

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Vitor de Souza Nandi

**PRODUÇÃO DE FRITA PARA ENGOBE A PARTIR DE
RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS EM ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FABRICAÇÃO DE
REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Florianópolis
09/05/2013

Nandi, Vitor

Produção de Frita para Engobe a Partir de Resíduos
Sólidos

Gerados em Estação de Tratamento de Efluentes / Vitor
Nandi; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira;
coorientador, Oscar Rubem Klegues Montedo. - Florianópolis,
SC, 2013.

127 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Resíduos. 3.
Fritas. 4. Engobes Cerâmicos. I. Pedro Novaes de Oliveira,
Antonio. II. Rubem Klegues Montedo, Oscar. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Vitor de Souza Nandi

**PRODUÇÃO DE FRITA PARA ENGOBE A PARTIR DE RESÍDUOS
SÓLIDOS GERADOS EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS
CERÂMICOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis (SC), 09 de maio de 2013.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Orientador

Prof. Sivaldo Leite Correia, Dr.
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Oscar Rubem Klegues Montedo, Dr.
Coorientador

Fabiano Raupp-Pereira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

A minha esposa Claudete Porto, por
todo seu amor, carinho e compreensão
nos momentos difíceis.

As minhas filhas Ana Julia e Vitória
pela compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado à dádiva da vida, e iluminado os meus passos para chegar até os dias de hoje, e nunca ter se ausentado do meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis desta trajetória.

Em lugar de honra agradeço a minha esposa Claudete Porto que nos momentos que estive ausente soube me compreender e sempre esteve ao meu lado nos momentos de dificuldade e de alegria me passando confiança e amor.

A meus pais Edmilson e M. Elizete, as minhas filhas Ana Julia Ricardo Nandi e Vitória Porto Nandi, em especial aos meus avôs João e Erta, que me proporcionaram uma boa educação me ensinando e me apoiando em cada momento de minha vida fazendo-me ser um homem digno, honesto, para sempre lutar pelos meus objetivos.

Ao professor e orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira e ao professor coorientador e grande amigo Oscar Rubem Klegues Montedo, pelo incentivo demonstrado durante a realização deste trabalho.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC e aos professores do Departamento de Tecnologia em Cerâmica, em especial ao professor Adriano Bernardin pelo apoio e incentivo demonstrado para realização deste estudo.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pela oportunidade de realização do mestrado e também a Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE)/Itália.

A todos os meus colegas e amigos pela imensa ajuda durante a realização deste trabalho, principalmente ao Sr. Edvanio que dedicou horas do seu tempo para me ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

À Cerâmica Novagres (Ceusa Revestimentos Cerâmicos), na pessoa do Sr. Gialdino da Luz e colaboradores.

Às empresas Torrecid do Brasil, Omega Colorificio Cerâmico e Colorminas pelo apoio dedicado na realização de ensaios e matérias-primas fornecidas para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que durante esta caminhada deixaram lembranças, incentivos e alegrias, os quais por mais que os anos passem jamais esquecerei.

“A educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo.”
(Paulo Freire, 1997)

RESUMO

O objetivo deste trabalho é desenvolver um engobe cerâmico para produção de placas cerâmicas para revestimento do tipo monoqueima, a partir da utilização de lodo (resíduo) proveniente de Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos (ETE) de uma empresa fabricante de revestimentos cerâmicos. O emprego deste resíduo na formulação de fritas pode ser uma alternativa de redução de custos industriais e valorização do resíduo. Assim, uma quantidade representativa do resíduo foi coletada, secada e caracterizada por meio de análise química, difratometria de raios X, determinação da distribuição de tamanhos de partículas, análise termodiferencial e termogravimétrica e análise dilatométrica. Além disso, o lodo cerâmico foi avaliado segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004. Os resultados mostraram que o lodo cerâmico possui concentrações elevadas de bário e alumínio e de fluoretos no extrato solubilizado, sendo classificado como Resíduo Classe I – Perigoso. As principais fases cristalinas identificadas foram quartzo- α , silicato de zircônio, anortita e silicato de bário de maneira que o coeficiente de expansão térmica do resíduo, após queima, foi de $56 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. O diâmetro médio de partículas do resíduo foi de 11 μm caracterizando uma elevada reatividade nos processos de sinterização e fusão. Depois de caracterizado, testou-se a viabilidade de aplicação do lodo cerâmico selecionado como matéria-prima no desenvolvimento de fritas cerâmicas. As análises realizadas de dilatometria, botão de escorrimento e análise visual, mostraram que a incorporação do lodo cerâmico não comprometeu as propriedades das fritas cerâmicas desenvolvidas. Os resultados obtidos, demonstrou grande possibilidade de valorização do resíduo como matéria-prima cerâmica. Os engobes formulados apresentaram resultados compatíveis com o padrão, apresentando apenas uma coloração um pouco mais escura o que não limita sua utilização em peças cerâmicas. As análises de DRX realizadas nos três engobes formulados apresentaram silicato de zircônio como principal fase cristalina em todas as formulações e temperaturas de tratamento térmico empregadas. A porosidade do engobe E3 queimado a 1150°C foi similar ao padrão comercial. Em escala semi-industrial esse engobe apresentou propriedades semelhantes aos engobes usualmente utilizados na fabricação de placas cerâmicas de revestimento, principalmente no ensaio de mancha d'água.

Palavras-chave: Resíduo. Fritas cerâmicas. Engobes.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop a ceramic engobe for the production of single fire ceramic tiles, using sludge (residue) from a Wastewater Treatment Station of a manufacturer of ceramic tiles. The use of this residue in the formulation of frits may be an alternative cost reduction and enhancement of industrial waste. Thus, a representative portion of the residue was collected, dried and characterized by chemical analysis, X-ray diffractometry, laser scattering to determine the particle size distribution, and thermal analyses (differential thermal analysis – DTA, thermogravimetric analysis – TGA and dilatometric analysis, DIL). Furthermore, the ceramic sludge was assessed according to ABNT NBR 10004:2004. The results showed that the ceramic sludge (residue) possesses high concentrations of barium and aluminum fluoride solubilized in the extract and it is classified as Class I Residue - Dangerous. The main crystalline phases identified were α -quartz, zirconium silicate, anorthite and barium silicate so that the coefficient of thermal expansion of the residue after firing was $56 \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$. The average particle size of the residue was 11 μm featuring a high reactivity in the process of sintering and fusion. Once characterized, the feasibility of applying the selected ceramic residue was tested as a raw material for the production of ceramic frits. The dilatometric, viscosity and visual analyses carried out showed that the incorporation of the sludge did not cause negative changes in the properties of the produced ceramic frits. For the purposes of this study, the results were satisfactory, showing the possibility of use of the analyzed residue as a ceramic raw material. The formulated engobes showed results consistent with an industrial standard, showing only a slightly darker color which does not limit its use in ceramics. The XRD of all formulated engobes showed zirconium silicate as main crystalline phase for all tested temperatures. The porosity of the E3 engobe fired at 1150° C was closed to that of a commercial standard engobe. In a semi-industrial scale the formulated engobes presented properties similar to those engobes commonly used in the production of ceramic tiles, especially with respect to the water spot test.

Keywords: Residue. Ceramic frits. Engobes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimentos pelo processo de monoqueima por via úmida.	28
Figura 2 – Fluxograma do processo de tratamento de efluente da empresa Cerâmica Novagres.	41
Figura 03 – Fotografia mostrando o depósito de lodo cerâmico.	42
Figura 4 – Fluxograma do processo de fabricação de fritas.	55
Figura 5 – Variação do volume específico de uma frita em função da temperatura (T_g – Temperatura de Transição Vitrea; T_m – Temperatura de fusão).	59
Figura 6 – Influência da viscosidade em função da temperatura para alguns vidros.	62
Figura 7 – Curva dilatométrica indicando as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de acoplamento (T_a) e a temperatura de amolecimento (T_w) de um esmalte cerâmico.	65
Figura 8 – Determinação experimental da diferença de contração (ΔC), entre o esmalte e o substrato.	66
Figura 9 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A retração do substrato (C_s) é menor que a do esmalte (C_e).	67
Figura 10 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A retração do substrato (C_s) é maior que a do esmalte (C_e).	68
Figura 11 – Micrografia (MEV) mostrando a seção transversal de um revestimento cerâmico com indicação do esmalte ou vidrado (superfície livre), engobe e massa (suporte ou substrato). visualização das camadas que o compõem.	69
Figura 12 – Diagrama do sólido de cor no espaço L^* , a^* , b^*	72
Figura 13 – Fluxograma das atividades experimentais executadas durante o desenvolvimento deste trabalho. CETL (coeficiente de expansão térmica linear); PA (ponto de amolecimento); DRX (difratometria de raios X); FRX (fluorescência de raios X); DPT (distribuição de tamanhos de partículas); ATD/TG (análise térmica diferencial e termogravimétrica); LX/SL (ensaio de lixiviação e solubilização); B.Esc. (botão de escorrimento); T. Escoamento. (tempo de escoamento); COL. (colorimetria).	74
Figura 14 – Fotografias mostrando as etapas de produção das fritas cerâmicas. (a) cadinho refratário; (b) forno de fusão; (c) resfriamento da frita em água.	78

Figura 15 – Difratoograma de raios X do lodo cerâmico. An: anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈); Q: quartzo- α (SiO ₂); SB: silicato de bário (Ba ₂ SiO ₄); SZ: silicato de zircônio (ZrSiO ₄).	87
Figura 16 – Distribuição de tamanhos de partículas (dp) do lodo cerâmico.....	88
Figura 17 – Curva termodiferencial e termogravimétrica do lodo cerâmico.....	90
Figura 18 – Distância percorrida (escorrimento) pelas fritas produzidas a partir do lodo cerâmico após tratamento térmico a 1100°C por 1 h, em plano (placa cerâmica) inclinado a 45°.	93
Figura 19 – Fotografia das peças cerâmicas onde foram aplicadas e queimadas (980°C para as formulações F1, F2, F3 e F4 e 1020°C para F5, F6 e F7 todas com ciclo total de 22 min) as fritas desenvolvidas. a) F1; b) F2; c) F3; d) F4; e) F5; f) F6 e g) F7.	95
Figura 20 – Difratoograma de raios X do engobe E1 queimado a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min. SZ: silicato de zircônio (ZrSiO ₄); Q: quartzo- α (SiO ₂); A: Albita ((Na,Ca)(Si,Al)4O ₈).	98
Figura 21 – Difratoograma de raios X do engobe E2 queimado a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min. SZ: silicato de zircônio (ZrSiO ₄); Q: quartzo- α (SiO ₂); A: Albita ((Na,Ca)(Si,Al)4O ₈).	99
Figura 22 – Difratoograma de raios X do engobe E3 queimado a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min. SZ: silicato de zircônio (ZrSiO ₄); Q: quartzo- α (SiO ₂); A: Albita ((Na,Ca)(Si,Al)4O ₈).	99
Figura 23 – Fotografias correspondentes às placas cerâmicas, com aplicação dos engobes utilizando a técnica de binil, queimadas a diferentes temperaturas: (a) 1150 °C; (b) 1165 °C e (c) 1175 °C com ciclo total de 22 min.....	101
Figura 24 – Resultado dos ensaios de brilho de superfície dos engobes formulados e aplicados em placas cerâmicas de revestimento queimadas em diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min ; (a) Resultado do ensaio de brilho de superfície; (b) Função matemática.	102
Figura 25 – Micrografias (MO) do engobe padrão queimado em condições industriais e o engobe E3 queimado a 1165°C com ciclo total de 22 min.	104
Figura 26 – Gráfico referente a densidade de poros/mm ² dos engobes formulados e queimados a diferentes temperaturas (1150°C, 1165°C e 1175°C) comparados a um padrão comercial.....	105

Figura 27 – Diâmetro médio dos poros dos engobes formulados e o padrão em função da temperatura de queima (1150°C, 1165°C e 1175°C).	105
Figura 28 – Fotografias mostrando o aspecto das placas cerâmicas engobadas e queimadas a 1150°C com ciclo total de 22 min, antes e após ensaio de mancha d'água. (a) amostras durante o ensaio, (b) amostras após ensaio.	106
Figura 29 – Fotografia mostrando placas cerâmicas engobadas E3 e queimadas (1150°C e ciclo de 40 min) em escala semi-industrial.	108
Figura 30 – Fotografias referentes a placas cerâmicas engobadas, E3 e queimadas (1150°C e ciclo de 40 min) em escala semi-industrial. (a) Amostras durante o ensaio de mancha d'água, (b) Amostras após ensaio de mancha d'água.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resíduos gerados em função do processamento cerâmico. .	29
Tabela 2 – Classificação e definição dos resíduos sólidos.	43
Tabela 3 – Funções características dos principais óxidos constituintes das fritas cerâmicas.	53
Tabela 4 – Relação entre a temperatura de fusão e a porcentagem de frita em um esmalte.	54
Tabela 5 – Quantidade de frita em diferentes produtos cerâmicos.....	54
Tabela 6 – Composição química de fritas industriais utilizadas em engobes e esmaltes cerâmicos para processos de monoqueima.	58
Tabela 7 – Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico da diferença de cor (ΔE).....	73
Tabela 8 – Composição química das matérias-primas utilizadas para a formulação das fritas produzidas. P.F.: Perda ao fogo.	77
Tabela 9 – Composição das fritas formuladas com as matérias-primas selecionadas.....	78
Tabela 10 – Composição de esmalte utilizado como base de aplicação.	80
Tabela 11 – Composição química do lodo/resíduo cerâmico selecionado para este trabalho.....	86
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização do lodo cerâmico.	89
Tabela 13 – Coeficiente de expansão térmica linear das fritas e suas temperaturas características (T_g , T_a , T_w).	91
Tabela 14 – Composição química da frita de formulação F6 formulada com 70% de resíduo sólido.	96
Tabela 15 – Formulação dos engobes produzidos com a frita a base de resíduo sólido (F6).	97
Tabela 16 – Composições químicas dos engobes cerâmicos formulados para este trabalho.....	97
Tabela 17 – Parâmetros de ajuste para a função $\ln UB = a.T^3 + b.T^2 + c.T + d$	103
Tabela 18 - Resultado da análise colorimétrica realizada com os engobes formulados e queimados a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min.	103
Tabela 19 – Relação de custo para produção de uma frita comercial e a frita composta por resíduo.....	110
Tabela 20 - Relação de custo para produção de um engobe comercial e um engobe a base de frita composta por resíduo.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATD – Análise Térmica Diferencial
ATG – Análise Termogravimétrica
CETL – Coeficiente de Expansão Térmica Linear
CIE – Comissão Internacional de l'Eclairage
CMC – Carboximetilcelulose
COL – Colorimetria
DIL – Dilatometria
DTP – Distribuição de Tamanhos de Partículas
DRX – Difração de Raios X
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
FRX – Fluorescência de Raios X
L, a, b – Parâmetros colorimétricos CIELAB
NBR – Norma Brasileira
PEI – Porcelain Enamel Institute
PGMAT – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
TPF – Tripolifosfato de Sódio
UB – Unidade de Brilho
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1.1 Objetivo geral	30
1.1.2 Objetivos Específicos	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1 PERFIL DO SETOR CERÂMICO	32
2.1.1 Principais Tipologias e Etapas do Processo de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos	34
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA CERÂMICA...39	
2.3 RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL	42
2.3.1 Classificação dos Resíduos	43
2.4 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL NO SETOR CERÂMICO	46
2.5 FRITAS CERÂMICAS	52
2.5.1 Tipos de Fritas Cerâmicas	56
2.5.2 Principais propriedades das fritas cerâmicas	59
2.5.2.1 Viscosidade.....	60
2.6 ESMALTES CERÂMICOS	62
2.7 EXPANSÃO TÉRMICA	63
2.8 ENGOBE	68
2.8.1 Permeabilidade do engobe	70
2.9 COR	71
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	74
3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	75
3.1.1 Coleta do Resíduo “Lodo Cerâmico”	75
3.1.2 Secagem	75
3.1.3 Caracterização do Lodo Cerâmico	75
3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS FORMULADAS COM RESÍDUO	77
3.2.1 Formulação das Fritas	77

3.2.2 Fusão das Fritas Formuladas.....	78
3.2.3 Moagem das Fritas.....	79
3.2.4 Seleção das Fritas.....	79
3.2.5 Aplicação das Fritas na Composição de Esmaltes.....	79
3.2.6 Queima dos Esmaltes Preparados com as Fritas.....	80
3.2.7 Análise Visual.....	80
3.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ENGOBE FORMULADO COM A FRITA A BASE DE RESÍDUO.....	81
3.3.1 Formulação do Engobe.....	81
3.3.2 Moagem.....	82
3.3.3 Caracterização.....	83
3.3.4 Aplicação do Engobe.....	83
3.3.5 Queima.....	83
3.3.6 Caracterização Final dos Engobes.....	84
3.3.7 Aplicação Semi-Industrial.....	85
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	86
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO.....	86
4.1.1 Análise Química.....	86
4.1.2 Análise Cristalográfica.....	87
4.1.3 Distribuição de Tamanhos de Partículas.....	87
4.1.4 Ensaios de Lixiviação e Solubilização.....	88
4.1.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do Lodo Cerâmico (ATD/TG).....	90
4.1.6 Análise Dilatométrica do Lodo Cerâmico.....	90
4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS FORMULADAS COM RESÍDUO.....	91
4.2.1 Análise Dilatométrica e Botão de Escorrimento das Formulações das Fritas.....	91
4.2.2 Aplicação e Análise Visual das Fritas.....	93
4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ENGOBE FORMULADO COM A FRITA SELECIONADA.....	96

4.3.1	Formulação e Caracterização do Engobe.....	96
4.3.1.1	Análise Química dos Engobes.....	97
4.3.1.2	Análise Cristalográfica dos Engobes.....	98
4.3.1.3	Dilatometria dos Engobes.....	100
4.3.1.4	Medida de Brilho da Superfície dos Engobes.....	100
4.3.1.5	Análise Colorimétrica dos Engobes.....	103
4.3.1.6	Análise Microscópica dos Engobes.....	104
4.3.1.7	Ensaio de Mancha d'água.....	106
4.3.2	Seleção do engobe para teste semi-industrial.....	107
4.4	RESULTADO DO TESTE SEMI-INDUSTRIAL.....	107
5.	IMPACTO ECONÔMICO-FINANCEIRO DO EMPREGO DO	
	RESÍDUO.....	109
6.	CONCLUSÃO	112
7.	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
8.	REFEREÊNCIAS.....	117
	ANEXOS	127

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, os recursos naturais do planeta, considerados abundantes, foram utilizados sem nenhuma preocupação, tal que quantidades significativas de resíduos fossem geradas causando, conseqüentemente, problemas ambientais ao longo do tempo (TOFFLER, 1993). Toda a produção e transformação de materiais industriais, seja em pequena ou em grande escala, gera resíduos que muitas vezes não têm disposição ecologicamente correta ou adequada reutilização. Em alguns casos, estes resíduos podem ser utilizados como produtos secundários ou podem ser reutilizados diretamente como matérias-primas em outros processos industriais (subprodutos), aumentando seu valor e, conseqüentemente, trazendo benefício socioambiental (GARCIA *et al.*, 2012; RAUPP-PEREIRA *et al.*, 2004).

O desenvolvimento de práticas de reciclagem tem se tornado expressivo em todo o mundo. No entanto, em países como o Brasil, vários resíduos industriais com potencial de reutilização ainda necessitam de estudo específico para desenvolver as técnicas mais apropriadas para o seu reaproveitamento. Um destes é o lodo cerâmico, oriundo das Estações de Tratamento de Efluentes Líquidos (ETE) das empresas de fabricação de revestimentos cerâmicos (SARTOR *et al.*, 2008).

A indústria cerâmica gera considerável quantidade de resíduos em praticamente todas as etapas do processo de fabricação. A Figura 1 mostra, simplificadamente, o fluxograma do processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento pelo processo de monoqueima por via úmida, enquanto que a Tabela 1 apresenta os principais pontos de geração de resíduos neste processo. As etapas “C” e “D” devem ser suprimidas no processo de monoqueima por via seca; entretanto, os resíduos gerados nas demais etapas são os mesmos. Contudo, as maiores quantidades são geradas nos setores de preparação de esmaltes e tintas, preparação de massa e na linha de esmaltação/decoração. Através de dados obtidos com o gerente de uma planta de produção de uma empresa que produz aproximadamente 300.000 m²/mês, são gerados aproximadamente 192 m³ de efluentes líquidos, sendo que deste volume 117 m³ provem dos setores de preparação de massa e de esmaltes e tintas, e 75 m³ são oriundos da linha de esmaltação e outros setores. Todo este efluente líquido, após o processo de filtro-prensagem, gera enormes quantidades de resíduo sólido, da ordem de 30 ton/mês. Estas empresas não possuem sistemas de quantificação do resíduo produzido,

mas estima-se que seja gerada uma quantidade aproximada de 10 ton de lodo cerâmico para cada 100.000 m² de cerâmica de revestimento produzida.

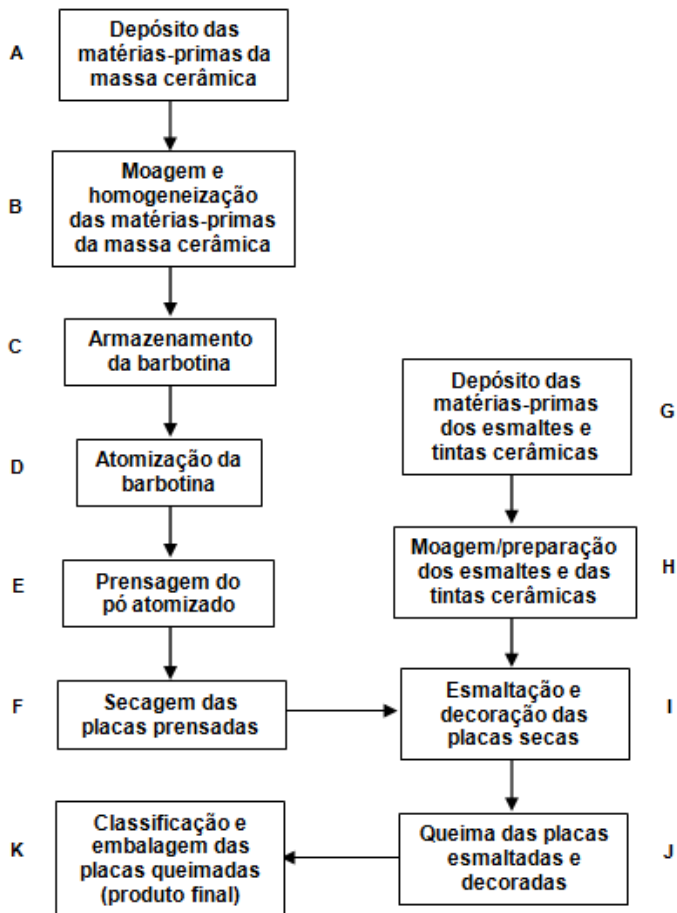


Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimentos pelo processo de monoqueima por via úmida.

O detalhamento da legenda pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resíduos gerados em função do processamento cerâmico.

ETAPAS	PRINCIPAIS INSUMOS EMPREGADOS	PRINCIPAIS RESÍDUOS GERADOS
A	Argilas, talco, feldspato, areia, calcário, etc.	Argilas, talco, feldspato, areia, calcário, etc.
B	Água, matérias-primas, aditivos, corpos moedores	Efluente líquido, sedimentos, resíduo de corpos moedores
C	Água, barbotina	Efluente líquido, resíduos de peneiramento
D	Combustível, barbotina	Efluente gasoso, resíduo de pó atomizado
E	Pó atomizado, óleo	Placas cerâmicas defeituosas, pó, resíduo de óleo
F	Gás natural, placas cerâmicas prensadas	Efluente gasoso, placas cerâmicas defeituosas
G	Fritas, corantes, aditivos, etc.	Fritas, corantes, aditivos, etc.
H	Água, matérias-primas, aditivos, corpos moedores	Efluente líquido, sedimentos, resíduo de corpos moedores
I	Placas cerâmicas secas, esmaltes, tintas, água	Efluente líquido, sedimentos, placas cerâmicas defeituosas
J	Gás natural, placas cerâmicas esmaltadas/decoradas, rolos cerâmicos	Efluente gasoso, resíduo de rolos cerâmicos, placas cerâmicas defeituosas
K	Placas cerâmicas queimadas, embalagens	Placas cerâmicas defeituosas, resíduos de embalagens

Conforme os dados da Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento (ANFACER, 2012) no ano de 2011 a produção brasileira de revestimentos cerâmicos foi de 802,5 milhões de m². A partir dos dados fornecidos por uma empresa cerâmica, considera-se que para cada 100.000 m² produzido tem-se 10 ton de lodo cerâmico, tanto para via seca, quanto para via úmida, o Brasil gerou, em 2011, aproximadamente 80.250 ton de lodo cerâmico. Por analogia pode-se estimar a geração mundial anual de lodo, ou seja, aproximadamente 760.000 toneladas de lodo cerâmico.

O lodo cerâmico é constituído principalmente de sílica, alumina e alguns metais pesados e, por esta razão, é classificado como perigoso segundo a Norma ABNT-NBR 10004 (ABNT.NBR 10004, 2004). Sua disposição, dadas às quantidades produzidas, implica grandes volumes e alto custo de transporte e locação de aterros (~ R\$ 285,00/ton) (NANDI *et al.*, 2010). Do ponto de vista econômico, levando em consideração todos os custos envolvidos, tem-se no Brasil um custo anual com este resíduo de R\$ 22.871.250,00. Considerando o que as empresas cerâmicas brasileiras deixaram de ganhar e os eventuais impactos

causados ao meio ambiente, é de extrema importância pensar em um processo tecnológico inovador que possa reintegrar este resíduo.

Desta forma, a reciclagem desse resíduo pode desempenhar um importante papel na economia de matérias-primas brutas e na diminuição da poluição ambiental causada por estas indústrias (PEREIRA, 2004). Isso pode ser conseguido por meio da substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por lodo cerâmico, respeitando-se as características tecnológicas do processo e as propriedades do produto (CASAGRANDE *et al.*, 2008). Neste sentido, tem-se buscado diversas alternativas de reaproveitamento do lodo cerâmico, como na fabricação de produtos de cerâmica vermelha (tijolos e telhas) (GARCIA *et al.*, 2012) e na produção de esmaltes de baixa densidade para aplicação a disco em placas de revestimentos. Por outro lado, considerando a composição química e mineralógica deste resíduo, uma alternativa promissora poderia ser a produção de fritas para a composição de engobes e esmaltes (SCARINCI *et al.*, 2000).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver um engobe cerâmico para produção de placas cerâmicas para revestimento do tipo monoqueima, a partir da utilização de lodo proveniente de Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos (ETE) de uma empresa fabricante de revestimentos cerâmicos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho de pesquisa foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar o resíduo sólido (lodo cerâmico) do ponto de vista de suas propriedades físicas e químicas para a formulação e produção de fritas cerâmicas;

- ✓ Desenvolver e conhecer as características das fritas cerâmicas produzidas substituindo parte da matéria-prima original pelo resíduo para a formulação de engobes;
- ✓ Caracterizar os engobes formulados e produzidos com a frita preparada com o resíduo e avaliar o seu desempenho confrontando-o com engobes industriais de referência;
- ✓ Avaliar a minimização dos impactos adversos, provocado pelo resíduo no meio ambiente;
- ✓ Avaliar a relação custo/benefício com a eventual implementação desta proposta de valorização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo traz uma abordagem sobre os aspectos fundamentais envolvidos neste estudo, incluindo uma revisão sobre o processo de fabricação de placas de revestimento descrevendo a formação do lodo cerâmico resultante da estação de tratamento de efluentes líquidos, bem como aplicações de maior valor agregado para este resíduo.

2.1 PERFIL DO SETOR CERÂMICO

A indústria cerâmica desempenha um papel importante na economia brasileira. Sua evolução nos últimos anos reflete o desenvolvimento tecnológico do setor o qual pode ser relacionado com a abundância de matérias-primas naturais, as fontes de energia, a inovação dos equipamentos indústrias e a pesquisa aplicada. Todos estes fatores garantiram que diversos produtos do setor atingissem um patamar apreciável tanto no Brasil como em outros países (LORENZE, 2005). No entanto, nos últimos dois anos as exportações diminuiram consideravelmente em função da crise na Europa. Em virtude de diferentes fatores, como as matérias-primas empregadas, propriedades, tecnologias e utilização dos produtos fabricados, o setor cerâmico é dividido em alguns seguimentos que possuem características diferentes e que, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica, podem ser classificados da seguinte maneira:

- ✓ **Cerâmica vermelha:** compreende materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas), e também utensílios de uso doméstico e de decoração. Segmento formado em geral pelas cerâmicas vermelhas (olarias) e fábricas de louças de barro.
- ✓ **Cerâmica de revestimento:** caracterizada pela produção de materiais em forma de placas, usadas na construção civil como revestimento de paredes, pisos, bancadas, piscinas dentre outros ambientes internos e externos, os quais recebem diversas designações, tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grés, piso, etc.

- ✓ **Cerâmica branca:** grupo muito diversificado, o qual compreende os produtos obtidos a partir de uma massa de coloração branca, em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, como por exemplo, louça de mesa, louça sanitária e isoladores elétricos.
- ✓ **Materiais refratários:** abrange grande diversidade de produtos com finalidade de suportar temperaturas elevadas em condições específicas de processo e/ou de operação. Usados basicamente em equipamentos industriais, estão geralmente sujeitos a esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura entre outras solicitações.
- ✓ **Isolantes térmicos:** os produtos incluídos nessa classificação podem ser os isolantes térmicos não refratários, incluindo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, que podem ser utilizados, a temperaturas de aproximadamente 1200°C. Fibras ou lãs cerâmicas que apresentam composições tais como sílica, sílica alumina, alumina e zircônia e que, dependendo do tipo, podem operar a temperaturas de até 2000°C ou mais.
- ✓ **Cerâmica de alta tecnologia/cerâmica avançada:** produtos desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza, por meio de processos rigorosamente controlados e classificados, de acordo com suas funções. São usados em diversas aplicações como ônibus espaciais, satélites, usinas nucleares, implantes, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedores para fogão, entre outros.

Outros seguimentos que também fazem parte do contexto cerâmico são:

- ✓ **Fritas (ou vidrado fritado):** importantes matérias-primas de acabamento para diversos segmentos cerâmicos que requerem determinados acabamentos. Constituídas de pequenos fragmentos de vidro são fabricadas por indústrias especializadas a partir da fusão de diferentes matérias-primas e subsequente resfriamento em água. É aplicada, sob a forma de um esmalte/vidrado (após moagem) sobre a superfície de um corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo, com

o objetivo de melhorar as características estéticas, tornar a placa cerâmica impermeável, melhorar propriedades mecânicas entre outras características.

- ✓ **Corantes:** constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais.
- ✓ **Abrasivos:** parte da indústria de abrasivos é considerada como segmento do setor cerâmico já que utiliza matérias-primas e processos semelhantes. Os produtos mais conhecidos deste segmento são o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.
- ✓ **Vidro, cimento e cal:** três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades relacionadas às matérias-primas, características de processo, porte e relevância econômica, são muitas vezes consideradas à parte da cerâmica.

Todos estes seguimentos encontram-se representados, com maior ou menor grau de desenvolvimento e capacidade de produção no mercado brasileiro. Neste trabalho serão abordados apenas os processos, impactos e tecnologias referentes ao seguimento de cerâmica de revestimento.

2.1.1 Principais Tipologias e Etapas do Processo de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos

A composição de um ciclo tecnológico, isto é, as diferentes fases produtivas, variam em função do tipo de produto que se deseja obter. Basicamente, pode-se obter produtos cerâmicos por meio dos processos de biqueima ou de monoqueima. O primeiro caso prevê dois diferentes tratamentos térmicos, respectivamente para consolidar o suporte e para estabilizar os esmaltes e as decorações aplicadas no suporte queimado (pouco utilizado nos últimos anos em função do maior custo). No segundo, ao contrário, os esmaltes e as decorações são aplicadas sobre o suporte seco que em seguida são queimados em

apenas um tratamento térmico, durante o qual, a consolidação do suporte e a estabilização dos esmaltes ocorrem simultaneamente (OLIVEIRA, 2000).

Também é possível escolher qual a superfície mais adequada para o produto desejado, ou seja, esmaltada, onde o produto final possui uma cobertura vítrea ou não esmaltada. Neste último caso, o produto não recebe nenhuma cobertura de proteção.

Outra diferença refere-se à conformação de peças cerâmicas, onde são definidas as formas do produto final, mediante a utilização de processos de prensagem, extrusão ou colagem. Em cada um dos ciclos, e também em cada uma das fases produtivas, há outras diferenciações. Assim, para uma mesma fase, são possíveis diversas tecnologias. Detalhando ainda mais, para uma mesma tecnologia são possíveis diferentes soluções em termos de equipamentos. Desta mesma forma, equipamentos semelhantes podem estar presentes em duas diferentes linhas de produção com significativas variações de parâmetros de trabalho e de condições operativas. Todas estas diferenças são muito relevantes não somente para o tipo de produto que se deseja obter, mas também para a qualidade do mesmo (LORENZE, 2005).

Desta maneira, as principais tipologias de produtos de revestimentos cerâmicos em função do processo de fabricação podem ser divididas da seguinte maneira:

- ✓ **Monoqueima:** No processo de fabricação de cerâmica de revestimento, a monoqueima é um procedimento no qual são queimados, simultaneamente, a base (suporte) e o esmalte, em temperaturas que podem variar de 1140 a 1190°C. É uma técnica de produção tipicamente empregada para a fabricação de pavimentos cerâmicos, onde se queima o produto uma única vez. As peças são decoradas e esmaltadas ainda cruas. Tanto o biscoito como o vidrado é queimado em um único ciclo de queima, proporcionando melhor interação entre a superfície (esmalte) e o substrato. Isto dificulta o defeito de gretagem e melhora a resistência da peça, tanto à quebra quanto à abrasão, porém não proporciona alto brilho. Utiliza-se somente um forno, simplificando a planta da fábrica. O processo de produção fica mais racional e econômico (BARBA, 2002).
- ✓ **Monoporosa:** Pertencem a este grupo todos os produtos cerâmicos de revestimento que após queima apresentam, entre outras características comuns, absorção de água superior a 10%.

Tais produtos cerâmicos encontram emprego geralmente no revestimento de interiores residenciais. Este produto apresenta máxima estabilidade dimensional durante queima, com valores de retração praticamente nulos (inferiores a 1%) (OLIVEIRA, 2000). É uma técnica de produção de azulejo (revestimento cerâmico para parede), na qual se queima o produto uma única vez com temperatura de aproximadamente 1120°C (BARBA, 2002).

- ✓ **Porcelanato:** Entende-se por porcelanato um revestimento cerâmico prensado, produzido pela mistura de matérias-primas do tipo feldspáticas e argilosas e que pode atingir valores de absorção de água inferiores a 0,1%, quando queimado a temperaturas da ordem de 1220 a 1230°C e ciclo de queima em torno de 35 min. É certamente um produto de qualidade superior comparado aos processos usualmente utilizados (monoqueima e monoporosa), isso se deve em função da utilização de matérias-primas cuidadosamente selecionadas e procedimentos de processamento extremamente controlados. (LORENZE, 2005; LUZ, RIBEIRO, 2008). Entre as características técnicas do porcelanato, a mais importante é a resistência ao desgaste. Outras características que merecem destaques neste produto são os baixos valores de absorção de água como já mencionado, alta resistência mecânica, a resistência ao congelamento, à resistência à compressão e também o isolamento de descargas elétricas estáticas. O porcelanato apresenta também importantes características estéticas, deste modo ocupando espaço de emprego, como por exemplo no setor comercial de tráfico intenso, sem perder as já citadas características técnicas. Este produto pode ainda ser convenientemente sujeito a um processo de polimento superficial (remoção de uma parte da superfície da peça cerâmica) que realça notavelmente o aspecto estético, sem modificar de modo considerável as características mecânicas, aumentando assim as possibilidades de utilização (OLIVEIRA, 1998). Atualmente apresentam algumas versões esmaltadas e com efeitos decorativos diversos, no intuito de agregar cada vez mais estética e *design* ao produto.

Os produtos cerâmicos são projetados a partir das características desejadas para uma aplicação específica, selecionando-se matérias-

primas apropriadas e os métodos mais adequados. Entre as matérias-primas que fazem parte da composição de uma massa cerâmica para a fabricação de placas cerâmicas de revestimento, as argilas são as principais. As argilas são argilominerais de granulometria fina, que em contato com água adquirem plasticidade e pode ser moldadas de acordo com o produto desejado (BARBA, 2002).

Para a produção das massas ou pastas cerâmicas, além da argila são misturados outros componentes cerâmicos, cada qual com características específicas. Os não-plásticos, por exemplo, reduzem a contração da massa durante a secagem, enquanto que os fundentes diminuem a temperatura de sinterização da massa. Além disso, há outras matérias-primas importantes para a formulação de uma massa cerâmica, tais como quartzo, caulim, talco, dolomita, carbonato de cálcio e bentonita (OLIVEIRA, 2000).

Os processos de fabricação empregados dentre os seguimentos cerâmicos citados anteriormente são muito parecidos, podendo diferir de acordo com o tipo de peça ou material desejado. Resumidamente, o processo de um modo geral compreende as seguintes etapas:

- ✓ Preparação da massa;
- ✓ Conformação;
- ✓ Decoração/Esmaltação;
- ✓ Tratamento térmico (queima); e
- ✓ Acabamento.

Para a proposição de melhorias ambientais para o setor de cerâmica de revestimento, considera-se a necessidade de conhecer o processo produtivo, abordando as principais características e etapas de fabricação de seus produtos (PELINO, 1997).

Fundamentalmente, os processos de fabricação podem ser classificados em via seca e via úmida. Na via seca as argilas e demais matérias-primas são moídas na ausência de água, granuladas, prensadas em prensas hidráulicas, unidirecionais e queimadas em temperaturas industriais entre 1120 e 1140°C em ciclos de queima de 15 a 33 min (DAROLT *et al.*, 2010).

Contudo, na via úmida as argilas e demais matérias-primas são dosadas e com adição de água, são moídas. A suspensão obtida após a moagem é denominada barbotina, que é homogeneizada em grandes tanques e depois segue para um equipamento chamado atomizador ou *spray-dryer*, que a rigor é um grande e sofisticado secador. Neste equipamento, a barbotina é pulverizada em forma de *spray* dentro de um grande ciclone (câmara) junto com ar quente. À medida que a umidade é

extraída, a barbotina agrega-se em pequenos grânulos, com forma e umidade adequada para uma boa prensagem. Os grânulos são prensados no formato estipulado, adquirindo a densidade desejada, resultando no biscoito cru (REED, 1995).

Segundo Lorenze (2005), a decisão da especificação de um ou outro processo cabe à parte técnica, mercadológica e administrativa de uma indústria.

Após o processo de conformação, o material é encaminhado à secagem, que nada mais é do que a remoção de água não constitucional da placa compactada. Esta operação pode ser feita em secadores horizontais ou verticais. Na maior parte dos secadores, a secagem dos materiais cerâmicos se efetua mediante a circulação de ar quente. O ar serve como portador de energia e transporta o vapor de água. Quanto menor for a umidade do ar e maior sua temperatura, maior quantidade de água poderá ser eliminada dos produtos a secar (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

Em seguida o material é encaminhado ao setor de esmaltação, onde as placas cerâmicas serão engobadas, esmaltadas e submetidas à decoração. A decoração consiste em submeter à superfície do material já esmaltado (geralmente) a uma aplicação de tinta das mais diferentes formas, sendo a mais utilizada a decoração por rotocolor ou pela nova tecnologia digital, com as impressoras Ink Jet Plus que proporcionam um *design* mais sofisticado aos produtos, principalmente com decorações que exigem maior definição de desenho e relevos.

Após o processo de decoração as placas cerâmicas são submetidas a queima, sendo uma etapa delicada e mais importante do processo de fabricação, visto que um grande número de defeitos no produto cerâmico manifesta-se depois da queima. É uma das fases centrais do processo cerâmico, caracterizado por um conjunto, bastante complexo, de transformações físicas e químicas produzidas pelo calor, com a finalidade de aglomerar partículas, reduzindo a área específica total, o volume aparente total e aumentar a sua resistência mecânica e diminuir à absorção de água (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

Em seguida há a operação de classificação ou escolha, por não interferir sobre as características do produto acabado, constitui um momento muito importante do ciclo de trabalho, pois garante a geometria das placas cerâmicas (dimensões e planaridade), verificadas por equipamentos eletrônicos. Nesta etapa do processo também é feita à inspeção visual do produto onde se avalia a superfície do material, identificando defeitos visíveis a olho nu. Devido às novas tecnologias, a intervenção do operador nas fábricas mais automatizadas limita-se à

análise dos defeitos estéticos e à codificação das placas cerâmicas para definir sua classe.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Na fabricação de revestimentos cerâmicos, em geral, a água tem um papel de extrema importância, não apenas tecnologicamente, mas também nos processos de limpeza dos equipamentos e do ambiente para prevenir contaminação.

Conforme Blasco (2000), a água pode ser utilizada de diversas maneiras, dentre elas como:

- ✓ Auxiliar na moagem, tanto na preparação de barbotina quanto na produção de esmalte;
- ✓ Agente na umidificação das peças na linha de esmaltação;
- ✓ Agente para lavagem de equipamentos;
- ✓ Líquido para troca de calor.

Como visto anteriormente, o processo de fabricação de revestimentos cerâmicos é dividido em várias etapas. Em cada uma delas existem algumas correntes de saída que podem ser desde efluentes líquidos, resíduos sólidos e também emissões atmosféricas, que necessitam de controle e monitoramento e que devem atender legislações ambientais específicas.

Este trabalho está relacionado ao reaproveitamento de efluentes líquidos gerados na ETE da Cerâmica Novagres, que possui uma capacidade produtiva de aproximadamente 300.000 m²/mês. Estes efluentes são gerados praticamente em todos os setores do processo produtivo, mas as maiores quantidades geradas são originadas nos setores de preparação de esmaltes e tintas, preparação de massa e linha de esmaltação. São gerados aproximadamente 192 m³ de efluentes por dia. Deste volume, 115 m³ são provenientes dos setores de preparação de massas, esmaltes e tintas, 73 m³ da linha de esmaltação e 4 m³ dos demais setores.

Os efluentes apresentam características de turbidez e coloração. Isso se deve ao material particulado de granulometria muito pequena existente nos esmaltes, principalmente materiais argilosos em suspensão. Do ponto de vista físico e químico, os efluentes caracterizam-se ainda pela presença de diversos sólidos em suspensão (resíduos de frita, silicatos em geral e pigmentos), ânions em solução

(sulfatos, cloratos, fluoretos, etc), metais pesados em solução e/ou suspensão (chumbo e cádmio, por exemplo) traços de materiais orgânicos como os veículos e colas usadas nas tintas e serigrafias. O volume destes materiais dependerá do tipo e características dos esmaltes e massas utilizados no processo cerâmico.

De acordo com Friere *et al. apud Zanette (2004)*, os tratamentos de efluentes industriais envolvem processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse, neste caso a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Dentre os vários processos de tratamento de efluentes, o mais comum utilizado na indústria cerâmica é o tratamento físico, que é caracterizado pelo método de separação de fases, isto é, sedimentação, decantação, filtração, centrifugação ou flotação de resíduos.

Segundo Blasco (2000), uma planta de tratamento físico e químico consiste em uma série de etapas onde se desenvolvem os processos físicos de sedimentação e homogeneização, seguidos das etapas químicas de neutralização, coagulação e floculação. A separação dos sólidos formados nestas últimas etapas ocorre por meio de métodos físicos. O processo físico e químico de tratamento de efluente é muito adequado para o tratamento de efluentes da indústria cerâmica.

Na Figura 2 é apresentado por meio de um fluxograma o processo de tratamento de efluente da referida empresa.

O processo de tratamento inicia com a remoção dos materiais flutuantes ou suspensos (plásticos, madeiras, etc.), com o uso de grades e telas. O peneiramento é uma das primeiras fases do tratamento e tem como objetivo remover sólidos grosseiros com dimensões de até 5 mm. Posteriormente, os efluentes são bombeados, para a estação de tratamento de efluentes, na parte externa da empresa.

Já na estação de tratamento de efluentes, os materiais passam por uma peneira com abertura de 2,5 mm para retirada de sólidos grosseiros que passaram pelo gradeamento/peneiramento preliminar. Após passar por esta última peneira, o efluente entra em um tanque de equalização primário, onde fica em agitação constante para homogeneização sem que haja decantação. Através de bombas controladas por bóias eletrônicas, o efluente é lançado para uma calha de mistura onde são dosados os produtos químicos tendo início o processo de coagulação nas primeiras partes da calha e a floculação no final da calha.



Figura 2 – Fluxograma do processo de tratamento de efluente da empresa Cerâmica Novagres.

Os próximos caminhos do processo de tratamento são os pré-decantadores, onde o efluente, com os flocos já formados são direcionados para o fundo do tanque, deixando a superfície da água limpa. Através de bombas controladas por bóias eletrônicas a água é conduzida para o tanque de água tratada, e o lodo que estava decantado no fundo, é filtrado em filtro prensa.

O material sólido retido nas telas e que é o objeto de estudo deste trabalho, cai sobre o depósito (*box*). Este resíduo comumente conhecido como lodo cerâmico (Figura 3), contém aproximadamente 30% de umidade, porém isso não dificulta o seu manuseio.



Figura 03 – Fotografia mostrando o depósito de lodo cerâmico.
Fonte: Cerâmica Novagres (2012).

É importante salientar que toda a água resultante do tratamento é novamente utilizada no processo de fabricação. Todavia, a quantidade média de resíduo gerada é de aproximadamente 30 ton/mês. Após o preenchimento do *box*, o lodo é levado para um aterro sanitário em Blumenau (Empresa Momento Engenharia).

Assim, o conhecimento das características e propriedades do resíduo sólido em questão (lodo cerâmico) é importante e representa a etapa inicial do desenvolvimento deste trabalho.

2.3 RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL

Para desenvolver melhor a proposta de desenvolvimento de um produto a partir de resíduos sólidos industriais é necessário que se entenda os conceitos relacionados a um resíduo. A Norma Brasileira NBR 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT define resíduo sólido como o material no estado sólido e semi-sólido, resultante da atividade da comunidade, de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Considera-se também resíduos sólidos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de

esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia possível.

A Tabela 2 mostra as definições relacionadas aos tipos (classificação) de resíduos conforme a sua origem.

Segundo Resolução CONAMA 313/2002, define-se resíduo sólido industrial todo o resíduo que resulte de atividades relacionadas às indústrias que se encontre em estado sólido, semi-sólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento em redes públicas de esgoto ou em poços d'água. Nesta definição, também ficam incluídos os lodos provenientes dos tratamentos de efluentes e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

Tabela 2 – Classificação e definição dos resíduos sólidos.

Tipos de resíduos sólidos	Definição
Residencial	Lixo domiciliar, constituído de restos de alimentação, varredura, folhagem, ciscos e outros.
Comercial	Proveniente de estabelecimentos comerciais, como lojas, escritórios, restaurantes etc. É constituído basicamente de papel, papelão, plástico, caixa, dentre outros.
Industrial	Resultante de diferentes áreas da indústria e, portanto, de constituição muito variada.
Serviços de Saúde	Constituídos de resíduos das mais diferentes áreas dos estabelecimentos: refeitórios e cozinhas, área de patogênicos, administração, limpeza e outros.
Especial	Lixo constituído por resíduos e materiais produzidos esporadicamente como: folhagens de limpeza de jardins, restos de poda, animais mortos, entulhos etc.
Feira, Varrição e outros	Proveniente de varrição regular das ruas, conservação da limpeza de núcleos comerciais, limpezas de feiras, constituindo-se de papéis, cigarros, restos de capitação, areia, ciscos e folhas.

Fonte: SCHALCH, 1991 *apud* SILVA (2004).

2.3.1 Classificação dos Resíduos

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e suas características. A identificação dos constituintes a serem avaliados na

caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e os processos que o originaram (PEREIRA, 2006).

Segundo a NBR 10004/2004 – ABNT, os resíduos são classificados levando em conta também seu grau de periculosidade, que nada mais é do que a característica apresentada por um resíduo que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar:

- ✓ Risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;
- ✓ Riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Além da classificação de periculosidade, a norma mostra ainda outras formas de classificação que incluem:

- Toxicidade: Propriedade potencial que o agente tóxico possui de provocar, em maior ou menor grau, um efeito adverso em consequência de sua interação com o organismo.
- Agente tóxico: Qualquer substância ou mistura cuja inalação, ingestão ou absorção cutânea tenha sido cientificamente comprovada como tendo efeito adverso (tóxico, carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou ecotoxicológico).
- Toxicidade aguda: Propriedade potencial que o agente tóxico possui de provocar um efeito adverso grave, ou mesmo morte, em consequência de sua interação com o organismo, após exposição a uma única dose elevada ou a repetidas doses em curto espaço de tempo.
- Agente teratogênico: Qualquer substância, mistura, organismo, agente físico ou estado de deficiência que, estando presente durante a vida embrionária ou fetal, produz uma alteração na estrutura ou função do indivíduo dela resultante.
- Agente mutagênico: Qualquer substância, mistura, agente físico ou biológico cuja inalação, ingestão ou absorção cutânea possa elevar as taxas espontâneas de danos ao material genético e ainda provocar ou aumentar a frequência de defeitos genéticos.
- Agente carcinogênico: Substâncias, misturas, agentes físicos ou biológicos cuja inalação ingestão e absorção

cutânea possam desenvolver câncer ou aumentar sua frequência. O câncer é o resultado de processo anormal, não controlado da diferenciação e proliferação celular, podendo ser iniciado por alteração mutacional.

- Agente ecotóxico: Substâncias ou misturas que apresentem ou possam apresentar riscos para um ou vários compartimentos ambientais.

Segundo Valle (2002), os resíduos sólidos que incluem os pastosos e líquidos que não fluem por canalizações, são classificados em perigosos e não perigosos, já que da maioria dos resíduos gerados pelo homem, apenas uma pequena parcela requer maior rigor em seu monitoramento e controle. Os não perigosos são classificados como inertes e não inertes com disposição simples. A diferença maior entre os dois resíduos está basicamente relacionada ao custo de tratamento e destinação final.

A NBR 10.004 – Resíduos sólidos, passou por uma atualização, tal que a nova versão classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

Esta nova versão classifica os resíduos em:

- ✓ Resíduos Classe I – Perigosos;
- ✓ Resíduos Classe II – Não Perigosos;
 - resíduos classe II A – Não Inertes;
 - resíduos classe II B – Inertes.

Resíduos Classe I

São aqueles que apresentam substancial periculosidade real ou potencial a saúde humana ou aos organismos vivos e que se caracterizam pela letalidade, não degradabilidade e pelos efeitos cumulativos diversos, ou ainda por uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos Classe II A

São aqueles que não se enquadram nas classificações de Resíduos Classe I – Perigosos ou de Resíduos Classe II B – Inertes. Estes resíduos apresentam propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Inclui-se nesta classe: papel, papelão, madeira vegetal e outros.

Resíduos Classe II B

Segundo a NBR-10.004/2004 são os resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Ex: Rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

A procura por alternativas para a reutilização dos resíduos sólidos industriais, principalmente os que são considerados como perigosos, tem sido fortalecida pelas próprias empresas geradoras, pois além dos objetivos econômicos são considerados também requisitos associados à ecoeficiência. A reutilização dos resíduos, além de permitir uma destinação adequada, também pode trazer benefícios econômicos, inclusive para as empresas do setor cerâmico.

2.4 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL NO SETOR CERÂMICO

No Brasil e no mundo, a questão ambiental tornou-se um tema amplamente debatido em todos os meios, em vista da crescente degradação ambiental existente atualmente e pelo fato de que um ambiente em equilíbrio se reflete na qualidade de vida dos povos.

Tendo-se ciência de que os recursos naturais são finitos, é necessária a sua utilização racional, por meio da reutilização ou reciclagem. Além disso, a atividade extrativa tem, muitas vezes, impactos negativos associados.

Outro fator de extrema importância que deve ser considerado favorável ao reaproveitamento, refere-se às necessidades energéticas associadas a algumas vias de reciclagem, que são menores do que as despendidas na extração e tratamento das matérias-primas. De fato, no caso da produção de alumínio primário, a partir da bauxita, a reciclagem é uma atividade extremamente importante, não apenas pelo fato do seu reaproveitamento (reciclagem) contribuir para a manutenção do meio ambiente, mas também porque a reciclagem deste metal consome apenas 5% da energia necessária para produzi-lo a partir do seu mineral o que contribuiu para a redução e manutenção do preço do alumínio no mercado nas últimas décadas (PEREIRA, 2006).

A destinação dos resíduos sólidos de maneira ambientalmente correta tem sido muito estudada nos últimos anos, sendo a indústria cerâmica vista como grande potencial de geração e também de absorção desses resíduos sólidos. Por uma questão estratégica, grande parte dos resíduos sólidos gerados pelo setor cerâmico é reaproveitada no próprio ciclo produtivo (CASAGRANDE *et al.*, 2008). A indústria de cerâmica vermelha, por exemplo, absorve grandes quantidades de resíduos sólidos oriundos de diversos seguimentos, principalmente devido aos grandes volumes envolvidos e seu menor nível de exigência técnica, o que permite maior tolerância na composição da sua massa. Existem inúmeros trabalhos que relatam a incorporação de resíduos nas composições de produtos de cerâmica vermelha, tais como: resíduo de mármore e granitos (SILVA *et al.*, 2005), minério de ferro (SOUZA, *et al.*, 2008), resíduo galvânico (BALATON *et al.*, 2002), resíduo da indústria de papel (PINHEIRO *et al.*, 2008), resíduo de bauxita – lama vermelha (SGLAVO *et al.*, 2000), dentre outros.

Todos estes trabalhos são importantes para a atividade industrial cerâmica atual, mostrando principalmente a preocupação que este setor tem para com o meio ambiente.

Neste sentido, destaca-se o resíduo sólido proveniente de ETE do processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimento, considerando-se as quantidades geradas e suas características físicas e químicas.

Diversos estudos efetuados no Brasil com este material, nos últimos anos, mostram a ideia da utilização deste resíduo, também denominado como “raspa”, como fonte de matéria-prima para formulação de massas no processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimento, que além de reutilizar o lodo, ainda contribui para uma melhora significativa na absorção de água e resistência mecânica do produto (FERRARI *et al.*, 2002).

Fernandes *et al.* (2003) estudaram a utilização do lodo proveniente de ETE de uma indústria cerâmica fabricante de grés porcelanato, incorporando-o na própria massa como matéria-prima. Neste caso, a confecção de corpos-de-prova com diferentes teores de resíduos foi necessária, onde em uma etapa posterior foram queimados entre 1100 e 1200°C. Os resultados mostraram que o resíduo atuou como matéria-prima fundente, devido à presença de elementos alcalinos e alcalinos terrosos nas formulações de esmaltes, sem prejudicar as características técnicas dos produtos obtidos.

Também foi avaliado o seu uso na produção de cerâmica vermelha, onde Teixeira *et al.* (2006) caracterizaram um lodo

proveniente de uma indústria cerâmica de revestimento com relação as suas características físicas, químicas e mineralógicas e o incorporaram em massa cerâmica para fabricação de tijolos. Em geral, a adição destes materiais à massa cerâmica piorou suas propriedades. Entretanto, os valores obtidos para as propriedades tecnológicas ainda permaneceram dentro dos valores limites aceitáveis para a produção de tijolos, dependendo da temperatura de queima e da concentração na mistura.

Outro estudo importante realizado por Bernardin *et al.* (2006) foi a incorporação de raspas a base de carbetto de silício (resíduos sólidos de polimento) e sobras de esmalte para a promoção de expansão em corpos cerâmicos para fabricação de cerâmicas celulares. Os resíduos de abrasivos foram adicionados ao esmalte (vidrado) em proporções de 1, 3, 6 e 12% em massa e os corpos-de-prova foram queimados a 1200°C por 15 min. Os resultados mostraram que é possível, a partir de tais resíduos, obter materiais cerâmicos celulares com resistência mecânica adequada para uma dada aplicação.

Camilo (2008) relata a utilização das raspas como matéria-prima principal para fabricação de cera protetiva. Este material é utilizado no setor de classificação para diminuir o contato de uma peça com a outra ao ser empilhada, muito utilizada no processo de monoporosa, devido a fragilidade na superfície deste produto. Além de contribuir com o reaproveitamento, também se eliminou a poeira proveniente da fabricação desta cera no processo antigo. Monteiro *et al.* (2008) avaliaram a influência da temperatura de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma cerâmica vermelha fabricada a partir de uma argila caulínica incorporada com lodo proveniente de ETE. Foram preparadas misturas com quantidades de 0, 3, 5 e 10% em massa de lamas introduzidas na massa. Os resultados indicaram que a incorporação do lodo aumentou a absorção de água e reduziu a resistência mecânica da cerâmica, em consequência do aumento da porosidade, observado pela perda de peso relativamente elevada durante a fase de queima.

De fato, Nandi *et al.* (2010) reportaram resultados de um estudo experimental, levando em consideração também os custos envolvidos na utilização de resíduo de ETE para a produção de esmaltes. Amostras do resíduo foram coletadas e esmaltes foram formulados, para o recobrimento de placas cerâmicas, com propriedades importantes (PEI V, classe de limpabilidade 5 e dureza Mohs 7) para pavimentação de ambientes externos como calçadas. A seguir, estes esmaltes foram aplicados e caracterizados do ponto de vista de suas propriedades reológicas, químicas e físicas. As placas cerâmicas esmaltadas obtidas evidenciaram a possibilidade de valorização do resíduo em questão por

meio de sua reintrodução no processo produtivo, para a obtenção de produtos com propriedades compatíveis com aquelas prescritas pelas normas de certificação e qualidade de produtos cerâmicos, além do ganho econômico. De fato, uma redução de 95% dos custos referentes somente ao custo do esmalte pode ser obtida para uma produção mensal de 37.347 m² com qualidade relativa de 92%.

Na produção de engobe para fabricação de cerâmica de revestimento semi-grês, também foi utilizado este tipo de resíduo tendo como finalidade a redução dos custos de produção do engobe, a diminuição de rejeitos que são enviados a aterros e, conseqüentemente, a diminuição considerável do impacto ambiental. Foram realizados testes preliminares em laboratório para a implantação em escala fabril de produção, sendo formuladas misturas do lodo com o engobe padrão de produção, em percentuais de 25 a 100% em massa. As peças foram queimadas e ensaiadas quanto à suscetibilidade à mancha da água, aspecto superficial, resistência química a manchas, ao risco (Mohs), ao gretamento, absorção de água e expansão por umidade. Os resultados obtidos com a incorporação de até 25% de resíduo foram comparáveis aos resultados obtidos com o engobe padrão (VELHO, BERNARDIN, 2011).

Uma análise muito importante realizada com este tipo de resíduo, foi seu emprego para a alcalinização de efluentes provenientes de lavadores de gases. Para tanto, amostras de resíduos sólidos foram coletadas e classificadas de acordo com a norma NBR 10004/2004 da ABNT. Os resíduos foram submetidos à calcinação para posterior utilização em ensaios de alcalinização de efluentes de lavadores de gases. Efluentes provenientes de lavadores de gases foram tratados com o resíduo calcinado, sendo o pH monitorado para a avaliação do potencial de alcalinização. Os resultados obtidos permitiram demonstrar que a concentração de alumínio ($2,28 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro ($5,18 \text{ mg.L}^{-1}$), sódio (5680 mg.L^{-1}) e sulfato (1366 mg.L^{-1}) presentes nos resíduos sólidos alcançaram valores acima do limite máximo permitido pela legislação ($\text{Al} = 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{Fe} = 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{Na} = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{SO}_4^{2-} = 250 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo os mesmos classificados como Resíduo Classe II A – Não inerte. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que os resíduos gerados na ETE apresentam potencial de contaminação e que, submetidos à calcinação, poderiam ser utilizados como material alternativo para o processo de alcalinização de efluentes de lavadores de gases. Desta forma, contribuiriam para a redução do impacto ambiental e dos custos de sua deposição em aterros sanitários controlados (BARCHINSKI, GEREMIAS, 2011).

Garcia *et al.* (2012) avaliaram o efeito da incorporação de lodo nas propriedades finais de tijolos. Para isso, foram preparadas composições com adições entre 1 e 15% em massa de lodo, queimadas a 950°C. Os resultados mostraram que a incorporação de até 5% em massa de lodo é benéfica para tijolos.

Há poucas referências a cerca da utilização deste tipo de resíduo na fabricação de materiais vítreos, mesmo sabendo-se que a utilização de outros tipos de resíduos na composição de vidros tem sido fonte de estudo, já que a estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos químicos. Porém a maioria dos trabalhos tem dado ênfase na obtenção de materiais vitrocerâmicos, pois a cristalização controlada do vidro permite a obtenção de materiais a partir de matérias-primas com elevados teores de impurezas e heterogeneidades encontradas nos resíduos gerados em larga escala (STRNAD, 1986; PANNHORST, 1997). A utilização de escória de alto forno, por exemplo, mostrou grande viabilidade técnica e econômica (STRNAD, 1986). Além disso, outros resíduos sólidos tem mostrado elevado potencial para fabricação de materiais vitrocerâmicos, como os resíduos de incineração de lixo urbano e industrial, resíduos de mineração, resíduos de diversos processos industriais, cinza de termoelétricas entre outros.

Relativamente, há outras técnicas de imobilização de substâncias perigosas, mas a vitrificação assegura algumas vantagens: incorporação na rede “desordenada” do vidro de quase todos os elementos da tabela periódica; as propriedades do vidro ou vitrocerâmico obtido são totalmente independentes dos materiais de partida (naturais ou resíduos), dependendo unicamente da composição química final; ajuste de propriedades pelo uso de tecnologias bem conhecidas de fabricação do vidro e otimização de algumas características por cristalização; redução significativa de volume; formulações vítreas flexíveis e capazes de acomodar variações processuais e de características (químicas e físicas) dos materiais (PEREIRA, 2006). A possível desvantagem está relacionada aos custos do processo que muitas vezes são superiores aos de deposição. Além disso, as alternativas de fabricação, em número e tipo de produtos, são muito mais restritas que no caso de materiais cerâmicos convencionais.

Entretanto, a utilização de lodo ou raspas oriundas das ETE's das indústrias cerâmicas para fabricação de vidrados é pouco estudada para algumas aplicações, como por exemplo, para a obtenção de fritas cerâmicas. Neste caso outros resíduos industriais são utilizados, como os resíduos do setor metalúrgico (SERPA, 2007) e do setor de anodização

de artefatos de alumínio (SARTOR *et al.*, 2008). Em relação ao primeiro, foram estudadas oito composições vítreas, mas apenas duas delas resultaram adequadas para envase, com adição de óxido de lítio, que é considerado um forte fundente em suas formulações. Os materiais vítreos foram caracterizados através de análise térmica diferencial e difração de raios X o que possibilitou a obtenção de informações que permitiram caracterizar o material obtido como amorfo (SERPA, 2007). Em relação ao resíduo de anodização de artefatos de alumínio, SARTOR *et al.* (2008) avaliaram as possibilidades de sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos contendo alumina (Al_2O_3) como matéria-prima na formulação de engobes, esmaltes e fritas. O estudo mostrou que a incorporação do lodo não causou alterações negativas nas propriedades dos produtos cerâmicos desenvolvidos. Para as aplicações realizadas neste estudo, os resultados foram satisfatórios, demonstrando a possibilidade de utilização deste resíduo como matéria-prima cerâmica.

Neste mesmo sentido, Prado *et al.* (2008) demonstraram a potencialidade de emprego de resíduo de anodização de artefatos de alumínio na produção de fritas cerâmicas. O aproveitamento do lodo mostrou-se tecnicamente viável, com a obtenção de fritas e vidrados com características técnicas e estéticas similares aos produtos existentes no mercado. Houve um ganho ecológico com a possibilidade de dar ao resíduo um destino mais adequado e ainda foram conferidos ganhos econômicos com a substituição parcial de matérias-primas importantes.

Mombach (2007) utilizou para fabricação de fritas algo comum em nossa sociedade atual, ou seja, o vidro das lâmpadas fluorescentes, que apresenta características químicas adequadas para a sua utilização como matéria-prima na obtenção de fritas. Neste caso, foi proposto o reaproveitamento deste vidro, incorporando-o em formulações comerciais de fritas cerâmicas, procurando-se manter as propriedades e as características finais das mesmas. Foi observado, pela análise dos resultados, que a incorporação do resíduo diminuiu a temperatura de fusão e aumentou o coeficiente de expansão térmica linear das fritas, em função da introdução de óxidos fundentes. As fritas produzidas com vidro de lâmpadas fluorescentes apresentaram maior índice de reflexão da luz, portanto maior brilho. As propriedades da frita mate foram influenciadas significativamente pela introdução do resíduo.

Na prática, a valorização do resíduo é concretizada com a transferência da tecnologia de reciclagem para o setor industrial e, conseqüentemente, com a produção de um novo material ou produto em uma escala comercial. A interatividade e colaboração dos diversos

setores envolvidos no processo, como os geradores do resíduo, potenciais consumidores, órgãos responsáveis pela gestão do ambiente e das instituições de pesquisa envolvidas, são fundamentais para se alcançarem os objetivos em qualquer projeto de valorização de resíduos (PEREIRA, 2006).

Assim, considerando o potencial emprego de resíduos industriais, especialmente de ETE's, na obtenção de fritas cerâmicas, é oportuno descrever as características químicas, físicas e estruturais deste material cerâmico.

2.5 FRITAS CERÂMICAS

As fritas cerâmicas são produzidas após fusão e resfriamento rápido em água, dando origem a pequenos fragmentos que facilitam o processo de moagem e diminuem a temperatura e o tempo de queima, produzidas por indústrias especializadas (DURÁN *et al*, 2002).

As fritas são um dos componentes mais importantes da maioria dos engobes e esmaltes industriais (PRACIDELLI, 2008). De fato, a utilização de fritas na formulação e preparação de engobes e esmaltes permite a obtenção de composições muito homogêneas e que podem variar dentro de amplos intervalos (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

As matérias-primas frequentemente são fundidas e resfriadas, transformando-se em fritas antes de serem usadas na obtenção de engobes e esmaltes. No caso de componentes solúveis em água, o processo de produção de frita é necessário para reduzir estas solubilidades, já que os componentes passam a fazer parte da rede vítrea. Quanto aos materiais insolúveis, podem ser adicionados na formulação da frita ou como componente dos engobes e esmaltes (SCHABBACH, 1999).

A fusão prévia de uma série de constituintes, também, remove gases como dióxido de carbono ou vapor d'água, que podem estar presentes em uma forma combinada em muitas das matérias-primas. Se esses gases são liberados durante o estágio de queima do esmalte, as bolhas tenderão a produzir manchas e defeitos na superfície. O uso de uma frita também garante a homogeneidade dos componentes, o que ajuda na obtenção de um produto mais uniforme. A maioria das indústrias que fabrica fritas, ditas coloríficas cerâmicas, as fornece para as empresas fabricante de revestimentos cerâmicos na forma de um

vidro moído seco ou como uma barbotina após fazer a moagem e adição de outros componentes.

No caso de formulação de fritas, a previsão das propriedades físicas e químicas torna-se difícil em função da complexidade da composição. Para a formulação de uma fritas, parte-se de uma fórmula em percentual óxido, selecionam-se as matérias-primas e se calcula suas respectivas quantidades em massa (MAGELLA, 1999).

A Tabela 3 mostra os principais constituintes das fritas, bem como suas funções e características (SCHABACH1999).

Tabela 3 – Funções características dos principais óxidos constituintes das fritas cerâmicas.

Óxidos	Funções	Principais Características
SiO ₂	Vitrificante	Principal constituinte na formação do vidro. Proporciona resistência química e elevada dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.
B ₂ O ₃		Utilizado para vidros especiais de baixa densidade, densidade e elevada transparência.
PbO	Fundente Estabilizante	Diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho. Baixo coeficiente de expansão térmica.
K ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente.
Na ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente.
Li ₂ O	Fundente	Elevada atividade química; forte fundente. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
Al ₂ O ₃	Estabilizante	Aumenta a resistência à abrasão e a viscosidade. Diminui o coeficiente de expansão térmica.
CaO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta a resistência química e a dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica. Atua como fundente em temperaturas superiores a 1100°C.
MgO	Estabilizante Devitrificante	Possui as mesmas características do CaO, além de aumentar a viscosidade do vidro; reduzir a tensão superficial.
ZnO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta o brilho e a resistência química. Diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidrados.
TiO ₂	Opacificante Devitrificante	Melhora a resistência química. Aumenta a resistência à abrasão.
ZrO ₂	Opacificante	Opacificante mais usado industrialmente. Estabilizador de cores.

Os óxidos podem, ainda, ser classificados em formadores e modificadores de rede. Óxidos formadores são óxidos de elementos como Si, B, P, As e G, qualificados principalmente pela habilidade de um cátion do elemento se ligar com quatro, ou no caso do boro três,

átomos de oxigênio. Independentemente de sua coordenação tetragonal ou trigonal no vidro, os elementos formadores de rede formam ligações muito fortes com o oxigênio. Os óxidos dos elementos formadores de vidro são todos capazes de existir no estado vítreo, mesmo quando em combinação com outros óxidos (NAVARRO,1985).

Esmalte ou vidrado pode ser considerado como sendo uma suspensão de uma ou mais fritas moídas e outros constituintes e aditivos. Assim, para se obter um esmalte com as características desejadas, é possível utilizar uma frita fusível com outra dura ou refratária, ou fritas com diferentes coeficientes de dilatação ou diferentes graus de opacidade.

Segundo Renau (1994), a proporção da parte fritada em um esmalte depende do tipo de produto desejado e do ciclo de queima utilizado. Em um esmalte a parte fritada diminui a temperatura de queima, diminuindo a necessidade de adição de outros componentes fundentes, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Relação entre a temperatura de fusão e a porcentagem de frita em um esmalte.

Temperatura de queima (°C)	% Fritas
800 – 900	50 a 90
950 – 1100	40 a 60
1120 – 1190	20 a 40
1200 - 1220	0 a 30

Fonte: RENAÚ (1994), p.182.

A Tabela 5 apresenta a quantidade de fritas empregadas em função do tipo de produto que se deseja desenvolver. Além dos produtos já citados, as fritas podem ser utilizadas como fundentes na preparação de tintas vitrificáveis para a decoração de vidrados.

Tabela 5 – Quantidade de frita em diferentes produtos cerâmicos.

Tipo de Produto	% Fritas
Engobes	10 a 50
Base para grés	30 a 60
Base para monoporosa	50 a 90
Serigrafias	60 a 80

Fonte: RENAÚ (1994), p.182.

Para o processo de fabricação de fritas, são utilizados fornos do tipo rotativo intermitente para as fritas que contêm óxidos de elementos químicos mais pesados, como é o caso da zircônia, ou de tipo soleira, contínuos com maiores dimensões e com capacidade média de produção de 15 ton/dia (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

Na Figura 4 pode-se observar um processo contínuo e automatizado de fabricação de fritas (SANCHES, 1997).

As operações unitárias envolvidas na produção de fritas são relativamente simples: mistura, fusão e resfriamento. As várias matérias-primas na composição da frita são colocadas nos silos de estocagem, após ser feito o controle de qualidade. A dosagem normalmente é efetuada de forma automática e a mistura dos vários componentes é feita a seco. A massa assim preparada é introduzida no forno e levada à completa fusão em torno de 1500°C por aproximadamente uma hora.

O tempo e a temperatura de queima dependerão do tipo de frita a ser produzido, mas a temperatura não deve ser tão alta a ponto de provocar a perda de quantidades apreciáveis de certos óxidos voláteis (SCHABBACH, 1999).

O seu resfriamento pode ser em água ou ao ar. No resfriamento em água, a massa fundida transborda o nível da câmara caindo da cortina em um depósito com água à temperatura entre 40 a 70°C, onde solidifica, fragmentando-se em pequenos pedaços.

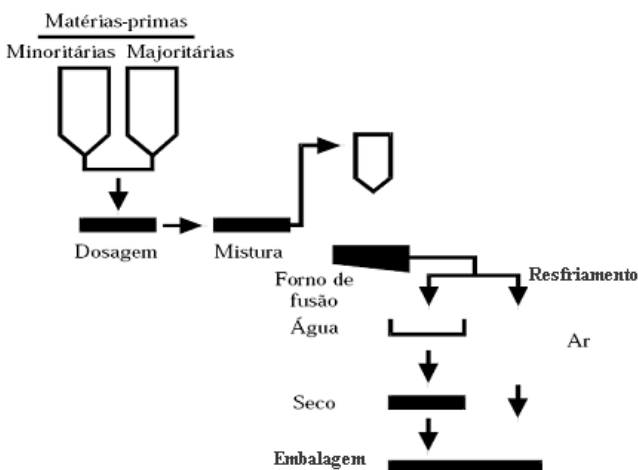


Figura 4 – Fluxograma do processo de fabricação de fritas.

Fonte: Sanches (1997).

No resfriamento a ar, a mistura fundida é passada através de dois rolos laminadores refrigerados em seu interior por ar. Estes rolos laminam o vidro no estado viscoso dando lugar a um produto fino (laminado) que cai sobre um triturador vibrador, que o reduz a pequenas escamas (MONBACH, 2007).

2.5.1 Tipos de Fritas Cerâmicas

Estão disponíveis no mercado diversos tipos de fritas cerâmicas, com diferentes características de fusão, brilho, opacidade e acabamento, dentre outros; estas características são obtidas de acordo com o tipo e a quantidade de matéria-prima utilizada.

