

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

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE
RESