de resultados: 1) Matérias primas naturais e resíduos; 2) Pastas preparadas laboratorialmente e 3) Pastas preparadas em ambiente industrial; 4) Produtos finais obtidos.

Por fim, o capítulo 5 consiste nas conclusões retiradas deste estudo assim como as sugestões para trabalho futuro.

2

Revisão Bibliográfica

Conteúdo

2.1	Matérias Primas	6
2.2	Processamento de Materiais Cerâmicos	9
2.3	Incorporação de Resíduos na Indústria Cerâmica	12
2.4	Resíduos em Estudo	13

A indústria cerâmica representa um sector económico em crescimento e com elevada importância a nível nacional, não só pelo número de pessoas que emprega, mas também pelo elevado volume de negócios que gera em território nacional e em exportações. Os dados divulgados pelo INE em 30/10/2020 referentes ao ano de 2019 contabilizam 1.139 empresas que empregam no total 18.375 trabalhadores, gerando um volume de negócios de 1.174,2 milhões de euros [4]. No mesmo ano, as exportações atingiram os 707,7 milhões de euros, correspondendo a 1,3% das exportações nacionais, alcançando 163 mercados internacionais.

O sector da cerâmica divide-se em 5 subsectores, de acordo com as matérias primas utilizadas, propriedades e as aplicações do produto final, nomeadamente: cerâmica estrutural; pavimentos e revestimentos; louça e sanitário; cerâmica utilitária e decorativa; cerâmica especial.

Dos 5 subsectores, o do pavimento e revestimento e o da cerâmica utilitária e decorativa (também chamada de cerâmica ornamental e de mesa) são os que representam um maior volume de negócios e de exportações em Portugal, correspondendo a 35 e 43%, das exportações em 2019 (tabela 2.1) [4].

Tabela 2.1: Exportações em 2019 de cada subsector da indústria cerâmica (em euros) e respetiva variação em Portugal, adaptado de APICER - Caracterização do Sector da Cerâmica.

Subsector	Volume de Exportações (Milhões de euros)	Varição 2018-2019 (%)
Cerâmica ornamental	55,4	+6,8
Cerâmica de mesa em faiança, grés e barro	179,7	+0,8
Cerâmica de mesa em porcelana	55,4	-9,6
Pavimentos e Revestimentos	235,8	-4,1
Louça Sanitária	137,8	-4,3
Cerâmica Estrutural	15,6	-17,3

Neste subcapítulo, vão ser abordadas as diferentes matérias primas utilizadas na indústria cerâmica, principalmente na cerâmica utilitária e decorativa de faiança. De seguida vão ser apresentadas as diferentes etapas de processo para a obtenção do produto final cerâmico final. Segue-se a revisão bibliográfica da incorporação de resíduos na indústria cerâmica e por fim, são apresentados os resíduos estudados neste trabalho.

2.1 Matérias Primas

As matérias primas utilizadas na indústria cerâmica são sólidos não metálicos, geralmente cristalinos, de origem mineral, que através da sua mistura formam uma pasta, um pó ou uma barbotina. Posteriormente (a pasta, pó ou barbotina) será conformada e cozida, sofrendo transformações irreversíveis, originando produtos com microestrutura parcialmente cristalina e parcialmente amorfa (vítrea) [5]. As propriedades finais dos corpos cerâmicos são influenciadas pelas matérias primas utilizadas, sendo essencial a sua caracterização física e química assim como o conhecimento do processamento industrial.

A cerâmica utilitária, também designada por cerâmica tradicional, utiliza matérias primas plásticas e

não plásticas (duras), sendo estas últimas sub-dividida em inertes e fundentes (figura 2.1). As matérias plásticas são as argilas e os caulinos. Os fundentes utilizados geralmente são feldspatos alcalinos e carbonatos de cálcio e magnésio, os quais são responsáveis pela formação de uma fase vítrea. Por fim as matérias inertes são areias de quartzo, que diminuem a plasticidade e facilitam a secagem da pasta cerâmica.

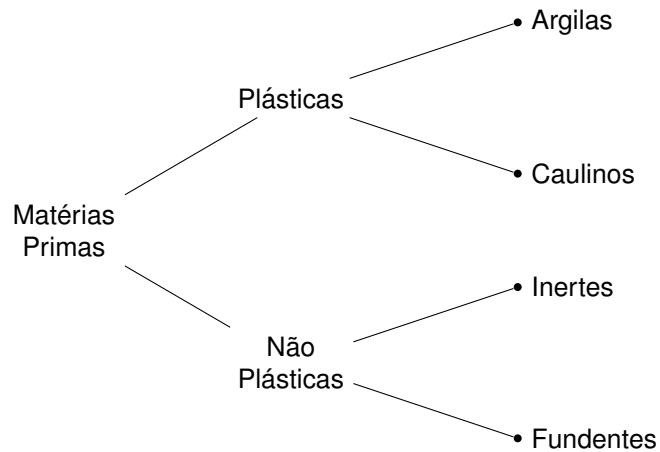


Figura 2.1: Diagrama das diferentes matérias primas utilizadas na indústria cerâmica.

O uso de aditivos permite obter características ou propriedades específicas, como viscosidade ou cor. As pastas de faiança geralmente são compostas (em massa) por 50 % de matérias argilosas, 15 % de carbonatos e 35 % de sílica, sendo estas proporções variáveis na figura 2.2 (imagem adaptada de [13]).

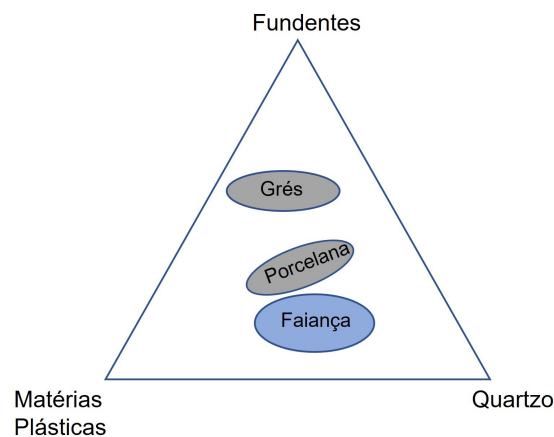


Figura 2.2: Constituição das pastas cerâmicas tradicionais.

2.1.1 Materiais Argilosos

As argilas (e caulinos) são materiais naturais, compostos por grãos finos, que quando adicionada água ganham plasticidade e endurecem através da remoção de água (secagem) e quando submetidos a ciclos térmicos (cozimento) [6,7]. Os grãos finos são compostos por dois tipos de estruturas: tetraedros, com íons de sílica no centro e oxigênio nos vértices ou octaedros, com íons de alumínio, ferro ou magnésio no centro e oxigênio nos vértices [7]. As estruturas tetraédricas ligam-se entre si pelos vértices e formam estruturas planares chamadas silicatos (folha tetraédrica), os octaedros ligados entre si pelos vértices formam também estruturas planares, chamadas aluminossilicatos (folhas octaédricas) Quando hidratadas estas estruturas planares ligam-se entre si, formando filossilicatos, sendo que as diferentes ligações entre diferentes tipos de estruturas planares formam diferentes minerais como a caulinite, montmorilonite entre outros [8].

A capacidade destas matérias conferirem plasticidade às pastas permite conformá-la e obter peças. Ao longo da secagem ocorre a perda da água estrutural que liga as estruturas planares, o que conduz retração dos corpos cerâmicos compostos por estas MP. Na cozedura ocorre fusão parcial destas MP, levando ao aparecimento de novas fases e ao aumento da densidade e da resistência mecânica do corpo cerâmico [9].0

2.1.2 Matérias Não Plásticas

Matérias primas fundentes estão também presentes na formulação e contribuem para a coesão e aumento da resistência mecânica da peça. Estes materiais têm temperaturas de fusão na ordem dos 950-1050°C, e dão origem a uma fase líquida, iniciando a sinterização. Durante o arrefecimento, a solidificação desta fase aumenta a densidade do corpo cerâmico, e diminui a sua porosidade. A eficácia dos fundentes está diretamente relacionada com o tamanho de grão dos mesmos (um menor tamanho de partícula leva a uma maior formação de fase vítrea). A viscosidade da fase líquida depende da relação entre os óxidos alcalinos e a sílica ou alumina presente, sendo que o óxido de potássio baixa a temperatura de formação desta fase líquida e diminui a sua viscosidade. A formação de uma quantidade excessiva de fase líquida ou uma grande diminuição da sua viscosidade pode levar à deformação dos produtos cerâmicos durante a cozedura [10].

Na formulação dos produtos cerâmicos também é necessário adicionar quartzo (sílica). Esta MP serve como material inerte, visto a sua temperatura de fusão ser elevada, cerca de 1713°C [11]. A sua introdução também é feita pelas argilas e feldspatos. A presença do quartzo promove uma estrutura mais aberta (de maior porosidade) que facilita a saída da água e de gases originados pela decomposição de matéria orgânica durante a cozedura, mas tem também um papel na viscosidade da fase líquida, reduzindo a retração e as (eventuais) deformações que possam ocorrer durante a co-

zedura. À temperatura ambiente o quartzo tem estrutura trigonal (fase α), sofrendo transformação alotrópica aos 573°C, para uma estrutura hexagonal (fase β), sendo esta temperatura crítica no processo de cozedura. A 870°C ocorre ainda a transformação da fase β em tridimite [12].

Por fim, temos os carbonatos de cálcio, magnésio e lítio. O carbonato de cálcio (o constituinte que se pretende substituir neste estudo), decompõe-se perto dos 900°C, formando óxido de cálcio e libertando CO₂. Este óxido pode reagir com a sílica e a alumina resultantes da decomposição das argilas formando fases cristalinas como a anortita em zonas ricas de cálcio ou a mulite em zonas mais pobres. Este óxido pode ainda originar hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) [11]. O aumento da percentagem de carbonatos leva ao incremento da absorção de água das peças cerâmicas já cozidas, diminuindo a retração linear. [10].

2.2 Processamento de Materiais Cerâmicos

O processo cerâmico inicia-se com a seleção da composição da pasta, função das características finais desejadas e da aplicação do produto final. A preparação da pasta consiste na mistura dos componentes nas proporções desejadas com água, sendo a quantidade desta dependente do processo de conformação que irá ser utilizado .

2.2.1 Conformação

Atualmente existem diversos processos de conformação dos materiais cerâmicos que permitem por um lado, produzir formas complexas e, por outro, produzir séries com boa cadência e com boa reprodutibilidade. A escolha do processo de conformação além de depender dos fatores já mencionados, está dependente do tipo de material cerâmico. Dependendo da pasta cerâmica a conformação pode ser feita por via seca ou semi-seca, plástica ou húmida.

Na conformação por via seca, usam-se pós cerâmicos ou granulados, com 5-8 % (em massa) de humidade . Nesta via a prensagem é a técnica mais comum, podendo ser unidirecional ou isostática, produzindo-se pavimento/revestimento e loiça. Durante a prensagem unidirecional é possível variar a forma como a pressão é aplicada: i) é exercida inicialmente uma pressão mais baixa, para permitir a aglomeração e compactação do pó e a expulsão do ar, sendo posteriormente aplicada a pressão desejada, ii) é aplicada em dupla carga, em que são prensadas duas camadas de pó em etapas distintas, primeiro o pó atomizado e de seguida o micronizado. A compactação do pó também pode ser feita ciclicamente, recorrendo a vibração ou com temperatura. No caso da prensagem iso-estática é exercida pressão em todas as direções, sendo utilizados moldes flexíveis mergulhados em fluidos que são comprimidos. Este tipo de prensagem permite obter uma densidade mais uniforme ao longo da peça. A prensagem permite produzir peças com formas geométricas simples, podendo ser contínua, atingindo-

se uma boa produtividade. A prensagem facilita a secagem, diminuindo o tempo desta etapa, reduz a retração verde-seco, e consequentemente os defeitos associados ao processo de conformação [13].

A conformação plástica é adequada para pastas com cerca de 20 % de humidade. Existem quatro técnicas principais: modelagem manual, extrusão, prensagem plástica e contra-moldagem plástica com moldes. A moldagem manual é utilizada no fabrico de artesanato, sendo a técnica mais simples, podendo ser auxiliado por uma roda de oleiro ou instrumentos simples. Na segunda técnica a pasta é introduzida numa extrusora, que por ação mecânica de um hélice sem fim, compacta a pasta e empurra-a por um orifício designada de fieira, donde sai continuamente e com secção uniforme. A pasta já conformada é posteriormente cortada podendo ser feito automaticamente ou manualmente. A prensagem plástica é semelhante à prensagem por via seca, sendo geralmente utilizada para produzir louça e pavimentos. Para formas mais complexas e com simetria esférica tais como pratos e chávenas, utiliza-se a contra-moldagem plástica com moldes, podendo ser feita recorrendo a jaula ou a rollers, onde a pasta é colocada a rodar num molde e com auxílio a uma ferramenta é conformada, podendo estes processos serem automatizados, produzindo peças com boa cadência [13]. Neste trabalho os provetes e o produto final foram conformados através da extrusão plástica.

Na conformação por via húmida as pastas têm cerca de 40 % (em massa) de H_2O , encontrando-se no estado líquido com as suas partículas suspensas na água, ao qual se chama barbotina (ou suspensão). As duas técnicas mais comuns são o enchimento à lambugem e o enchimento sobre pressão. O enchimento à lambugem consiste em vaziar barbotina num molde de gesso com a forma exterior da peça a ser produzida. Por capilaridade, o molde de gesso vai absorvendo a água da barbotina em contacto com o molde, obrigando à formação de uma parede sólida de sedimento. A espessura desta parede vai depender do tempo em contacto com o molde, da porosidade do molde, e da viscosidade e densidade da barbotina. Estes fatores têm de estar em equilíbrio: ser fluída o suficiente para preencher o molde e permitir a saída contínua do meio suspensor para o molde, por capilaridade; ser suficientemente viscosa para permitir a formação de um depósito mecanicamente consistente; ter o mínimo de água para não saturar a porosidade do molde e minimizar a posterior retração verde-seco da peça cerâmica. Após a obtenção da espessura pretendida o excesso de barbotina é vazado e a peça é deixada a secar dentro do molde. Finalmente, após algum tempo, a peça é desmoldada. O enchimento sob pressão, como o próprio nome indica, consiste em manter a barbotina sobre pressão em moldes fechados, geralmente poliméricos, que têm pequenas tubagens que permitem retirar a água da barbotina. Produz peças com um bom acabamento superficial e elevada precisão dimensional, podendo ser automatizado ao contrário da técnica anterior. No entanto, as máquinas necessárias e os moldes usados no enchimento sob pressão são caros, justificando-se apenas para a produção de grandes séries [13].

2.2.2 Secagem

A secagem é uma etapa central no processo produtivo de peças cerâmicas. Aqui a humidade é retirada das peças conformadas, aumentando a sua resistência mecânica. É possível realizar acabamentos e/ou aplicar decoração aos produtos. Quando se planeia um ciclo de secagem tem-se como objetivos a redução do tempo e do consumo de energia e evitar a ocorrência de defeitos. Visto haver perda de massa e retração volumétrica significativas, é necessário ter em atenção as condições de secagem. Assim, gradientes de temperatura e de humidade dentro da peça deverão ser evitados, pois podem gerar tensões internas que favorecem deformações e defeitos nas peças finais. Geralmente a secagem das peças cerâmicas é feita através de ar quente, sendo a água eliminada sob a forma de vapor, existindo fenómenos de transferência de calor do ar para o corpo, e de humidade do corpo cerâmico para o ar. A cinética destas transferências está condicionada pelo tamanho e forma da peça, pela temperatura, humidade e velocidade de circulação do ar usado para secar. Para esta etapa pode-se usar secadores descontínuos que necessitam ser carregados e descarregados manualmente, ou secadores contínuos que usam contra-corrente de ar, variando a humidade e temperatura ao longo do secador, permitindo secar mais peças em menos tempo [13].

2.2.3 Cozedura

Apesar dos produtos crus já apresentarem a forma final (mas não a dimensão final), não possuem propriedades que permitam a sua utilização. Assim, torna-se necessário a sua consolidação da sua estrutura através de ciclos térmicos. Durante a cozedura, ocorrem reações físicas e químicas nos produtos cerâmicos, que levam ao aumento da densidade e da resistência mecânica, ocorrendo também retração. As peças cerâmicas apresentam muita porosidade, sendo necessário aplicar um revestimento, chamado vidrado de maneira a obter impermeabilizar o material e obter as propriedades estéticas que se pretende. O ciclo de cozedura é definido por um conjunto de condições: temperatura máxima, velocidades de aquecimento e de arrefecimento, tempo e características do ar dentro do forno.

Para desenhar este ciclo, é necessário ter em atenção as reações e mudanças dimensionais que ocorrem nos corpos cerâmicos. Até aos 200 °C ocorre a eliminação da água adsorvida pelas argilas, sendo de seguida eliminada a água que se encontra entre as camadas dos argilominerais, perdendo estes a sua estrutura em folhas entre os 350 °C e os 550 °C. Aos 573 °C ocorre a transformação reversível do quartzo já mencionada anteriormente, sendo acompanhada de um aumento de volume. As reações seguintes estão associadas à decomposição dos carbonatos presentes na estrutura, sendo que estes formam um óxido e libertam dióxido de carbono. Caso esteja presente, o primeiro carbonato a decompor-se é o de magnésio (a 600°C), sendo seguido pelo de lítio a 618 °C e, por fim, o carbonato mais comum, o de cálcio (entre os 800 e 900 °C). Aos 1000 °C os fundentes presentes começam a

fundir e a formar a fase amorfa da estrutura que a consolida. Após este ponto dá-se início de reações entre os elementos presentes formando-se novas fases [5, 14].

O arrefecimento tem de ser suficientemente lento para permitir uma solidificação gradual da fase líquida, permitindo a sua cristalização (total ou parcial), e suficientemente rápida para impedir a deformação ou o aparecimento de gradientes de densidade na peça. Atenção especial deve ser dada à temperatura perto dos 573°C com a reversão da transformação do quartzo, que causa a rápida diminuição de volume, que pode levar à fratura dos produtos cozidos.

2.3 Incorporação de Resíduos na Indústria Cerâmica

A incorporação de resíduos tem-se tornado uma prática comum e transversal a vários setores industriais. Esta prática está inerente ao modelo da economia circular que se opõe ao modelo da economia linear que já não serve as necessidades da sociedade moderna. No antigo modelo de economia linear os recursos são extraídos, usados no processo produtivo, não existindo a preocupação do impacto causado por estas etapas no desenvolvimento futuro, onde a escassez de matérias primas é um dos impactos mais severos.

O modelo de economia circular baseia-se no desenvolvimento económico, sustentável e eficiente, através da aposta na produção de produtos e materiais duradouros, mantendo o seu valor por mais tempo. No desenvolvimento destes produtos também é promovida a redução do uso de matérias primas virgens, sendo incentivada a reparação, recuperação e até reciclagem de produtos e materiais já existentes [2]. Este incentivo leva a que um produto seja aproveitado ao máximo até ao seu final de vida, diminuindo os impactos causados pelo real custo da sua produção, podendo ser reintroduzido no ciclo produtivo de outro produto, como recurso ou matéria prima, criando assim o ciclo da economia circular. Para tal é necessário criar uma simbiose entre o uso eficiente dos recursos disponíveis e em circuitos fechados (também designados de eco-parques) [15] para o aproveitamento de resíduos e subprodutos entre diversos sectores industriais. O aumento da eficiência energética dos processos produtivos assim como o uso e reaproveitamento da água estão também presentes.

A implementação do modelo de economia circular ainda enfrenta muitas resistências, sendo a maior parte de carácter burocrático, nomeadamente na gestão e classificação de resíduos. No entanto, a nível nacional, a Agência Portuguesa do Ambiente tem feito esforços para alterar da classificação de alguns resíduos para subprodutos, considerando este um ponto fundamental para a implementação bem sucedida da economia circular.

Na produção de produtos cerâmicos existe um consumo intensivo de matérias primas, água e energia, gerando fortes impactos ambientais. Estas circunstâncias, aliadas à exploração excessiva dos recursos naturais da terra e à promoção, por parte da união Europeia, de um desenvolvimento sus-

tentável aliado à economia circular que pretende transformar resíduos em recursos, tornam a indústria cerâmica interessante para a incorporação de resíduos, provenientes de outras atividades económicas.

As formulações de pastas cerâmicas a partir de matérias primas naturais apresentam muitas vezes flutuações composicionais. Aliado ao facto de se atingir o produto final através de cozimentos a altas temperaturas, é possível introduzir os mais diversos tipos de resíduos nas matrizes cerâmicas [16].

No caso da empresa MCS, esta prática é recorrente. As peças produzidas e não conformes são recolhidas e transportadas até às unidades de preparação de pastas cerâmicas do grupo, sendo denominados de cacos vidrados. Nestas unidades, o caco é moído e re-introduzido nas formulações das pastas, sendo gerados menos resíduos, contribuindo para a sustentabilidade deste setor.

No grupo de investigação em que este trabalho foi desenvolvido, também se estudou a incorporação de lamas de cromo e níquel, provenientes de processos de galvanização, para corar pastas de grés [17]. A introdução desses mesmos resíduos também foi estudada para pastas de barro [18], tendo sido estudado o efeito dos metais pesados nas propriedades finais dos produtos cerâmicos. Neste tipo de pastas ainda foram encontrados estudos sobre a incorporação de cinzas volantes resultantes da queima de carvão [16].

Para a introdução de resíduos a sua caracterização química, mineralógica, morfológica, granulométrica e térmica é fundamental assim como a avaliação do grau de toxicidade. É importante tomar medidas adequadas para o armazenamento, manuseamento e, caso necessário para a aplicação de pré-tratamento. É ainda necessário garantir a homogeneidade dos resíduos assim como a sua estabilidade composicional ao longo do tempo, de maneira a não se adaptar o processo produtivo de acordo com o lote de resíduos, o que iria constituir uma barreira e um constrangimento em adotar os resíduos como matérias primas.

Por fim os resíduos utilizados na indústria cerâmica estão geralmente divididos em quatro categorias, com base no seu papel durante a produção e nas propriedades finais dos produtos: inertes/refratários, fundentes, modificadores de plasticidade e corantes [16].

2.4 Resíduos em Estudo

Os resíduos de bivalves utilizados neste estudo provêm da criação e consumo de moluscos da indústria alimentar. Estes moluscos podem ser criados em aquacultura ou capturados em ambiente marinho, sendo depois canalizados para a indústria transformadora ou para o setor da restauração. A parte orgânica - o molusco – é consumida sobrando a casca, que corresponde a 75 % do seu peso total [19]. Em 2015, na Europa produziram-se 598.000 toneladas de bivalves [20] e em 2019, Portugal produziu 6.683 toneladas, segundo a base de dados PORDATA [21], registando-se um crescimento de 300 % relativamente a 2014. Na indústria transformadora, o bivalve é processado, podendo ser retirado

apenas o molusco, ou podendo ser armazenado e vendido ainda com as cascas. No primeiro caso, o resíduo de cascas é gerado diariamente, constituindo um encargo para a empresa. Segundo a empresa de recolha de resíduos VALORSUL [22] cerca de 75 euros por tonelada de resíduo, além do impacto ambiental que causa ao ser depositado em aterros.

No caso do setor da restauração, é difícil ter acesso aos resíduos de bivalves assim como nos produtos de bivalves com cascas vendidos em superfícies comerciais. A indústria de extração de molusco reúne, assim, condições para o fornecimento de resíduos de bivalves continuamente para a indústria cerâmica, promovendo um desenvolvimento de uma economia circular.

Vários estudos revelaram que as cascas de bivalves são compostas de 95 a 99 % (em massa) por carbonato de cálcio na forma de calcite ou de aragonite, tendo também uma pequena matriz orgânica [19, 23]. Após a extração do molusco as cascas apresentam resíduos orgânicos e um elevado teor de humidade, não estando em condições de serem incorporados diretamente nas de pastas cerâmicas. Idealmente estes resíduos teriam de ser secos e a matéria orgânica removida antes de serem fornecidos. De acordo com a literatura, atualmente estes resíduos são reaproveitados como agregados para a construção [19], como biofiltro para o tratamento de águas residuais, como suplemento de cálcio na alimentação ou para os solos [24] e ainda para aplicações em biocerâmicos [25] ou como reforço para biocompósitos de PLA [26].

Neste trabalho foram estudados dois tipos de cascas de bivalves - ostras e mexilhões. As cascas de ostras foram recolhidas num restaurante de Aveiro. Segundo a base de dados PORDATA [21], em 2019 foram produzidas 1.689 toneladas de ostras, tendo sido registado um aumento de 400% em relação a 2014. Este crescimento foi possível graças ao investimento das empresas e ao apoio financeiro por parte do estado português para a construção de viveiros de aquacultura.

As cascas de mexilhão utilizadas neste estudo foram fornecidas pela Finisterra, uma empresa localizada em Sagres, dedicada à produção aquícola de bivalves em mar aberto e à sua transformação. A empresa produz anualmente entre 3.000 a 5.000 toneladas de mexilhão fresco biológico. A sua unidade de transformação tem capacidade para processar até 20 toneladas por dia de bivalves, nomeadamente ostras, vieiras e mexilhões. Após a desnaturação dos bivalves as cascas são recolhidas e dispostas num aterro. Em 2019, em Portugal, foram produzidas 1.457 toneladas de mexilhão, sendo esperado um aumento nos próximos ano, tanto na produção de mexilhão como dos outros tipos de bivalves [27].

3

Procedimento Experimental

Conteúdo

3.1	Matérias Primas e Pastas Preparadas	16
3.2	Caracterização das Matérias Primas e Formulações	23

Neste capítulo são referidas as matérias primas utilizadas (virgens e resíduos), os pré-tratamentos efetuados e é descrita a metodologia usada na sua caracterização. São apresentadas as formulações usadas, assim como a sua preparação e caracterização, tanto a nível laboratorial como para o scale-up. Por fim é apresentada a metodologia seguida para o processamento e caracterização dos pratos produzidos.

3.1 Matérias Primas e Pastas Preparadas

3.1.1 Matérias Primas Virgens

Foram disponibilizadas pela empresa MCS, as matérias primas virgens (argila, caulino, sílica e calcite) necessárias para a formulação de uma pasta de faiança. De modo a atenuar eventuais oscilações na composição da pasta foram usados dois caulinos (C1 e C2) e duas argilas (A1 e A2). Excetuando a argila A2, as restantes matérias plásticas não foram pré-tratadas exibindo um teor de humidade considerável e uma larga gama de tamanhos. A argila A2 foi previamente diluída, peneirada, filtro-prensada e extrudida em forma de "noodles". A sílica (S1) e a calcite (CC1) utilizadas neste trabalho encontravam-se micronizadas, ou seja, com um tamanho de partícula reduzido (micrométrico) e sem humidade.

As MP foram preparadas e caracterizadas do mesmo modo que as pastas desenvolvidas (descrito no subcapítulo 3.1.3.B).

3.1.2 Resíduos

Os resíduos (cascas de ostras e de mexilhão) utilizados neste trabalho foram fornecidos sem nenhum pré-tratamento, ou seja, tal como foram recolhidos (figura 3.1). No caso das cascas de ostras, uma vez que era visível a presença de matéria orgânica na casca exterior, procedeu-se à sua lavagem com uma escova de aço. Ambos os resíduos foram secos durante 24h numa estufa a 100°C. Para se proceder à substituição da calcite na pasta de faiança optou-se por reduzir o tamanho de partícula dos resíduos até à granulometria da calcite fornecida pela MCS. Para comparar a granulometria das matérias primas usou-se o parâmetro D50 obtido por difração laser por via húmida, que corresponde ao diâmetro de partícula de 50 % da distribuição acumulada, em peso [28]. Na operação de moagem recorreu-se a um moinho vertical, com jarros de 1L de capacidade e com uma velocidade pré-definida de 380 rpm.

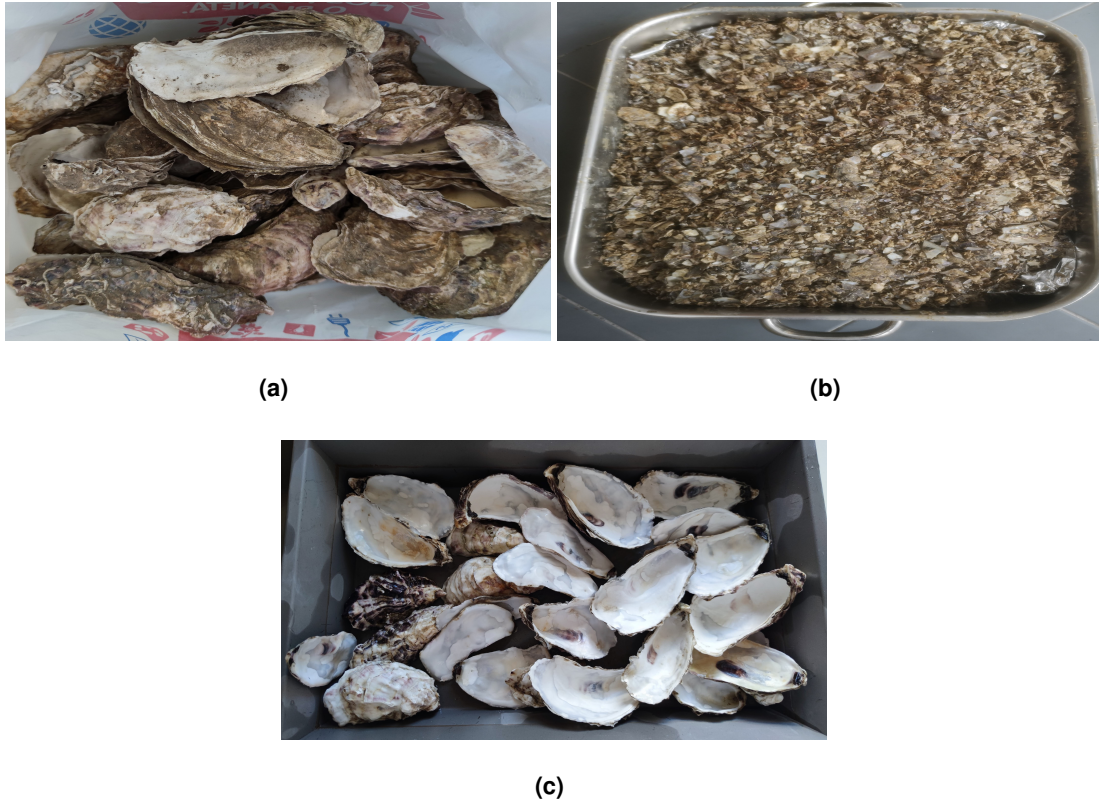


Figura 3.1: Resíduos fornecidos para o presente estudo: a) Cascas de ostra; b) Cascas de mexilhão; c) Cascas de ostras após lavagem.

Para evitar a deposição do material durante a operação de moagem dos resíduos adicionou-se 8 % (em massa) de caulino. Assim, a composição da bio-calcite é 92 % (em massa) de resíduo e 8 % (em massa) de caulino. Para este efeito, de entre os dois caulinos fornecidos, optou-se por utilizar o que apresentava uma granulometria mais próxima da calcite fornecida, de maneira a reduzir o tempo de moagem necessário, tendo sido utilizado o caulino C1.

Numa primeira abordagem avaliou-se a granulometria da biocalcite de 20 em 20 minutos até se obter o D50 desejado. Uma vez atingido o valor pretendido a biocalcite foi retirada do jarro para um recipiente e peneirada com uma malha de 720 μm para evitar a introdução de outros resíduos. Para ajudar a peneiração foi adicionada água e deixaram-se as biocalcites a secar na estufa a 100 °C durante 24h.

3.1.3 Pastas

Neste subcapítulo é abordada a preparação da pasta de faiança com as matérias primas virgens e as diferentes formulações preparadas com a substituição da calcite por biocalcite.

3.1.3.A Definição das Formulações

Para estudar o efeito da substituição da calcite por biocalcite foram preparadas pastas com diferentes percentagens de substituição de calcite por biocalcite proveniente das cascas de ostras e de mexilhão. Simultaneamente foram preparadas pastas de faiança só com MP virgens, para servirem de controlo às pastas preparadas com os dois tipos de biocalcite, STD B e STD O.

As pastas STD possuem 12 % (em massa) de calcite. Nas formulações em que foi utilizada a biocalcite a substituição da calcite não pode ser direta (na proporção de 1:1) tendo de se ter em conta que apenas 92 % (em massa) das biocalcites introduzidas é carbonato de cálcio e os restantes 8 % (em massa) é caulino C1. Assim, é necessário recalcular a quantidade de biocalcite e caulino C1 necessária para se obter a mesma composição final.

Neste estudo preparam-se três pastas com diferentes percentagens (em massa) de substituição da calcite CC1 por biocalcite de cascas de ostras (% de substituição, em massa): 0 %, 50 % e 100 %, pastas STD O, OS50 e OS100, respetivamente. No caso da biocalcite de cascas mexilhão foram preparadas cinco pastas (% de substituição, em massa): 0 %, 25 %, 50 %, 75 % e 100 %, designadas de STD B, B25, B50, B75 e B100, respetivamente.

A influência da granulometria da biocalcite das cascas mexilhão nas propriedades finais da pasta também foi estudada. Para tal, moeram-se as cascas de mexilhão até obter um valor de D50 de 3,36; 5,36 e 6,36 μm . Em seguida, prepararam-se três pastas, com a substituição total da calcite, por estas três biocalcites: B100G3, B100G5 e B100G6. Na tabela 3.1 encontram-se as formulações preparadas assim como as fontes de carbonato de cálcio de cada uma.

Tabela 3.1: Fonte de carbonato de cálcio das pastas preparadas.

Formulação	Fonte de CaCO_3 (%)		
	Calcite CC1	Cascas de Ostras	Cascas de Mexilhão
STD O	100		
OS50	50	50	
OS100		100	
STD B	100		
B25	75		25
B50	50		50
B75	25		75
B100			100
B100G3			100
B100G5			100
B100G6			100

3.1.3.B Preparação das Pastas

A preparação das pastas começou com a pesagem das matérias primas, de maneira a obter-se uma composição semelhante à pasta de faiança produzida. Visto tratar-se de um ensaio laboratorial as

matérias primas utilizadas encontravam-se secas pois as argilas e os caulinos foram deixados previamente a secar numa a estufa a 100 °C por 24 h. Através da fórmula de Brongniart, na equação 3.1), é possível determinar a quantidade de material seco e o volume de água necessário para preparar uma suspensão com uma densidade específica:

$$P = (D - 1000) \times \left(\frac{S}{S - 1} \right) \quad (3.1)$$

em que:

P= Massa dos sólidos secos em 1000mL de suspensão (g);

D= Densidade da suspensão (g/L);

S= Densidade real dos sólidos (g/cm³)

Considerou-se a densidade de sólidos de 2,58 g/cm³, a densidade de suspensão de 1400 g/L (valores utilizados na fábrica para esta pasta) e preparou-se 1 kg de cada pasta. Foi feita a homogeneização da mistura recorrendo a um agitador, até se homogeneizar a suspensão. O tempo desta etapa variou de pasta para pasta, sendo que para a tornar mais rápida deixaram-se os sólidos já pesados no volume de água pretendido 12 horas antes da agitação. Após a homogeneização procedeu-se à peneiração da suspensão, recorrendo a uma malha de 125 µm e avaliou-se a sua distribuição granulométrica por difração laser.

Após os procedimentos descritos anteriormente as pastas foram vazadas para moldes de gesso, para desidratarem até atingir a humidade pretendida para a extrusão, entre 18 e 21 % dependendo da pasta e das condições externas (como a temperatura e a humidade).

De seguida dividiram-se as pastas em blocos com menor volume de material e estes foram batidos com o objetivo de retirar o ar presente no seu interior e evitar defeitos nos provetes. As pastas foram então extrudidas, recorrendo a uma extrusora de pistão sem vácuo (figura 3.2), com uma saída circular de 8 mm de diâmetro, sendo os provetes extrudidos com comprimento de 150 mm. De cada pasta foram extrudidos 10 provetes para avaliar o módulo de rutura à flexão (MRF) em seco e 10 provetes para cada temperatura de cozedura (figura 3.3). Nestes últimos, após a extrusão, foram feitas duas marcas com 100 mm de distância, com auxílio de um paquímetro para se avaliar a retração verde-seco após a secagem durante 24 h a 100 °C e a retração seco-cozido para cada temperatura de cozedura.

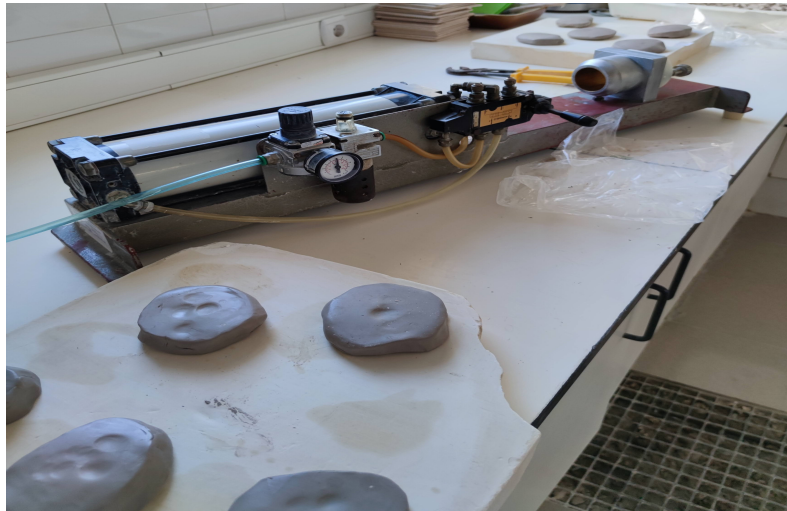


Figura 3.2: Extrusora utilizada e pedaços de pasta já batidos, prontos a serem extrudidos.

Para avaliar a humidade de extrusão e a perda ao rubro das pastas foram prensadas, num molde de gesso, placas retangulares com 98x64x7 mm de dimensões (figura 3.3). Cada placa foi pesada logo que conformada, depois de seca (24 h a 100 °C) e após ter sido cozida, obtendo-se assim os dados necessários para calcular a humidade da pasta na altura da extrusão e a perda ao rubro para cada temperatura de cozedura.



Figura 3.3: Provetes extrudidos e placas prensadas: a) Secos; b) Cozidos a 1100°C.

A curva de cozedura dos provetes encontra-se representada na figura 3.4. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até se atingir a temperatura máxima pretendida, onde foi estabelecido um patamar de uma hora. O arrefecimento dos provetes ocorreu dentro do forno, sem ar forçado e estes foram retirados apenas quando o forno atingiu a temperatura ambiente.

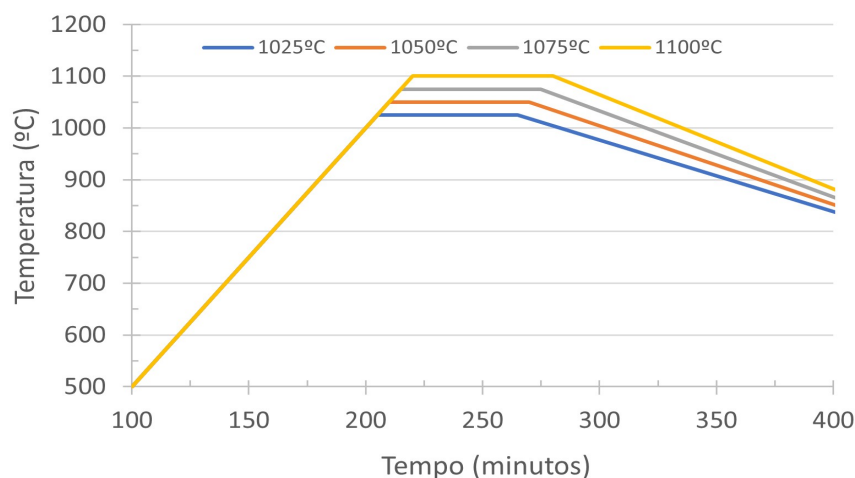


Figura 3.4: Curva de cozadura dos provetes preparados.

Os provetes preparados com a pasta com biocalcite de cascas de mexilhão foram cozidos a quatro temperaturas: 1025, 1050, 1075 e 1100 °C. A pasta com biocalcite de cascas de ostras e as preparadas na planta piloto foram cozidas apenas a três temperaturas (1025, 1050, 1075 °C).

3.1.3.C Scale-Up

De maneira a estudar-se a viabilidade de uma produção industrial das pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão realizou-se um ensaio na planta piloto disponível na empresa MCS. Das pastas preparadas em laboratório foram escolhidas duas com substituição total da calcite: a B100 e a B100G3. Foram preparados 300 kg destas pastas e também da STD para controlo. Estas pastas foram identificadas como STDPP, B100PP e B100G3PP, sendo o "PP" referente à sua preparação na planta piloto.

Primeiro procedeu-se à preparação da biocalcite, começando com a moagem das cascas de mexilhão (92 % em massa) e do caulino C1 (8 % em massa) num moinho com 50 kg de capacidade. A distribuição granulométrica ao longo da moagem foi controlada de 4 em 4 h por difração laser.



Figura 3.5: Moinho e turbo-diluidor utilizados na planta piloto.

Após a moagem procedeu-se à diluição das MP num turbo-diluidor com uma tonelada de capacidade durante 4 horas. A barbotina foi preparada com uma densidade de 1450 g/L.

As suspensões preparadas foram filtro-prensadas, para retirar o excesso de água e, em seguida, as pastas assim obtidas foram extrudadas. Utilizou-se uma extrusora de parafuso, com vácuo, com uma saída (fieira) de 30 cm, tendo sido extrudidos vários cilindros (com cerca de 18 kg) de cada pasta. As pastas preparadas na planta piloto foram caracterizadas de igual modo às pastas preparadas previamente.



Figura 3.6: Filtro-prensa e extrusora utilizados na planta piloto.

3.1.3.D Produto Final

Com os lotes preparados na planta piloto foram produzidos pratos, na empresa José Carlos Mateus, uma pequena unidade de fabrico de peças cerâmicas, localizada nas Caldas da Rainha. Os pratos

foram conformados por prensagem plástica, numa prensa unidirecional. A superfície dos pratos não é lisa, contendo uns detalhes que permitem testar a plasticidade das pastas desenvolvidas. Uma vez conformados estes foram secos numa estufa a 100 °C durante 24 h de maneira a retirar toda humidade. Em seguida foram sujeitos a uma cozedura a 1050 °C com um ciclo idêntico ao utilizado no laboratório (figura 3.4). Uma vez cozidos, foi aplicado, por pulverização, um vidro branco brilhante e cozidos novamente a 1000 °C na mesma unidade fabríca. Simultaneamente foram preparados e cozidos provetes de controlo, semelhantes aos das etapas anteriores. Os pratos foram submetidos a ensaios de absorção de água e de resistência ao fendilhamento, sendo os provetes avaliados relativamente à retração seco-cozido, módulo de rutura à flexão em cozido e absorção de água e as placas relativamente à cor.

3.2 Caracterização das Matérias Primas e Formulações

Neste subcapítulo irão ser descritos os ensaios realizados para caracterizar as matérias primas (virgens e resíduos), as pastas preparadas e o produto final (cozido).

3.2.1 Humidade

A humidade está relacionada com a quantidade de água presente no material. Através da equação 3.2 é possível calcular o teor de humidade.

$$\% H = \frac{P_m - P_s}{P_m} \times 100 \quad (3.2)$$

Em que:

P_m = peso da amostra húmida (g)

P_s = peso da amostra seca (g)

Para determinar o teor de humidade das argilas e dos caulinos, foi retirada uma amostra dos mesmos para tabuleiros com tara conhecida, sendo posteriormente pesadas obtendo-se o peso das amostras húmidas. Estas foram secas numa estufa a 100 °C durante 12 h e pesadas novamente, obtendo-se assim o peso em seco.

O teor de humidade das matérias primas não plásticas foi medido no aparelho Mettler Toledo HE53.

Para as formulações o teor de humidade que as pastas possuíam quando foram extrudidas também foi avaliado recorrendo às placas prensadas. Para tal, foi registado o seu peso após prensagem e após secagem numa estufa a 100 °C durante 12 h.

3.2.2 Retração

De maneira a avaliar a variação dimensional de cada formulação, determinou-se a retração durante o processo de secagem (retração verde-seco (R_{vs})) e durante o processo de cozedura (retração seco-cozido (R_{sc})). A primeira (R_{vs}) está relacionada com a quantidade de água presente na pasta. A R_{sc} relaciona-se com as reações que ocorrem durante a cozedura. Após a extrusão fizeram-se, com o auxílio de um paquímetro, duas marcas com uma distância de 100 mm entre si. Esta distância foi medida após a secagem e após a cozedura de modo a calcular a percentagem de R_{vs} (equação 3.3) e a R_{sc} (equação 3.4).

$$R_{vs} = \frac{L_{verde} - L_{seco}}{L_{verde}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$R_{sc} = \frac{L_{seco} - L_{cozido}}{L_{seco}} \times 100 \quad (3.4)$$

Em que:

L_{verde} = Comprimento inicial (100mm);

L_{seco} = Comprimento dos provetes secos;

L_{cozido} = Comprimento após cozedura.

3.2.3 Composição Química

Para identificar e quantificar a composição química, tanto das MP utilizadas como das formulações preparadas, recorreu-se à espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX). Nesta técnica é aplicada uma fonte de energia à amostra, provocando a excitação dos átomos presentes, que por sua vez vão emitir fotões com um comprimento de onda na gama dos raios-X, tendo cada elemento uma energia e um comprimento de onda característico. Através da determinação do número de fotões emitidos para cada comprimento de onda detetado é possível quantificar os elementos presentes [29]. Para este estudo as MP virgens, os resíduos (cascas de mexilhão e de ostras) e as pastas preparadas foram analisadas num espectrómetro Hitachi X-Supreme 8000. Para complementar a análise química, procedeu-se à análise da percentagem de carbono e enxofre num laboratório externo.

3.2.4 Perda ao Rubro

Durante o processo de cozedura ocorre perda de massa, maioritariamente associada à decomposição dos carbonatos e à queima de matéria orgânica. A perda ao rubro é a quantificação (em percentagem) dessa perda de massa após cozedura e foi determinada para todas as amostras cozidas através da equação 3.5:

$$\% \text{ P.R} = \frac{\text{Pseco} - \text{Pcozido}}{\text{Pseco}} \times 100 \quad (3.5)$$

Em que:

Pseco= peso da amostra seca;

Pcozido= peso da amostra cozida.

3.2.5 Composição Mineralógica

Para identificar as fases cristalinas presentes num material recorre-se à Difração de Raios-X (DRX). Ao incidir na estrutura cristalina, os raios-X vão ser refletidos com o mesmo comprimento de onda que o raio incidente, no entanto apenas a radiação refletida por átomos com planos descritos pelo índice de Miller que respeitem a Lei de Bragg (equação 3.6) formam uma interferência construtiva, obtendo-se um padrão característico [30], que é comparado posteriormente com padrões de referência fornecidos pelo *International Centre of Diffraction Data* [31].

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad (3.6)$$

Em que:

d - distância interplanar;

Θ - ângulo de incidência da radiação;

n - ordem de difração;

λ - comprimento de onda da radiação incidente.

Neste estudo foi usado um difratómetro PANalytical's X'Pert PRO MRD, com um intervalo de $0,02^\circ$ 2Θ e um tempo de aquisição de 10 segundos usando radiação $K\alpha\text{Cu}$. No caso das matérias primas o varrimento foi entre os 20° e 60° 2Θ e para as formulações entre 5° e 80° 2Θ .

3.2.6 Análises Térmicas

Para avaliar a variação de massa e as transformações que ocorrem durante o processo de cozedura realizou-se a análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) às matérias primas e às formulações.

Na análise termogravimetria (TG) é avaliada a variação da massa do material com o aumento da temperatura. Estas perdas de massa ocorrem devido à remoção de água (adsorvida e estrutural), queima da matéria orgânica e decomposição de carbonatos [14], sendo possível também calcular a perda ao rubro.

A análise térmica diferencial (ATD) permite determinar a variação de energia de um material quando este é sujeito a um aumento de temperatura, ou seja, se ocorrem reações endotérmicas (que absorvem calor) ou exotérmicas (que libertam calor). Estas reações ocorrem devido à formação de novas fases cristalinas, à decomposição de carbonatos, queima de matéria orgânica e perda de água [14].

Neste estudo efetuou-se a caracterização do comportamento térmico das MP virgens, dos resíduos (cascas de mexilhões e de ostras) e das pastas preparadas. Para tal foi utilizado um aparelho de análises térmicas NEXTA STA300 com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min (e de 10 °C/min) até à temperatura de 1200 °C.

Para complementar a caracterização do produto cozido realizaram-se ensaios de dilatométrica às pastas preparadas, recorrendo ao dilatómetro NETZSCH DIL 402C. A taxa de aquecimento de 10 °C/min e o coeficiente de dilatação foi determinado para o intervalo entre os 100 °C e os 500 °C.

3.2.7 Distribuição Granulométrica

A difração por laser é uma técnica utilizada para avaliar a distribuição do tamanho de partículas de uma suspensão e que consiste em medir a variação angular de um laser que incide na amostra e é difratado até um detetor. Nesta técnica assume-se que as partículas têm forma esférica e que ocorre uma maior difração do raio laser para as partículas de menor tamanho, ou seja, o seu ângulo de difração é mais elevado. Por sua vez, as partículas que têm maior tamanho exibem um ângulo de difração menor [28].

Neste estudo a distribuição granulométrica das matérias primas e das formulações foram determinadas, por via húmida, num aparelho de difração laser MasterSizer 3000. No caso das matérias primas plásticas este ensaio foi efetuado após a sua mistura com água e peneiração com uma malha de 125 µm, para evitar riscar a célula de leitura do aparelho. No caso da sílica e da calcite, uma vez que foram fornecidas micronizadas, a sua distribuição granulométrica foi determinada diretamente, sem ser necessário peneirar. O controlo do tamanho de partícula das biocalcites durante o processo de moagem também foi efetuado com este aparelho. Sendo o objetivo a incorporação de biocalcite com um tamanho de partícula semelhante ao da calcite comercial, foram retiradas amostras ao longo da moagem para registar a diminuição do tamanho de partícula com o tempo.

A distribuição granulométrica das pastas preparadas foi determinada após a homogeneização e peneiração com uma malha de 125 µm, pelos motivos já referidos anteriormente.

3.2.8 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica foi realizada através da microscopia eletrónica de varrimento (MEV). O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se em incidir um feixe de eletrões numa amostra cap-

tando o sinal emitido pelos eletrões secundários ou retrodifundidos. Ao varrer a superfície da amostra ponto a ponto ou linha a linha e analisando os sinais emitidos com detetores de eletrões é possível criar uma imagem da superfície da amostra [32]. As amostras foram observadas no microscópio eletrónico Hitachi SU-70.

3.2.9 Módulo de Rutura à Flexão

A resistência mecânica dos provetes extrudidos foi medida através de ensaio de flexão a 3 pontos segundo a norma ISO 10545-4. Para tal utilizou-se um tensómetro ZWICK ROELL com uma célula de carga de 1N. O módulo de rutura à flexão dos provetes circulares foi calculado através da equação 3.7:

$$\text{MRF} = \frac{8Fl}{\pi d_M^3} \quad (3.7)$$

Em que:

MRF = Módulo de rutura à flexão (MPa = 10 kgf/cm²);

F = Força de rotura (KN);

L = Espaçamento entre apoios (cm);

D = Diâmetro do provete na zona de rutura (cm).

Foram obtidos os módulo de rutura à flexão (MRF) em seco e em cozido dos provetes preparados com as MP plásticas e com as pastas com biocalcite de cascas de mexilhão e de cascas de ostras.

3.2.10 Absorção de Água

A absorção de água é uma propriedade influenciada pela porosidade aberta. Estudou-se a percentagem de absorção de água dos provetes de todas as pastas preparadas, de acordo com a norma BS EN 1217:1998 é calculada através da equação 3.8:

$$\% \text{ AA} = \frac{M_H - M_S}{M_H} \times 100 \quad (3.8)$$

Sendo:

AA = Absorção de água;

M_H = Massa do provete húmido;

M_S = Massa do provete seco.

Inicialmente pesaram-se os provetes, obtendo-se assim a massa do provete seco, sendo de seguida colocados em água a ferver por duas horas e deixados arrefecer dentro da água por mais duas horas. Após o arrefecimento limpou-se o excesso de água na superfície e foram novamente pesados, obtendo-se a massa do provete húmido.

3.2.11 Cor

Para quantificar a cor do produto cozido mediram-se as suas coordenadas de cor e calculou-se a diferença de cor (ΔE) entre as diferentes amostras. Utilizou-se o colorímetro Konica Minolta CR300 e o espaço de cor HUNTERLAB, que se baseia na teoria da cor-oponente, que assume que o olho humano deteta a cor em três pares de opostos: L , a e b [33]. A escala L corresponde à luminosidade variando entre o preto (0) e o branco (100), a escala a representa a escala vermelho-verde sendo que quanto maior o seu valor mais vermelho, e por fim a escala b que representa o par amarelo-azul, sendo que maiores coordenadas correspondem a amarelo [34].

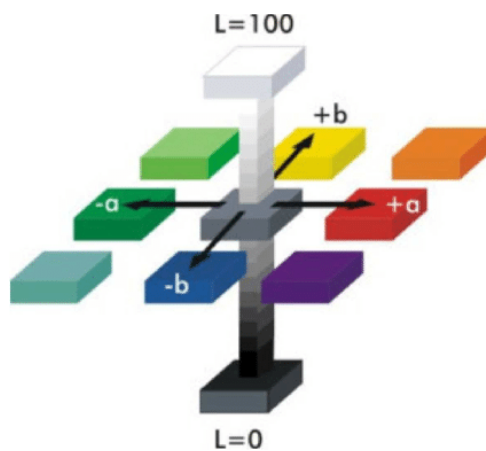


Figura 3.7: Espaço de cor HUNTERLAB.

Para quantificar a diferença de cor entre as pastas é necessário calcular a distância entre as coordenadas do padrão escolhido e das amostras, que é dado pelo vetor ΔE (equação 3.9). Caso este seja inferior a 1 a diferença de cor não é perceptível, entre 1 e 2 apenas um utilizador experiente consegue distinguir e caso seja superior a 2 a diferença de cor é evidente [35].

$$\Delta E = \sqrt{(L1 - L2)^2 + (a1 - a2)^2 + (b1 - b2)^2} \quad (3.9)$$

Em que:

L1, a1 e b1 - coordenadas do padrão;

L2, a2 e b2 - coordenadas da amostra.

3.2.12 Resistência ao Fendilhamento

Os produtos finais (pratos) após serem vidrados foram submetidos a ensaios de resistência ao fendilhamento segundo a norma ASTM C424 -93. Este ensaio serve de controlo de qualidade de produtos de louça de mesa que apresentam expansão por humidade, como é o caso dos produtos de

faiança. O ensaio consiste em submeter as amostras à pressão de 3,5 bar durante duas horas num forno autoclave, inspecionando a superfície dos produtos com o objetivo de procurar fendas no vidrado aplicado. Para o produto final poder ser comercializado não pode apresentar fendas no vidrado após ser submetido a 3 ciclos.

4

Resultados e Discussão

Conteúdo

4.1	Caracterização das Matérias Primas	32
4.2	Caracterização das Pastas Preparadas	44
4.3	Scale-Up - Planta Piloto	61
4.4	Avaliação do Produto Final	67

Neste capítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Inicialmente vão ser abordados os resultados referentes à caracterização das matérias primas virgens e dos resíduos utilizados. No segundo subcapítulo irão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos para as pastas preparadas com diferentes percentagens de substituição da calcite por biocalcite (cascas de mexilhão e de ostras). No terceiro subcapítulo serão apresentados os resultados referentes às pastas preparadas na planta piloto e no quarto os pratos obtidos a partir destas pastas.

4.1 Caracterização das Matérias Primas

Neste subcapítulo vão ser apresentados os resultados obtidos para as matérias primas e para os resíduos utilizados. Para facilitar a sua comparação, agruparam-se as argilas com os caulinos (MP plásticas) e a calcite com os resíduos e com a sílica (MP não plásticas). Vão ser apresentados os teores de humidade com que cada matéria foi fornecida, as distribuições granulométricas, a caracterização química e mineralógica, as análises térmicas e a cor. Para as MP plásticas ainda vão ser apresentados os resultados obtidos para os provetes extrudidos, nomeadamente a retração verde-seco (R_{vs}) e retração seco-cozido (R_{sc}) e o módulo de rutura à flexão (MRF) em cru e cozido e a absorção de água.

4.1.1 Matérias Primas Plásticas

Os teores de humidade com que as matérias primas plásticas foram fornecidas encontram-se patentes na tabela 4.1. A argila A1 contém 34,29 % em massa, sendo a que apresenta o teor de humidade mais elevado. Pelo contrário, destas quatro matérias primas, a argila A2 é a que apresenta o menor teor de humidade (1,93 % em massa), pois foi previamente diluída, peneirada e seca na fábrica em que o trabalho foi desenvolvido, sendo uma argila de valor acrescentado pronta a ser comercializada. Os caulinos apresentam valores de humidade próximos, sendo que o C1 contém 29,15 % e o C2 23,84 % (em massa).

No caso das pastas desenvolvidas em laboratório as matérias primas plásticas foram secas previamente. Pelo contrário, nas preparadas à escala semi-industrial (scale-up) foram utilizadas tal como fornecidas pelo que o teor de humidade foi necessário para reajustar as formulações.

Tabela 4.1: Teor de humidade das matérias plásticas fornecidas.

Matéria Prima	Humidade (% em massa)
A1	34,29
A2	1,93
C1	29,15
C2	23,84

As distribuições granulométricas das matérias primas plásticas encontram-se patentes na figura 4.1.

Constata-se que exibem uma distribuição granulométrica bimodal e que o tamanho de partícula mínimo e máximo são semelhantes (cerca de 0,7 e 6,5 μm). As matérias primas que exibem os menores valores de D50 são a argila A1 e o caulino C1, 5,53 e 5,94 μm , respectivamente. O D50 da argila A2 é 7,7 μm e do caulino C2 é 8,17 μm . Para as quatro MP o maior volume de partículas (mais de 70 % em massa) está entre os 2 e os 12 μm de diâmetro.

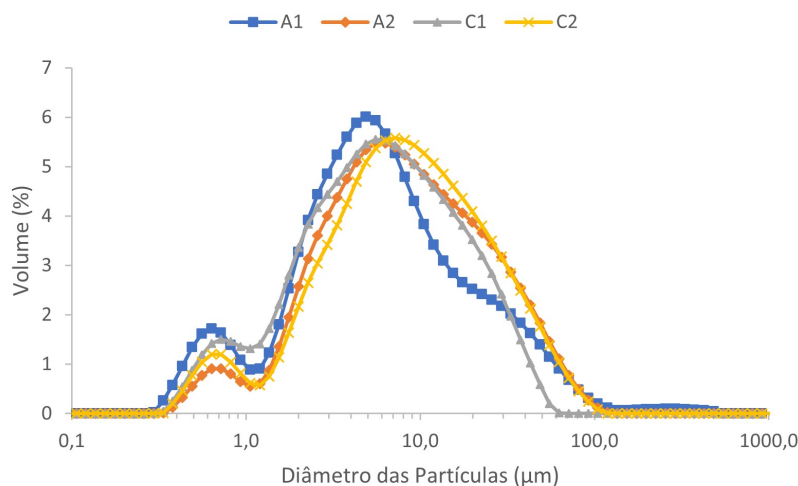


Figura 4.1: Distribuição granulométrica das matérias plásticas.

A composição química e perda ao rubro das matérias primas plásticas encontram-se patentes na tabela 4.2. Em todas elas o componente maioritário é o SiO_2 (53-55 % em massa), seguindo-se o Al_2O_3 (29-35 % em massa). A percentagem de SiO_2 é idêntica para as argilas e caulinos em estudo mas é um pouco inferior aos valores encontrados na literatura, sendo estes cerca de 60-80 % em massa e o teor de Al_2O_3 é um pouco mais elevado do que os valores encontrados na literatura (entre 10 e 20 % em massa) sendo superior para o caulino C2 (35 % em massa) [36, 37]. Em todas as matérias primas plásticas a soma destes dois óxidos correspondem maioritariamente ao quartzo e à caulinite e representam mais de 84 % (em massa) destas quatro matérias primas. O conteúdo de Fe_2O_3 é de 1 % (em massa) para a A2, C1 e C2, sendo o dobro para a argila A1 (2,21 % em massa). Esta última argila também tem um maior teor de TiO_2 (0,68 % em massa), ou seja, exibe um teor de óxidos cromóforos mais elevado [38, 39]. A percentagem óxidos alcalinos e alcalino-terrosos (K_2O , Na_2O , MgO e CaO) é de 2-2,5 % (em massa) para a A1 e a A2, e 1-1,5 % (em massa) para o C1 e o C2, ou seja, o conteúdo de fundentes nestas matérias primas plásticas é reduzido [37].

As MP plásticas exibem uma perda ao rubro de 11,83; 10,71; 12,26; 11,30 % (em massa) para a A1, A2, C1 e C2, respetivamente, não sendo verificadas variações significativas.

Tabela 4.2: Composição química das matérias primas plásticas

Componente (% em massa)	A1	A2	C1	C2
SiO ₂	53,72	54,95	55,07	53,68
Al ₂ O ₃	29,85	30,86	30,86	35,05
K ₂ O	1,81	1,53	0,64	0,90
Na ₂ O	0,12	0,13	0,41	0,44
MgO	0,81	0,49	0,24	0,26
CaO	0,13	0,07	0,09	0,04
Fe ₂ O ₃	2,21	1,13	1,03	0,83
TiO ₂	0,68	0,50	0,29	0,47
S	0,06	0,04	0,03	0,03
C	1,16	0,60	0,08	0,00
Perda ao rubro (% em massa)	11,83 ± 0,09	10,71 ± 0,04	12,26 ± 0,08	11,30 ± 0,03

Na figura 4.2 encontram-se os resultados da análise de raios-X das quatro matérias primas plásticas utilizadas. Através da análise dos difratogramas é possível verificar que os quatro materiais possuem as mesmas fases cristalinas, sendo estas o quartzo (Q), a caulinite (K) e a muscovite (M). Através da composição química destas matérias pode-se concluir que o quartzo é o mineral maioritário, seguido pela caulinite [37].

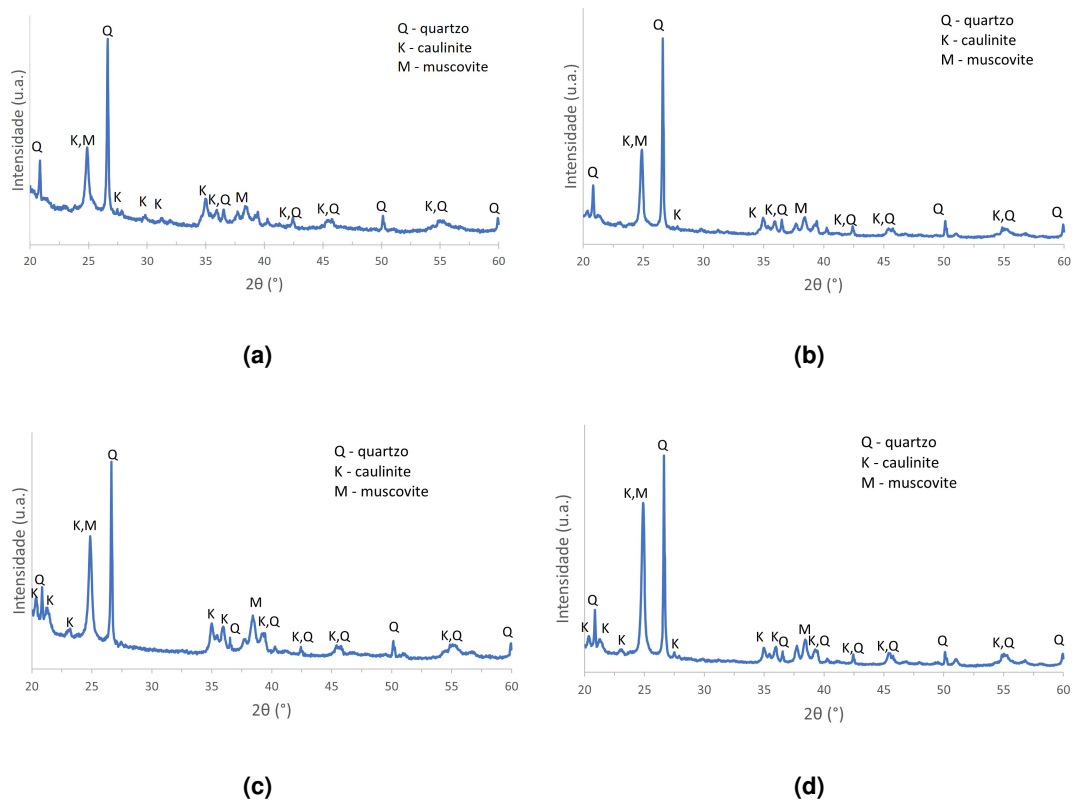


Figura 4.2: Difratogramas das matérias primas plásticas: a) Argila A1; b) Argila A2; c) Caulino C1; d) Caulino C2.

Os resultados das análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) das matérias primas plásticas encontram-se na figura 4.3. O seu comportamento térmico é idêntico bem como a perda de massa no ensaio TG, verificando-se uma perda de 12-14 % da massa inicial.

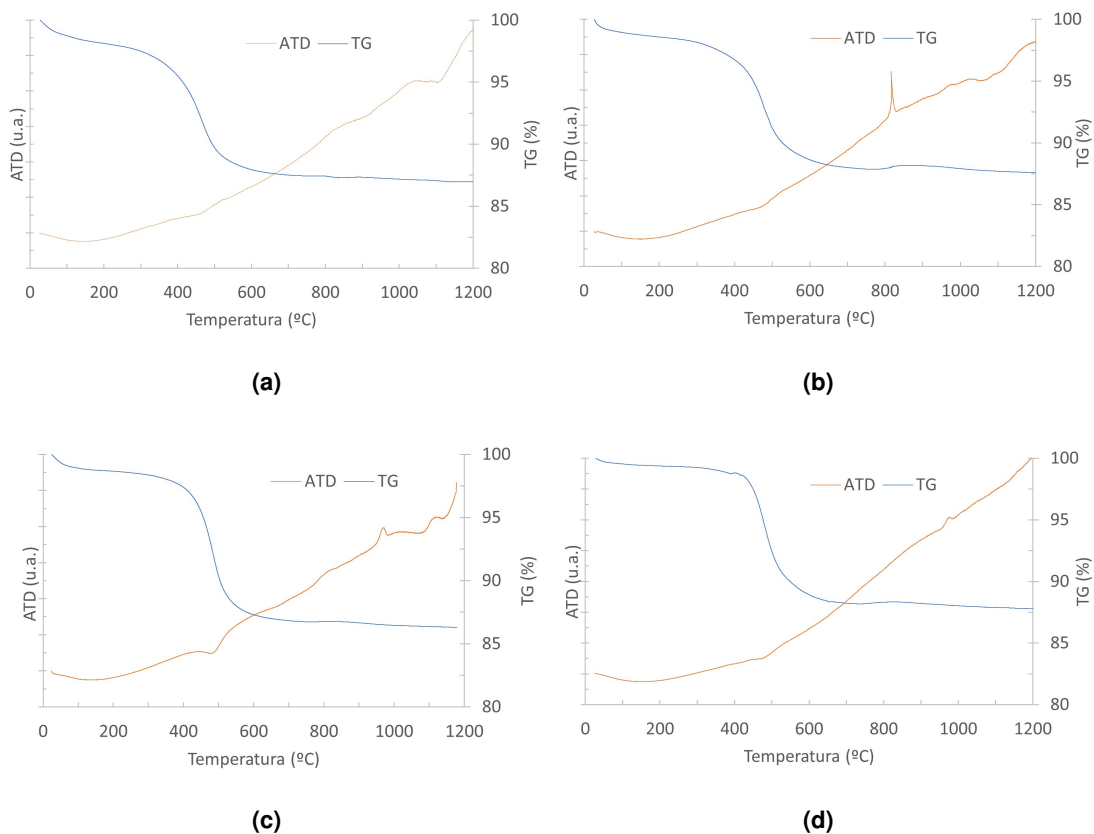


Figura 4.3: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das matérias primas plásticas: a) Argila A1; b) Argila A2; c) Caulino C1; d) Caulino C2.

Analisando os gráficos, constata-se que a perda de massa inicial ocorre até aos 100 °C a qual está associada à libertação da água (humidade) presente nestas matérias, correspondendo a uma reação endotérmica. Observa-se uma perda de massa acentuada entre os 400-500 °C e uma reação endotérmica nessa gama de valores que corresponde à perda de água estrutural, associada à desidroxilação da caulinite, evidenciando a presença deste mineral nas matérias primas plásticas utilizadas [36]. Entre os 800-850 °C ocorre a primeira reação exotérmica, associada à perda de água estrutural da muscovite, sendo este pico exotérmico mais evidente na argila A2, e praticamente inexistente para o caulino C2. É ainda possível verificar um pico exotérmico perto dos 1000 °C que corresponde à transformação das fases amorfas da caulinite em fases cristalinas como a mulite ou pseudomulite. Por fim, entre os 1100 e 1200 °C ocorre uma reação exotérmica em A1, A2 e C1 correspondendo à recristalização da muscovite em cristobalite e mulite [14].

Na tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos para a R_{vs} e para a R_{sc} dos provetes cilíndricos preparados a partir das matérias primas plásticas. A maior R_{vs} (cerca de 7 %) é observada para os provetes de A1, exibindo os provetes de A2 um valor bastante inferior (cerca de 4 %). Esta diferença é justificada pelo processamento prévio da argila A2 referido no 3 e pela presença de mais matéria orgânica na argila A1 (tabela 4.2). No caso dos caulinos, o C1 apresenta uma R_{vs} de, aproximadamente, 6 %, ou seja, o dobro da do caulino C2.

A análise da tabela 4.3, permite concluir que A1 e A2 tendem a aumentar a R_{sc} com o incremento da temperatura de cozedura de 1025 °C para 1100 °C, sendo mais acentuado para A1 (aumento de 3 %). Pelo contrário, a R_{sc} dos provetes preparados com os caulinos (C1 e C2) mantém-se constante para a gama de temperatura testada, sendo superior para C1 (mais 1% que C2).

Tabela 4.3: Retração verde-seco e seco-cozido, das matérias primas plásticas.

Matéria Prima	Retração verde-seco (%)	Retração seco-cozido (%)			
		Temperatura de Cozedura (°C)			
		1025	1050	1075	1100
A1	6,94 ± 0,04	1,46 ± 0,18	2,10 ± 0,11	3,47 ± 0,17	4,81 ± 0,22
A2	4,39 ± 0,02	1,15 ± 0,05	1,32 ± 0,02	1,62 ± 0,04	1,92 ± 0,13
C1	5,88 ± 0,04	2,77 ± 0,09	2,88 ± 0,05	2,88 ± 0,03	2,97 ± 0,09
C2	3,19 ± 0,04	1,51 ± 0,15	2,06 ± 0,04	1,58 ± 0,08	1,56 ± 0,03

Os valores obtidos para o MRF, em seco e em cozido, dos provetes das MP plásticas utilizadas encontram-se na tabela 4.4. No MRF em seco destaca-se a A1 pelo seu elevado valor (115,26 kgf/cm²), correspondendo a mais do dobro do valor obtido para a A2 (57,37 kgf/cm²). Este valor está de acordo com a R_{vs} verificada nestas argilas (tabela 4.3), que é superior para A1, evidenciando mais compactação das partículas e menos porosidade consequentemente [36]. Comparando os resultados obtidos para os caulinos obteve-se 31 kgf/cm² de MRF a cru para C1 e cerca de metade deste valor para C2 (15 kgf/cm²).

Analisando os resultados obtidos para o MRF em cozido a diferentes temperaturas (tabela 4.4), destacam-se as argilas (A1 e A2) pelo aumento gradual do MRF com o incremento da temperatura de cozedura (115 kgf/cm² e 42 kgf/cm², respetivamente). Um motivo para o aumento verificado deve-se à formação de mais quantidade de fase vítrea para temperaturas mais elevadas ou para composições mais ricas em fundentes [40], como é o caso de A1, a MP com mais fundentes na sua composição (tabela 4.2). O MRF em cozido dos provetes preparados com os caulinos (C1 e C2) foi bastante semelhante, apesar do módulo de C1 ser o dobro que C2. Em ambos os caulinos o menor valor do MRF em cozido ocorreu na cozedura a 1075 °C, sendo este decréscimo mais acentuado para C1 (48,53 kgf/cm²). Neste caulino obteve-se 190 kgf/cm² de MRF em cozido, na cozedura a 1050 °C. Analisando somente as cozeduras a 1025 e 1100 °C verifica-se um aumento ligeiro do MRF em cozido dos dois caulinos (24 kgf/cm² e 30 kgf/cm² para C1 e C2, respetivamente).

Tabela 4.4: Módulo de rutura à flexão das matérias primas plásticas.

Matéria Prima	Módulo de rutura seco (kgf/cm ²)	Módulo de rutura cozido (kgf/cm ²)			
		Temperatura de Cozedura (°C)			
		1025	1050	1075	1100
A1	115,26 ± 0,23	415,96 ± 1,21	424,63 ± 0,65	433,29 ± 0,35	533,82 ± 1,53
A2	57,37 ± 0,12	237,45 ± 0,11	233,98 ± 0,48	256,51 ± 0,11	279,04 ± 1,36
C1	31,02 ± 0,09	125,66 ± 1,46	190,65 ± 0,46	48,53 ± 0,15	149,40 ± 1,75
C2	14,97 ± 0,01	129,12 ± 0,27	124,62 ± 0,54	101,22 ± 0,19	159,28 ± 0,17

Os valores de absorção de água dos provetes preparados com as diferentes matérias primas plásticas, encontram-se na tabela 4.5. Verifica-se um decréscimo significativo da absorção de água com o aumento da temperatura de cozedura para a A1, sendo esperado devido ao incremento do MRF verificado anteriormente (tabela 4.4) assim como pelo aumento da retração verde-seco (R_{vs}) (tabela 4.3), correspondendo a uma diferença de 8 % na percentagem de absorção de água. Para as restantes MP evidenciam-se alterações pouco significativas na percentagem de absorção de água com a variação da temperatura de cozedura.

Tabela 4.5: Absorção de água das matérias primas plásticas.

Matéria Prima	Absorção de Água (%)			
	Temperatura de Cozedura (°C)			
	1025	1050	1075	1100
A1	19,18	18,05	14,66	11,61
A2	21,67	22,22	21,78	21,78
C1	26,57	26,04	26,30	25,46
C2	25,07	25,10	24,96	24,23

Na tabela 4.6 encontram-se as coordenadas de cor das matérias primas plásticas cozidas à temperatura de referência (1050 °C). Verifica-se que as duas argilas (A1 e A2) exibem cores semelhantes, ambas apresentam o mesmo tom de vermelho, apesar de possuírem diferentes percentagens de Fe₂O₃, que confere cor avermelhada [39]. No entanto, a A2 é mais branca (valor de *L* mais elevado) e menos amarela (menor *b*), sendo a maior diferença da cor destas duas matérias primas observada para esta coordenada. Analisando os caulinos, C2 é ligeiramente mais branco (+*L*), tem menos vermelho (-*a*) e menos amarelo (-*b*) que o C1.

Tabela 4.6: Coordenadas de cor das matérias primas plásticas cozidas a 1050°C.

HunterLab	A1	A2	C1	C2
L	83,66	88,32	90,88	93,01
a	5,53	5,33	3,38	2,43
b	15,38	9,91	8,51	4,70

Na tabela 4.7 encontra-se o desvio de cor (ΔE) que cada MP plástica apresenta para as outras temperaturas de cozedura relativamente à temperatura de referência (1050 °C). Em todas as matérias

primas, exceto no C2, o maior de desvio de cor foi observado para a temperatura de cozedura mais elevada (1100 °C). Este foi superior a 3 para a A1 e o C1, e de 2,6 para A2, sendo evidentes, para qualquer observador, as diferenças na cor destes provetes em relação aos cozidos a 1050 °C. Para as outras temperaturas de cozedura testadas ambas as argilas apresentam valores de ΔE inferiores a 2. No caso do C1 cozido a 1025 °C o valor de ΔE também é de cerca de 2, logo a diferença de cor é apenas perceptível a observadores experientes [35]. No caso de C2 todos os desvios de cor foram inferiores a 1, não havendo influência da temperatura de cozedura na cor desta MP.

Tabela 4.7: Desvio de cor ΔE das matérias primas plásticas.

Matéria Prima	ΔE		
	1025 °C	1075 °C	1100 °C
A1	1,70	1,13	3,10
A2	1,12	1,80	2,6
C1	2,09	1,35	3,16
C2	0,92	0,97	0,87

4.1.2 Matérias Primas Não Plásticas e Resíduos

As distribuições granulométricas da sílica S1 e da calcite CC1 utilizadas na preparação de pastas encontra-se na figura 4.4. Ambas as matérias tem distribuições normais e o D50 é de 4,36 μm para CC1 e 15,41 μm para S1.

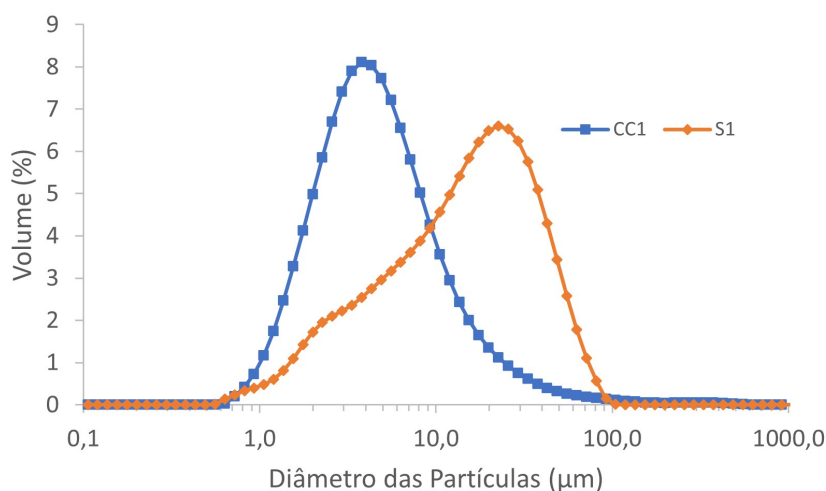


Figura 4.4: Distribuição granulométrica da calcite CC1 e sílica S1

A influência do tempo de moagem no valor do D50 dos resíduos de cascas de ostras e de mexilhão encontra-se representado na figura 4.5, assim como o valor de D50 que se pretende atingir (4,36 μm). Estes resíduos foram moídos num moinho de jarros e para se atingir o tamanho de partícula desejado foram necessários entre 100 a 120 minutos para as cascas de mexilhão e 300 a 330 minutos para

as cascas de ostras. As pequenas variações no tempo de moagem total devem-se à interrupção do moinho para a recolha de amostras para a avaliação da sua distribuição granulométrica e realização dos ensaios de difração laser.

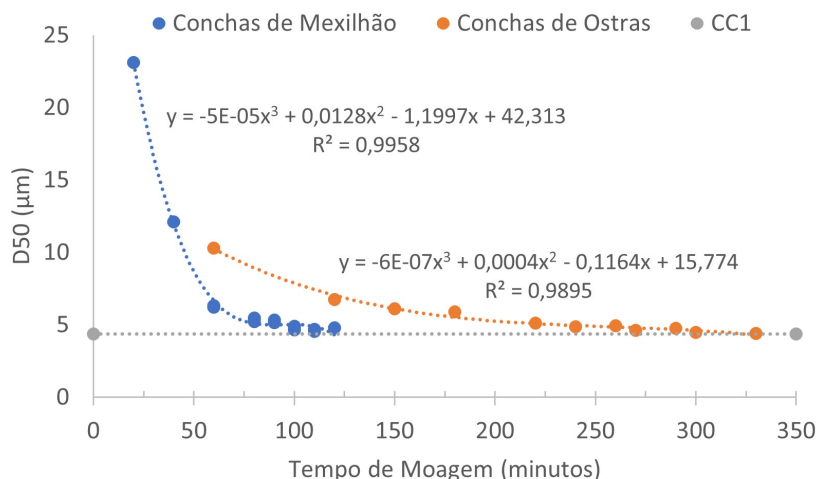


Figura 4.5: Influência do tempo de moagem dos resíduos fornecidos.

A composição química e perda ao rubro da sílica, calcite e resíduos utilizados encontram-se na figura 4.8. É de destacar a pureza desta sílica fornecida, sendo constituída por 98,58 % de SiO_2 e tendo apenas 0,04 % de perda ao rubro. A calcite fornecida ao contrário da sílica, não apresenta muita pureza, sendo que o CaO é apenas 57,09 % da composição total, valor dentro da gama encontrada na literatura [41, 42] e por sua vez as cascas de mexilhão e de ostras apresentam valores de CaO ligeiramente inferiores, sendo esta diferença pouco significativa. A percentagem de carbono e a perda ao rubro foi ligeiramente superior para os resíduos, em relação ao CC1.

Tabela 4.8: Composição química da sílica S1, da calcite CC1 e das cascas de mexilhão e de ostras.

Componentes (% em massa)	S1	CC1	Mexilhão	Ostras
SiO_2	98,58	1,43	1,62	1,08
Al_2O_3	0,56	0,26	0,33	0,59
K_2O	0,03	0,02	0,06	0,06
MgO	-	0,33	0,45	0,56
CaO	-	57,09	51,27	54,72
Fe_2O_3	0,02	0,04	0,06	0,02
S	-	0,03	0,03	0,03
C	-	8,95	10,16	9,14
Perda ao rubro (% em massa)	0,04	35,8	44,5	43,51

Os difratogramas das MP não plásticas e dos resíduos utilizados encontram-se na figura 4.6. O primeiro difratograma apresentando é da sílica S1, sendo a única fase cristalina presente o quartzo. Nas análises mineralógicas da calcite e dos resíduos utilizados (Figura 4.6) deteta-se a presença do

carbonato de cálcio, sob a forma calcite, e são também detetados picos característicos de aragonite nas cascas de mexilhão. A aragonite é uma forma metastável de carbonato de cálcio que se forma na presença de baixas concentrações de estrôncio, bário ou chumbo, e em meios de com pH elevado [43].

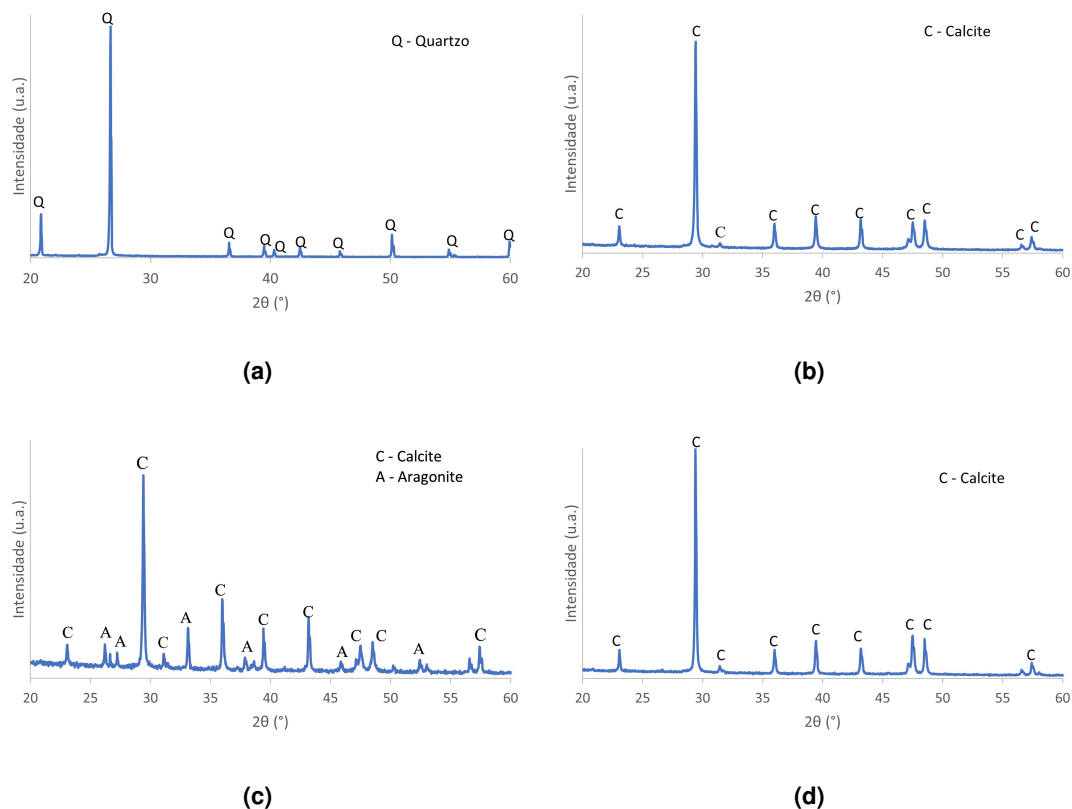


Figura 4.6: Difractogramas das matérias primas não plásticas: a) Sílica S1; b) Calcite CC1; c) Cascas de mexilhão; d) Cascas de ostras.

Os resultados das análises térmicas realizadas às MP não plásticas e aos resíduos utilizados encontram-se na figura 4.7. No caso da S1, é de realçar a ocorrência de um pico endotérmico perto dos 573 °C, associado à transição estrutural do quartzo de uma estrutura trigonal (α) para hexagonal (β) [14]. No caso do CC1 é possível verificar-se o ATD/TG típico da calcite [14]. Atentando à análise TG, a única perda de massa detetada é entre os 750 e 800 °C, correspondendo a uma perda de 45 % da massa inicial, devido à decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono, sendo esta uma reação endotérmica. Para as cascas de ostras, verifica-se a mesma reação de decomposição do carbonato de cálcio para a mesma gama de temperatura, ocorrendo uma perda de massa ligeiramente superior, 46 % da massa inicial. Nas cascas de mexilhão, ocorre uma ligeira perda de massa desde os 200 até aos 700 °C devido à decomposição de matéria orgânica, e ocorre ainda uma reação exotérmica aos 300 °C associada à transformação da aragonite em calcite [25, 44]. Por fim

há uma perda de massa mais acentuada (40 % da massa inicial) entre os 750 e 800 °C, correspondendo à decomposição da calcite, descrita anteriormente.

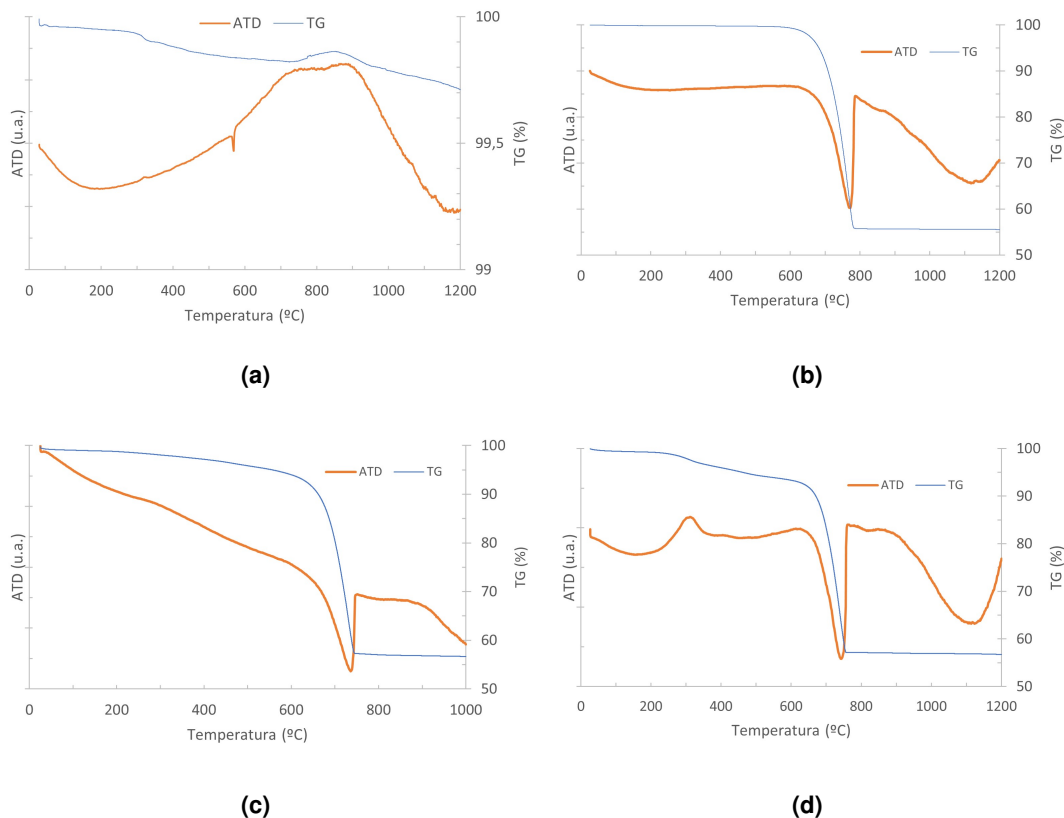


Figura 4.7: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das matérias primas não plásticas: a) Sílica S1; b) Calcite CC1; c) Cascas de ostras; d) Cascas de mexilhão.

Na tabela 4.9 encontram-se os valores obtidos para as coordenadas de cor HunterLAB da sílica S1, da calcite CC1, das cascas de mexilhão e de ostras. Destas três fontes de calcite, as cascas de ostras são a que apresentam maior brancura (valor de L mais elevado), apresentando ainda valores reduzidos para o a (verde) e b (amarelo). A calcite fornecida (CC1) apresenta tons de vermelho e amarelo. Por fim as cascas de mexilhão são as que têm mais tons de amarelo e de verde, sendo a fonte de calcite mais escura (menor L).

Tabela 4.9: Coordenadas de cor das matérias primas não plásticas e resíduos cozidos a 1000°C.

HunterLab	S1	CC1	Mexilhão	Ostras
L	96,4	93,06	89,96	94,91
a	1,34	0,23	-0,78	-0,04
b	2,47	4,00	6,89	2,80

As micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varrimento da calcite encontram-se na

figura 4.8 podendo-se observar que esta é constituída por partículas de diferentes tamanhos sendo as mais pequenas de forma esférica.

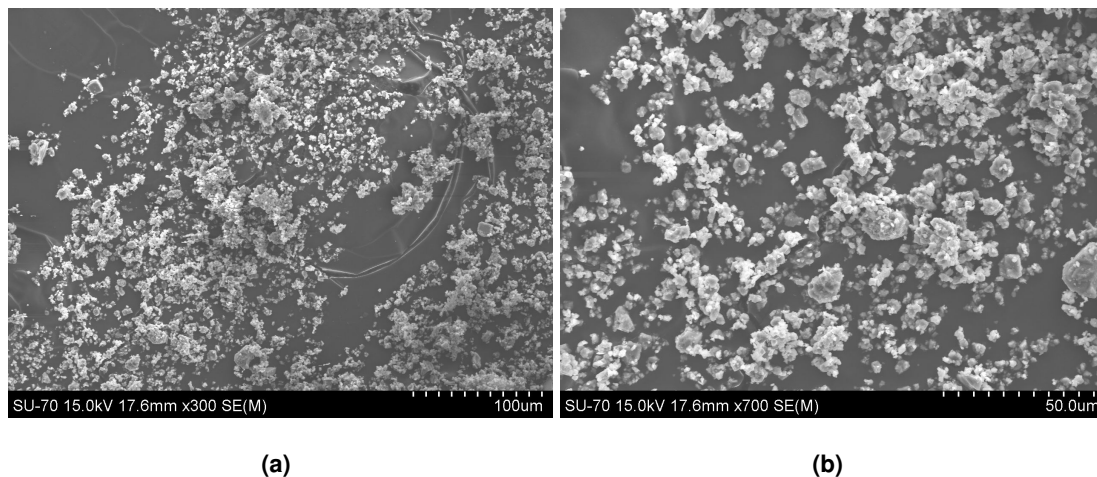


Figura 4.8: Micrografia obtida por MEV da calcite CC1 fornecida com diferentes ampliações: a) 300x b) 700x.

As micrografias das cascas de ostras utilizadas na substituição da calcite, encontram-se na figura 4.9, em a) e b) tal como foram fornecidas, na c) um pormenor do interior destas cascas e em d) biocalcite de cascas de ostras pronta a ser introduzidas na pasta. Nas primeiras figuras verifica-se que as cascas de ostra tem estrutura porosa e lamelar típico destas cascas [23], sendo notáveis as ripas da estrutura na parte inferior da imagem e os poros na parte superior. Na figura 4.9 c) observarm-se rachas na superfície e poros, assim como algumas partículas contaminantes que aderiram ao interior da casca de ostra. Por fim quando moídas, as partículas da biocalcite de cascas de ostras apresentam maior diversidade na sua morfologia do que a calcite CC1, devido aos diferentes procedimentos de moagem efetuados [45].

As micrografias das cascas de mexilhão utilizadas encontram-se na figura 4.10 verificando-se em a) e b) a porosidade deste tipo de cascas, a diversidade da morfologia das partículas observadas e a presença de ripas soltas típicas da aragonite [46]. A estrutura deste tipo de cascas difere da estrutura das cascas de ostras. Na figura 4.10 c) observa-se a porosidade da estrutura da casca deste tipo de bivalves, assim como a presença das partículas já descritas. Na figura 4.10 d) observa-se a biocalcite de cascas de mexilhão já moídas prontas a serem introduzidas nas pastas, apresentado maior diversidade na morfologia das partículas comparando com a calcite CC1.

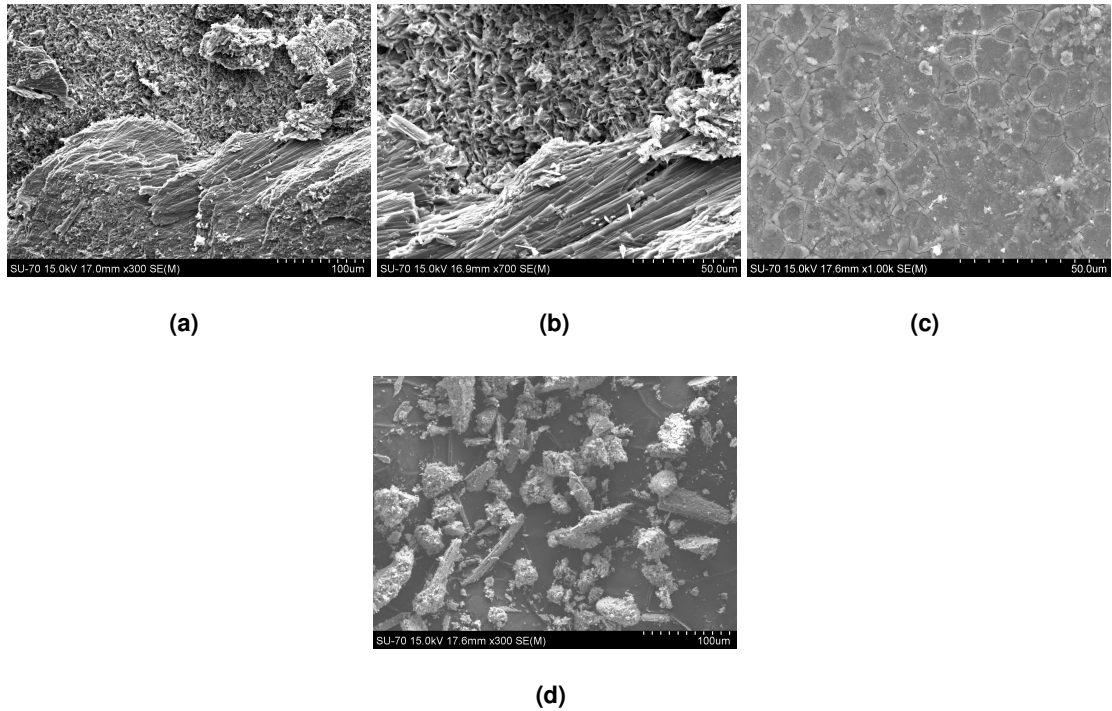


Figura 4.9: Micrografias obtidas por MEV das cascas de ostras fornecidas: a) Com ampliação de 300x; b) Com ampliação de 700x; c) Interior da casca de ostra com ampliação de 1000x; d) Cascas moídas com ampliação de 300x.

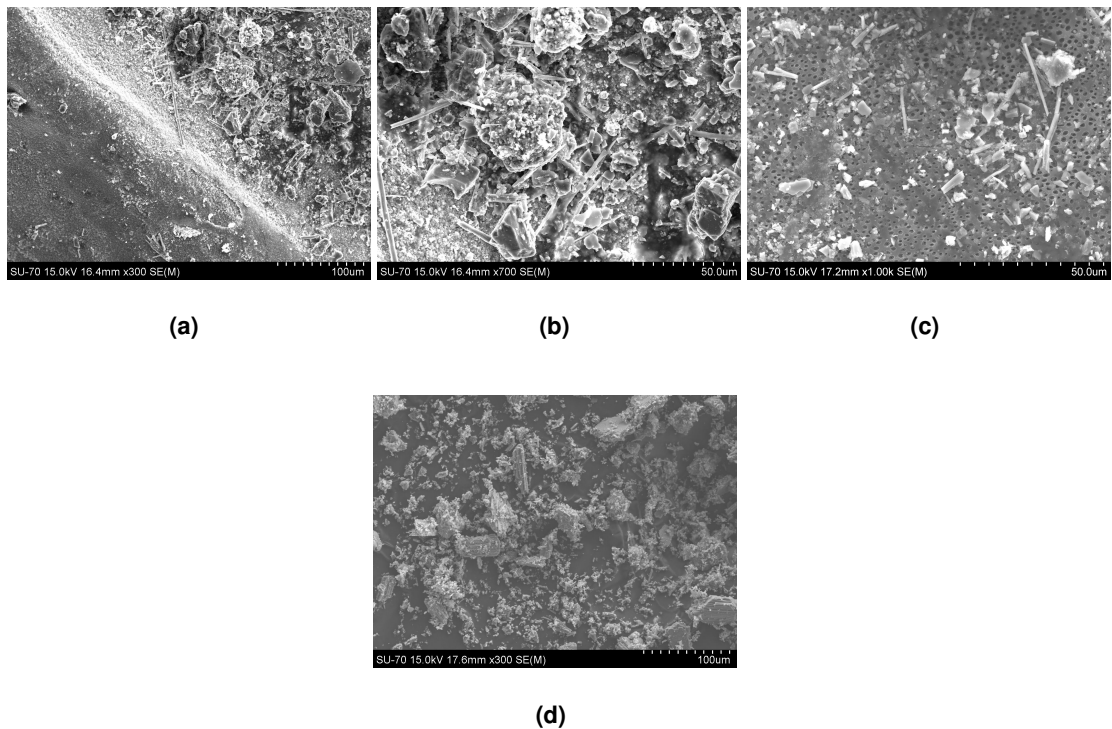


Figura 4.10: Micrografias obtida por MEV das cascas de mexilhão com diferentes ampliações. a) Com ampliação de 300x; b) Com ampliação de 700x; c) Interior da casca de mexilhão com ampliação de 1000x; d) Cascas moídas com ampliação de 300x.

4.2 Caracterização das Pastas Preparadas

Neste subcapítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diferentes etapas da preparação das pastas. Na primeira parte vão ser apresentados os resultados obtidos para as pastas cruas e secas, como o teor de humidade, as distribuições granulométricas, a composição química, o comportamento com a temperatura, as fases cristalinas presentes, a retração verde-seco (R_{vs}) e o módulo de rutura à flexão (MRF) em seco. Na segunda parte deste subcapítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados às pastas cozidas, nomeadamente os ensaios de difração de raios-X, o MRF, a retração seco-cozido (R_{sc}), a absorção de água, o coeficiente de dilatação e a cor. De seguida vão ser comparados os resultados da R_{sc} , o MRF em cozido, da absorção de água e cor para as pastas cozidas a diferentes temperaturas.

4.2.1 Pastas Cruas e Secas

O teor de humidade com que cada pasta foi extrudida encontra-se nas tabelas 4.10 e 4.11. A pasta STD O foi extrudida com cerca de menos 2 % de humidade do que as pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras. Isto deveu-se a constrangimentos experimentais nomeadamente às condições climatéricas (temperatura e humidade do ar) alterando assim as condições de extrusão. Nas pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão não se verificaram variações significativas no teor de humidade de extrusão para as diferentes percentagens de incorporação de biocalcite de mexilhão. Verificou-se uma diferença de 1 % para as pastas B100G3 e B100G6 e 2 % para a pasta B100G5, comparando com a pasta STD B. Uma vez mais, esta diferença justifica-se por a extrusão destas pastas não ter sido feita no mesmo período de tempo que a de controlo, alterando assim as condições de extrusão. Apesar das diferenças encontradas, todos os teores de humidade de extrusão obtidos encontram-se dentro dos encontrados na literatura (entre 15 a 30 % em massa) [47].

Tabela 4.10: Humidade de extrusão das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras.

Pasta	STD O	OS50	OS100
Humidade (% em massa)	17,88	19,87	19,21

Tabela 4.11: Humidade de extrusão das pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão.

Pasta	STD B	B25	B50	B75	B100	B100G3	B100G5	B100G6
Humidade (% em massa)	20,16	20,87	20,12	20,23	20,36	21,27	22,01	21,41

As distribuições granulométricas das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras encontram-se na figura 4.11, encontrando-se a sua caracterização na tabela 4.12. As três pastas apresentam distribuições bimodais, bastante semelhantes, não se verificando diferenças significativas no valor do

D50 e na percentagem de material com diâmetro inferior a 10 μm . Por sua vez, a pasta OS100 apresenta mais 2 % de material com diâmetro inferior a 2 μm que a STD O e OS50 e o menor D90 (diâmetro de 90 % das partículas), tendo assim a granulometria mais fina.

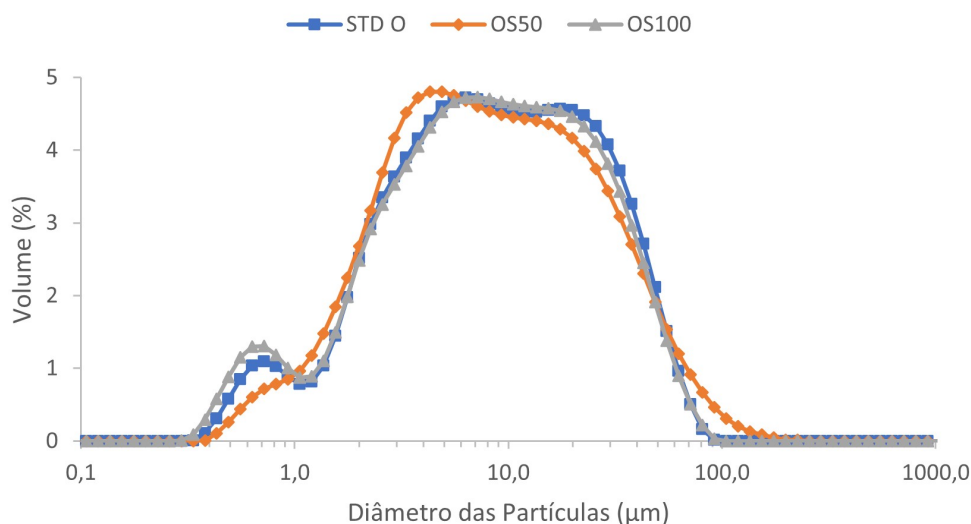


Figura 4.11: Distribuição granulométrica das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras.

Tabela 4.12: Caracterização das distribuições granulométricas das pastas com biocalcite de cascas de ostras.

Pasta	STD O	OS50	OS100
<2 μm (%)	10,99	10,66	12,79
<10 μm (%)	54,99	56,34	55,86
D50 (μm)	8,61	8,06	8,25
D90 (μm)	34,40	36,10	33,20

As distribuições granulométricas das pastas preparadas com substituição gradual da calcite por biocalcite de cascas de mexilhão estão representadas na figura 4.12, encontrando-se a caracterização de todas as pastas na tabela 4.13. Não se verifica diferença na distribuição granulométrica das pastas preparadas com diferentes percentagens de substituição da calcite pelos motivos já citados, sendo as distribuições bastante semelhantes assim como os diferentes parâmetros obtidos (tabela 4.13).

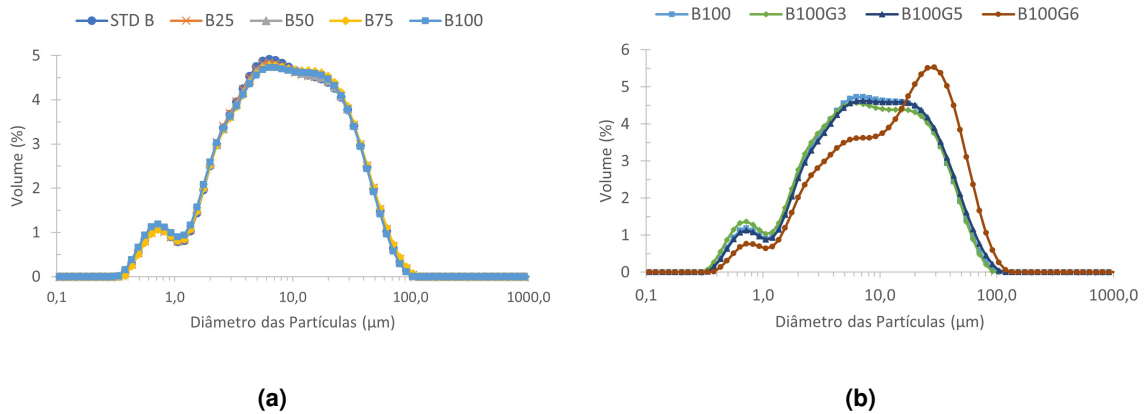


Figura 4.12: Distribuição granulométrica das pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão.

Nas pastas com diferentes granulometrias da biocalcite de mexilhão verificam-se diferenças nas distribuições granulométricas (figura 4.12), constatando-se diferentes valores dos parâmetros obtidos (tabela 4.13). Verifica-se a diminuição do D50 e D90 para da pasta B100G3, assim como uma maior percentagem de material com diâmetro inferior a 2 e a 10 µm, comparativamente à pasta B100. Nas pastas B100G5 e B100G6 verifica-se o contrário, houve um aumento do D50 e do D90, sendo mais acentuado para a pasta B100G6, havendo também uma diminuição da percentagem de material com diâmetro inferior a 2 e a 10 µm.

Tabela 4.13: Caracterização das distribuições granulométricas das pastas com biocalcite de cascas de mexilhão.

Pasta	STD	B25	B50	B75	B100	B100G3	B100G5	B100G6
<2 µm (%)	10,94	10,88	11,58	10,77	12,08	14,02	11,71	8,20
<10 µm (%)	55,60	55,28	55,45	54,35	55,64	57,23	54,22	41,80
D50 (µm)	8,35	8,42	8,37	8,68	8,31	7,80	8,69	13,80
D90 (µm)	34,10	34,60	34,20	34,80	33,60	33,00	35,40	47,00

Na figura 4.13 estão representados os resultados obtidos para a retração verde-seco (R_{vs}) e o MRF em cru das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras. Verifica-se uma diminuição ligeira da R_{vs} com a introdução de biocalcite de cascas de ostras na composição, de 4,7 % (STD) para 3,8 % (OS100) não sendo esta diferença significativa. Os valores do MRF em cru são semelhantes para as três pastas, sendo ligeiramente inferiores para a pasta OS100 (menos 2 kgf/cm² que as restantes). Esta diminuição da R_{vs} e do MRF pode ser justificada pela maior irregularidade na morfologia das partículas da biocalcite de cascas de ostras, que levam à menor compactação desta pasta [36].

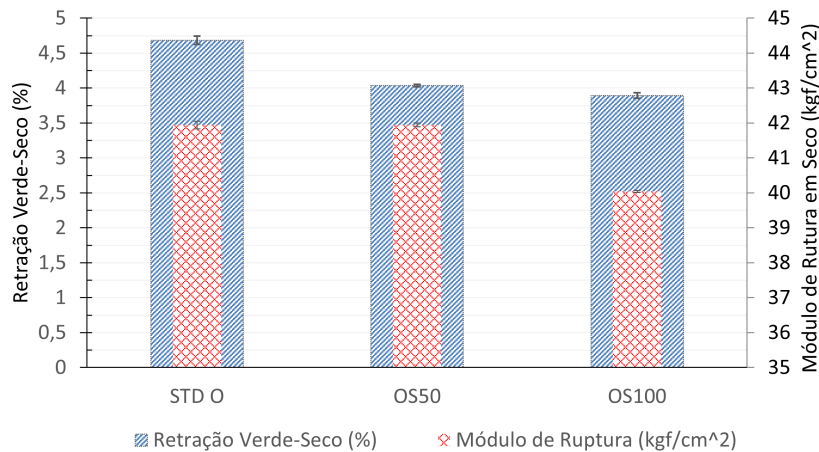


Figura 4.13: Retração verde-seco e módulo de ruptura à flexão em seco dos provetes preparados com biocalcite de ostras.

Na figura 4.14 estão representados os resultados obtidos para a R_{vs} e o MRF em cru das pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão. Verifica-se a diminuição ligeira da R_{vs} (de 4,94 % da pasta STD B para 4,38 % da pasta B100) com o aumento da introdução da biocalcite, e um ligeiro aumento do MRF para as mesmas pastas, de 33,62 kgf/cm² da pasta STD B para 35,18 kgf/cm² da pasta B100. Verificou-se um aumento de 19% do MRF em seco para a pasta B100G3, em relação à pasta B100, devido à granulometria mais fina da biocalcite utilizada, sendo a R_{vs} destas pastas bastante semelhante (0,40 % de diferença). Para as pastas B100G5 e B100G6 verificou-se a diminuição do MRF em seco, e um ligeiro aumento da R_{vs} para a pasta B100G5 (5,39 % de R_{vs}).

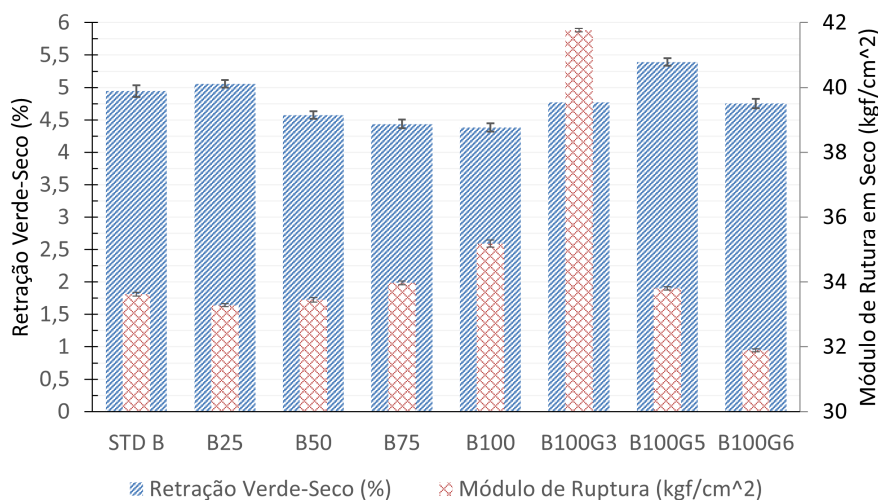


Figura 4.14: Retração verde-seco e módulo de ruptura à flexão em seco dos provetes preparados com biocalcite de mexilhão.

Na tabela 4.14 são apresentadas as composições químicas das pastas com diferentes percentagens

de biocalcite de cascas de ostras e de mexilhão. Como seria de esperar, as percentagens dos óxidos presentes não variam significativamente, nem a perda ao rubro pois a calcite (ou biocalcite) constitui apenas 8 % da massa total da pasta. Verifica-se apenas uma diminuição ligeira (2 % em massa) no teor de SiO₂ nas pastas em que foi utilizada biocalcite, comparativamente à pasta STD.

Tabela 4.14: Composição química das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras.

Componentes (% em massa)	STD	OS50	OS100	B50	B100
SiO ₂	62,56	60,87	60,44	60,96	60,37
Al ₂ O ₃	18,50	18,44	18,42	17,23	17,55
K ₂ O	0,60	0,59	0,62	0,56	0,58
Na ₂ O	0,27	0,29	0,35	0,16	0,19
MgO	0,29	0,29	0,29	0,18	0,20
CaO	6,70	6,51	6,36	6,40	6,18
Fe ₂ O ₃	0,64	0,61	0,65	0,62	0,63
TiO ₂	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
S	0,036	0,026	0,022	0,033	0,037
C	1,549	1,520	1,494	1,709	1,676
Perda ao rubro (% em massa)	11,50 ± 0,07	11,31 ± 0,01	11,31 ± 0,01	11,70 ± 0,02	11,73 ± 0,02

Os resultados das análises térmicas realizadas às pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras encontram-se na figura 4.15. As três pastas apresentam TG semelhantes, com três momentos de perda de massa distintos, o primeiro desde os 100 °C até aos 450 °C, correspondendo à reação endotérmica da libertação da água presente e a uma perda de massa de 2 %. A segunda perda de massa corresponde a uma reação endotérmica que ocorre entre os 450°C e os 500°C e associada à perda de água estrutural das argilas e dos caulinos, correspondendo a uma perda de massa de 5 %. Aos 573 °C ocorre uma reação endotérmica, que corresponde à transformação do alotrópica do quartzo, já descrita anteriormente [14, 48]. Entre os 700 e 800 °C ocorre a última reação endotérmica, que corresponde à decomposição do carbonato de cálcio já descrita, correspondendo uma perda de peso de cerca de 6 %. Por fim é possível verificar nas três pastas e existência de uma reação exotérmica perto dos 970 °C correspondente à cristalização da fase anortita (CaAl₂Si₂O₈) [49].

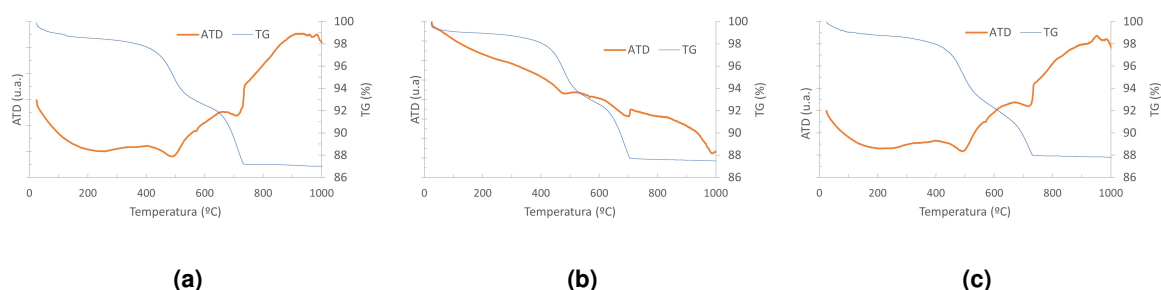


Figura 4.15: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras: a) STD O; b) OS50; c) OS100.

Na figura 4.16 encontram-se os resultados das análises térmicas realizadas às pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão, sendo estes idênticos aos resultados obtidos e descritos para as pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras. A única diferença a salientar nas pastas B50, B100 e B100G3, é a reação exotérmica a 320 °C, relacionada com a decomposição de matéria orgânica presente nas cascas de mexilhão.

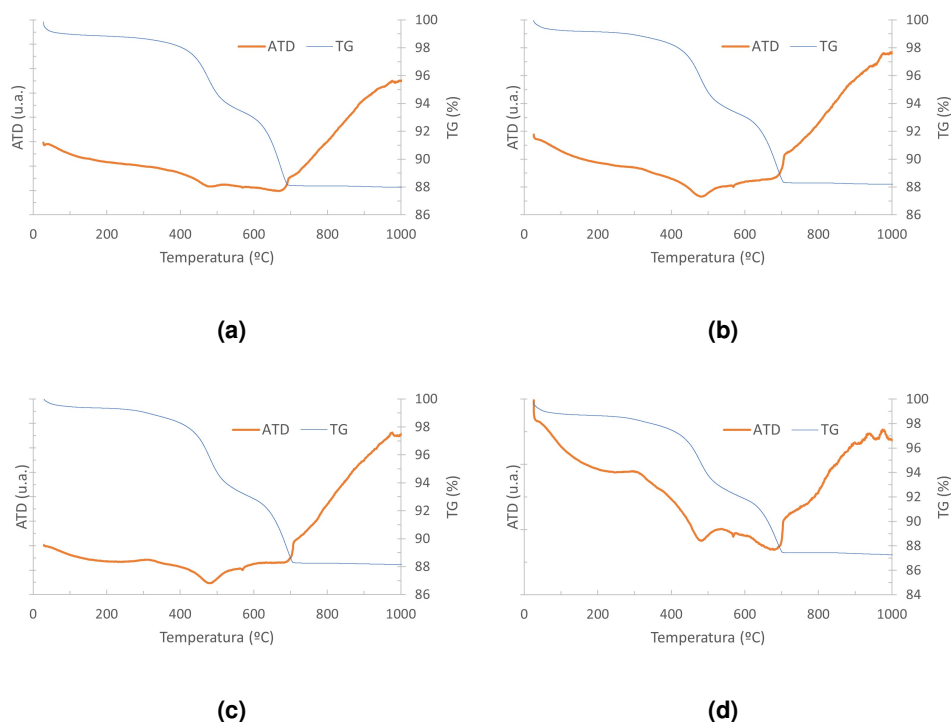


Figura 4.16: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das pastas preparadas com biocalcite de resíduos de bivalves: a) STD B; b) B50; c) B100; d) B100G3.

Os resultados das análises mineralógicas das pastas preparadas com biocalcite de cascas ostras e de mexilhão encontram-se nas figuras 4.17 e 4.18 e verifica-se a presença das mesmas fases em todas as pastas, sendo estas o quartzo (Q), calcite (C), caulinite (K) e muscovite (M), sendo estas as fases presentes nas matérias primas (figuras 4.2, 4.6). A aragonite das cascas de mexilhão (figura 4.7 c)) não foi detetada nas pastas pois as cascas apenas contabilizam 8 % em massa da composição total da pasta, e a aragonite é uma fase minoritária desta matéria.

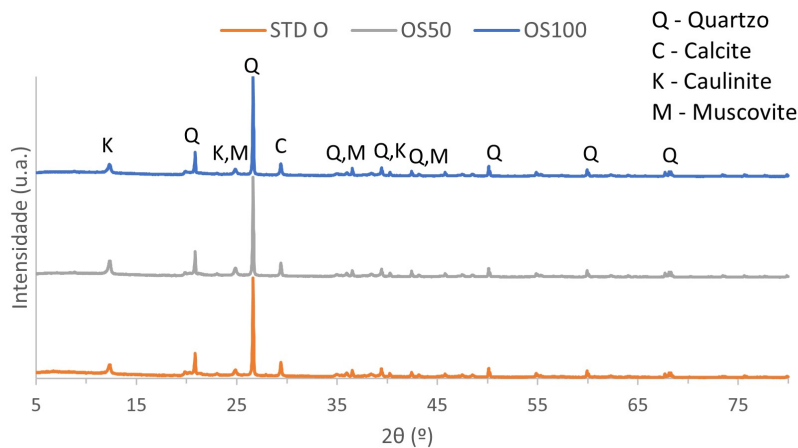


Figura 4.17: Difratomogramas das pastas preparadas com biocalcinite de cascas ostras.

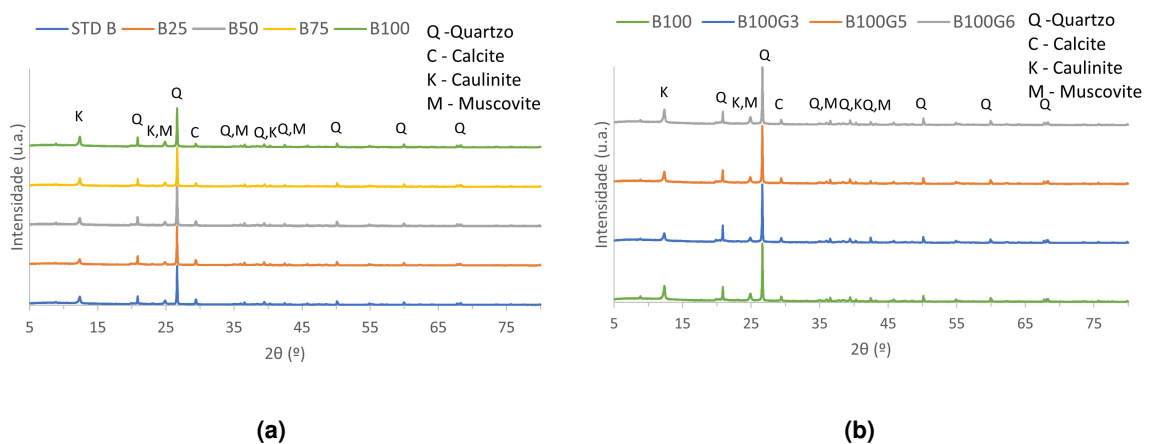


Figura 4.18: Difratomogramas das pastas preparadas com biocalcinite de cascas mexilhão.

4.2.2 Pastas Cozidas

Os resultados das análises de difração de raios-X efetuados às pastas cozidas encontram-se na figura 4.19. Nestas amostras as fases cristalinas presentes são o quartzo (SiO_2), a mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), a albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e a anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [50]. Não se observaram diferenças nos padrões de difração entre as pastas de controlo (STD O e STD B) e as pastas em que a calcite foi substituída.

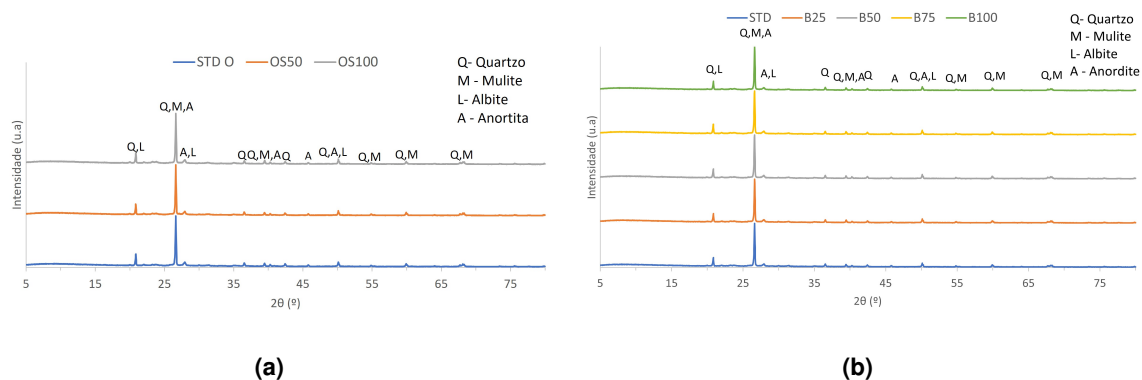


Figura 4.19: Difractogramas das pastas cozidas.

A retração seco-cozido (R_{sc}) e o módulo de rutura à flexão (MRF) em cozido das pastas preparadas estão patentes nas figuras 4.20 e 4.21. Observa-se uma diferença de 1,4 % na R_{sc} entre a pasta STD O e OS100 e um incremento de 26 kgf/cm^2 no MRF em cozido. Este comportamento poderá estar relacionado com a maior percentagem de partículas com tamanho reduzido (figura 4.11 e tabela 4.12) e com a natureza das cascas utilizadas na substituição da calcite, que apresentam uma perda ao rubro mais elevada do que a calcite (tabela 4.8). A pasta OS50 exibe um valor para o MRF em cozido semelhante ao da pasta de controlo (STD O). No entanto, a sua R_{sc} é o dobro (1,2 %) da exibida pela pasta padrão (0,6 %).

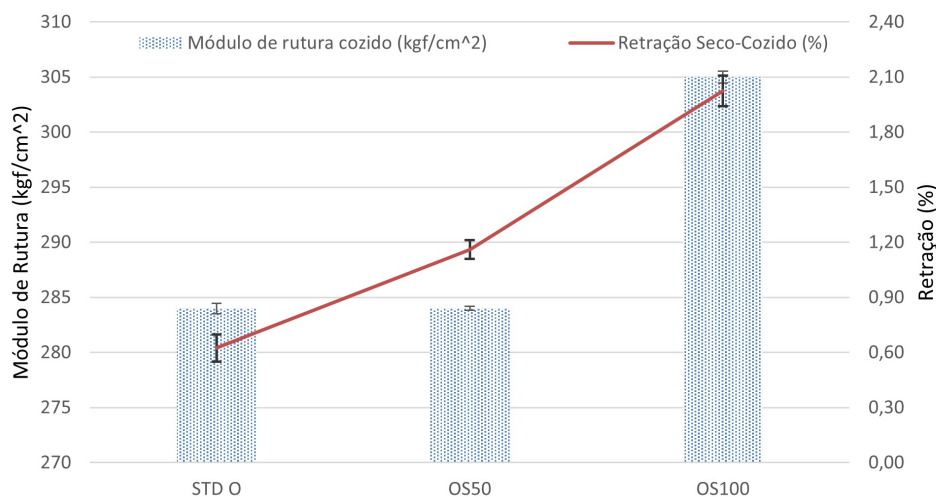


Figura 4.20: Módulo de rutura à flexão em cozido e retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de ostras.

Na tabela 4.15 estão patentes os valores obtidos para absorção de água das pastas com biocalcite de cascas de ostras. A pasta STD O é a que apresenta um valor mais elevado (22,01 %), seguida

da OS50, com menos 1 % e, por fim, a OS100 com 19,57 %. Uma vez que a absorção de água está diretamente relacionada com a porosidade aberta e, conseqüentemente, com a densificação do corpo cerâmico [40], a pasta OS100 é a que apresenta menos porosidade aberta, sendo este facto também confirmado pelo do MRF em cozido e da retração seco-cozido em relação às restantes pastas (figura 4.20). Concluindo, quanto maior o valor da retração seco-cozido (R_{sc}), maior será o MRF e menor será o valor da absorção de água.

Tabela 4.15: Absorção de água dos provetes preparados com biocalcite de ostras.

Composição	Absorção de água (%)
STD O	22,01
OS50	21,12
OS100	19,57

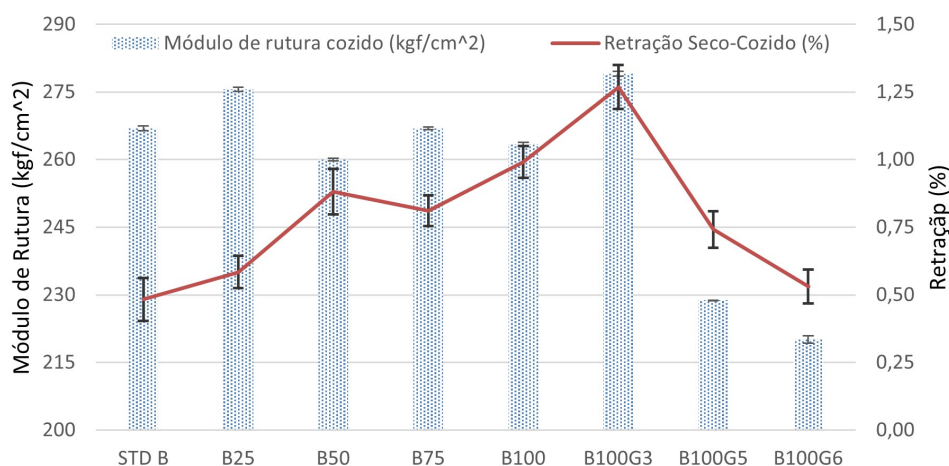


Figura 4.21: Módulo de rutura à flexão em cozido e retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de mexilhão.

Para as pastas preparadas com biocalcite de cascas de mexilhão verifica-se que a pasta padrão (STD B) é a que exhibe uma menor R_{sc} (figura 4.21), sendo esta 0,48 %, ou seja, metade da pasta B100 (0,98 %). O incremento da percentagem de incorporação de cascas de mexilhão na composição da pasta promove um aumento da R_{sc} , pelos motivos já explicados para as pastas preparadas com biocalcite de ostras. Analisando os valores obtidos para o MRF das pastas com diferentes graus de substituição da calcite por biocalcite (figura 4.21) constata-se que a pasta que exhibe um valor mais elevado é a B25 (275 kgf/cm²), seguida pelas STD B e B75 (268 kgf/cm²) e, por fim, pelas B100 e B50 com 262 e 259 kgf/cm², respetivamente. Para as pastas em que se substitui totalmente a calcite por biocalcite de cascas de mexilhão com diferentes granulometrias a de menor granulometria (B100G3) é a que exhibe a maior R_{sc} (1,15 %) e um MRF em cozido mais elevado (278 kgf/cm²). Para as pastas B100G5 e B100G6 verificou-se uma diminuição na retração seco-cozido (R_{sc}) e no módulo de rutura à

flexão (MRF), sendo este último de 228 e 217 kgf/cm², respetivamente.

As percentagens de absorção de água das pastas preparadas com cascas de mexilhão encontram-se na tabela 4.16. As pastas STD B, B25, B75 e B100 apresentam valores para a absorção de água muito semelhantes (cerca de 22,4 %). A pasta B50 exhibe um valor ligeiramente superior (23,18 %), o que explica a diminuição do módulo de rutura desta pasta, em relação às restantes (figura 4.21). A pasta B100G3 é a que exhibe uma menor absorção de água (21,25 %), devido à granulometria mais fina da biocalcite utilizada, que promove uma maior densidade do material, diminuindo a sua porosidade. As pastas B100G5 e B100G6 exibem valores ligeiramente superiores (22,6 %). Mais uma vez, verifica-se o aumento do módulo de rutura em cozido, com o incremento da retração seco-cozido e a diminuição da percentagem de absorção de água resultantes de uma maior densificação do material.

Tabela 4.16: Absorção de água dos provetes preparados com biocalcite de mexilhão.

Composição	Absorção de água (%)
STD B	22,40
B25	22,40
B50	23,18
B75	22,45
B100	22,43
B100G3	21,25
B100G5	22,64
B100G6	22,67

Os resultados dos ensaios dilatométricos estão patentes nas figuras 4.22 e na tabela 4.17 é apresentado o coeficiente de dilatação linear obtido para cada pasta. Em todas as pastas ocorre uma expansão linear até aos 570 °C, constatando-se após essa temperatura uma dilatação mais acentuada, correspondente à transformação do quartzo já descrita anteriormente. As pastas de controlo apresentam um coeficiente de dilatação ligeiramente superior, sendo a pasta B100G3 a que exhibe o menor valor (7,86E-06 °C⁻¹). Verificou-se que o incremento da percentagem de biocalcite de cascas de ostras na pasta promove uma diminuição do coeficiente de dilatação. Pelo contrário, não se observou nenhuma relação para a substituição gradual da calcite por cascas de mexilhão. A granulometria da biocalcite também influencia o coeficiente de dilatação da pasta. Este é menor para a pasta preparada com biocalcite de cascas de mexilhão com menor granulometria (B100G3). A pasta preparada com biocalcite com tamanho de partícula superior (B100G6) exhibe um valor mais elevado (8,15E-06 °C⁻¹).

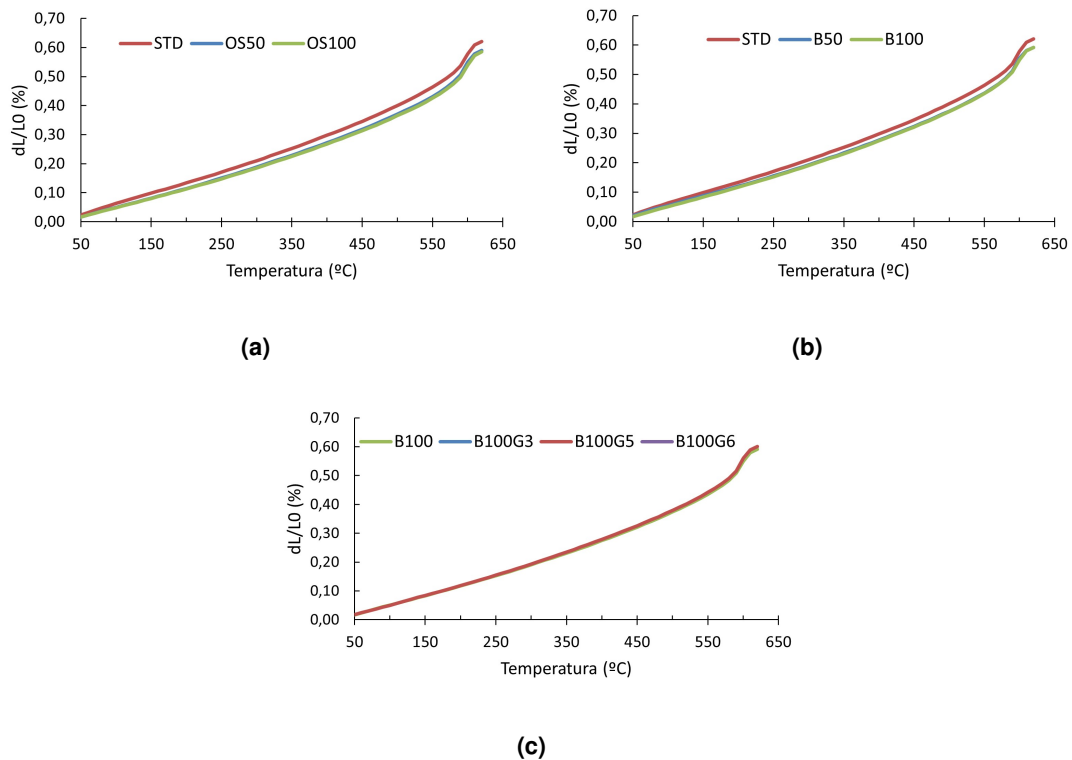


Figura 4.22: Resultado dos ensaios dilatométricos: a) STD, OS50 e OS100; b) STD, B25, B50, B75 e B100; c) B100, B100G3, B100G5 e B100G6.

Tabela 4.17: Coeficiente de dilatação.

Formulação	STD	OS50	OS100	B25	B50
α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	8,43E-06	8,03E-06	7,92E-06	8,16E-06	8,02E-06
Formulação	B75	B100	B100G3	B100G5	B100G6
α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	8,19E-06	8,08E-06	7,86E-06	8,23E-06	8,15E-06

Nas tabelas 4.18 e 4.19 encontram-se as coordenadas de cor HunterLab de todas as pastas preparadas e a respetiva variação de cor (ΔE) relativamente à pasta padrão. Não se verificam alterações significativas para a substituição parcial da calcite por biocalcite de cascas de ostras (OS50), sendo o ΔE de 0,26. Para a pasta OS100 constata-se uma diminuição do valor de L (menos branco) e um aumento do b (mais amarelo), em relação ao padrão. O valor de ΔE é 2,67, pelo que é visível a diferença de cor entre as pastas [35].

Nas pastas em que se utilizou biocalcite de cascas de mexilhão observa-se que a substituição total da calcite (pasta B100) não teve influência na cor da pasta cozida. O valor de ΔE é 0,85 pelo que não visíveis diferenças na cor [35].

Para as pastas preparadas com biocalcites de diferentes granulometrias a pasta B100G3 é a que

exibe um ΔE maior (1,40) devido ao aumento de b (mais amarelo), como verificado nas pastas com biocalcite de cascas de ostras. No caso das pastas B100G5 e B100G6 os valores de ΔE foram de 0,30 e 0,20 respetivamente, não se verificando, relativamente ao padrão, diferenças na cor após a cozedura. Concluindo, a substituição total da calcite por cascas de ostras altera a cor das pastas, efeito que não se verifica quando é feita a substituição por cascas de mexilhão.

Tabela 4.18: Coordenadas de cor dos provetes preparados com biocalcite de cascas de ostras.

HunterLab	STD O	OS50	OS100
L	91,14	91,11	90,03
a	3,44	3,67	3,77
b	9,73	9,85	12,14
ΔE	0	0,26	2,67

Tabela 4.19: Coordenadas de cor dos provetes preparados com biocalcite de cascas de mexilhão.

HunterLab	STD B	B25	B50	B75	B100	B100G3	B100G5	B100G6
L	91,04	90,78	90,92	90,25	90,53	90,64	91,28	91,23
a	3,26	3,46	3,46	3,49	3,45	3,44	3,37	3,20
b	9,05	9,72	9,17	8,97	9,70	10,38	9,19	9,01
ΔE	0	0,75	0,26	0,83	0,85	1,40	0,30	0,20

4.2.2.A Influência da Temperatura de Cozedura

A retração seco-cozido (R_{sc}) das pastas cozidas a diferentes temperaturas encontra-se patente nas figuras 4.23 e 4.24. Como verificado anteriormente, nas pastas em que se substituiu a calcite por biocalcite de cascas de ostras a R_{sc} aumentou em relação à pasta de controlo (STD O)

Nas pastas em que substituiu a calcite por biocalcite de cascas de ostras (OS50 e OS100), apesar de não ser significativo, registou-se um ligeiro aumento da R_{sc} com o incremento da temperatura de cozedura, como seria de esperar devido à formação de maior quantidade de fase vítrea [40]. Nas pastas preparadas com cascas de mexilhão não é possível estabelecer relação entre a variação da temperatura de cozedura e a R_{sc} para as diferentes percentagens de substituição.

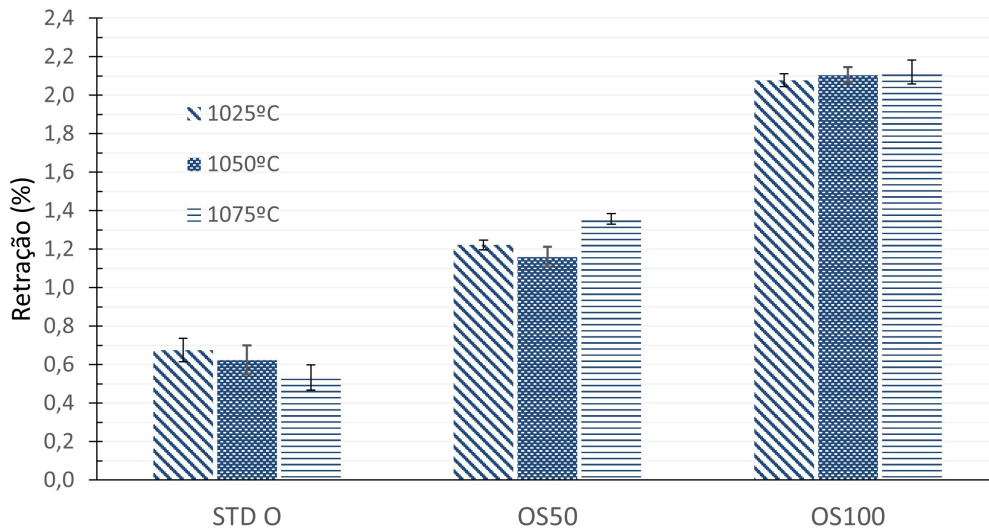


Figura 4.23: Retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de cascas de ostras cozidos a diferentes temperaturas.

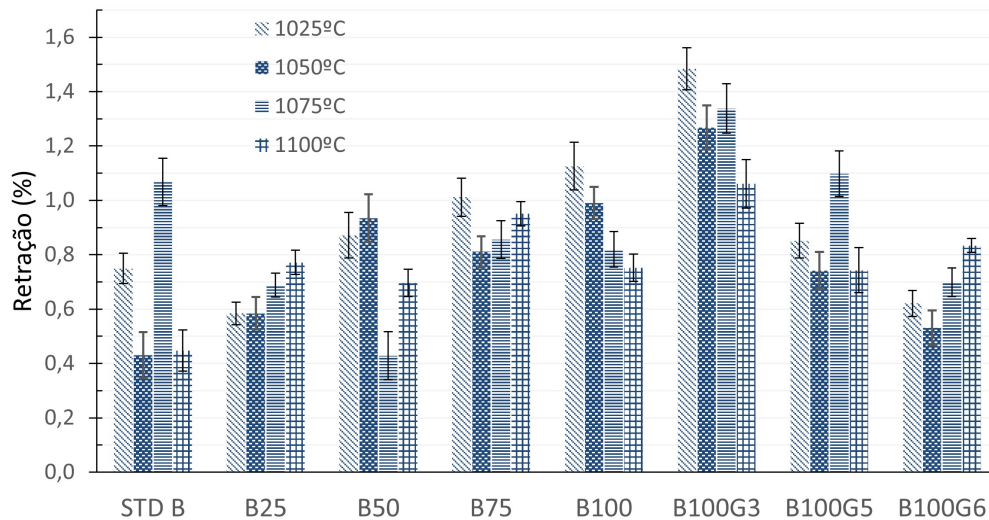


Figura 4.24: Retração seco-cozido dos provetes preparados com biocalcite de cascas de mexilhão cozidos a diferentes temperaturas.

O módulo de rutura à flexão (MRF) dos provetes cozidos a diferentes temperaturas encontram-se patentes nas figuras 4.25 e 4.26. O MRF da pasta STD O aumenta com o incremento da temperatura de cozedura, atingindo o valor máximo (289 kgf/cm²) na cozedura a 1075 °C. A pasta OS50 tem MRF de 286 kgf/cm² na cozedura a 1025 °C. A pasta OS100 cozida a 1025 e 1075 °C exibe valores de MRF semelhantes, tendo-se constatado um pequeno incremento nas amostras cozidas a 1050 °C (de 296

kgf/cm² para 305 kgf/cm²). Nestas pastas não se verifica nenhuma relação entre a temperatura de cozedura e o valor do MRF.

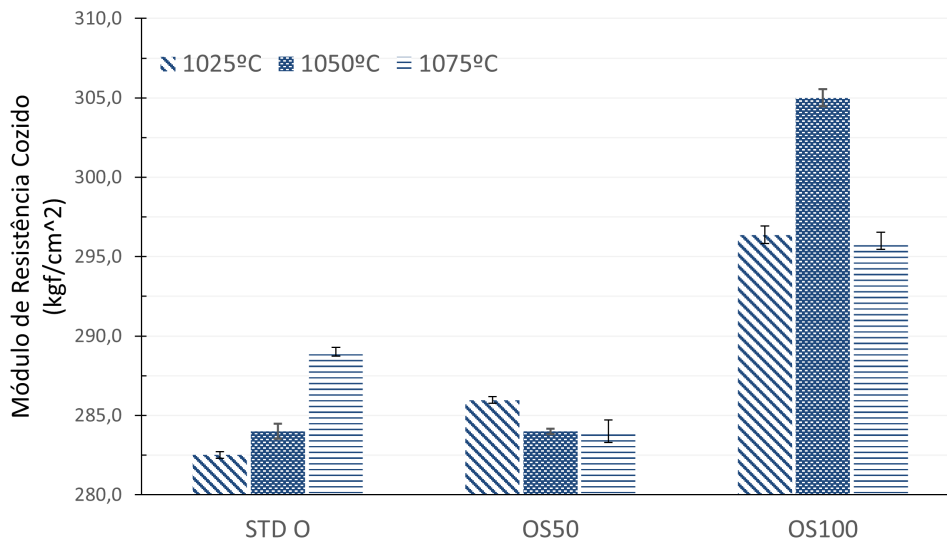


Figura 4.25: Módulo de rutura à flexão dos provetes preparados com biocalcrite de cascas de ostras cozidos a diferentes temperaturas.

No caso das pastas preparadas com biocalcrite de cascas de mexilhão constata-se que pasta STD B atinge maior MRF (272 kgf/cm²) após cozedura a 1025 °C, registando-se um pequeno decréscimo para as restantes temperaturas de cozedura, sendo mais acentuado para os 1100 °C. As pastas B25, B50, B75 e B100 que exibem um maior MRF são as que foram cozidas à temperatura de referência da faiança, 1050 °C, sendo este de 276, 260, 267 e 263 kgf/cm², respetivamente. Para estas pastas não se verificou nenhuma relação entre a variação da temperatura de cozedura e o MRF em cozido, para as temperaturas testadas. Para a pasta B100 obteve-se o mesmo MRF para a temperatura de referência (1050 °C) e para a temperatura de cozedura mais baixa (1025 °C), obtendo-se as mesmas propriedades mecânicas para o ciclo térmico mais económico.

A pasta B100G3 apresentou um MRF em cozido superior às restantes pastas para todas as temperaturas de cozedura, e verificou-se um aumento do MRF para os 1075°C, atingindo 289 kgf/cm². Verificou-se o mesmo comportamento para as pastas B100G5 e B100G6, tendo sido o aumento verificado mais acentuado, de 229 kgf/cm² para 276 kgf/cm² e de 220 kgf/cm² para 246 kgf/cm², respetivamente. Nas pastas em que a calcite foi substituída por cascas de mexilhão não foi verificada nenhuma relação entre o MRF e a temperatura de cozedura.

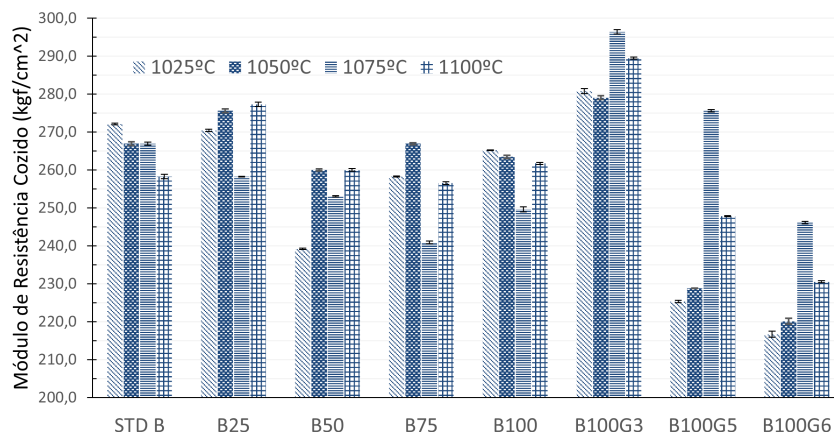


Figura 4.26: Módulo de rutura à flexão dos provetes preparados com biocalcite de cascas de mexilhão cozidos a diferentes temperaturas.

A percentagem de absorção de água das pastas preparadas após cozedura a diferentes temperaturas encontra-se patente nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29. Para as pastas STD O, OS50 e OS100 não se observou nenhuma variação considerável no valor da absorção de água (figura 4.27) com a variação da temperatura de cozedura. A pasta STD O apresenta uma maior percentagem de absorção de água, sendo seguida pela OS50 e por fim pela OS100. Verificando-se, uma vez mais, a proporcionalidade inversa entre a absorção de água e o MRF em cozido (figura 4.25).

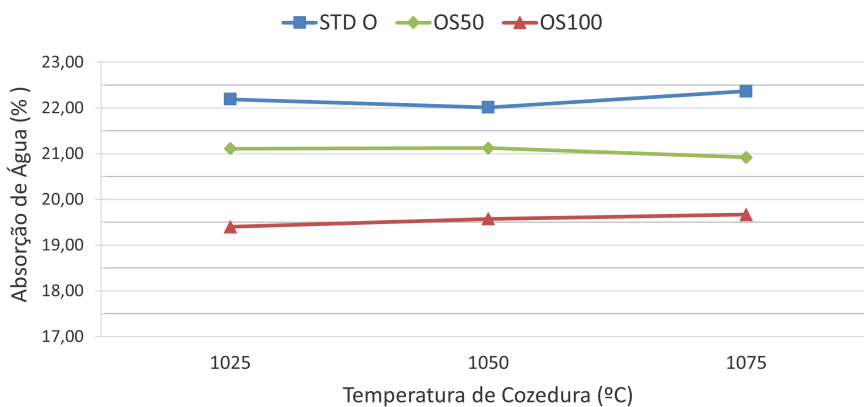


Figura 4.27: Absorção de água dos provetes com biocalcite de cascas de ostras, cozidos a diferentes temperaturas.

No caso das pastas STD B, B25, B50, B75 e B100 também não foi encontrada nenhuma relação entre a temperatura de cozedura e os valores obtidos para a absorção de água (figura 4.28). A pasta B50 foi a que apresentou maior percentagem de absorção de água, sendo também a que exibe um menor MRF (figura 4.26).

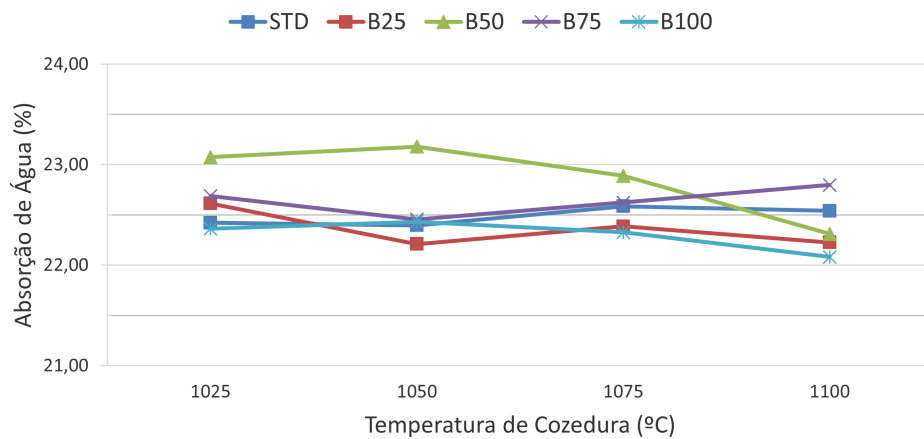


Figura 4.28: Absorção de água dos provetes com biocalcite de cascas de mexilhão, cozidos a diferentes temperaturas.

A B100G3 é a pasta que apresenta uma menor percentagem de absorção de água (figura 4.29), sendo o seu valor mínimo atingindo para a temperatura cozadura de 1075 °C, para a qual se verificou o maior MRF em cozido (figura 4.26). Para esta temperatura de cozadura a pasta B100G3 apresenta menos 1,5 % de absorção de água do que a B100. As pastas B100G5 e B100G6 apresentaram percentagens de absorção de água semelhantes, superiores aos das pastas B100 e B100G3. É verificada, uma vez mais, a relação já descrita anteriormente entre a absorção de água e o MRF em cozido.

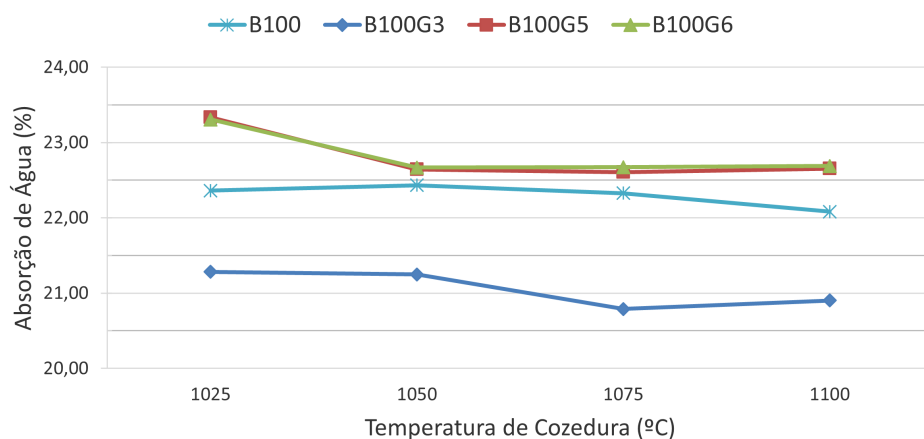


Figura 4.29: Absorção de água dos provetes com biocalcite de cascas de mexilhão, cozidos a diferentes temperaturas.

Nas tabelas 4.20 e 4.21 são apresentados os valores do desvio da cor (ΔE) para as diferentes pastas relativamente à pasta padrão. Para as pastas em que se substituiu a calcite por biocalcite de cascas de ostras não são observáveis diferenças na cor em relação ao padrão (STD O) para a pasta OS50 cozida às diferentes temperaturas. Verifica-se, uma vez mais, que a substituição total da calcite

por cascas de ostras promove a alteração da cor pois a pasta OS100 apresenta um ΔE superior a 2 para todas as temperaturas de cozedura sendo a diferença de cor visível [35]. Conclui-se que a substituição total da calcite por cascas de ostras altera a cor da pasta.

Tabela 4.20: ΔE das pastas com biocalcite de ostras cozidas a diferentes temperaturas.

Composição	ΔE		
	Temperatura de Cozedura (°C)		
	1025	1050	1075
STD O	0,36	0	0,70
OS50	1,07	0,26	0,42
OS100	2,64	2,67	2,72

A pasta STD B não apresentou diferenças significativas na cor para as diferentes temperaturas de cozedura (tabela 4.21). Os maiores desvios de cor, em relação ao padrão, ocorreram para as pastas B25, B50, B75, B100 (cozidas a 1025 °C) e para a B100G5 (cozida a 1075 °C). No entanto, as diferenças são apenas detetadas por observadores experientes (ΔE entre 1 e 2) [35]. A pasta B100G3 apresenta também um ΔE inferior a 1,5 para todas as temperaturas de cozedura. Verifica-se que a substituição total da calcite por cascas de mexilhão não altera a cor da pasta.

Tabela 4.21: ΔE das pastas com biocalcite de mexilhão cozidas a diferentes temperaturas.

Composição	ΔE		
	Temperatura de Cozedura (°C)		
	1025	1050	1075
STD	0,47	0	0,79
B25	1,39	0,75	0,95
B50	1,71	0,26	0,71
B75	1,80	0,83	0,78
B100	1,17	0,85	0,78
B100G3	1,49	1,40	1,01
B100G5	0,93	0,30	1,24
B100G6	0,43	0,20	0,84

4.3 Scale-Up - Planta Piloto

Neste subcapítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos para as pastas preparadas na planta piloto. Inicialmente vai-se apresentar a influência do tempo de moagem no tamanho de partícula da biocalcite de cascas de mexilhão, sendo de seguida apresentados os resultados obtidos da sua caracterização, nomeadamente, as distribuições granulométricas, a composição química e mineralógica, a retração verde-seco (R_{vs}) e módulo de rutura à flexão (MRF) em seco. Numa segunda parte estão descritos os resultados obtidos na caracterização dos produtos cozidos: composição mineralógica, retração seco-cozido (R_{sc}), o MRF e o desvio de cor.

4.3.1 Pasta Crua e Seca

A variação do D50 da biocalcite de cascas de mexilhão com o tempo de moagem encontra-se patente na figura 4.30. Nesta figura estão também representados os valores do D50 pretendidos para a formulação das pastas B100PP (4,36 μm) e B100G3PP (3,36 μm). Realizou-se uma interpolação polinomial de grau 3 com os valores do D50 recolhidos, obtendo-se um R^2 de 0,9963.

A moagem da biocalcite de cascas de mexilhão foi mais lenta no moinho da planta piloto do que no moinho do laboratório. Foram necessárias 20 h de moagem para atingir a granulometria da biocalcite adequada para a pasta B100PP e 34 h para a pasta B100G3PP, em vez de 2 e 5 h como no moinho do laboratório (figura 4.5). Estas diferenças devem-se às diferentes condições de moagem, começando pelo tipo de moinho (jarros no laboratório e tambor na planta piloto), à quantidade de material a moer de cada vez (300 g de cada vez no laboratório e 50 kg na planta piloto) e, por fim, na escala laboratorial as MP utilizadas encontravam-se secas, enquanto que na planta piloto foram utilizadas tal como fornecidas, logo com humidade. Foi necessário ajustar a quantidade de água adicionada à biocalcite para a moagem na planta piloto devido à humidade do caulino C1 (26,4 % em massa, tabela figura 4.1).

Na tabela 4.22 encontram-se os parâmetros obtidos por difração laser. Não se constatam diferenças significativas entre as três pastas. Seria de esperar que a pasta B100G3PP tivesse uma granulometria inferior (valores de D50 e D90 inferiores) e maior percentagem de partículas com tamanho inferior a 2 e 10 μm , tal como nas pastas desenvolvidas à escala laboratorial (subcapítulo 4.2.1, tabela 4.13), algo que não se verificou.

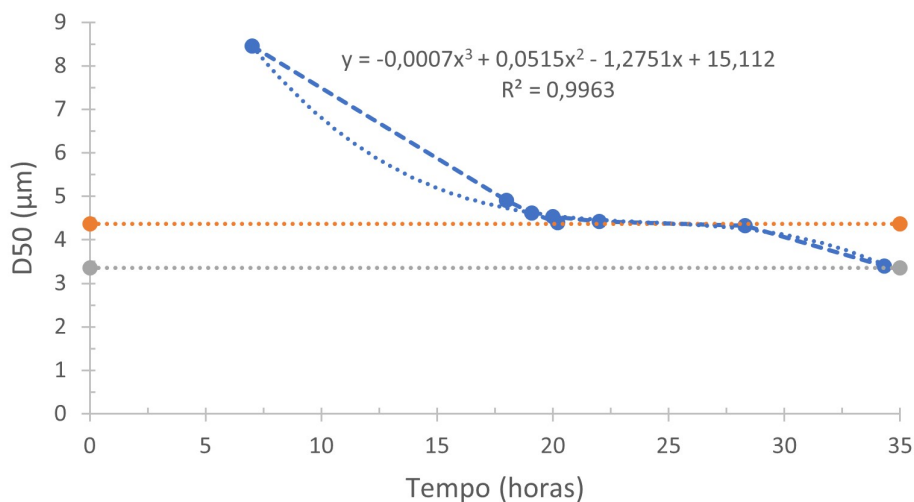


Figura 4.30: Influência do tempo de moagem da biocalcite de cascas de mexilhão.

Tabela 4.22: Resultados das análises granulométricas realizadas .

Pasta	STD PP	B100PP	B100G3PP
<2 μm (%)	11,1	12,21	11,48
<10 μm (%)	56,13	56,11	54,96
D50 (μm)	8,23	8,49	8,21
D90 (μm)	32,7	33,2	31,7

A composição química e a perda ao rubro das pastas preparadas na planta piloto encontra-se na tabela 4.23. Não se verificam diferenças significativas entre a composição das três pastas, sendo estes resultados semelhantes aos obtidos à escala laboratorial para as mesmas formulações (subcapítulo 4.2.1, tabela 4.14). Os valores de perda ao rubro destas três pastas encontram-se dentro do intervalo verificado para as pastas preparadas laboratorialmente (tabela 4.14), não se verificando variações significativas entre as diferentes pastas sendo 11,41;11,71;11,58 % para as pastas STDPP, B100PP e B100G3PP, respetivamente.

Tabela 4.23: Composição química das pastas preparadas com biocalcite de cascas de ostras na planta piloto.

Componentes (% em massa)	STD PP	B100PP	B100G3PP
SiO ₂	61,75	62,67	61,96
Al ₂ O ₃	18,34	17,89	17,12
K ₂ O	0,59	0,57	0,56
Na ₂ O	0,23	0,32	0,31
MgO	0,23	0,21	0,25
CaO	6,76	6,39	6,98
Fe ₂ O ₃	0,62	0,60	0,55
TiO ₂	0,25	0,24	0,24
Perda ao rubro (% em massa)	11,41 ± 0,03	11,71 ± 0,08	11,58 ± 0,06

Os difratogramas das pastas secas preparadas na planta piloto são apresentados na figura 4.31, tendo sido detetadas as mesmas fases cristalinas nas três pastas, sendo estas o quartzo (Q), a calcite (C), a caulinite (K) e a muscovite (M), as mesmas fases identificadas nas pastas preparadas à escala laboratorial (figura 4.18), discutidas no subcapítulo 4.2.1.

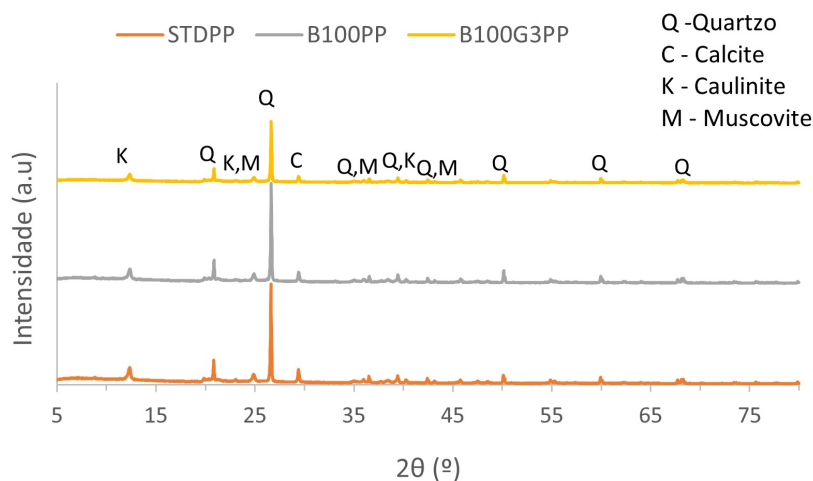


Figura 4.31: Difratogramas das pastas secas produzidas na planta piloto.

Os resultados ATD e TG das pastas preparadas na planta piloto encontram-se representados na figura 4.32, sendo estes resultados idênticos aos discutidos anteriormente no subcapítulo 4.2.1.

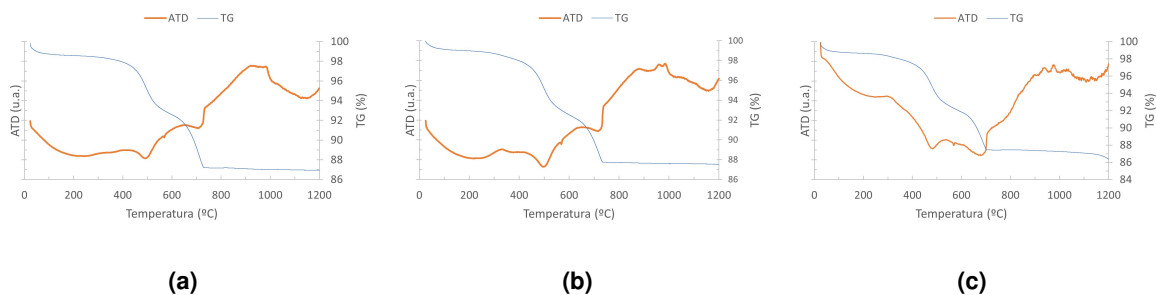


Figura 4.32: Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das pastas preparadas na planta piloto: a) STD PP; b) B100PP; c) B100G3PP.

A retração verde-seco ($R_{v,s}$) e o módulo de rutura à flexão (MRF) em seco das pastas preparadas na planta piloto encontram-se patentes na figura 4.33. O MRF da pasta B100PP foi semelhante ao obtido para a pasta de controlo (50 kgf/cm^2), verificando-se um aumento de 6 kgf/cm^2 para a pasta B100G3. A $R_{v,s}$ foi idêntica para as pastas STD PP e B100G3 (cerca de 4,20 %), registando-se um aumento pouco significativo para a pasta B100PP (4,66 %) tal como verificado laboratorialmente (subcapítulo 4.2.1, figura 4.21)

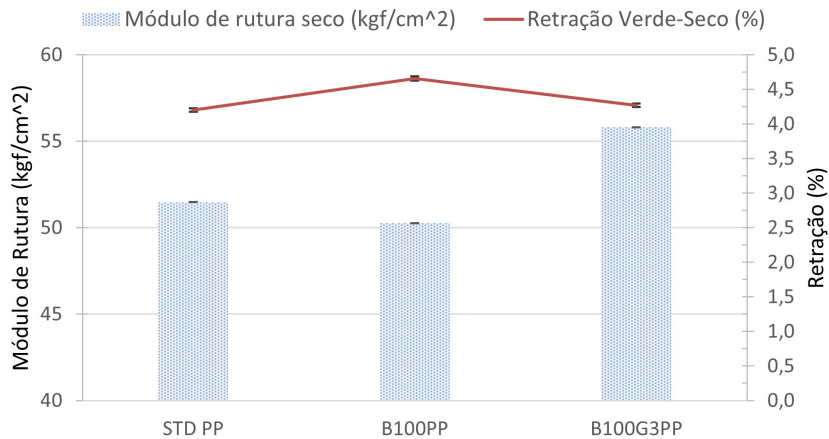


Figura 4.33: Módulo de rutura à flexão em seco e retração verde-seco das pastas produzidas na planta piloto.

4.3.2 Produto Cozido

Os difratogramas das pastas cozidas a 1050 °C apresentados na figura 4.34 evidenciam a presença de quartzo (Q), mulite (M), albite (L) e anortita (A) nas três pastas preparadas na planta piloto (STD PP, B100PP e B100G3PP). Estas quatro fases cristalinas são as mesmas fases presentes nas pastas preparadas à escala laboratorial no subcapítulo 4.2.2.

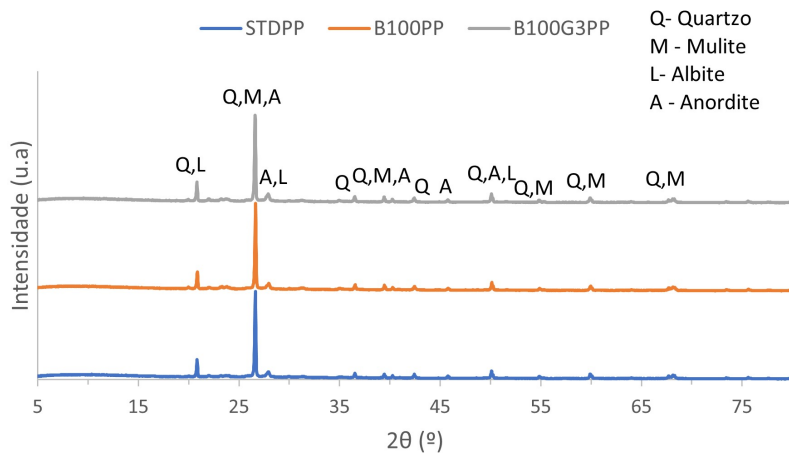


Figura 4.34: Difratogramas das pastas processadas na planta piloto, cozidas a 1050°C.

Os resultados da R_{sc} dos provetes das pastas preparadas na planta piloto, cozidos a 1025, 1050 e 1075 °C encontram-se representados na figura 4.35. Ao contrário do que se observa para as pastas preparadas à escala laboratorial (figura 4.24), verifica-se, nas três pastas preparadas (STD PP, B100PP e B100G3PP), um aumento da R_{sc} com o incremento da temperatura de cozedura. A pasta de controlo (STD PP) foi a que apresentou a menor R_{sc} tendo sido o maior valor (0,82 %) atingido para a tempe-

ratura de cozedura mais elevada (1075 °C). A R_{sc} das pastas em que a substituição da calcite foi total é superior à da pasta de controlo, tal como verificado e discutido nas pastas preparadas à escala laboratorial (subcapítulo 4.2.2 figura 4.21). Os valores de R_{sc} são 1,40 % e 1,60 % para a pasta B100PP cozida a 1075 e 1100 °C e 1,87 % para a pasta B100G3PP cozida às mesmas temperaturas.