De acordo com suas funções principais, as fritas podem ser classificadas da seguinte maneira (DURAN *et al.*, 2002):

1) Segundo o tipo de produto para as quais serão destinadas:

- ✓ Fritas para produtos de monoqueima porosa;
- ✓ Fritas para produtos de biqueima tradicional;
- ✓ Fritas para produtos de biqueima rápida;
- ✓ Fritas para produtos de semi-grês;
- ✓ Fritas para porcelanatos;
- ✓ Fritas corretivas, modificadoras, etc.

2) Segundo o óxido fundente principal:

- ✓ Fritas ao chumbo;
- ✓ Fritas alcalinas;
- ✓ Fritas alcalino terrosas;
- ✓ Fritas borácicas;
- ✓ Fritas de zinco.

3) Segundo o efeito produzido no vidro final:

- ✓ **Fritas brilhantes transparentes ou “cristalinas”**

São fritas de baixa fusibilidade, compostas por um elevado percentual de sílica e uma quantidade controlada de óxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos. O boro também pode ser

adicionado em quantidades menores. Fritas com estas características são indicadas para o recobrimento de diversas tipologias de produtos, principalmente revestimentos de parede e porcelanatos esmaltados. As fritas que se enquadram nesta categoria e são adequadas para queima rápida, são aquelas compostas por pequenas quantidades de álcalis e de boro e maiores quantidades de zinco, cálcio e magnésio. Estas fritas retardam o início do processo de amolecimento, permitindo a passagem dos gases oriundos do suporte cerâmico até temperaturas mais altas e fundindo-se rapidamente, já que os tempos disponíveis para escoamento dos esmaltes nos ciclos de queima rápida são muito breves (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

✓ **Fritas brilhantes opacas**

Estes tipos de fritas têm uma característica um pouco diferente das anteriores, devido a sua opacificação ocasionada pela utilização de agentes opacificadores, como o silicato de zircônio. Suas características são idênticas às cristalinas, porém são brancas (OLIVEIRA, HOTZA, 2011). A opacidade destas fritas é devida à dispersão dos raios de luz quando, em uma trajetória ao longo da matriz vítrea, encontram microheterogeneidades capazes de dispersá-los. Como consequência desta dispersão, diminui a intensidade da luz transmitida através da camada de vidrado, provocando sua opacidade. Estas microheterogeneidades podem ser fases cristalinas ou fases vítreas imiscíveis com a fase vítrea principal (BENLLOCH, 2001).

✓ **Fritas brilhantes transparentes de média fusibilidade**

Estas fritas apresentam maior fusibilidade, o que as diferencia das primeiras. Sua composição tem menores quantidades de sílica e maiores quantidades de óxidos de elementos fundentes (Na, K, Ba, Li). Suas características principais estão relacionadas ao brilho e transparência (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

✓ **Fritas Fundentes**

Estas fritas têm como característica sua alta fusibilidade. Apresentam após solidificação, uma superfície brilhante, e muitas vezes, certa reatividade química com relação ao suporte cerâmico e um coeficiente de expansão térmica normalmente elevado. Essas fritas podem ser elaboradas a base de silicato de

chumbo ou conter óxidos de boro ou alcalinos como elementos fundentes (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

✓ **Fritas mates**

As fritas que fazem parte desta categoria são as que o elemento modificador (Ca, Ba, Zn, Ti, Mg) tende a devitrificá-las e, em algumas situações até promover a cristalização de novas fases imersas em uma fase vítrea residual. É um tipo de frita opaca e sem brilho. Este efeito pode ser conseguido quando o zinco devitrifica em cristais de willenita (silicato de zinco), ou pela devitrificação do cálcio em wollastonita (silicato de cálcio) (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

A título de exemplo, a Tabela 6 apresenta a composição química das fritas industriais citadas anteriormente, utilizadas na produção de engobes e esmaltes para produção de revestimentos cerâmicos obtidos pelo processo de monoqueima.

Tabela 6 – Composição química de fritas industriais utilizadas em engobes e esmaltes cerâmicos para processos de monoqueima.

Óxidos constituintes	Tipos de Fritas/Composição Química (% massa)				
	Transparente brilhante	Brilhante opaca	Fundente (PB)	Mate (Ca)	Mate (Zn)
SiO ₂	56,9	53,6	35,9	45,6	38,5
B ₂ O ₃	4,5	4,3	5	20,5	8,5
Al ₂ O ₃	7,8	7,8	5	2,2	3,1
ZrO ₂	-	10,8	-	-	-
CaO	9	9,2	-	26,6	4,5
BaO	5,2	-	-	-	-
ZnO	12,3	9,8	7,6	-	28,5
Na ₂ O	3,3	1,7	2,7	3,5	4,5
K ₂ O	1	2,8	2,4	1,6	1,1
PbO	-	-	43,5	-	11,3

Fonte: OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D., 2011.

2.5.2 Principais propriedades das fritas cerâmicas

Segundo Navarro (2003), as propriedades do vidro são consideradas muito próximas a de qualquer outro tipo de material, dependendo das suas características estruturais. A estrutura, por sua vez, é condicionada pela composição química e a história térmica pela qual passou um dado vidro. Para compreender a estrutura de um material vítreo e assim de uma frita, é importante entender o que ocorre quando um líquido fundido é resfriado. A transformação de um líquido com composição química adequada em um sólido cristalino ou amorfo (vidro) pode ser entendida com base em um diagrama de volume específico versus temperatura, como representado na Figura 5.

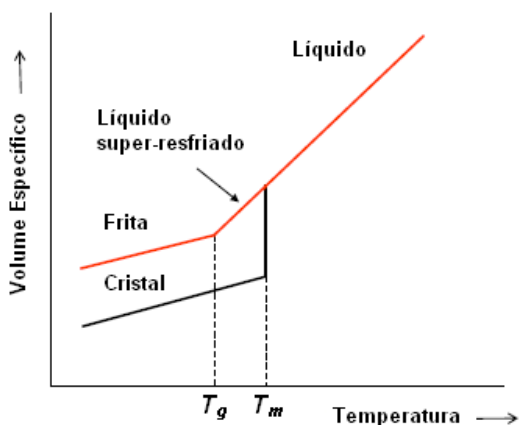


Figura 5 – Variação do volume específico de uma frita em função da temperatura (T_g – Temperatura de Transição Vítrea; T_m – Temperatura de fusão).

Fonte: Adaptado de Navarro (2003).

A Figura 04 mostra que se um líquido de um dado material for resfriado a certa velocidade, relativamente lenta para exemplificar o caso, pode ocorrer à nucleação de cristais e assim a cristalização (solidificação) caracterizada por uma descontinuidade, redução de volume específico, a temperatura constante a qual define a temperatura de solidificação/fusão (T_m) que é uma propriedade termodinâmica de primeira ordem característica de materiais cristalinos. No entanto, se um líquido for resfriado a uma velocidade maior tal que evite a nucleação e cristalização diz-se que este líquido foi sub-resfriado e sua viscosidade

umenta progressivamente à medida que a temperatura diminui de maneira que a uma dada temperatura denominada temperatura de transição vítrea (T_g) a mobilidade atômica é tão pequena que ocorre a sua solidificação. Assim, abaixo da T_g tem-se um sólido rígido e amorfo definido como vidro. A T_g , ao contrário da T_m , é uma propriedade termodinâmica de segunda ordem já que, para um dado vidro sua magnitude depende da velocidade pela qual um líquido sub-resfriado foi resfriado. Este comportamento dos materiais vítreos influencia certas propriedades destes materiais algumas das quais muito importantes para o controle do processo produtivo como será descrito nas próximas seções (NAVARRO, 2003).

2.5.2.1 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade importante no caso dos materiais vítreos porque ela permite definir, para um dado material vítreo, as temperaturas de trabalho ou que estão relacionados a fenômenos importantes e que influenciam outras propriedades destes materiais (VARSHNEYA, 1994). A Figura 6, por exemplo, apresenta curvas de viscosidade em função da temperatura para diferentes vidros (vidros de sílica, vidro de borossilicato e vidro sódico cálcico). Os principais pontos ou faixas de viscosidade são descritos a seguir:

- ✓ Ponto de fusão (*melting point*): $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (considerado líquido);
- ✓ Ponto de trabalho (*working point*): $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (facilmente deformado);
- ✓ Ponto de amolecimento (*softening point*): $4 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (máxima temperatura na qual uma peça de vidro pode ser manipulada sem variações dimensionais);
- ✓ Ponto de recozimento (*annealing point*): $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (difusão atômica suficientemente rápida; remoção de tensões residuais);
- ✓ Ponto de tensão (*strain point*): $3 \times 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (para temperaturas menores, ocorre fratura sem deformação plástica; $T_g >$ ponto de tensão).

É importante observar, a partir da curva da Figura 6, que à medida que a quantidade de sílica aumenta o vidro se torna mais

refratário de maneira que para vidros de sílica quase pura a temperatura de transição vítrea é da ordem de 1200°C enquanto que para vidros do tipo plano (sódico-cálcicos) a T_g é da ordem de 400 a 500°C. Tais características informam sobre o campo de aplicação destes vidros mais também sobre a maior ou menor dificuldade de produzi-los.

Assim, como os vidros de sílica são de difícil produção (são fundidos a 2000°C) e mais caros embora tenham uma aplicação bem definida, os vidros usualmente conhecido na maioria das aplicações, como garrafas, vidro plano para janelas e mesmo as fritas cerâmicas, devem apresentar fundamentalmente três tipos de óxidos com funções específicas, isto é, formadores de retículo ou vitrificantes (mais comum é a sílica), modificadores de retículo ou fundentes, caracterizados pelos alcalinos e alcalino terrosos (ex. Na, K, Li) que agem no sentido de romper as fortes ligações covalentes entre o silício e o oxigênio da sílica diminuindo a temperatura de fusão e os intermediários que podem atuar no sentido de formar a estrutura do vidro, mas sobretudo no sentido de melhorar a durabilidade química dos vidros, diminuindo sua solubilidade em água. A alumina é um típico óxido intermediário utilizado para estabilizar vidros (FERNANDES, 1999, DURAN *et al.*, 2002, NAVARRO, 2003).

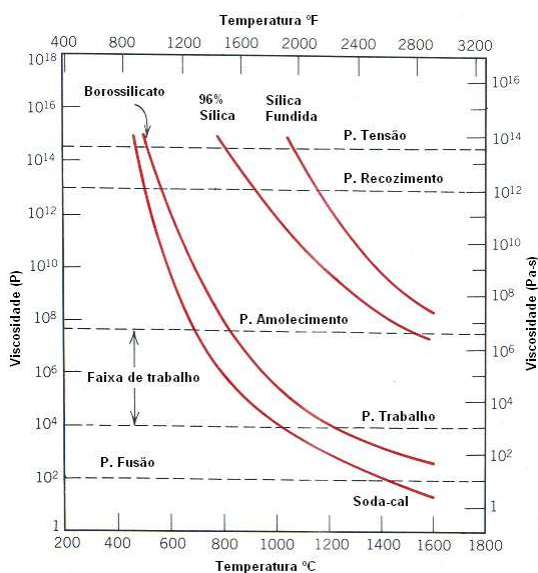


Figura 6 – Influência da viscosidade em função da temperatura para alguns vidros.

Fonte: Adaptado de Callister (2008) pg. 472.

A viscosidade em função da temperatura de um vidro ou de uma frita pode ser determinada utilizando tipicamente as seguintes técnicas (DURAN *et al.*, 2002):

- ✓ Viscosimetria rotacional;
- ✓ Dilatometria ótica associada à dilatométrica de contato e/ou análise térmica diferencial;
- ✓ Botão de fusibilidade e escorrimento (método tecnológico).

2.6 ESMALTES CERÂMICOS

Antes da queima, as placas cerâmicas de revestimento tipo monoqueima são formadas por três camadas distintas, respectivamente: substrato ou massa cerâmica, engobe e esmalte cerâmico. Atualmente a tecnologia do processo de produção de placas cerâmicas, baseadas essencialmente na monoqueima de ciclos rápidos, impõe um cuidadoso exame de todos os componentes do processo produtivo, começando pela escolha das matérias-primas, da preparação da massa e do esmalte (OLIVEIRA, HOTZA, 2011).

A camada vítrea que recobre o substrato cerâmico, ou massa cerâmica (comumente chamado de biscoito), tem essencialmente a estrutura de um líquido superesfriado, ou seja, de um vidro que pode conter, em algumas situações especiais, partículas cristalinas em suspensão.

O termo esmalte é usado para definir esta camada fina que é resultante da aplicação superficial de uma mistura que tem como elementos principais as fritas, o caulim e a água, que se funde em altas temperaturas, durante o processo de queima da peça cerâmica. Portanto, esmalte é um revestimento vítreo, em geral um silicato, colocado sobre uma massa cerâmica (SANCHES, 1997). O esmalte cerâmico é composto essencialmente por fritas, que são obtidas por meio de temperaturas elevadas (em torno de 1500°C) e posterior resfriamento rápido. O uso de diferentes tipos de fritas, na produção de esmaltes para aplicação em revestimentos cerâmicos tem muitas vantagens, algumas delas são:

- menor toxicidade;
- constituição mais uniforme e produção de um esmalte homogêneo;
- maior economia, porque reduzem o número de itens no estoque.

Considerando que, a função do esmalte é formar a cobertura do suporte cerâmico e, portanto deve cumprir uma grande quantidade de funções com respeito ao processo de fabricação e às características exigidas no produto. Pracidelli (2008) relata as duas principais propriedades desejáveis nos corpos cerâmicos que estão relacionadas à camada superficial esmaltada:

- propriedades físico-químicas: capacidade de cobrir homogeneamente a superfície a ser vitrificada, ser impermeável, possuir resistência ao desgaste por abrasão quando em uso, apresentar pouca reatividade a água e a reagentes químicos, ser de fácil limpabilidade, apresentar resistência mecânica e viscosidade do fundido adequada;
- propriedades estéticas/decorativas a serem destacadas: brilho, opacidade/transparência, cor e textura.

2.7 EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão térmica que a maioria dos materiais sofre por ação do calor é uma consequência do aumento de sua energia interna, que implica em uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Este aumento dimensional é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, denominado coeficiente de dilatação (FERNANDES, 1999).

A dilatação térmica é um fenômeno tridimensional. Quando a dilatação se refere ao volume, é chamada de dilatação volumétrica (coeficiente de expansão cúbica, γ). Se for bidimensional, emprega-se o coeficiente de expansão superficial, β e se for unidimensional, coeficiente de expansão térmica linear, α (NAVARRO, 2003).

A dilatação térmica é uma das mais importantes propriedades dos vidrados, sendo tipicamente expressa pelo coeficiente de expansão térmica linear (CETL, α), determinada experimentalmente usando-se um dilatômetro geralmente na faixa de temperatura de 25 a 325°C.

O CETL é definido como a variação relativa do comprimento de um corpo sólido em função da temperatura. A expressão matemática do CETL é:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{Equação 1}$$

Onde $\Delta L/L_0$ é a variação relativa de comprimento sofrido pela amostra, quando da sua variação de temperatura ΔT . Como a expansão térmica não é uniforme para todos os intervalos de temperatura, deve-se indicar em qual intervalo de temperatura este coeficiente foi determinado.

A história térmica do vidro pode ser considerada como um dos fatores mais importantes no processo de produção de placas cerâmicas de revestimento tipo monoqueima, uma vez que é desejável que os coeficientes de dilatação do esmalte e da massa cerâmica possuam valores semelhantes. A diferença elevada entre estes coeficientes provoca tensões mecânicas no esmalte, podendo acarretar problemas no revestimento cerâmico como gretamento (pequenas fissuras na superfície do esmalte) e empenamento (formas côncavas ou convexas nas placas cerâmicas) (AMORÓS *et al.*, 1997).

A Figura 7 representa a curva dilatométrica genérica de um esmalte. Nela identifica-se os pontos T_g e T_w , que são a temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento dilatométrico respectivamente. Neste mesmo gráfico também está identificada a temperatura de acoplamento efetivo, T_a , de elevada importância para a aderência firme do esmalte a um substrato cerâmico. Estabeleceu-se definir esta temperatura de acoplamento como sendo a média entre T_g e T_w , de acordo com a Equação 2:

$$T_a = \frac{T_g + T_w}{2} \quad \text{Equação 2}$$

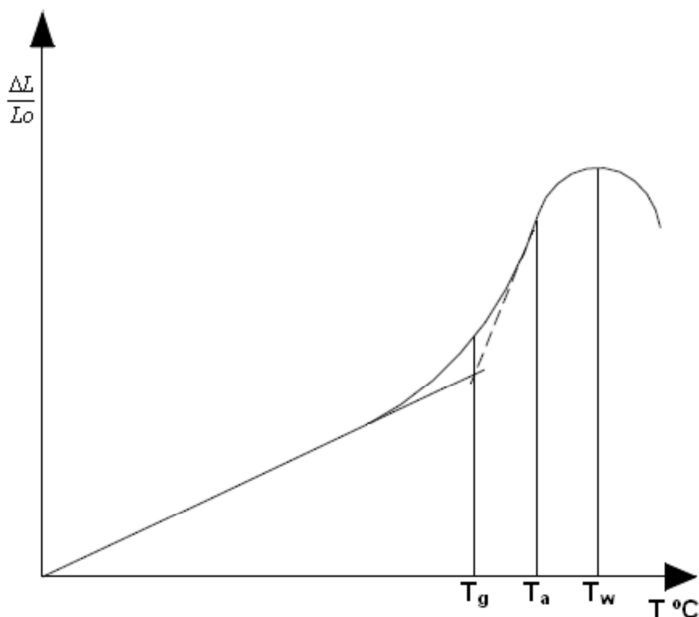


Figura 7 – Curva dilatométrica indicando as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de acoplamento (T_a) e a temperatura de amolecimento (T_w) de um esmalte cerâmico.

Fonte: Adaptado de SCHABBACH, (1999).

Na temperatura superior à temperatura de acoplamento não existem tensões entre o substrato e o esmalte, já que este, por se comportar como material viscoso acompanha as variações de dimensões do substrato sem desenvolver nenhuma tensão. Para determinar a diferença de contração entre esmalte e substrato, é necessário sobrepor ambas as curvas fazendo-as coincidir na temperatura de acoplamento efetivo, T_a , como mostrado na Figura 8 (AMORÓS *et al.*, 1997). Neste mesmo gráfico também está identificada a diferença de contração entre esses materiais (ΔC) dado pela diferença entre as duas curvas nas mesmas temperaturas.

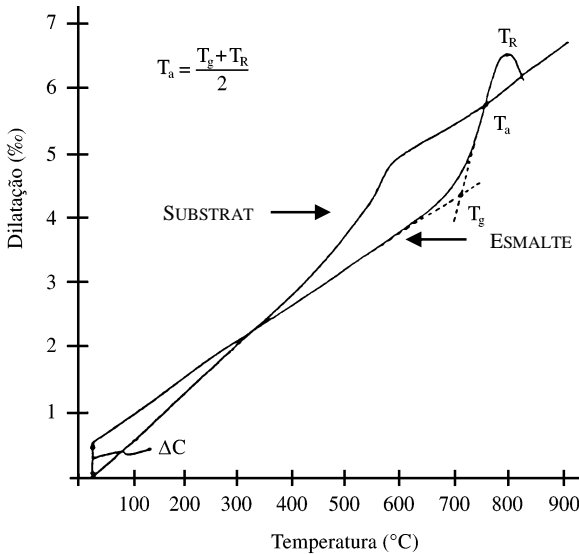


Figura 8 – Determinação experimental da diferença de contração (ΔC), entre o esmalte e o substrato.

A diferença de contração é expressa pela diferença entre os coeficientes de dilatação do esmalte, α_e , e da massa cerâmica (substrato), α_m , podendo ter duas situações (AMORÓS *et al.*, 1996):

1- O esmalte contrai mais que o substrato: Se não houver um acoplamento rígido entre a interface vidro-suporte, contraem com taxas diferentes, e na temperatura ambiente essa diferença de contração vai deformar a peça, tornando-a côncava, como mostrado a Figura 9. Neste caso, o vidro se encontra sob tensão de tração. Entretanto, se não ocorre à concavidade, na temperatura ambiente as dimensões da superfície do vidro serão maiores que a massa cerâmica.

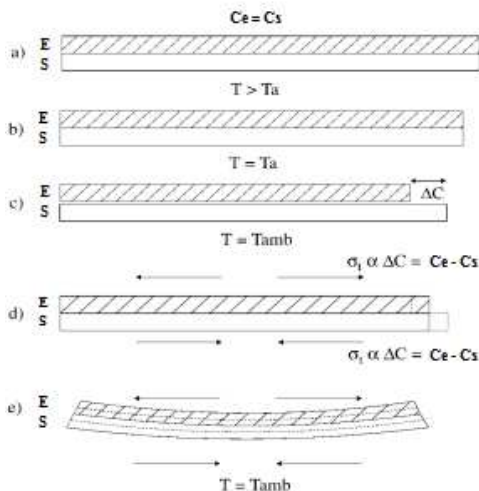


Figura 9 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A retração do substrato (C_s) é menor que a do esmalte (C_e).

2- O vidrado contrai menos que o suporte: se as duas camadas não estiverem rigidamente ligadas pela interface esmalte-suporte, e dessa forma puderem retrair livremente até a temperatura ambiente. Ambos poderão apresentar retrações diferentes provocando deformação da peça, tornando-a convexa, como mostrado a Figura 10. Neste caso, o vidrado se encontra sob tensão de compressão e poderá ocorrer a perda da aderência do vidrado e, conseqüentemente, o lascamento.

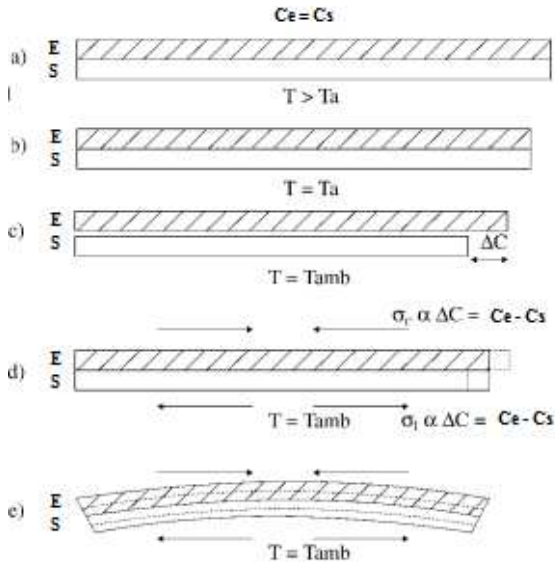


Figura 10 – Evolução da curvatura e da tensão esmalte-suporte durante o resfriamento da peça no forno. A retração do substrato (C_s) é maior que a do esmalte (C_e).

2.8 ENGOBE

Engobe, fisicamente, é uma camada de material cerâmico com características químicas intermediárias entre a massa cerâmica (substrato) e o esmalte cerâmico, que se localiza entre estes dois componentes, conforme mostrado na Figura 11 (OLIVEIRA, 2000).

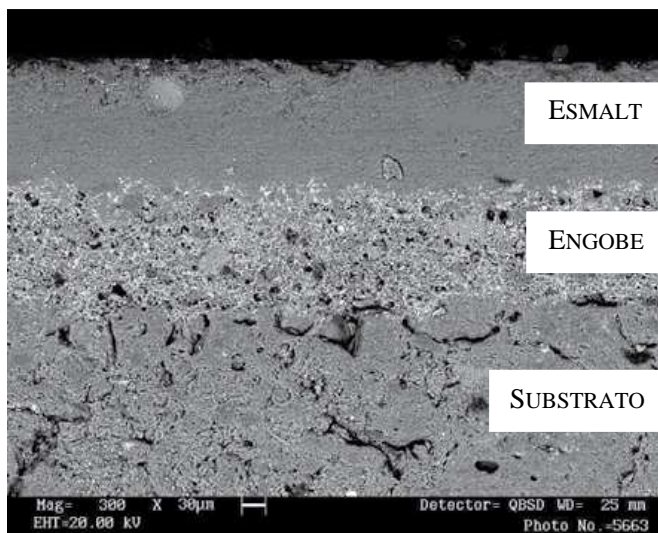


Figura 11 – Micrografia (MEV) mostrando a seção transversal de um revestimento cerâmico com indicação do esmalte ou vidro (superfície livre), engobe e massa (suporte ou substrato). visualização das camadas que o compõem.

Fonte: SANTOS *et al.*, 2007.

Os engobes normalmente utilizados para monoqueima e monoporosa são constituídos por fritas (10-40% em massa), argilas tipo “ball-clay”, silicato de zircônio e, eventualmente, feldspato e quartzo (PRACIDELLI, 2008).

Segundo Oliveira (2000), as funções específicas dos constituintes podem ser resumidas da seguinte forma:

- ✓ As fritas contribuem para formar a matriz vítrea;
- ✓ As argilas contribuem com as características plásticas necessárias do sistema;
- ✓ O silicato de zircônio para realçar a cor branca e aumentar a resistência ao desgaste por abração no caso de pisos e ajustar o coeficiente de expansão térmica quando necessário;
- ✓ O quartzo e o feldspato permitem o controle da fusibilidade da mistura e do coeficiente de expansão térmica.

Dentre as principais funções do engobe, pode se mencionar a redução dos defeitos superficiais, a melhoria da textura e a facilidade de degaseificação produzida pela decomposição do suporte através do esmalte durante a queima.

O engobe também contribui para o ajuste do acordo dilatométrico esmalte-suporte; deve ser uma camada impermeável a manchas e reduzir o custo do esmalte, já que a aplicação deste implica em menores quantidades de esmalte depositado (PÉREZ, 1991). Além disso, o engobe serve como fundo para decoração quando a massa é constituída de argilas escuras.

Para garantir uma boa cobertura do substrato, a composição do engobe deve ser cuidadosamente projetada. Primeiramente, o corpo cerâmico e o engobe devem ser compatíveis tanto na secagem como na queima. Além disso, a temperatura de queima do engobe deve ser próxima da temperatura de queima do substrato.

A diferença fundamental entre um engobe e um vidrado é a quantidade reduzida de fase líquida que se forma no engobe e a temperatura de queima, dependente da sua composição química (VELHO, BERNARDIN, 2011).

2.8.1 Permeabilidade do engobe

A permeabilidade de um engobe depende diretamente do volume e tamanho dos poros abertos presentes em sua estrutura. Quanto maior a porosidade aparente e maior o diâmetro dos poros, maior será a permeabilidade do engobe.

No início da queima, os poros do engobe são espaços vazios entre as partículas das matérias-primas e, portanto, são todos abertos. Durante este processo, a fase líquida que se forma à temperatura relativamente elevada, escoia, fechando os canais que permitem o acesso aos poros. Dessa forma, os poros abertos vão se fechando e a permeabilidade do engobe diminui após resfriado, transformando a fase líquida em vidro. É importante ressaltar que à medida que os poros abertos vão se transformando em poros fechados, a densidade aparente do engobe vai aumentando (BORASCHI *et al.*, 1996).

A fusibilidade dos engobes influencia diretamente a capacidade de eliminação dos gases provenientes do substrato; a redução da fusibilidade do engobe aumenta a permeabilidade aos gases e aumenta a tendência ao aparecimento de mancha d'água (SANTOS *et al.*, 2007). A mancha d'água é um fenômeno relacionado ao aparecimento de manchas escuras na interface esmalte/engobe ou esmalte/massa, ocasionado pela migração de água através do substrato cerâmico.

O emprego de fritas vem se tornando cada vez mais frequente na composição de engobes. Idealmente é necessário que a quantidade de frita permita a impermeabilização do engobe após a queima e auxilie na aderência do engobe ao substrato, sem, entretanto, provocar uma vitrificação excessiva ou reação com o esmalte. A combinação de alguns tipos de fritas em diferentes proporções permite o ajuste do coeficiente de expansão térmica linear do engobe, evitando o empeno do material e o gretamento do esmalte (MELCHIADES *et al.*, 2002).

Na prática industrial, é comum a utilização de engobes refratários devido a sua cor mais clara e custos mais acessíveis. No entanto, engobes demasiadamente refratários favorecem o aparecimento da “mancha d’água” e aumentam a tendência ao lascamento/desplacamento do esmalte. Por outro lado, engobes muito fundentes proporcionam maior reação com o substrato e o esmalte, podendo prejudicar a qualidade da superfície do produto acabado. O “aspecto” acinzentado destes engobes está relacionado à formação de grandes volumes de fases vítreas durante a queima, diminuindo sua porosidade, reduzindo a opacidade e comprometendo assim sua capacidade de mascarar a cor do substrato (SANTOS *et al.*, 2007).

2.9 COR

A *Commission Internationale de l’Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação) estabeleceu em 1931 o diagrama cromático Yxy, método que funciona a partir da percepção das cores pelo olho humano (*tristimulus*). Neste, a localização dos pontos correspondentes a cada cor é calculada matematicamente a partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda relativos às cores vermelho (x), verde (y) e azul (z), no espectro da cor que se necessita caracterizar.

O principal problema do método Yxy é a proximidade de algumas cores, dificultando consideravelmente a visualização das suas diferenças, como ocorre para alguns tons de verde. Por outro lado, para alguns tons de azul, esse problema praticamente inexistente (MELCHIADES, BOSCHI, 1999).

Para garantir que este problema fosse solucionado, os métodos CIELAB e HUNTERLAB desenvolveram um novo tratamento matemático das mesmas intensidades relativas das radiações correspondentes às cores vermelho, verde e azul, visando uniformizar o espaçamento entre as cores no espaço colorimétrico. Os dois sistemas

são bastante próximos, existindo algumas diferenças nas equações matemáticas que utilizam e na maior amplitude de possibilidades de cálculos do Sistema CIELAB. De uma maneira geral, os dois sistemas fazem uso de três parâmetros para a identificação de uma cor (Figura 12):

- ✓ Parâmetro L^* : indica o grau de luminosidade. Varia entre 0 (preto) e 100 (branco);
- ✓ Parâmetro a^* : $a^* < 0$, maior participação da cor verde; $a^* > 0$, maior participação da cor vermelha;
- ✓ Parâmetro b^* : $b^* < 0$, maior participação da cor azul; $b^* > 0$, maior participação da cor amarela.

Sendo: a^* e b^* coordenadas cromáticas.

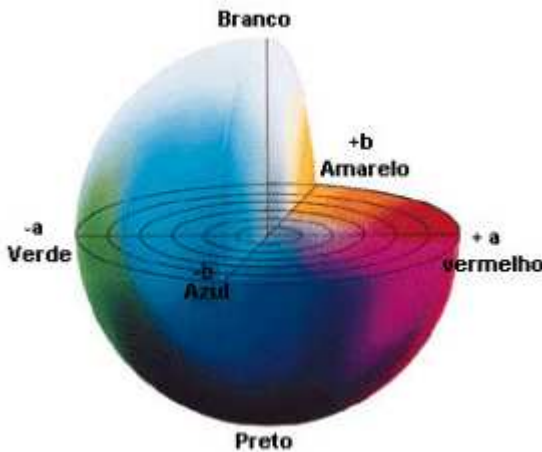


Figura 12 – Diagrama do sólido de cor no espaço L^* , a^* , b^* .

Fonte: MACHADO *et al.*, (1997).

A tolerância instrumental é estabelecida em função dos limites de tolerância da visão humana, que deve ser traduzida em termos de ΔE^* . Para facilitar a avaliação de tais diferenças (tolerâncias), assumem-se como constantes os seguintes critérios: fonte de iluminação, ângulo de incidência e ângulo de observação. Não existe um ajuste cromático perfeito, mas para superfícies lisas em produtos cerâmicos, adotam-se valores de ΔE^* no intervalo de 0,5 a 0,7 CIELAB (MELCHIADES, BOSCHI, 1999; MACHADO *et al.*, 1997).

A Tabela 7 apresenta a sensibilidade da visão em função do valor numérico de diferença de cor obtido.

Tabela 7 – Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico da diferença de cor (ΔE).

ΔE	Diferenças de Cor
< 0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente distinguível
6,0 a 12,0	Grande
>12,0	Muito grande

Para caracterizar a cor de um objeto há fundamentalmente dois tipos de equipamentos disponíveis, os colorímetros e os espectrofotômetros. Nos colorímetros, a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, CIELAB ou HUNTERLAB, os parâmetros L^* , a^* , b^* são calculados e utilizados para identificar a cor do objeto. Os espectrofotômetros não se limitam a ler as reflexões correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Neles a luz refletida pelo objeto é subdividida em um grande número de intervalos de comprimentos de onda e é feita a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um desses intervalos. Dessa forma, os espectrofotômetros permitem o levantamento do espectro correspondente à reflexão proveniente da superfície da peça. Ou seja, a caracterização da cor fornecida pelos espectrofotômetros é mais completa do que a dos colorímetros *tristímuli*. Apesar dos colorímetros baseados em leituras *tristímuli* serem mais simples e baratos, os espectrofotômetros são os equipamentos mais utilizados para a caracterização das cores de revestimentos cerâmicos (SANTOS *et al.*, 2007).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nas seções deste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais envolvidos na caracterização do lodo cerâmico (resíduo) de ETE, bem como, no desenvolvimento de fritas cerâmicas para aplicação em engobes.

A Figura 13 descreve, por meio de um fluxograma, as etapas envolvidas neste trabalho experimental.

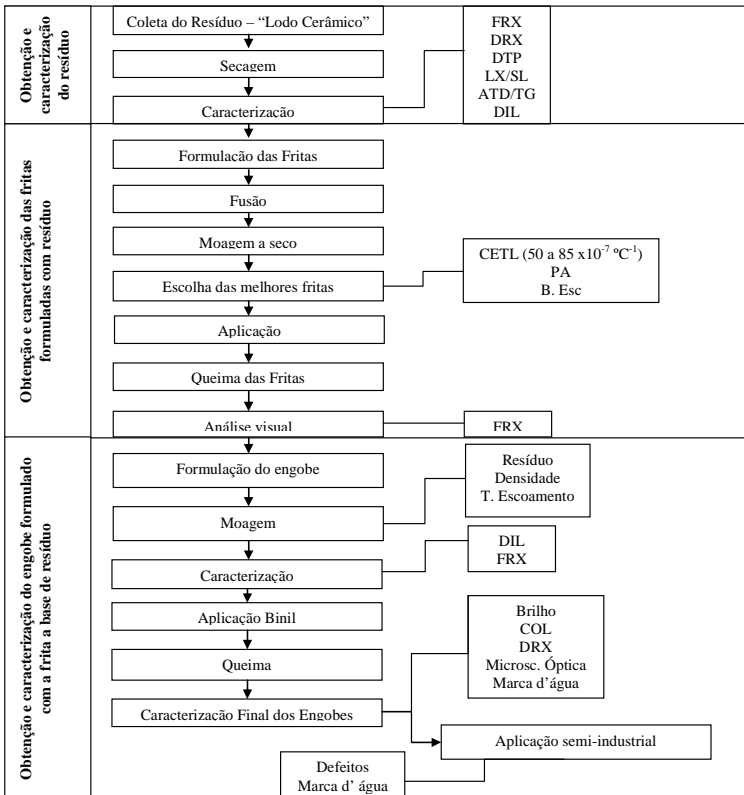


Figura 13 – Fluxograma das atividades experimentais executadas durante o desenvolvimento deste trabalho. CETL (coeficiente de expansão térmica linear); PA (ponto de amolecimento); DRX (difratometria de raios X); FRX (fluorescência de raios X); DPT (distribuição de tamanhos de partículas); ATD/TG (análise térmica diferencial e termogravimétrica); LX/SL (ensaio de lixiviação e solubilização); B.Esc. (botão de escorrimento); T. Escoamento. (tempo de escoamento); COL. (colorimetria).

3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

Nesta seção são descritas as etapas referentes à seleção e caracterização do lodo de ETE.

3.1.1 Coleta do Resíduo “Lodo Cerâmico”

O material empregado neste trabalho (lodo cerâmico) foi gentilmente cedido pela empresa Cerâmica Novagres (Grupo Ceusa) localizada no município de Urussanga/SC.

Inicialmente, este resíduo foi homogeneizado com auxílio de uma máquina (pá carregadeira) no *box* de armazenamento. Em seguida, uma amostra de 100 kg foi coletada a partir de cinco pontos, e por meio do processo de quarteamento, foi homogeneizada e reduzida a 10 kg para ensaios laboratoriais, sendo que o material restante foi armazenado em sacos plásticos.

3.1.2 Secagem

Após a coleta do lodo cerâmico, o mesmo foi seco em estufa laboratorial a 110 ± 5 °C com ventilação forçada (estufa Ética), com permanência de 24 h para remoção da umidade inicial (cerca de 27% em massa).

3.1.3 Caracterização do Lodo Cerâmico

Para a caracterização do lodo cerâmico foi, inicialmente, desagregado em almofariz e então peneirado em peneira de malha 35 mesh (500 μ m). Subsequentemente, parte do material da amostra foi analisada quimicamente, mediante espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), método mais usual para determinação da composição química quantitativa de materiais cerâmicos. Esta análise foi realizada em um equipamento Philips, modelo PW 2400.

Para identificar as fases presentes no lodo cerâmico, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X, em um difratômetro de raio X (Siemens, modelo D5000), com radiação Cu K α , potência de 40 kV e corrente de 25 mA.

A distribuição de tamanhos de partículas (DTP) foi realizada por difração a laser em um equipamento Cilas, modelo 1064L. As amostras foram preparadas na forma de suspensão aquosa com 10% em massa de sólidos a qual foi submetida à agitação em ultrassom para promover a dispersão das partículas.

Com o intuito de avaliar a periculosidade do resíduo com base na NBR 10004:2004, o resíduo foi submetido a ensaios de lixiviação, onde certas substâncias contidas no resíduo industrial foram separadas por meio de lavagem ou percolação (NBR 10005:2004), e de solubilização, para classificar o resíduo conforme NBR 10006:2004. A amostragem do resíduo, a partir de uma quantidade representativa da amostra original, respeitou os requisitos estabelecidos pela norma NBR 10007:2004 da ABNT.

Neste trabalho, foram utilizadas técnicas de análise térmica com o objetivo de se avaliar o comportamento térmico e a estabilidade do resíduo. A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foram realizadas em um equipamento de análise térmica simultânea (Netzsch, STA 409 EP), com ar sintético (vazão de 10 cm³/min), taxa de aquecimento de 20°C/min, e 20 mg de amostra, empregando-se alumina (Al₂O₃) como material de referência.

O ensaio de Dilatometria (DIL) consiste em uma técnica que mede a variação dimensional de uma amostra em função da variação controlada da temperatura. Para a determinação do coeficiente de expansão térmica linear (CETL) do lodo cerâmico, uma amostra foi desagregada manualmente e submetida a uma moagem a seco para melhor uniformidade, moída em moinho excêntrico de alta rotação (900 rpm), Gabbrielli SRL, modelo Mill, com jarro de porcelana (500 mL) e esferas de alumina, durante 5 min. Após ser retirada do moinho, a amostra foi peneirada em malha 35 mesh. Em seguida, a amostra de pós foi umidificada com 7% em massa de água e novamente peneirada, porém em malha 14 mesh. A seguir, o pó obtido foi compactado (7 MPa), em uma prensa hidráulica semi-automática (Gabbrielli), na forma de placas (20 mm x 100 mm). Em uma etapa posterior, o corpo-de-prova foi queimado em forno a rolos de laboratório (empresa Ceusa) com ciclo de 22 min e temperatura máxima de 1150°C com patamar de queima de 4 min, e cortado (50 mm x 5 mm) para o ensaio dilatométrico (dilatômetro BP Engenharia RB 3000-20).

3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS FORMULADAS COM RESÍDUO

3.2.1 Formulação das Fritas

Esta etapa se fundamentou inicialmente na pesquisa bibliográfica quanto às matérias-primas necessárias à produção de fritas cerâmicas. Baseando-se, portanto, na fundamentação teórica aprofundada e associando-a ao conhecimento e experiência técnico/industrial, foram selecionadas para fazer parte da composição das fritas formuladas com o lodo cerâmico: ulexita, salitre, dolomita, calcita e um vidro comercial (matéria-prima típica na fabricação de fritas cerâmicas para facilitar o processo de fusão e baratear o custo). A composição química de cada matéria-prima foi fornecida pela empresa Omega Colorifícios e esta apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química das matérias-primas utilizadas para a formulação das fritas produzidas. P.F.: Perda ao fogo.

Óxidos	Matérias-primas (% em massa)					
	Ulexita	Resíduo	Salitre	Dolomita	Calcita	Vidro Comercial
SiO ₂	24,27	53,42	-	-	-	53,30
Al ₂ O ₃	4,00	14,84	-	-	-	2,30
B ₂ O ₃	40,00	-	-	-	-	0,15
Fe ₂ O ₃	1,16	0,49	-	-	-	0,08
CaO	13,66	7,37	-	-	41,90	2,82
MgO	1,16	2,12	0,27	55,00	0,26	1,51
Na ₂ O	13,75	1,3	22,80	-	-	6,40
K ₂ O	9,93	2,67	18,69	-	-	7,70
TiO ₂	0,14	0,12	-	-	-	0,16
ZrO ₂	-	3,71	-	-	-	0,47
BaO	-	0,75	-	-	-	3,40
PbO	-	0,02	-	-	-	17,70
ZnO	-	4,67	-	-	-	0,15
HfO ₂	-	-	-	-	-	0,02
P ₂ O ₅	-	0,06	-	-	-	0,02
SrO	-	0,07	-	-	-	3,00
MnO	-	-	-	-	-	0,01
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,66
P.F	-	3,2	58,24	45,00	57,80	-

Com base nas características das matérias-primas empregadas, foram desenvolvidas sete formulações de fritas cerâmicas alterando-se as quantidades de cada um dos componentes presentes nas formulações, conforme mostrado na Tabela 9. Foram preparados 1 kg de cada formulação.

Tabela 9 – Composição das fritas formuladas com as matérias-primas selecionadas.

Matérias-Primas	Formulações (% em massa)						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Calcita	8	7	6	5	4	3	2
Dolomita	8	7	6	5	4	3	2
Vidro	48	42	36	30	24	18	12
Ulexita	8	7	6	5	4	3	2
Salitre	8	7	6	5	4	3	2
Resíduo	20	30	40	50	60	70	80
Total	100	100	100	100	100	100	100

3.2.2 Fusão das Fritas Formuladas

A fusão foi realizada em cadinho de cerâmica refratária (alumina) com capacidade de 4 kg (Figura 14(a)) em forno de fusão a gás GLP (Figura 14(b)) de fabricação própria da empresa Omega Coloríficos Cerâmicos, localizada em Cocal do Sul (SC). Cada formulação foi fundida a 1420°C por 55 min. Após a fusão, o fundido foi vazado em um banho de água a temperatura ambiente para solidificação e obtenção da frita (Figura 14(c)).

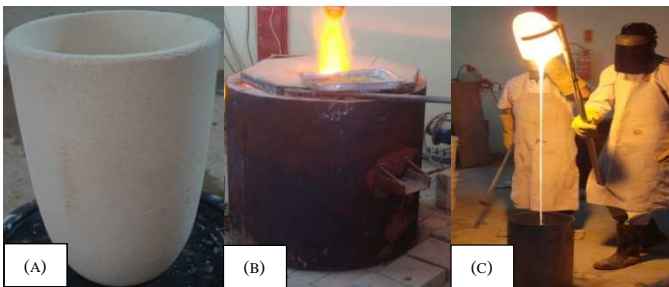


Figura 14 – Fotografias mostrando as etapas de produção das fritas cerâmicas. (a) cadinho refratário; (b) forno de fusão; (c) resfriamento da frita em água.

3.2.3 Moagem das Fritas

Após a fusão, cada frita, foi moída a seco, utilizando-se um moinho excêntrico de alta rotação (900 rpm), Gabbrielli SRL, modelo Mill, jarro de porcelana (500 mL) e esferas de alumina por 5 min.

3.2.4 Seleção das Fritas

Para a seleção das fritas com as melhores características para a formulação de engobes, utilizou-se a dilatometria e botão de escorrimento para avaliação. Assim, foi fixada uma faixa de coeficientes de expansão térmica linear (CETL) entre 5,0 e $8,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que é habitualmente utilizada para definição de padrão de frita mais adequada para a formulação e preparação de engobes cerâmicos. Assim, as fritas que apresentaram valores de CETL fora desta faixa foram descartadas. Quanto ao botão de escorrimento, foi confeccionado um botão (disco com 5 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura) para cada amostra os quais foram fixados sobre uma placa de cerâmica de revestimento tipo monoporosa. Esta placa foi, então, posicionada com uma inclinação com relação a horizontal de 45° no interior de um forno mufla (Jung, mod.7012) a 1100°C por 1 h.

3.2.5 Aplicação das Fritas na Composição de Esmaltes

Como procedimento inerente e necessário à aplicação apropriada de esmaltes cerâmicos, formulou-se uma composição como apresentada na Tabela 10 a qual foi utilizada como referência para cada frita produzida. Cada composição foi moída via úmido em moinho excêntrico de alta rotação (900 rpm), Gabbrielli SRL, modelo Mill, jarro de porcelana (500 mL) e esferas de alumina, durante 30 min e adição de 38% em massa de água, o CMC utilizado foi fornecido pela empresa Lambra com grau de substituição 0,1 a 0,3 (mínima solubilidade em água) e grau de polimerização de baixa viscosidade aproximadamente 50 cps (sólido aquoso 4%).

Ao fim do processo de moagem, as suspensões obtidas foram analisadas do ponto de vista reológico utilizando métodos de controle industrial, isto é, densidade, tempo de escoamento e resíduo. Utilizando-se um binil com abertura de lâmina de 0,4 mm (Servitech), foi feita a aplicação das formulações sobre placas cerâmicas tipo monoporosa (20 cm x 20 cm) as quais foram introduzidas, em etapa posterior, em uma estufa (Ética) a $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 20 min para posterior queima.

Tabela 10 – Composição de esmalte utilizado como base de aplicação.

Matéria-prima	% em massa
Frita teste	94,6
Caulim	5
TPF	0,2
CMC	0,2
Total	100

3.2.6 Queima dos Esmaltes Preparados com as Fritas

Nesta etapa, determinaram-se as temperaturas de amolecimento ou ponto de amolecimento (PA) de cada frita produzida, a partir das curvas de dilatométrica das mesmas, já que para temperaturas muito acima do PA podem ocorrer defeitos de fusibilidade (bolhas, fervido). Conhecendo-se as temperaturas de amolecimento, foram estabelecidas as condições (980°C para as fritas com menor PA e 1020°C para fritas com maior PA, com ciclo total de 22 min) para queimar as fritas produzidas e aplicadas sob a forma de esmalte. Para esta queima foi utilizado um forno a rolos de laboratório da empresa Ceusa.

3.2.7 Análise Visual

Como procedimento final para caracterização das fritas e escolha da melhor condição para possível compostagem do engobe, foram avaliadas as aplicações das peças pós-queima baseadas em método de análise visual de defeitos e experiência técnica industrial. Como critério

complementar, foi considerada também a quantidade de resíduo empregada, isto é, aquela composição que utilizaria maior quantidade de resíduo e, portanto, acarretaria em menor custo.

A formulação de frita aprovada foi, então, analisada quimicamente por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento Bruker, modelo S2 Ranger.

3.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ENGOBE FORMULADO COM A FRITA A BASE DE RESÍDUO

3.3.1 Formulação do Engobe

Juntamente à frita escolhida, outras matérias-primas comumente empregadas na formulação de engobes cerâmicos foram adicionadas. Utilizando-se a teoria das misturas (Equação 3) (CALLISTER, 2008), a estimativa de uma composição ideal (desejada), em relação ao CETL, com base nas matérias-primas empregadas, foi realizada.

$$\alpha_{\text{Eng.}} = \sum_{i=1}^n Fv_{mp_i} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

α_{Eng} = CETL (coeficiente de expansão térmica linear) do engobe;

Fv_{mp_i} = Fração volumétrica da i-ésima matéria-prima;

n = número de matérias-primas.

As matérias-primas empregadas nas formulações com respectivos CETL foram:

Caulim: $4,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
 Argila: $5,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
 Feldspato: $5,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
 Zircônia: $3,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
 Talco: $11,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
 Bentonita: $7,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Com base nos resultados obtidos por meio da Equação 3, as matérias-primas empregadas foram pesadas de forma a se obter 500 g de cada formulação.

3.3.2 Moagem

A moagem a úmido das formulações dos engobes aconteceu em moinho excêntrico de alta rotação (900 rpm), Gabbrielli SRL, modelo Mill, jarro de porcelana (500 mL) e esferas de alumina, contendo 70% de bolas pequenas e 30% de bolas médias, por 20 min. Subsequentemente, o resíduo, o tempo de escoamento e a densidade de cada engobe preparado foram determinados.

O percentual de resíduo foi determinado por meio da Equação 4.

$$\%R = \frac{\left(\frac{Ps}{d}\right)}{\%Sol.} \quad \text{Equação 4}$$

onde:

%R = Percentual de resíduo;

Ps = Peso da amostra seca;

d = Densidade da amostra;

% sol = % sólidos da amostra.

A análise do tempo de escoamento foi realizada com auxílio do Copo Ford (Servitech), abertura de 4 mm. A medida da densidade da barbotina dos engobes foi executada com Picnômetro (Servitech).

As suspensões (engobes) foram preparadas com valores de resíduo, tempo de escoamento e densidade de acordo com procedimentos adotados na empresa Ceusa, onde: resíduo (# 325 mesh) entre 0,5 e 1,0%, tempo de escoamento entre 50 e 80 s e densidade entre 1,78 e 1,82 g/cm³.