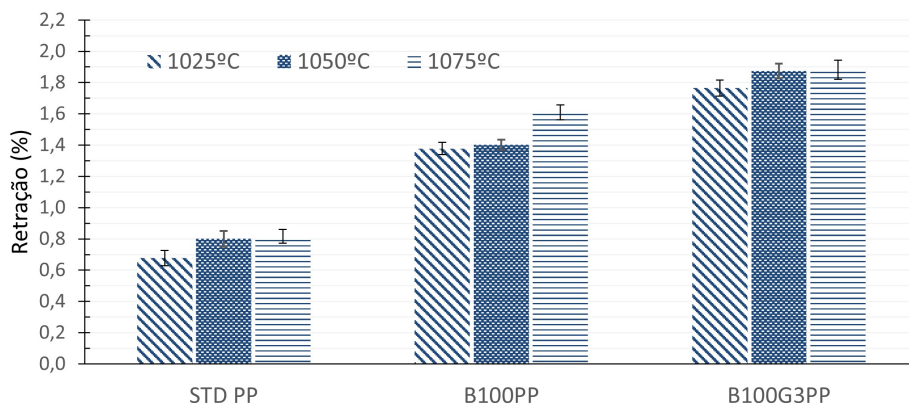


Figura 4.35: Retração seco-cozido das pastas preparadas na planta piloto.

O MRF dos provetes das pastas preparadas na planta piloto e cozidos a 1025, 1050 e 1075 °C estão representados na figura 4.36. O menor MRF de cada pasta foi obtido para os provetes cozidos à menor temperatura (1025 °C), sendo a pasta B100PP a que apresenta o valor mais baixo (cerca de 300 kgf/cm²), demonstrando um incremento gradual do MRF com o aumento da temperatura de cozedura (o valor máximo é 319 kgf/cm²). Nas restantes pastas os valores mais elevados para o MRF foram obtidos para os provetes cozidos a 1050°C, 326 e 341 kgf/cm² para as pastas STD PP e B100G3PP respetivamente, verificando-se um decréscimo para os provetes cozidos a 1100 °C, para 319 e 338 kgf/cm², respetivamente.

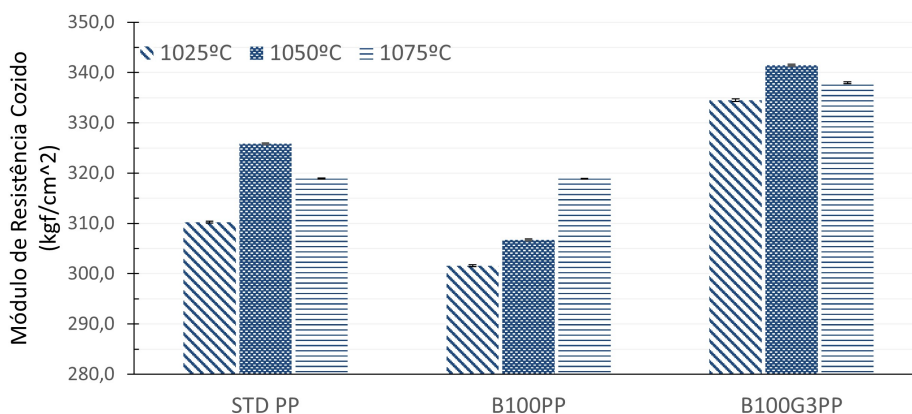


Figura 4.36: Módulo de rutura à flexão em cozido dos provetes das pastas preparadas na planta piloto.

Na figura 4.37 estão patentes os resultados obtidos para a absorção de água dos provetes cozidos

a diferentes temperaturas. Não se verificam alterações significativas na percentagem de absorção de água com a variação da temperatura de cozedura para a gama de temperaturas testadas (1025 a 1075 °C). A pasta B100PP apresenta maior percentagem de absorção de água para todas as temperaturas de cozedura, o que é esperado devido ao seu menor MRF em cozido relativamente às outras duas pastas (figura 4.36). A pasta B100G3PP apresenta o menor valor para a absorção de água das três pastas, sendo o seu valor mínimo 19,15 % para os provetes cozidos a 1025 °C. A pasta STD PP tem valores intermédios (entre 19,70 e 19,90 %). Verifica-se, novamente a relação entre a absorção de água e o MRF, a pasta que apresenta a menor percentagem de absorção de água é a que exibe maior MRF, e vice-versa. Não se observou nenhuma relação entre a R_{sc} e o MRF ou absorção de água para estas pastas.

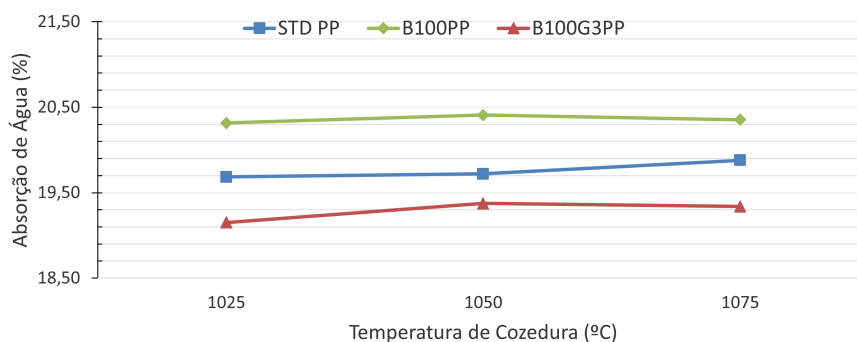


Figura 4.37: Absorção de água das pastas produzidas na planta piloto.

Na tabela 4.24 são apresentados os valores do desvio de cor (ΔE) em relação ao padrão (STD PP) das pastas preparadas na planta piloto. Para as outras temperaturas de cozeduras testadas a pasta STD PP não exibe diferenças visíveis na cor. No caso da pasta B100PP não são perceptíveis diferenças na cor na cozedura a 1075 °C, e para as restantes temperaturas as diferenças apenas são perceptíveis por um observador experiente (ΔE superior a 1) [35]. Por fim, a pasta B100G3PP foi a que apresentou um valor de ΔE maior, sendo perceptíveis diferenças na cor para todas as temperaturas de cozedura testadas. Nas duas pastas preparadas na planta piloto, em que se utilizam cascas de mexilhão como fonte de cálcio (B100PP e B100G3), verifica-se que o valor de ΔE é inferior para as temperaturas de cozedura mais elevadas.

Tabela 4.24: ΔE das pastas preparadas na planta piloto e cozidas a diferentes temperaturas.

Composição	ΔE		
	Temperatura de Cozedura (°C)		
	1025	1050	1075
STD PP	0,75	0	0,91
B100PP	1,94	1,40	0,76
B100G3PP	3,51	3,22	2,30

4.4 Avaliação do Produto Final

Neste subcapítulo vão ser apresentados os pratos conformados com as pastas preparadas na planta piloto e processados na empresa José Carlos Mateus. Segue-se a sua caracterização, assim como das placas e dos provetes preparados e cozidos simultaneamente com os pratos na mesma unidade industrial. Foi avaliada a cor, o módulo de rutura à flexão (MRF) em cozido, a retração seco-cozido (R_{sc}), a absorção de água e a resistência ao fendilhamento nos pratos vidrados.

Na figura 4.38 encontram-se os pratos em verde compostos pelas pastas STDPP , B100PP e B100G3PP. Na figura 4.39 encontram-se os mesmos pratos após aplicação do vidrado e a cozedura do mesmo. Não são evidentes diferenças na cor nem defeitos nos detalhes superficiais entre os pratos preparados com as pastas B100PP e B100G3PP e com a pasta de controlo (STDPP), o que permite concluir que a introdução das cascas de mexilhão não altera a plasticidade das pastas nem a cor final obtida após a aplicação e cozedura do vidrado.



Figura 4.38: Produto final em verde.



Figura 4.39: Produto final cozido e vidrado. a) Vista superior; b) Vista inferior.

Na tabela 4.25 encontram-se as coordenadas de cor das placas conformadas e cozidas em si-

multâneo com os pratos, assim como o desvio de cor (ΔE) das pastas B100PP e B100G3PP em relação à pasta STD PP (padrão). Não se verificam diferenças significativas entre as coordenadas de cor das três pastas (ΔE inferior a 1), ou seja, não são perceptíveis diferenças na cor para as pastas em que houve a substituição total da calcite relativamente à pasta padrão [35].

Tabela 4.25: Coordenadas de cor das placas cozidas em simultâneo com os pratos.

HunterLab	STD PP	B100PP	B100G3PP
L	92,62	92,55	92,32
a	1,83	1,79	1,62
b	8,08	8,07	8,31
ΔE	0	0,08	0,43

A R_{sc} dos provetes preparados e cozidos em simultâneo com os pratos encontra-se na tabela 4.26 e constata-se que nos provetes preparados com as pastas B100PP e B100G3PP a R_{sc} é superior aos preparados com a pasta de controlo, sendo mais elevado para a pasta B100G3PP, tal como verificado no controlo das pastas preparadas na planta piloto (subcapítulo 4.3.2, tabela 4.35).

Tabela 4.26: Retração seco-cozido dos provetes cozidos em simultâneo com os pratos.

Pasta	STD PP	B100PP	B100G3PP
Retração (%)	0,66	1,73	2,03

O MRF dos provetes cozidos em simultâneo com os pratos, encontra-se na tabela 4.27, verificando-se uma vez mais que a pasta B100G3PP apresentou um MRF mais elevado (mais 10 kgf/cm² do que a pasta STD PP). A pasta B100PP apresenta um MRF 7 kgf/cm² inferior ao da pasta STD PP, sendo esta diferença pouco significativa.

Tabela 4.27: Módulo de rutura à flexão em cozido dos provetes cozidos em simultâneo com os pratos.

Composição	Módulo de Rutura Cozido (kgf/cm ²)
STD PP	334,5
B100PP	327,5
B100G3PP	344,9

Os valores da percentagem de absorção de água dos provetes preparados e dos pratos vidrados encontram-se na tabela 4.28. Os provetes das pastas STD PP e B100PP exibem valores para a absorção de água semelhantes (cerca de 19 %), sendo o valor dos provetes preparados com a pasta B100G3PP inferior (17,29 %). Os pratos vidrados preparados com as pastas STDPP e B100PP também exibem absorção de água semelhante (cerca de 13 %) e regista-se a diminuição de absorção de água para os pratos preparados com a pasta B100G3PP (menos 1,8 %), evidenciando uma vez mais o efeito da biocalcite com granulometria inferior nesta propriedade.

Os pratos obtidos apresentaram menos 6 % de absorção de água que os provetes preparados com

a mesma pasta, devido à aplicação do vidrado, que os impermeabiliza, reduzindo a absorção de água consequentemente.

Tabela 4.28: Absorção de água dos pratos vidrados e dos provetes.

Composição	Absorção de água (%)	
	Provetes	Pratos
STD PP	18,95	12,99
B100PP	18,98	12,56
B100G3PP	17,29	11,16

Os pratos submetidos ao ensaio de resistência ao fendilhamento foram sujeitos a 4 ciclos sem registrar o aparecimento de fendas na superfície vidrada, não havendo diferenças entre os pratos processados com a pasta de controlo e a pasta com biocalcite de cascas de mexilhão (B100PP e B100G3PP).

5

Conclusão

Conteúdo

5.1 Conclusões Gerais	72
5.2 Trabalho Futuro	73

5.1 Conclusões Gerais

O trabalho desenvolvido e os resultados obtidos demonstram a viabilidade da utilização de resíduos de bivalves como fontes de carbonato de cálcio, mais especificamente cascas de ostras ou de mexilhão, para a formulação de pastas de faiança. Estes dois tipos de cascas podem substituir totalmente a calcite, uma matéria prima virgem, ao invés de serem consideradas resíduos e serem depositados em aterros.

As pastas de faiança desenvolvidas laboratorialmente com diferentes percentagens de incorporação de cascas de bivalves exibem propriedades (composição química e mineralógica, módulo de rutura à flexão, comportamento térmico e cor) semelhantes às pastas de faiança produzidas com calcite como fonte de carbonato de cálcio. A diminuição da granulometria da biocalcite de cascas de mexilhão permitiu melhorar as propriedades finais da pasta, nomeadamente aumentar 12 % o módulo de rutura à flexão em cozido e diminuir 1 % a absorção de água. Não se verificou nenhuma relação entre as propriedades finais obtidas e a gama de temperaturas de cozedura testadas, não tendo sido necessário alterar os ciclos de cozedura do material quando são utilizadas estas biocalcites.

As pastas com biocalcite preparadas na planta piloto (scale-up) demonstraram a viabilidade da substituição total da calcite por cascas de mexilhão numa produção industrial tendo sido confirmados os resultados obtidos à escala laboratorial.

A conformação de pratos numa unidade industrial, a partir das pastas produzidas na planta piloto permitiram concluir que estas exibem as características adequadas ao processo de conformação industrial.

Os pratos produzidos com a pasta em que a calcite foi substituída por cascas de mexilhão exibem propriedades finais idênticas às dos pratos produzidos com a pasta de controlo (preparada com calcite), nomeadamente a cor e a resistência à fendilhagem, o que permite a sua comercialização. Nos pratos produzidos com a pasta B100G3PP (biocalcite de menor granulometria) foi ainda possível diminuir 2 % a absorção de água o que certamente melhorará a sua resistência mecânica.

Por fim, a substituição da calcite por cascas de ostras ou de mexilhão permite a redução do consumo de recursos naturais, levando à diminuição do impacto causado pela indústria de extração de matérias primas. Uma vez que as cascas de ostras e de mexilhão são resíduos da indústria alimentar, a sua reutilização leva à redução da deposição destes resíduos em aterros, constituindo menos encargos para as empresas deste sector. Para a indústria cerâmica, a introdução destes resíduos promove a redução do impacto ambiental resultante do processamento de produtos de faiança, promovendo o desenvolvimento de produtos mais sustentáveis e a economia circular entre estes dois setores.

5.2 Trabalho Futuro

Para satisfazer as necessidades da indústria cerâmica é necessário aprofundar o estudo da substituição da calcite por resíduos de bivalves. Neste sentido como trabalho futuro é sugerida a análise da viabilidade económica e do impacto ambiental resultante da utilização de cascas de bivalves na formulação de pastas cerâmicas.

É também sugerido o estudo da substituição de calcite por biocalcite de outros tipos de cascas de bivalves existentes em território nacional, tais como ameijoas, lapas, berbigão, conquilhas e longueirão, sendo também sugerido o desenvolvimento de uma biocalcite de mistura de cascas, não restringindo apenas a um tipo de casca de bivalves.

Atendendo aos diferentes processos de conformação utilizados na faiança e ao facto de nas pastas utilizadas para a produção de azulejos também ser utilizada calcite sugere-se ainda o estudo das características reológicas das barbotinas das pastas com biocalcite. A reologia das suspensões será fundamental quer para o enchimento, no caso da faiança, quer para o processo de atomização, no caso da produção de azulejos.

Bibliografia

- [1] Comissão Europeia, “Desafio 2030,” 2021. [Online]. Available: <https://www.desafio-2030.pt/media/noticias/pacto-ecologico-europeu>
- [2] F. Sariatli, “Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability,” *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*, vol. 6, no. 1, pp. 31–34, 2017.
- [3] N. Ferronato, E. C. Rada, M. A. Gorrity Portillo, L. I. Cioca, M. Ragazzi, and V. Torretta, “Introduction of the circular economy within developing regions: A comparative analysis of advantages and opportunities for waste valorization,” *Journal of Environmental Management*, vol. 230, no. April 2018, pp. 366–378, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.095>
- [4] APICER, “A Cerâmica Portuguesa em Números,” pp. 1–23, 2019.
- [5] SACMI, *Applied ceramic technology*, 2002, vol. 1.
- [6] s. Guggenheim and R. T. Martin, “Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees,” *Clay Minerals*, vol. 30, no. 3, pp. 257–259, 1995.
- [7] F. Bergaya and G. Lagaly, *General introduction: Clays, clay minerals, and clay science*, 2nd ed. Elsevier Ltd., 2013, vol. 5. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- [8] A. Wang and W. Wang, “1 - Introduction,” in *Nanomaterials from Clay Minerals*, ser. Micro and Nano Technologies, A. Wang and W. Wang, Eds. Elsevier, 2019, pp. 1–20. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128145333000016>
- [9] W.E. Worrall, *Ceramic Raw Materials*, 1982.
- [10] A.T. Fonseca, *Tecnologia do processamento cerâmico*. Universidade Aberta, 2000.

- [11] C. Lira, “Efeito de carbonatos de Ca, Mg e Li e do ciclo de queima na expansão por umidade de materiais cerâmicos porosos para revestimento,” Ph.D. dissertation, 1997.
- [12] J. G. Heinrich and C. M. Gomes, *Introduction to Ceramics Processing*, 1977.
- [13] P. Seabra, “Apontamentos da disciplina de Tecnologia Cerâmica,” *Universidade de Aveiro*, 2021.
- [14] B. Maria Foldvari, *Handbook of thermo-gravimetric system of minerals and its use in geological practice*, 2011, vol. 213.
- [15] J. T. Pai, D. Hu, and W. W. Liao, “Research on eco-efficiency of industrial parks in Taiwan,” *Energy Procedia*, vol. 152, pp. 691–697, 2018.
- [16] F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, C. Leonelli, and T. Manfredini, “Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 12, pp. 13 333–13 338, 2016.
- [17] I. S. Vilarinho, J. Carneiro, C. Pinto, J. A. Labrincha, and M. P. Seabra, “Development of coloured stoneware bodies through the incorporation of industrial Cr/Ni electroplating sludge,” *Sustainability*, vol. 13, no. 4, pp. 1–13, 2021.
- [18] J. J. C. Bocanegra, E. E. Mora, and G. I. C. González, “Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties.” *Environmental Technology and Innovation*, vol. 16, p. 100459, 2019.
- [19] J. P. Morris, T. Backeljau, and G. Chapelle, “Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product,” *Reviews in Aquaculture*, vol. 11, no. 1, pp. 42–57, 2019.
- [20] A. C. Smaal, J. G. Ferreira, J. Grant, J. K. Petersen, and Ø. Strand, *Goods and services of marine bivalves*, 2018.
- [21] PORDATA, “Peixe produzido em aquicultura: total e por principais espécies.” [Online]. Available: <https://www.pordata.pt/Portugal/Peixe+produzido+em+aquicultura+total+e+por+principais+esp{\\unhbox\\voidb@x\\bgroup\\let\\unhbox\\voidb@x\\setbox\\@tempboxa\\hbox{e\\global\\mathchardef\\accent@spacefactor\\spacefactor}\\let\\begingroup\\def{\\}\\endgroup\\relax\\let\\ignorespaces\\relax\\accent19e\\egroup\\spacefactor\\accent@spacefactor}cies-3454>
- [22] Valorsul, “Quanto Custa depositar?” [Online]. Available: <http://www.valorsul.pt/pt/seccao/clientes/quanto-custa-depositar/>
- [23] T. H. Silva, J. Mesquita-Guimarães, B. Henriques, F. S. Silva, and M. C. Fredel, “The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product,” *Resources*, vol. 8, no. 1, pp. 1–15, 2019.

- [24] V. Vandeginste, "Food waste eggshell valorization through development of new composites: A review," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 29, no. July, p. e00317, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00317>
- [25] S. Scialla, F. Carella, M. Dapporto, S. Sprio, A. Piancastelli, B. Palazzo, A. Adamiano, L. D. Esposti, M. Iafisco, and C. Piccirillo, "Mussel shell-derived macroporous 3D scaffold: Characterization and optimization study of a bioceramic from the circular economy," *Marine Drugs*, vol. 18, no. 6, pp. 1–15, 2020.
- [26] V. Gigante, P. Cinelli, M. C. Righetti, M. Sandroni, L. Tognotti, M. Seggiani, and A. Lazzeri, "Evaluation of mussel shells powder as reinforcement for pla-based biocomposites," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 15, pp. 1–16, 2020.
- [27] Governo de Portugal, "Produção de bivalves em Portugal poderá atingir as 20 mil toneladas," 2019. [Online]. Available: <https://www.portugal.gov.pt/pt/gc21/comunicacao/noticia?i=producao-de-bivalves-em-portugal-podera-atingir-as-20-mil-toneladas>
- [28] H. Scientific, *A Guidebook To Particle Size Analysis*, 2021.
- [29] HITACHI, "Principle of XRF Analysis," 2021. [Online]. Available: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/xrf/descriptions/>
- [30] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, 2006.
- [31] "International Centre for Diffraction Data." [Online]. Available: <https://www.icdd.com/>
- [32] W. Denk and H. Horstmann, "Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure," *PLoS Biology*, vol. 2, no. 11, 2004.
- [33] R. Guiné, S. Andrade, and F. Gonçalves, "Physical-chemical properties of Corema album (white crowberry or camarinha)," 2015.
- [34] R. W. H. Richard S. Hunter, *The Measurement of Appearance*. John Wiley and Sons, Inc., 1987.
- [35] W. Mokrzycki and M. Tatol, "Color difference Delta E - A survey Colour difference ΔE - A survey Faculty of Mathematics and Informatics," *Machine Graphics and Vision*, vol. 20, no. 4, pp. 383–411, 2011.
- [36] A. Zaccaron, V. de Souza Nandi, M. Dal Bó, M. Peterson, E. Angioletto, and A. M. Bernardin, "Characterization and use of clays and argillites from the south of Santa Catarina State, Brazil, for the manufacture of clay ceramics," *Clay Minerals*, vol. 55, no. 2, pp. 172–183, 2020.

- [37] D. Tsozué, A. N. Nzeugang, J. R. Mache, S. Loweh, and N. Fagel, “Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clays from Maroua (Far-North, Cameroon) for use in ceramic bricks production,” *Journal of Building Engineering*, vol. 11, pp. 17–24, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2017.03.008>
- [38] A. Spinelli, A. P. N. de Oliveira, and C. A. Paskocimas, “Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200°C),” *Cerâmica Industrial*, vol. 8, no. 1, pp. 46–50, 2003.
- [39] T. V. Vakalova and I. B. Revva, “Use of zeolite rocks for ceramic bricks based on brick clays and clay loams with high drying sensitivity,” *Construction and Building Materials*, vol. 255, p. 119324, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119324>
- [40] H. T. Roudouane, J. A. Mbey, E. C. Bayiga, and P. D. Ndjigui, “Characterization and application tests of kaolinite clays from Aboudeia (southeastern Chad) in fired bricks making,” *Scientific African*, vol. 7, p. e00294, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00294>
- [41] D. G. Horta, M. B. Monte, and L. S. Leal-Filho, “Effect of dissolution kinetics on flotation response of calcite with oleate,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, no. 4, pp. 1035–1042, 2017.
- [42] E. Ferraz, J. A. Gamelas, J. Coroado, C. Monteiro, and F. Rocha, “Recycling Waste Seashells to Produce Calcitic Lime: Characterization and Wet Slaking Reactivity,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, no. 8, pp. 2397–2414, 2019. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-0232-y>
- [43] J. L. Wray and F. Daniels, “Precipitation of Calcite and Aragonite,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, no. 9, pp. 2031–2034, 1957.
- [44] G. T. Faust, “Thermal analysis studies on carbonates; I. Aragonite and calcite,” *American Mineralogist*, vol. 35, p. 207, 1950. [Online]. Available: http://www.minsocam.org/ammin/AM35/AM35_207.pdf
- [45] M. R. R. Hamester, P. S. Balzer, and D. Becker, “Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene,” *Materials Research*, vol. 15, no. 2, pp. 204–208, 2012.
- [46] L. Habte, M. D. Khan, N. Shiferaw, A. Farooq, M. hye Lee, S. ho Jung, and J. W. Ahn, “Synthesis, characterization and mechanism study of green aragonite crystals from waste biomaterials as calcium supplement,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 12, pp. 1–10, 2020.

- [47] H. Hennicke and A. Hesse, "Traditional Ceramics," *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, pp. 488–494, 1991.
- [48] P. Agrawal and S. N. Misra, "Irreversible Dilatometry as a Tool for Body Composition and Firing Schedule Design in Traditional Ceramics," *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 73, no. 1, pp. 14–21, 2014.
- [49] H. Zouaoui and J. Bouaziz, "Physical and mechanical properties improvement of a porous clay ceramic," *Applied Clay Science*, vol. 150, no. June, pp. 131–137, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.002>
- [50] J. Anggono, "Mullite Ceramics: Its Properties Structure and Synthesis," *Mullite Ceramics: Its Properties Structure and Synthesis*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2005.