3.3.3 Caracterização

Cada formulação foi analisada quimicamente por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento Bruker, modelo S2.

Foram também determinados os CTEL dos engobes produzidos. As barbotinas de cada engobe foram vazadas em moldes de caulim, obtendo-se peças cilíndricas de aproximadamente 90 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro. Em seguida, cada corpo-de-prova foi secado em estufa por 5 h a $110 \pm 5^\circ\text{C}$, e queimado em forno de laboratório a 1165°C por 22 min.

Após a queima, as dimensões dos corpos-de-prova foram ajustadas (50 mm de comprimento por 5 mm de diâmetro) em uma máquina de corte de disco para o ensaio de dilatométrica.

Para o emprego dos engobes nas etapas seguintes deste trabalho, era fundamental que cada amostra apresentasse CETL entre 6,1 e $6,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, apropriado para engobes de cerâmicas de revestimento. O CETL foi, então, o critério de seleção do engobe.

3.3.4 Aplicação do Engobe

A aplicação dos engobes foi realizada por meio de um binil com abertura de lâmina de 0,4 mm (Servitech), aplicados em placas cerâmicas (20 cm x 20 cm, especificamente seis peças para cada engobe) e submetidas à queima.

3.3.5 Queima

A queima das placas cerâmicas engobadas foi realizada em forno a rolos de laboratório em três temperaturas em ciclo de 22 min:

- ✓ 1150°C ;
- ✓ 1165°C ;
- ✓ 1175°C .

Essas temperaturas foram selecionadas considerando-se os processos de fabricação de placas cerâmicas de revestimento do tipo monoqueima.

3.3.6 Caracterização Final dos Engobes

Para avaliar as características dos engobes produzidos, diferentes técnicas foram empregadas como descrito a seguir.

O brilho das superfícies foi medido por meio do comportamento da reflexão da luz na superfície dos engobes mediante um medidor de brilho superficial (Sanwa Kenma, modelo Gloss Checker IG-310), ângulo de 60°, com escala de medida em unidade de brilho (UB).

O ensaio de colorimetria foi realizado em um colorímetro Hunter Lab (Color QUEST). A escala de leitura colorimétrica empregada foi a do sistema de coordenadas cromáticas com base no espaço de cor CIELAB $L^*a^*b^*$, onde L^* mede a luminosidade e tem uma variação de branco (100) a preto (0), a^* é uma indicação de cromaticidade na direção do verde se assumir valores negativos ($-a^*$) e na direção do vermelho se assumir valores positivos ($+a^*$) e b^* é uma indicação de cromaticidade na direção do azul se assumir valores negativos ($-b^*$) e na direção do amarelo se assumir valores positivos ($+b^*$).

Para identificar as fases presentes nos engobes produzidos após processo de queima, amostras sob a forma de pós foram submetidas à difratometria de raios X (difratômetro Siemens, modelo D5000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 25 mA).

Com intuito de observar a porosidade presente nos engobes, após tratamentos térmicos, amostras foram seccionadas e embutidas em resina de cura a frio, sendo então lixadas e polidas como pasta de alumina de 1 μm para análises em microscópio ótico (Leica, modelo DMILM). O diâmetro de poros foi medido com o auxílio de um software de análise de imagens, Digimet Plus V4 da empresa Metalab Análise de Materiais Ltda.

A mancha d'água é um dos principais ensaios para caracterização de um engobe cerâmico no Brasil.

Após a realização dos ensaios de determinação de brilho e de colorimetria, os corpos-de-prova (placas cerâmicas) dos três engobes investigados receberam uma camada de 12 g de um esmalte transparente comercial, aplicada sobre a superfície engobada (placa cerâmica de 10

cm x 10 cm) e queimados a temperatura de 1150°C com ciclo total de 22 min em forno a rolos de laboratório, para realização do ensaio de mancha d'água. Este procedimento foi adotado para que os engobes desenvolvidos apresentassem as mesmas características de um produto acabado, ou seja, onde existe a massa (substrato), uma camada de engobe e uma camada de esmalte. A maior impermeabilidade garante que a placa não apresente manchas provocadas por infiltração de água após assentamento. O método utilizado para realização deste ensaio foi o da imersão parcial das placas cerâmicas previamente secas em estufa (110°C/1 h). Após 60 min de imersão as peças foram retiradas da água e avaliadas visualmente. Os resultados das análises de brilho, colorimetria e microscopia, realizados nesta etapa nos engobes produzidos, foram confrontados com os resultados de um engobe comercial de comum utilização no processo cerâmico, cedido pela empresa Ceusa.

3.3.7 Aplicação Semi-Industrial

Utilizando-se o engobe que apresentou os melhores resultados (composição e temperatura de queima), foram produzidas algumas peças de formato 10 cm x 10 cm em condições de produção industrial. Inicialmente, aplicou-se uma pequena quantidade de água (6 g) com bicos pulverizadores em linha de produção, a fim de se uniformizar a superfície da placa cerâmica ainda crua. A seguir, foram aplicadas 9 g de engobe em cada placa, utilizando-se uma pistola de laboratório (Servitech) e uma cabine de aplicação com exaustão. Posteriormente, as peças foram secas em uma estufa de laboratório (Ética) por 10 min a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida, foram aplicados 12 g de esmalte transparente brilhante em uma cabine de disco industrial (Servitech). Em uma etapa subsequente, cada placa foi decorada em uma impressora digital *Ink Jet Durst*, modelo Gamma 70. Por fim, a queima foi realizada em forno industrial Wema na empresa Ceusa a 1150°C com ciclo total de 40 min.

Ao final de todo o processo semi-industrial, foram avaliados visualmente os defeitos superficiais no intuito de se verificar quaisquer tipos de irregularidades no engobe produzido, além da realização do ensaio de mancha d'água.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das análises realizadas com o lodo cerâmico coletado, resultante do processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimentos, bem como do desenvolvimento de fritas e compostagem de engobes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

4.1.1 Análise Química

A Tabela 11 apresenta a composição química do lodo/resíduo cerâmico.

Tabela 11 – Composição química do lodo/resíduo cerâmico selecionado para este trabalho.

Análise química (% em massa) do lodo/resíduo cerâmico											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	BaO	PF
53,42	14,84	2,67	1,3	2,12	7,37	0,49	0,12	3,71	4,67	0,75	3,2

O resultado de análise química mostrado na Tabela 11 indica um elevado teor de Al₂O₃ e SiO₂, principais componentes encontrados em materiais vítreos e massas cerâmicas. A alumina (Al₂O₃) presente no material atua como refratário e estabilizante, aumentando a viscosidade do fundido e diminuindo o coeficiente de expansão térmica linear (CETL) da frita produzida. O SiO₂ é um formador de vidro que contribui para o aumento da resistência química, a dureza e a diminuição do CETL da frita. Na análise química observou-se também a presença de óxido de ferro que, embora em pequena quantidade, pode diminuir a transparência e modificar a coloração da frita produzida. A presença de ZrO₂ (3,71%) melhora o índice de alvura do lodo cerâmico, objeto de estudo neste trabalho. O ZnO, por outro lado, pode colaborar para a obtenção de um vidrado com textura superficial mais sedosa. Entretanto, dependendo da temperatura de queima e da quantidade adicionada (acima de determinados teores) pode tornar o material mais suscetível a ataques químicos.

4.1.2 Análise Cristalográfica

Os óxidos dos elementos químicos mostrados na Tabela 11, em sua forma mais estável, estão presentes nas fases cristalinas identificadas no difratograma de raios X da Figura 15. Pode-se observar que o resíduo apresenta majoritariamente as seguintes fases cristalinas: quartzo- α (SiO_2 , cartão n° 5-490), silicato de zircônio (ZrSiO_4 , cartão n° 6-266), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, cartão n° 12-301) e silicato de bário (Ba_2SiO_4 , cartão n° 26-1403). Além disso, percebe-se certa quantidade de fase amorfa neste material, devido, provavelmente, à frita tipicamente existente na composição de esmaltes e engobes presentes no lodo cerâmico. Estas fases estão coerentes com a análise química mostrada na Tabela 11.

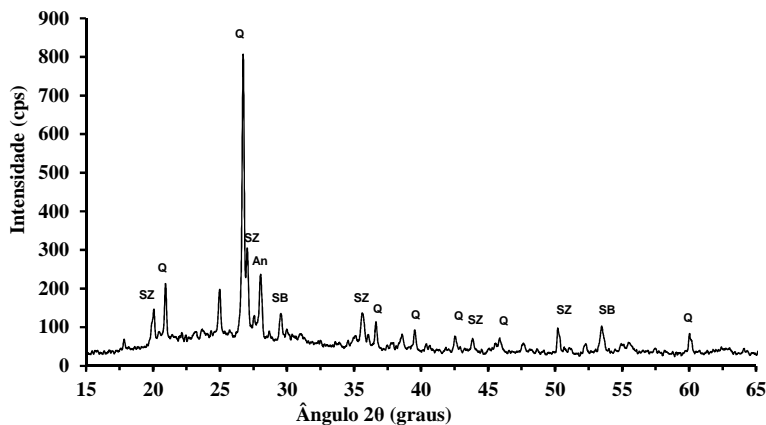


Figura 15 – Difratograma de raios X do lodo cerâmico. An: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); Q: quartzo- α (SiO_2); SB: silicato de bário (Ba_2SiO_4); SZ: silicato de zircônio (ZrSiO_4).

4.1.3 Distribuição de Tamanhos de Partículas

A Figura 16 mostra a curva de distribuição granulométrica do lodo cerâmico, onde se observa uma distribuição de tipo monomodal de tamanhos de partículas, com tamanhos de partículas variando entre 0,4 e 161 μm . Esta faixa granulométrica pode ser considerada adequada para a fusão de formulações de fritas, assim como para o emprego na

preparação e produção de massas para cerâmica vermelha e de revestimento, sem que seja necessário o processo de moagem. O diâmetro médio de partícula (d_{50}) encontrado foi aproximadamente 11 μm (Figura 16).

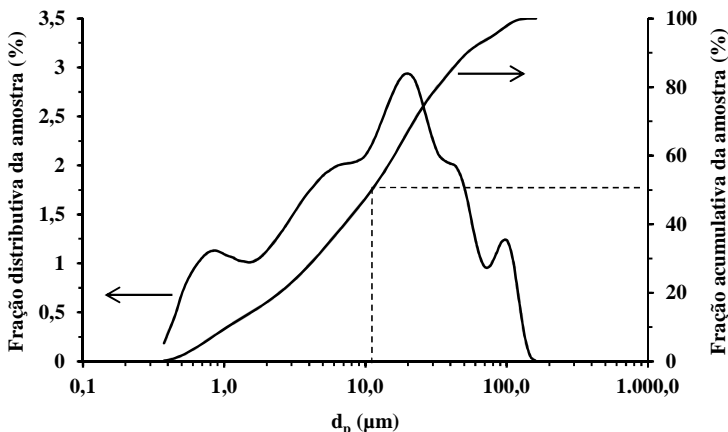


Figura 16 – Distribuição de tamanhos de partículas (d_p) do lodo cerâmico.

4.1.4 Ensaios de Lixiviação e Solubilização

A Tabela 12 mostra os resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização do lodo cerâmico, realizados de acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004. É possível verificar que o metal pesado bário representa uma fração elevada entre os elementos analisados tanto no lixiviado quanto no extrato. O íon fluoreto também ultrapassou o limite máximo no extrato permitido por norma (cerca de cinco vezes superior). Destaque também para o íon alumínio, que é um metal muito tóxico e que quase ultrapassou o limite máximo no extrato permitido por norma.

Desta forma, de acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004, o lodo cerâmico é classificado como Resíduo Classe I - Perigoso, considerado como material que apresenta periculosidade real ou potencial à saúde humana ou aos organismos vivos. Resíduos Classe I são caracterizados pela letalidade, não degradabilidade e pelos efeitos cumulativos diversos. Portanto, a reciclagem deste resíduo deve torná-lo inerte, quando presente na estrutura vítrea de uma frita. Entretanto, deve-se considerar também que após a moagem da frita a úmido e

dependendo do pH do meio, estes íons poderão ser atacados pelo agente suspensor, normalmente água.

Assim sendo, cuidado deve ser tomado, posteriormente, com o nível de lixiviação e solubilização destes íons na frita. Deste modo, os ensaios de lixiviação e de solubilização deverão ser aplicados e os parâmetros típicos, requeridos pela norma, avaliados quando necessários. Obviamente que, se a porosidade aberta do material obtido for menor, menor será a área de contato com o líquido de ataque e, portanto, menor a sua susceptibilidade à lixiviação e à solubilização.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização do lodo cerâmico.

ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO				
Elementos/Parâmetros	Unidades	Resultados	Limite máximo no lixiviado	L.Q.
Arsênio	mg/L	ND	1,0	0,001
Bário	mg/L	118,0	70,0	0,100
Cádmio	mg/L	ND	0,5	0,010
Chumbo	mg/L	0,58	1,0	0,010
Cromo total	mg/L	ND	5,0	0,020
Fluoreto	mg/L	9,1	150,0	0,100
pH inicial	NA	8,7	NA	0,100
pH final	NA	5,4	NA	0,100
Tempo de lixiviação	H	18	18,0	NA
Volume lixiviado	mL	550,0	18 +/- 2	NA
ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO				
Elementos	Unidades	Resultados	Limite máximo no extrato	L.Q.
Alumínio	mg/L	0,2	0,2	0,05
Arsênio	mg/L	ND	0,01	0,001
Bário	mg/L	7,4	0,7	0,1
Cádmio	mg/L	ND	0,005	0,01
Chumbo	mg/L	ND	0,01	0,01
Cloretos	mg/L	13,6	250,0	0,1
Cromo total	mg/L	ND	0,05	0,02
Fenóis totais	mg/L	ND	0,01	0,1
Ferro	mg/L	ND	0,3	0,02
Fluoreto	mg/L	8,7	1,5	0,1

Observações - ND = Não Detectado
 - NA = Não Aplicável
 - LQ = Limite de Quantificação

4.1.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do Lodo Cerâmico (ATD/TG)

As informações obtidas, a partir do termograma da Figura 17 (ATD/TG), permitem entender as alterações (reações físico-químicas) ocorridas no lodo cerâmico durante o aquecimento. Estas curvas mostram a perda de massa total de pouco mais de 4% até cerca de 750°C a qual está relacionada à eliminação de água superficial, à desidroxilação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) do tipo cliaquita-amorfo (pico endotérmico a 247°C) e à desidroxilação, em forma de bandas, das ilitas trioctaédricas (pico endotérmico a 717°C). Além disso, pode-se observar um pico endotérmico a 692°C referente à perda da estrutura cristalina de caulinitas e um pico exotérmico a 962°C, característico da formação de espinélios a partir das ilitas e formação da metacaulinita a partir da caulinita (VITORINO *et al.*, 2009).

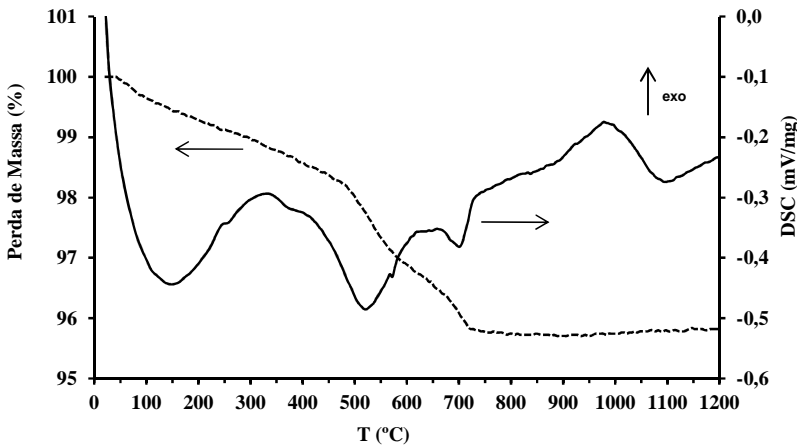


Figura 17 – Curva termodiferencial e termogravimétrica do lodo cerâmico.

4.1.6 Análise Dilatométrica do Lodo Cerâmico

O CETL do lodo cerâmico encontrado foi de $5,61 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, medido no intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 325°C. Considerando o valor do CETL obtido, o lodo cerâmico poderia ser empregado na formulação e produção de fritas cerâmicas, sem que haja

qualquer alteração prejudicial no seu processamento. O CETL final da frita irá depender de uma forma direta de todas as matérias-primas que serão utilizadas no trabalho considerando sua fração volumétrica.

4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS FORMULADAS COM RESÍDUO

4.2.1 Análise Dilatométrica e Botão de Escorrimento das Formulações das Fritas

A Tabela 13 mostra os valores de CETL, medidos no intervalo de 25 a 325°C e também as temperaturas de transição vítrea (T_g), de acoplamento (T_a) e de amolecimento (T_w) das fritas produzidas neste trabalho.

Tabela 13 – Coeficiente de expansão térmica linear das fritas e suas temperaturas características (T_g , T_a , T_w).

Fritas (formulações)	CETL ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_a ($^\circ\text{C}$)	T_w ($^\circ\text{C}$)
F1	9,45	545	567	590
F2	9,31	544	571	598
F3	8,69	573	595	618
F4	7,98	568	592	617
F5	7,76	602	624	647
F6	6,71	506	579	652
F7	5,70	597	627	658

Um vidro de sílica pura, constituído por tetraedros de SiO_4 , tem uma coesão reticular muito elevada. Por isto, sua estabilidade dimensional é pouco afetada pela temperatura, apresentando um baixo CETL. O crescimento de pontos de descontinuidade reticular e a consequente diminuição da coesão reticular gerada pela entrada de óxidos modificadores se traduz num aumento do CETL, que será tanto maior quanto mais elevada for à proporção molar de íons modificadores incorporados.

DURAN *et al.* (2002) relaciona a dependência entre o CETL e a composição do esmalte, que é dependente da força das ligações, mas pode-se dizer que quanto mais fortes as ligações e quanto menor o teor de óxidos fundentes no esmalte, menor será o CETL.

Analisando a Tabela 13, observa-se uma diminuição do CETL com o aumento do teor de lodo cerâmico introduzido, já que este possui um CETL menor do que as demais matérias-primas empregadas.

As formulações F1, F2 e F3 apresentaram CETL maior; este efeito está relacionado ao maior teor de óxidos modificadores (Na_2O , K_2O e CaO), já que os íons Na^+ e K^+ alojam-se nos interstícios dos tetraedros de silício, reduzindo a força de ligação com os átomos de silício e aumentando o CETL. Assim também se justificam as baixas temperaturas de amolecimento e acoplamento das fritas F1, F2 e F3 comparadas às outras composições. Desta forma, um aumento das viscosidades das formulações investigadas deverá ser observado com o aumento do teor de lodo cerâmico.

Os resultados indicam que as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de acoplamento (T_a) e temperatura de amolecimento (T_w) de todas as fritas estão compreendidas entre 544 e 658°C, onde a principal diferença está relacionada ao CETL.

No setor cerâmico, uma medida indireta da viscosidade de um fundido de uma frita é obtida por meio do ensaio de botão de escorrimento, conforme descrito no item 3.1.2.4. Na Figura 18 é possível verificar a influência do teor de resíduo no botão de escorrimento das formulações estudadas. Conforme já discutido anteriormente, o aumento relativo de óxidos modificadores de rede reduz as forças de ligação, diminuindo o CETL e a temperatura de amolecimento. O mesmo efeito é esperado para o botão de escorrimento. Assim, o aumento do teor de resíduo, que diminui o teor de óxidos modificadores de rede, provocou menor escorrimento do fundido. Além disso, o aumento relativo dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , que são óxidos com características refratárias, também contribuem para este comportamento.

Considerando-se o elevado escorrimento alcançado pelas formulações F1, F2, F3 e F4, pode-se esperar possíveis danos à qualidade e/ou efeito estético indesejado da superfície do material. Além disso, percebeu-se certa quantidade de trincas nas três primeiras formulações, que possivelmente esta relacionado à ausência de acordo dilatométrico entre as fritas e o substrato (monoporosa), porém não avaliado neste trabalho.

Diante desta perspectiva e considerando os resultantes dos ensaios dilatométricos (CETL), as formulações F1, F2, F3 foram descartadas.

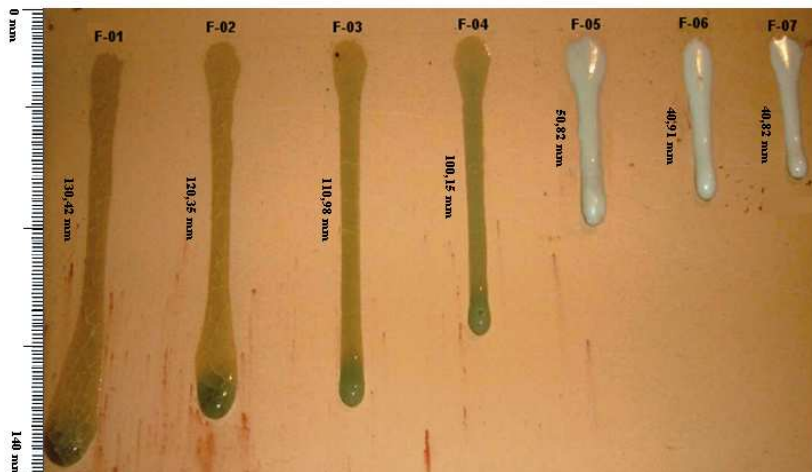


Figura 18 – Distância percorrida (escorrimento) pelas fritas produzidas a partir do lodo cerâmico após tratamento térmico a 1100°C por 1 h, em plano (placa cerâmica) inclinado a 45°.

4.2.2 Aplicação e Análise Visual das Fritas

A Figura 19 mostra as fotografias das fritas investigadas aplicadas e queimadas (F1, F2, F3 e F4 queimadas a 980°C e as fritas F5, F6 e F7 a 1020°C, todas com ciclo de 22 min) sob um suporte cerâmico tipo monoporosa. Nesta figura, observa-se maior transparência das formulações F1, F2 e F3 quando comparadas as formulações F4, F5, F6 e F7, que são, todavia, mais opacas e mates. A maior transparência obtida nestas formulações dificulta a obtenção de engobes mais opacos, que deve, dentre outras características desejadas, cobrir e mascarar defeitos na superfície do substrato. Assim, este resultado confirma a eliminação realizada na etapa anterior das formulações F1, F2 e F3.

Observou-se ainda a existência de defeitos superficiais (trincas, furos, retração, martelado, etc.). A presença de trincas na formulação F4, assim como nas formulações F1, F2 e F3, a impediria de também ser empregada na obtenção de um engobe para placas cerâmicas. Desta

forma, também a formulação F4 deveria ser descartada para o restante deste trabalho.

Portanto, as formulações F5, F6 e F7 estariam aptas para serem empregadas na sequência deste trabalho. Considerando-se como critério de escolha da quantidade de resíduo empregado, a frita F7 deveria ser empregada para que se obtivesse um engobe com menor preço final. Entretanto, esta formulação apresentaria menor margem de operação para se fazer pequenos ajustes composicionais sobre as variações apresentadas pelo resíduo, isto é, haveria menor grau de liberdade para correção da formulação do engobe. Neste sentido, optou-se pela formulação F6, que apesar de empregar uma quantidade de resíduo inferior à formulação F7, tecnologicamente falando, permitiria maior flexibilidade de ajuste composicional.

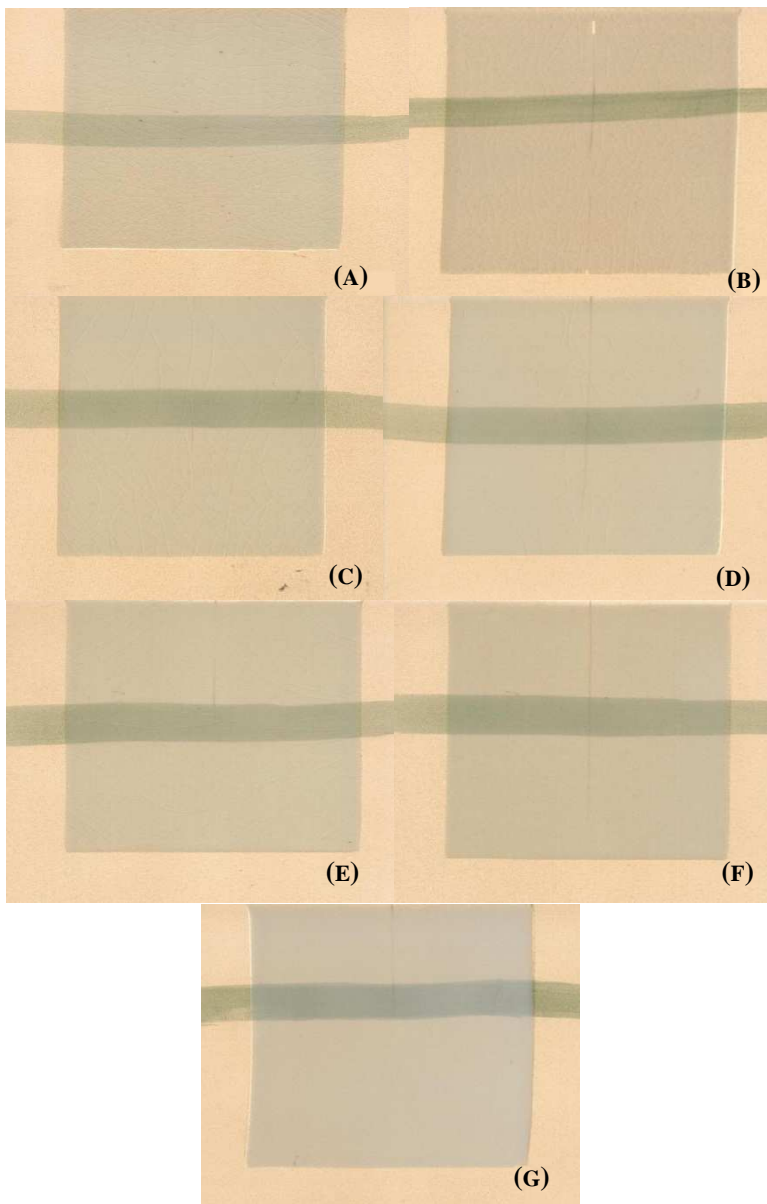


Figura 19 – Fotografia das peças cerâmicas onde foram aplicadas e queimadas (980°C para as formulações F1, F2, F3 e F4 e 1020°C para F5, F6 e F7 todas com ciclo total de 22 min) as fritas desenvolvidas. a) F1; b) F2; c) F3; d) F4; e) F5; f) F6 e g) F7.

A Tabela 14 apresenta a composição química qualitativa e quantitativa da frita F6 selecionada para formulação dos engobes. É possível evidenciar relativamente um elevado teor de óxidos fundentes (5,1% de PbO, 3,3% de K₂O e 3,2% de BaO), que devem contribuir efetivamente para a fabricação de um engobe impermeável. Nesta composição, destaca-se, também, a presença de óxidos cromóforos (0,4% de Fe₂O₃ e 0,7 TiO₂) que deve resultar em superfícies vidradas ligeiramente amareladas.

Tabela 14 – Composição química da frita de formulação F6 formulada com 70% de resíduo sólido.

Análise química (% em massa) da frita F6											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SrO	PbO	BaO	PF
54,2	13,1	3,3	1,2	2,6	8,3	0,6	0,8	0,1	5,1	3,2	0,2

4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ENGOBE FORMULADO COM A FRITA SELECIONADA

4.3.1 Formulação e Caracterização do Engobe

A Tabela 15 apresenta as formulações dos engobes obtidos com a frita F6. Em cada uma das três formulações, alteraram-se as quantidades relativas de fundentes (Frita F6 e feldspato) e de opacificantes (argila, zircônio e caulim), onde a composição E1 apresenta constituída de 56% de fundentes e 34,7% de opacificantes, E2 apresenta 43,7% de fundentes e 45% de opacificantes, já o E3 apresenta 41% de fundentes e 47,7% de opacificantes.

Tabela 15 – Formulação dos engobes produzidos com a frita a base de resíduo sólido (F6).

Matérias primas	E1		E2		E3	
	%	$\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	%	$\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	%	$\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Frita F6	35,0	2,349	30,0	2,013	26,0	1,745
Feldspato	21,0	1,197	13,7	0,781	15,0	0,855
Argila	15,0	0,825	23,0	1,265	24,7	1,359
Zircônio	9,7	0,369	12,0	0,456	14,0	0,532
Caulim	10,0	0,420	10,0	0,420	9,0	0,378
Talco	8,0	0,944	10,0	1,180	10,0	1,180
Bentonita	1,0	0,078	1,0	0,078	1,0	0,078
TPF	0,2	-	0,2	-	0,2	-
CMC	0,1	-	0,1	-	0,1	-
Total	100,0	6,18	100,0	6,19	100,0	6,13

4.3.1.1 Análise Química dos Engobes

A Tabela 16 apresenta os resultados das análises químicas dos engobes formulados.

Tabela 16 – Composições químicas dos engobes cerâmicos formulados para este trabalho.

Óxidos / % em massa												
Fórmulas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	ZnO	SrO	PbO	BaO	PF
E1	60,3	13,4	6,7	1,9	3,5	0,4	7,8	2,0	0,1	0,6	0,5	2,9
E2	60,9	12,9	5,4	1,0	3,0	0,4	8,6	1,7	0,4	0,5	0,6	3,5
E3	61,1	12,7	6,1	1,1	2,6	0,3	9,9	1,5	0,3	0,4	0,5	3,5

Os engobes formulados apresentaram composições químicas muito similares, especialmente com relação a SiO₂ e a Al₂O₃. Pode-se dizer que o engobe E1 apresentou características mais reativas com relação à temperatura comparado aos demais engobes, o que está

relacionado à quantidade maior de K_2O e Na_2O presente nessa formulação. Os engobes E2 e E3 possuem composições químicas com maior semelhança entre si. Na composição química dos engobes cerâmicos, observou-se maior concentração de ZrO_2 no engobe E3 (9,90%), óxido que contribui para aumentar a alvura, característica esta que favorece o recobrimento do substrato e a diminuição da espessura da camada de esmalte em linha de produção.

4.3.1.2 Análise Cristalográfica dos Engobes

Os óxidos dos elementos químicos apresentados na Tabela 16, em sua forma mais estável, estão presentes nas fases cristalinas identificadas nos difratogramas de raios X das Figuras 20, 21 e 22. Pode-se observar, a partir da análise destas figuras, que os engobes E1, E2 e E3 apresentaram, majoritariamente, as seguintes fases cristalinas: silicato de zircônio ($ZrSiO_4$, cartão n° 6-266), quartzo- α (SiO_2 , cartão n° 46-1045) e albita ($(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$, cartão n° 9-456). Além disso, percebe-se certa quantidade de fase amorfa nestes materiais, devido, provavelmente, à fritada existente em suas composições.

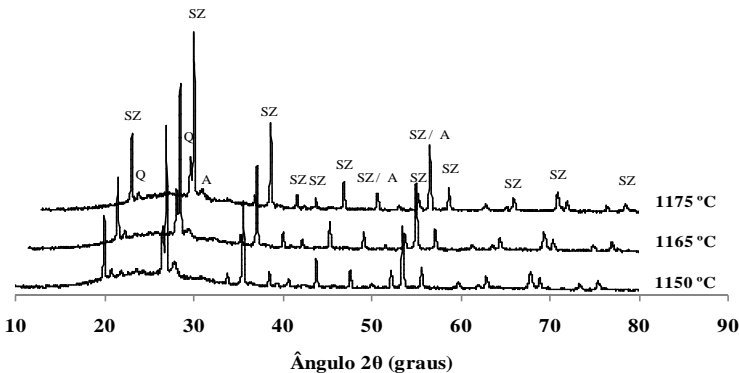


Figura 20 – Difratograma de raios X do engobe E1 queimado a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min. SZ: silicato de zircônio ($ZrSiO_4$); Q: quartzo- α (SiO_2); A: Albita ($(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$).

Por meio da Figura 20 é possível verificar que o pico de maior intensidade no engobe E1 está relacionado ao silicato de zircônio.

Comparando-se as alturas relativas do principal pico do ZrSiO_4 , pode-se assumir que a 1175°C houve uma pequena mudança na quantidade formada desta fase cristalina. O mesmo comportamento foi observado para o engobe E2 (Figura 21) e E3 (Figura 22).

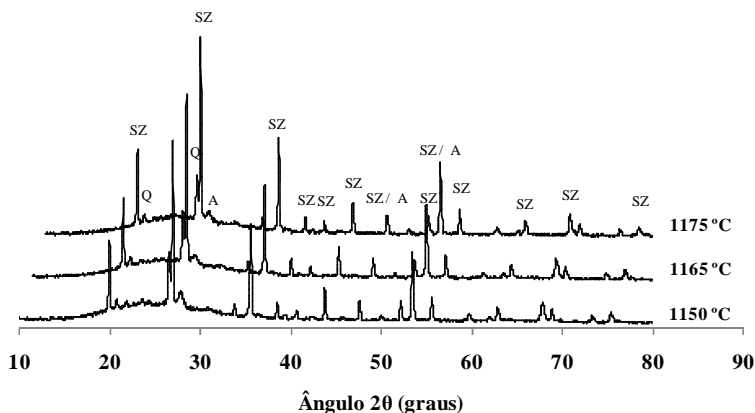


Figura 21 – Difratoograma de raios X do engobe E2 queimado a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min. SZ: silicato de zircônio (ZrSiO_4); Q: quartzo- α (SiO_2); A: Albite ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$).

De um modo geral, o intervalo de temperatura utilizado (1150 a 1175°C) não provocou modificações significativas nas fases cristalinas formadas nos engobes.

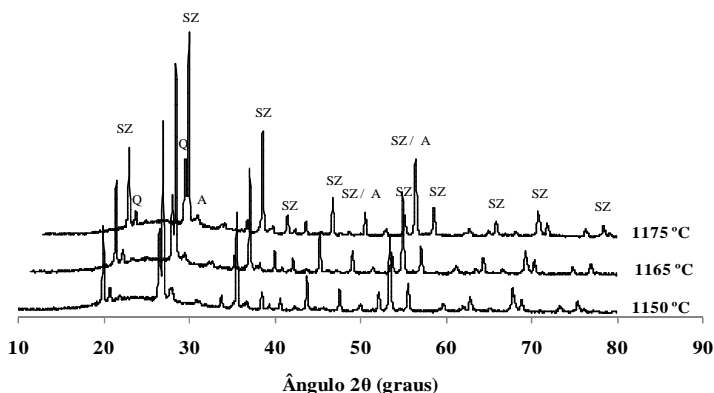


Figura 22 – Difratoograma de raios X do engobe E3 queimado a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min. SZ: silicato de zircônio (ZrSiO_4); Q: quartzo- α (SiO_2); A: Albite ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$).

4.3.1.3 Dilatometria dos Engobes

O CETL de cada engobe é resultado (ponderado) do CETL de cada uma das fases presentes. Considerando os objetivos deste trabalho, não será relacionada às fases presentes com os CETL's obtidos, mas sim a relação destes com os valores necessários para um bom acordo dilatométrico com o substrato e o vidrado.

Os ensaios dilatométricos realizados com as formulações dos engobes apresentaram os seguintes valores de CETL:

- ✓ E1: $6,27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
- ✓ E2: $6,34 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
- ✓ E3: $6,47 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Estes valores não apresentaram variações significativas se comparados aos valores anteriormente calculados, concluindo desse modo, que todas as fórmulas podem ser utilizadas para fabricação de placas cerâmicas de revestimento.

4.3.1.4 Medida de Brilho da Superfície dos Engobes

A Figura 23 apresenta as formulações dos engobes aplicados em placas cerâmicas de revestimento e queimadas em diferentes temperaturas com o intuito de verificar as características de brilho, cor e opacidade. As placas cerâmicas foram queimadas a 1150°C (Figura 23(a)), a 1165°C (Figura 23(b)) e a 1175°C (Figura 23(c)) com ciclo total de 22 min respectivamente. Ainda na Figura 23, é possível observar que, com relação as três temperaturas selecionadas, o E3 apresentou maior opacidade, constatado pela dificuldade na visualização da fita de corante verde aplicada abaixo dos engobes. Isso se deve a maior quantidade de matérias-primas opacificantes contidas em sua formulação.

A Figura 24(a) remete ao resultado do ensaio de brilho de superfície dos engobes aplicados em função da temperatura. Verificou-se que quanto maior a temperatura de queima, maior o brilho, que deve estar relacionado provavelmente ao aumento de fase líquida viscosa no engobe. A partir destes dados experimentais, buscou-se uma função

matemática que melhor ajustasse os valores obtidos para as composições estudadas neste trabalho, cujo gráfico é mostrado na Figura 24(b) e os parâmetros de ajustes da função matemática obtida são mostrados na Tabela 17, para este ensaio foram realizadas mais duas queimas além das já mencionadas, 1120°C e 1185°C no intuito de obter mais parâmetros para o cálculo da função.

É perceptível maior efeito da temperatura sobre o brilho na formulação E1, devido a maior quantidade de fundentes presentes em sua fórmula, conforme apresentado na Tabela 16. Todavia, o mesmo ocorre para as formulações E2 e E3, porém em menor intensidade, em virtude da menor quantidade de fundentes.

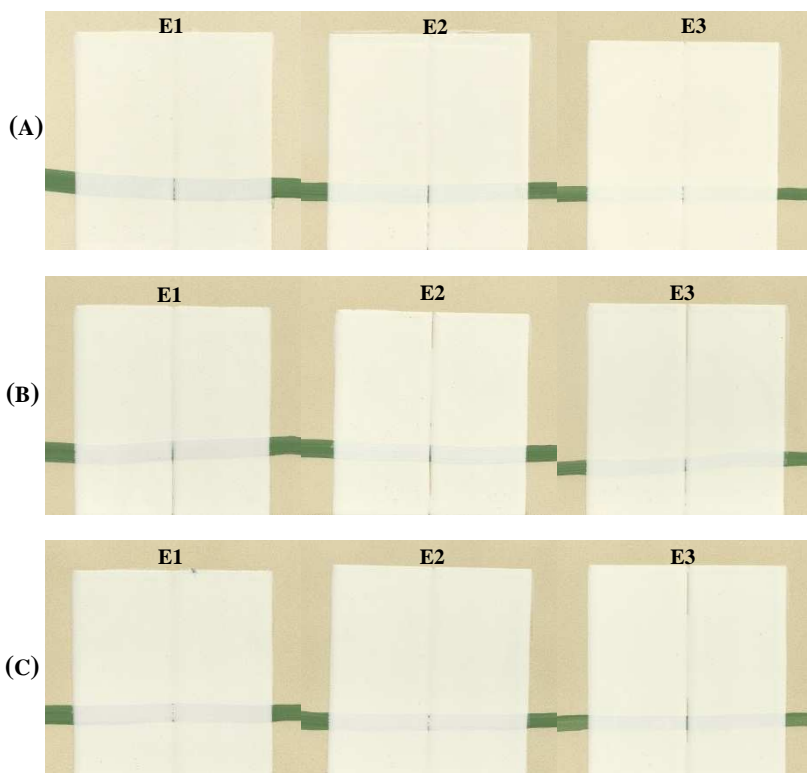


Figura 23 – Fotografias correspondentes às placas cerâmicas, com aplicação dos engobes utilizando a técnica de binil, queimadas a diferentes temperaturas: (a) 1150 °C; (b) 1165 °C e (c) 1175 °C com ciclo total de 22 min.

Com a finalidade de se obter um comparativo industrial, foi realizado um ensaio de brilho de superfície com um engobe comercial coletado e cedido pela empresa Ceusa Revestimentos Cerâmicos. O processo aconteceu conforme os procedimentos internos da empresa em temperatura de queima a 1150°C e ciclo de 40 min, com o valor de 0 UB. Baseado, portanto, na comparação entre um engobe comercial e os testes submetidos, optou-se pela formulação que mais se assemelhava às condições estabelecidas pela empresa, nesse caso a formulação E3 queimada a 1150°C.

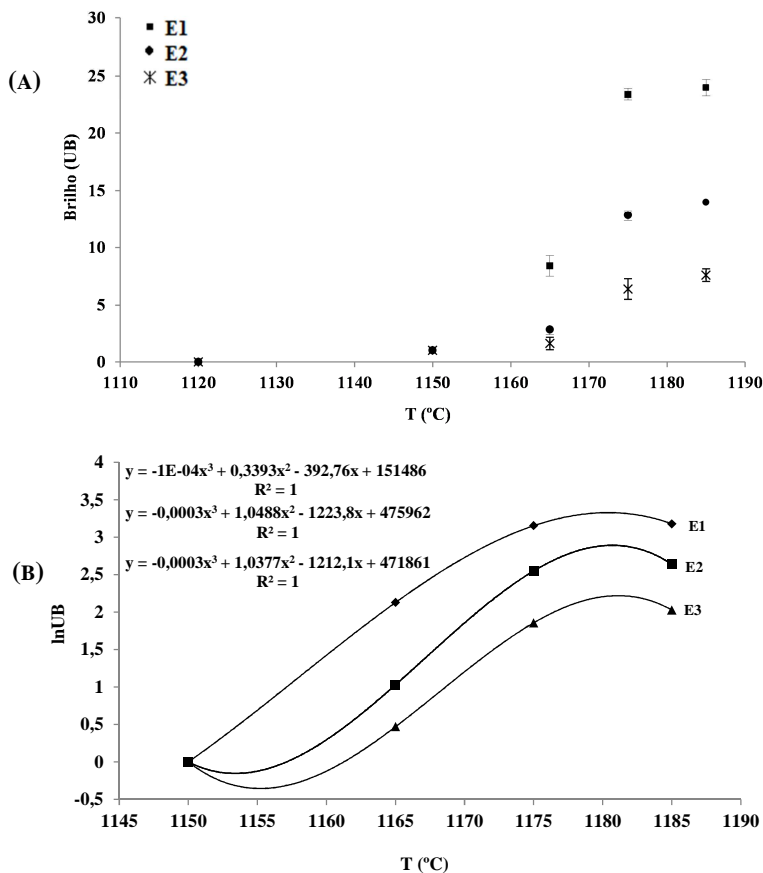


Figura 24 – Resultado dos ensaios de brilho de superfície dos engobes formulados e aplicados em placas cerâmicas de revestimento queimadas em diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min ; (a) Resultado do ensaio de brilho de superfície; (b) Função matemática.

Tabela 17 – Parâmetros de ajuste para a função $\ln UB = a.T^3 + b.T^2 + c.T + d$.

Engobes	a	b	c	d	R ²
E1	- 1x10 ⁻⁴	0,399	-392,7	15148	1
E2	-0,000	1,048	-1223	47596	1
E3	-0,000	1,037	-1212	47186	1

4.3.1.5 Análise Colorimétrica dos Engobes

A partir dos resultados das coordenadas colorimétricas descritas na Tabela 18, foi possível verificar que o engobe padrão apresentou cores mais claras frente os engobes formulados, em virtude dos valores da coordenada L* (clareza ou luminosidade) serem maiores em comparação às demais formulações. A formulação E3 apresentou características mais semelhantes ao padrão em todas as temperaturas, principalmente devido ao maior teor de óxidos opacificantes, que aumentaram a alvura desta formulação, conforme discutido no item 4.3.1.1. As coordenadas a* (variação entre vermelho e verde) e b* (variação entre amarelo e azul) indicaram que os engobes formulados possuem tonalidade clara. Todos os engobes apresentaram valores positivos para as coordenadas a* e b*, o que indica maior incidência dos tons vermelho e amarelo, respectivamente. Baseado nestes resultados verificou-se que a temperatura de 1150°C é a mais adequada à obtenção dos valores das coordenadas colorimétricas similar ao padrão, em especial a formulação E3.

Tabela 18 - Resultado da análise colorimétrica realizada com os engobes formulados e queimados a diferentes temperaturas com ciclo total de 22 min.

Coordenadas Colorimétricas	Padrão	1150°C			1165°C			1175°C		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
L*	90,1	87,69	87,98	88,55	86,6	86,94	88,37	86,47	87,36	87,58
a*	0,21	0,85	0,72	0,71	0,67	0,71	0,44	0,48	0,35	0,35
b*	3,32	6,22	6,37	6,28	5,01	5,55	5,57	4,67	4,97	5,28

4.3.1.6 Análise Microscópica dos Engobes

A permeabilidade de um engobe depende diretamente do volume e tamanho dos poros abertos presentes em sua estrutura. Quanto maior a porosidade aparente e maior o diâmetro dos poros, maior será a permeabilidade do engobe.

A Figura 25 mostra micrografias das seções transversais do engobe padrão produzido industrialmente e o engobe E3 preparado e queimado a 1165°C com ciclo total de 22 min para exemplificar, a partir das quais obteve-se os valores de densidade e diâmetro de poros em cada caso.

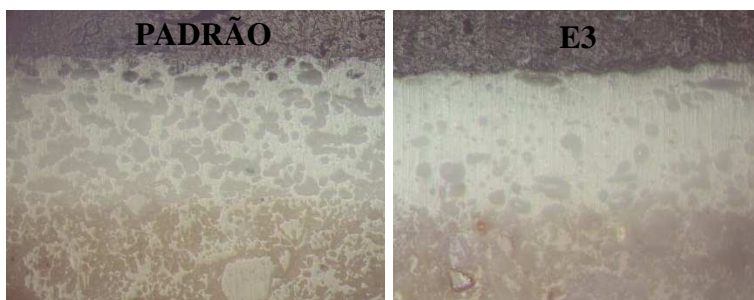


Figura 25 – Micrografias (MO) do engobe padrão queimado em condições industriais e o engobe E3 queimado a 1165°C com ciclo total de 22 min.

A Figura 26 refere-se à densidade de poros (poros/mm²) das formulações estudadas em comparação a um padrão comercial queimado a 1150°C. A Figura 26 mostra que a densidade de poros diminuiu com o aumento da temperatura e os valores mostraram-se inferiores ao do engobe padrão. Isto deve ter um reflexo sobre a permeabilidade dos engobes estudados, reduzindo a tendência ao manchamento.

O engobe E1, independentemente das temperaturas empregadas, apresentou menor densidade de poros, devido ao maior percentual de fundentes presentes em sua composição. A formulação E3, por sua vez, na temperatura de 1150°C apresentou densidade de poros similar (375 poros/mm²) ao usualmente comercializado (387 poros/mm²).

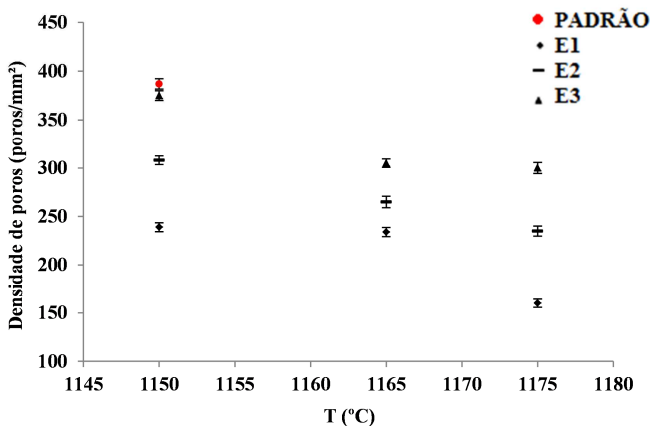


Figura 26 – Gráfico referente a densidade de poros/mm² dos engobes formulados e queimados a diferentes temperaturas (1150°C, 1165°C e 1175°C) comparados a um padrão comercial.

A Figura 27 mostra a variação do diâmetro dos poros com a temperatura. Esta figura mostra que o engobe E3 possui diâmetro médio de poros maior que a dos demais engobes estudados nas temperaturas de queima utilizadas. Isto se deve, novamente, a maior refratariedade desta formulação em relação às demais (E1 e E2). Além disso, o engobe E3 apresentou diâmetro médio de poros (22,3 μm) próximo aquele do engobe comercial testado (28,3 μm) a 1150°C.

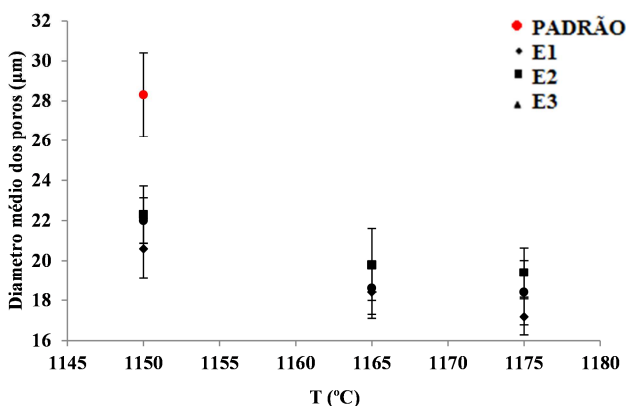


Figura 27 – Diâmetro médio dos poros dos engobes formulados e o padrão em função da temperatura de queima (1150°C, 1165°C e 1175°C).

Assim, conclui-se que a composição E3 queimada a 1150°C com ciclo total de 22 min seria adequada para o teste semi-industrial a ser realizado.

4.3.1.7 Ensaio de Mancha d'água

A Figura 28 apresenta o resultado do ensaio de mancha d'água dos engobes queimados à temperatura de 1150°C com ciclo de 22 min. A Figura 28(a) mostra as peças parcialmente submersas no recipiente de água, enquanto que a Figura 28(b) mostra as peças após o ensaio. Nessa figura é possível visualizar que mesmo depois de imersos em água durante 60 min, os engobes não apresentaram alterações em suas tonalidades, podendo-se considerá-los impermeáveis.

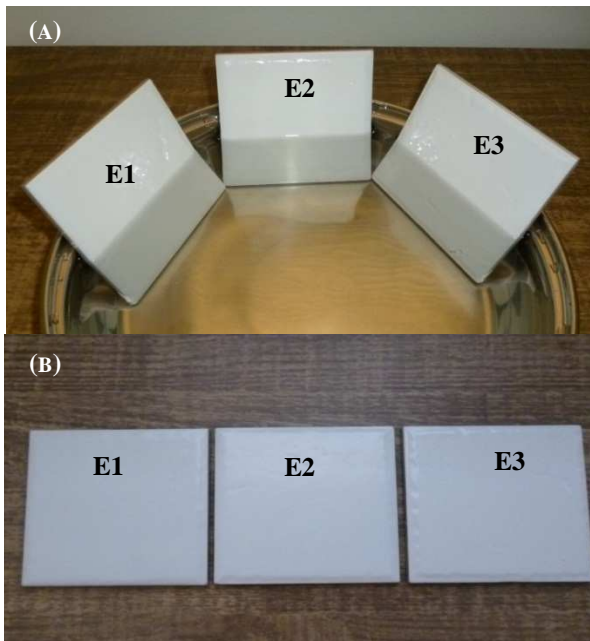


Figura 28 – Fotografias mostrando o aspecto das placas cerâmicas engobadas e queimadas a 1150°C com ciclo total de 22 min, antes e após ensaio de mancha d'água. (a) amostras durante o ensaio, (b) amostras após ensaio.

4.3.2 Seleção do engobe para teste semi-industrial

Considerando-se todos os ensaios tecnológicos realizados com os engobes E1, E2 e E3, conclui-se que o engobe E3 apresentou maior opacidade, característica essa que proporciona ao engobe maior cobertura da base (substrato), diminuindo a quantidade de imperfeições em sua superfície. Nesse engobe também se constatou que não ocorreram variações significativas nas fases cristalinas formadas dentro da faixa de temperatura estudada. É importante frisar que dentre as temperaturas estudadas, a melhor temperatura de queima para o engobe E3 foi 1150°C. Nessa temperatura, as características de brilho e cor se mantiveram similares ao engobe padrão (comercial). No ensaio de mancha d'água, esse engobe queimado a 1150°C mostrou-se impermeável. Assim, a partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que o engobe E3 apresentou as características técnicas e tecnológicas mais apropriadas à produção de um engobe comercial.

Assim sendo, foi realizado um teste semi-industrial com o engobe E3 o qual foi aplicado em placas cerâmicas e queimado a 1150°C com ciclo de queima total de 40 min.

4.4 RESULTADO DO TESTE SEMI-INDUSTRIAL

Após a realização dos ensaios e comprovação do engobe E3 como composição mais favorável para produção industrial, realizou-se um teste semi-industrial na linha de produção de monoqueima da empresa Ceusa Revestimentos Cerâmicos, utilizando-se uma massa cerâmica com valor de CETL de $6,37 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e um esmalte com $6,28 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, aplicados em um formato 10 cm x 10 cm e queimados a 1150°C com ciclo de 40 min.

A Figura 29 mostra as peças produzidas. Percebe-se a ausência de defeitos que, por ventura, viessem a prejudicar a qualidade do produto. Conclui-se, assim, que considerando os indicadores de qualidade estabelecidos na empresa em questão que o comportamento do engobe em produção foi similar o de um engobe comercial.



Figura 29 – Fotografia mostrando placas cerâmicas engobadas E3 e queimadas (1150°C e ciclo de 40 min) em escala semi-industrial.

Semelhantemente ao ensaio realizado no item 4.3.1.7, a Figura 30 mostra que as peças obtidas no teste semi-industrial com o engobe E3 não apresentaram manchamento.



Figura 30 – Fotografias referentes a placas cerâmicas engobadas, E3 e queimadas (1150°C e ciclo de 40 min) em escala semi-industrial. (a) Amostras durante o ensaio de mancha d'água, (b) Amostras após ensaio de mancha d'água.

5. IMPACTO ECONÔMICO-FINANCEIRO DO EMPREGO DO RESÍDUO

Além dos resultados técnicos e tecnológicos obtidos, relacionados ao reaproveitamento do resíduo sólido para obtenção de uma frita cerâmica que foi empregada para a produção de um engobe e, em seguida, para a obtenção de placas cerâmicas, convém salientar também os aspectos econômico-financeiros relacionados ao emprego deste resíduo, em especial o impacto sobre o custo de produção de um engobe comercial.

Primeiramente, é importante analisar o custo para disposição do resíduo desta natureza (Classe I), com geração aproximada de 30 ton/mês, para a empresa Cerâmica Novagres. Os principais custos envolvidos em uma atividade como esta são:

- ✓ Custo do transporte do resíduo: R\$ 1.900,00 por mês;
- ✓ Taxa para disposição do resíduo no aterro sanitário: R\$ 222,00 por ton.

As despesas com transporte e disposição do resíduo em aterros sanitários chegam a uma média anual de aproximadamente R\$ 102.600,00, ou seja, um gasto relativamente alto. Considerando o emprego do resíduo em questão na fabricação de uma frita para obtenção de um engobe comercial, além de se economizar com os gastos citados anteriormente, a empresa daria uma importante contribuição sócio-ambiental. Apesar dos benefícios sócio-ambientais, se fará aqui apenas uma avaliação econômico-financeira do reaproveitamento do resíduo em questão.

A Tabela 19 apresenta os valores do custo de fabricação da frita F6 com a utilização do resíduo (lodo cerâmico) comparado a uma frita comercial para produção de um engobe. É nítida a redução do custo associada à produção da frita F6, ou seja, a diferença por kg é de R\$ 0,8763.

Tabela 19 – Relação de custo para produção de uma frita comercial e a frita composta por resíduo.

Matérias-primas	Valor unitário (R\$/kg)	Frita Comercial 1 (%)	Custo p/ M.P. Frita Comercial (R\$)	F6 (%)	Custo p/ M.P. F6 (R\$)
Calcita	0,130	5	0,0065	3	0,0039
Dolomita	0,120	13	0,0156	3	0,0036
Vidro	0,400	-	0,0000	18	0,0720
Caulim	0,400	4	0,0160	-	0,0000
Salitre	1,700	-	0,0000	3	0,0510
Quartzo	0,120	36	0,0432	-	0,0000
Feldspato	0,350	15	0,0525	-	0,0000
Ulexita	1,300	17	0,2210	3	0,0390
Zircônia	7,000	10	0,7000	0	0,0000
Resíduo	0,000	-	0,0000	70	0,0000
Fusão	0,320	-	0,3200	-	0,3200
Transporte	0,018	-	0,0091	-	0,0181
Total	100	100	1,3839	100	0,5076

A Tabela 20 apresenta os valores inerentes à produção de um engobe comercial comum para a fabricação de placas cerâmicas de revestimentos para o processo de monoqueima. A diferença entre o custo de produção de um engobe comercial e o E3 fabricado com frita composta por resíduo é de R\$ 0,1636 por kg.

Estimando uma produção de 150.000 m²/mês de placas cerâmicas de revestimento no formato 60 cm x 60 cm para o processo de monoqueima com engobe comercial e com engobe E3, têm-se a seguinte diferença de custo, para uma camada do engobe 0,277 kg/m²:

- ✓ Custo do Engobe Comercial (R\$/kg) - 1,5144
- ✓ Custo do Engobe E3 (R\$/kg) - 1,3519

Considerando-se a produção mensal citada anteriormente, seria necessário o emprego de 41.550 kg de engobe. Utilizando-se um engobe comercial, o custo deste item para a produção especificada seria de R\$ 62.923,32. Em contrapartida, utilizando o engobe E3 o valor ficaria em R\$ 56.171,45, ou seja, uma diferença mensal de R\$ 6.751,88.

Tabela 20 - Relação de custo para produção de um engobe comercial e um engobe a base de frita composta por resíduo.

Matérias-primas	Valor unitário (R\$/kg)	Engobe comercial (%)	Custo p/ M.P. Engobe Comercial	E3 (%)	Custo p/ M.P. E3
Frita F6	0,510	-	0,0000	26,0	0,1319
Frita Comercial	1,380	23,0	0,3183	-	0,0000
Caulim	0,400	7,0	0,0280	9,0	0,0400
Argila	0,250	19,7	0,0492	24,7	0,0375
Feldspato	0,350	23,0	0,0805	15,0	0,0735
Zircônio	7,000	14,0	0,9800	14,0	0,9800
Talco	0,500	6,0	0,0300	10,0	0,0500
Dolomita	0,120	7,0	0,0084	-	0,0000
Bentonita	1,900	-	0,0000	1,0	0,0190
TPF	4,000	0,2	0,0080	0,2	0,0080
CMC	12,00	0,1	0,0120	0,1	0,0120
Total	100	100,0	1,5144	100,0	1,3519

Considerando-se a economia alcançada com a substituição do engobe comercial pelo engobe produzido a partir do resíduo e a eliminação do gasto mensal relativo ao transporte e deposição do resíduo, a empresa teria uma economia final mensal de R\$ 8.904,20 ou R\$ 106.850,40/ano.

6. CONCLUSÃO

Um estudo de reaproveitamento de lodo cerâmico do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos foi realizado no intuito de se produzir uma frita cerâmica para posterior obtenção de um engobe cerâmico com características técnico-tecnológicas a de um engobe comercial.

Os principais resultados obtidos deste estudo são apresentados a seguir.

✓ O uso do lodo cerâmico como principal componente em formulações de fritas cerâmicas é uma importante alternativa de reciclagem, pois se constitui em fonte de SiO_2 (53%), Al_2O_3 (14,84%), CaO (7,37%), MgO (2,12%), K_2O (2,67%) Na_2O (1,30%), ZrO_2 (3,71%) e ZnO (4,67%);

✓ A amostra do resíduo analisado apresentou diâmetro médio de partícula (d_{50}) de 11 μm , o que potencializa o uso deste resíduo em processos cerâmicos, facilitando assim algumas etapas, tais como: moagem, sinterização, entre outros;

✓ O CETL de $5,61 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ possibilita sua utilização na formulação e produção de fritas cerâmicas, sem que haja qualquer alteração no seu processamento.

✓ As fritas cerâmicas obtidas com a adição do lodo apresentaram temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de acoplamento (T_a) e temperatura de amolecimento (T_w) compreendidas entre 544 e 658 $^\circ\text{C}$, recomendadas para uso em engobes cerâmicos em processos de baixa temperatura de queima.

✓ A frita F6 é adequada para ser utilizada como matéria-prima para o desenvolvimento de engobes cerâmicos, por apresentar maior percentual de incorporação do resíduo, além de maior opacidade e isenção de defeitos superficiais.

✓ Os engobes produzidos com a frita F6 apresentaram valores de CETL entre 6,27 e $6,47 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, concluindo-se, desse modo, que todos os engobes podem ser utilizados para fabricação de placas cerâmicas de revestimento.

✓ O engobe E3 queimado a 1150 $^\circ\text{C}$ foi selecionado para um teste em escala semi-industrial, por apresentar brilho e coordenadas

colorimétricas mais próximas ao engobe padrão (comercial). O teor de óxido de zircônio (9,9%) favoreceu a opacidade deste engobe, permitindo a obtenção de maior cobertura do substrato. O teor de 7,2% de óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) presentes neste engobe proporcionou uma maior resistência a manchas.

✓ As placas cerâmicas obtidas do teste semi-industrial apresentaram as mesmas características de qualidade das placas produzidas com o engobe padrão (comercial).

✓ O trabalho contribuiu para a obtenção de fritas e engobes cerâmicos com custo reduzido, agregando valor comercial e sócio-ambiental ao resíduo utilizado, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável.

✓ A utilização do lodo cerâmico reduziria os gastos com transporte e manutenção do resíduo em aterro controlado. Além disso, haveria também uma diminuição do passivo ambiental da empresa.

✓ A utilização do engobe E3 formulado com a frita F6 poderia proporcionar a uma empresa produtora de 150.000 m²/mês de placas cerâmicas uma economia de aproximadamente R\$ 9.000,00/mês ou R\$ 108.000,00/ano.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas propostas para continuidade dos estudos iniciados neste trabalho:

- 1 – Propor um delineamento de misturas para reprodução das formulações.
- 2 – Analisar as características microestruturais das misturas realizadas pelo método de microscopia de transmissão.

8. REFEREÊNCIAS

AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento. **Cerâmica Industrial**, v.1, n.4/5, p. 06-13, 1996.

AMORÓS, J.L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J.V.; SANZ, V. Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.2, n.1/2, p. 08-16, 1997.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES – ANFACER. Disponível em:<<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em 27 maio de 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.** (NBR 10004).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10005: Lixiviação de Resíduos - Procedimento.** ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10006: Solubilização de Resíduos - Procedimento.** ABNT 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10007: Amostragem de Resíduos - Procedimento.** ABNT 2004.

BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v.7, n.6, p. 42-45, 2002.

BARBA, A.. **Matérias-Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Tecnología Cerámica. Espanha: ITC. 2ed.,2002. 292p.

BARCHINSKI, R.S.; GEREMIAS, R. Aproveitamento de Resíduos Sólidos de Estação de Tratamento de efluente de Indústria de Revestimentos Cerâmico para a Alcalinização de Efluentes Gerados em Lavadores de Gases. **Cerâmica Industrial**. v.16, n.5/6, p.30-33, 2011.

BENLLOCH, A.E. Vidrados e cerâmicos de natureza vitrocristalina: parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n.2, p.17-27, 2001.

BERNARDIN, A.M; FESLISBERTO, D.S.; DAROS, M. T.; RIELLA, H.G. Reaproveitamento de Resíduos de Polimento e de Esmaltação para Obtenção de Cerâmica Celular. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 5/6, p. 31-34, 2006.

BLASCO, A. **Tratamiento de emisiones gaseosas efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica**. Italia: AICE, 2000. 191 p.

BORASCHI, E.; CUNHA, L.J.V.; VIVONA, D. Engobes: Características e Aplicações. **Cerâmica Industrial**. v.1, n.1, p. 31-33, 1996.

CALLISTER JÚNIOR, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CAMILO, C. R.; LUZ, G. da. . Reaproveitamento do rejeito de esmalte para fabricação de cera protetiva. **Cerâmica Industrial**, v.13, n.3, p. 29-30, 2008.

CASAGRANDE, M.C.; SARTOR, M.N.; GOMES, V.; DELLA, V.P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Reaproveitamento de Resíduos

Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. ½, p. 34-42, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº 313, de 29 de outubro de 2002**. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Brasília: Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil, 22 de novembro de 2002.

DAROLT, R.D.; FENILI, C.; NASCIMENTO, G.C.; MONDARDO, J.C. Estudo do Efeito do Tempo no Rendimento da Moagem Via Seca. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 31-33, 2010.

DURAN, A.; HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, A.P.N.; BERNARDIN, A.M. **Introducción a los esmaltes cerâmicos**. Madrid: Faenza Editrice Ibérica, 2002. 224 p.

FERNANDES, M. H. F. V. . **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**. Lisboa: Universidade Aberta, 1999. 143 p.

FERNANDES, P.F.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaio Laboratoriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 26-34, 2003.

FERRARI, K. R.; FERRI, C. F.; SILVA, L.L.; BATISTA, L.C.Z.; FILHO, P.M.F. Ações para a Diminuição da Geração de Resíduos na Indústria de Revestimentos Cerâmicos e a Reciclagem das “Rasps”. Parte I: Resultados Preliminares. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 38-41, 2002.

GARCIA, C.M.; QUESADA, D.E.; VILLAREJO, L.P.; GODINO, F.J.I.; IGLESIAS, F.A.I. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **J. Environmental Management**, 95 (2012) S343-S348.

LORENZE, V. de. **Reaproveitamento do resíduo sólido proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria cerâmica de gres porcellanato.** 2005. 115p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma. 2005.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S. **Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato.** Revista Matéria, v. 13, n. 1, pp. 96 – 103, 2008.

MACHADO, P.P.; HOTZA, D.; PETTER, C.; BERGMANN, C P. Controle de Qualidade para Revestimento Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática. **Cerâmica Industrial.** v. 2, n 3/4, p. 51-55, 1997.

MAGELLA, M.A. **Desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocrystalinos a partir de escórias da produção de aços inoxidáveis.** 1999. 65 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

MELCHIADES, F G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial.** v. 4, n. 1-6, p. 11-18, Jan/Dez, 1999.

MELCHIADES, F.G.; SILVA, L.L.; SILVA, V.A.; ROMACHELLI, J.C.; VARGAS, D.D.T.; BOSCHI, A.O. Sobre engobes e a mancha d'água. **Cerâmica Industrial,** v. 4, n. 7, p. 31-39. 2002.

MONBACH, V.L, **Incorporação do Vidro de Lâmpadas Fluorescente na Produção de Fritas Cerâmicas.** 2007, 90p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

MONTEIRO, S.N.; ALEXANDRE, J.; MARGEM, J.I.; SANCHEZ, R.; VIEIRA, C.M.F. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**. v. 22, p. 1281–1287, 2008.

NANDI, V.S.; MONDO, T.S.; OLIVEIRA, B.G.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Reaproveitamento de Lodo Cerâmico de Estação de Tratamento de Efluentes para a Produção de Esmaltes. **Cerâmica Industrial**, v.15, n. 1, p. 34-37, 2010.

NAVARRO, J. M.rF. **El Vidrio**: constitución, fabricación, propiedades. Madrid: Consejo Sup. de Investigaciones Cient., 1985. 667 p.

_____. (2003). **El vidrio**. 3.ed Madrid: Consejo Sup. de Investigaciones Cient., 684 p.

OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. 1. ed. Ed. UFSC; Florianópolis, 2011. 120p.

OLIVEIRA, A.P.N.; GOMES, V.; HOTZA, D.; MONTEDO, O.R.K.; PICCOLI, R. and PEREIRA, F.R. “Aluminum-Rich Sludge as Raw Material for the Ceramic Industry,” **Interceram**, **52** [1] 44–46 (2003).

OLIVEIRA, A.P.N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**. v. 3, n.3, p. 34-41, 1998.

_____. (2000). Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.

PANNHORST, W. Glass ceramic: state-of-the –art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 219, p. 198-204, 1997.

PELINO, M. **Valorisation and Recycling of Industrial Wastes.** BRE2-CT94-1018 Project Report (1997).

PEREIRA, F.R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas,** 2006, 235p. Tese de Doutoramento – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal.2006.

PEREIRA, F.R.; NUNES, A.P.; SEDAGAES, A.M.; LABRINCHA, J.A.; Refractory mortars made of different wastes and natural sub-products, **Key Eng. Mater.** 264–268 (2004) 1743–1746.

PÉREZ, E.A. Apuntes de esmaltes y colores cerámicos – **Cerámica industrial.** Instituto de Formación Profesional de Castellón, España, 1991.

PINHEIRO, R.M.; VIEIRA, C.M.F.; RODRIGUEZ, R.S.; MONTEIRO, S.N. Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. **Revista Matéria,** v. 13, n. 1, p. 220–227, 2008.

PRACIDELLI, S. Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. **Cerâmica Industrial,** v. 13, n. 1/2, p. 8-20, 2008.

PRADO, U.S.; SILVA, L.L.; MARTINELLI, J.R.; BRESSIANI, J.C. Obtenção de Fritas Utilizando Resíduos Industriais: Uso de Resíduo Perigoso da Indústria do Alumínio – “SPL”. **Cerâmica Industrial.** v. 13, n. 6, p. 33-37, 2008.

RENAU, R.F. **Pastas y vidrados em la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.** 1.ed. Castellón: Colorobbia, 1994. 251 p.
REED, J.S. **Principles of ceramics processing.** 2 ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995. 658 p

SANTOS, G.R.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima. **Cerâmica Industrial**. v.12, n. 5, p. 22 – 27, 2007.

SANCHES, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. v. 2, n. 3, p 32-40, 1997.

SARTOR, M.N.; CORREIA, S.L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A.M.; LABRINCHA, J.A.; OLIVEIRA, A.P. Aluminum anodizing sludge used to fabricate engobes, glazes and frits. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 5, p. 9201-9208, 2008.

SCARINCI, G.; BRUSATIN, G.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I.; COLOMBO, P.; HREGLICH, S.; DALL'IGNA, R. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, v. 14-15, p. 2485-2490, December 2000.

SCHABBACH, L.M. **Formulação de Fritas Cerâmicas Utilizando Delineamento de Misturas**. 1999. 90p. Dissertação de Mestrado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 1999.

SCHALCH, V. **Curso de Resíduos Sólidos: operação, manutenção e gerenciamento**. Maceió: ABES, 1991.

SERPA, E. C.S.N. **Obtenção de Fritas Cerâmicas a Partir de Resíduo Refratário Proveniente do Setor Metalúrgico**. 2007. 68p. Dissertação de Mestrado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

SGLAVO, V.M.; MAURINA, S.; CONCI, A.; SALVIATI, A.; CATURAN, G.; COCCO, G. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry.

Part 2: production of clay-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 3, p. 245-252, 2000.

SILVA, J.B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; ACCHAR, W. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica**, v. 51, p. 325-330, 2005.

SILVA, J.S. **Estudo do Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos Industriais na Região Metropolitana de João Pessoa (BAYEUX, CABEDELLO, JOÃO PESSOA E SANTA RITA) – PB.** 2004. 111p. Dissertação de Mestrado Curso de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2004.

SOUZA, C.C.I.; VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Matéria**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2008.

STRNAD, Z. Glass ceramic materials. In: **Glass science and technology**. Prague: Elsevier, 1986.

TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, S.A.; SOUZA, N.R.; ALÉSSIO, P.; SANTOS, G.T.A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Cerâmica**, v. 52, p. 215-220, 2006.

TOFFLER, Alvin. **A terceira onda**. 19 ed. Rio de Janeiro: Record, 1993.p.25-30.

VALLE, C. E. do. **Qualidade Ambiental: ISO 14000**. 4. ed. São Paulo: SENAC, 2002

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Boston: Academic Press, 1994. 570 p.

VELHO, P.L.T.; BERNARDIN, A.M. Reaproveitamento de Lodo de ETE para Produção Industrial de Engobes. **Cerâmica Industrial**. v. 16, n.2, p.20-23, 2011.

VITORINO, J. P. D.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; Caracterização e Incorporação de Resíduos Provenientes de Estação de Tratamento de Água em Cerâmica Argilosa. **Cerâmica**, v. 55, p. 385-392, 2009.

ZANETTE, M.T.. **Estudo de Trabalhabilidade do Efluente Líquido da Indústria Cerâmica para fins de Reuso**. 2004, 59f. Trabalho de Conclusão de Curso, (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

ANEXOS

Trabalhos publicados no período de dissertação.

Trabalhos publicados em periódicos:

- 1) BAESSO, J.; HAJJAJI, W.; SENFF, L.; CHOTOLI, F.F.; LABRINCHA, J.A.; NANDI, V.S. Obtenção de clínquer béltico a partir de resíduos. *Cerâmica Industrial*, v. 17, n. 5-6, p. 38-41, 2012.
- 2) FERNANDES, P.; DONADEL, K.; NANDI, V.S.; MANTAS, P. O estudo da diminuição da rugosidade da superfície de telhas cerâmicas. *Cerâmica Industrial*, v. 17, n. 5-6, p. 42-46, 2012.
- 3) NANDI, V.S.; FELTRIN, J.; CATANEO, M.V.; SCREMIN, K.A.; MONTEDO, O.R.K. ; OLIVEIRA, A.P.N. Caracterização de Resíduo Sólido de ETE da Indústria Cerâmica de Revestimento. *Cerâmica Industrial*, v. 17, n. 2, p. 32-35, 2012.
- 4) NANDI, V.S.; VICENTE, C.A.; SILVA, A.L.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Influência do teor de umidade das matéria-primas no tempo de escoamento das barbotinas. *Cerâmica Industrial*, v. 16, n. 4, p. 30-32, 2011.
- 5) NANDI, V.S.; MADALENA, J.R; BERNARDIN, A.M. Redução de espessura de porcelanato esmaltado: Desenvolvimento laboratorial. *Cerâmica Industrial*, v. 16, n. 4, p. 26-29, 2011.
- 6) NANDI, V.S.; MONDO, T.S.; OLIVEIRA, B.G.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P. N. Reaproveitamento de Lodo Cerâmico de Estação de Tratamento de Efluentes para a Produção de Esmaltes. *Cerâmica Industrial*, v. 15 n. 1, p. 34-37, 2010.
- 7) NANDI, V.S; MONTEDO, O.R.K. Otimização do Processo de Moagem de Engobes Cerâmicos para Produção de Revestimento. *Cerâmica Industrial (Impresso)*, v. 14 n. 4, p. 24-28, 2009.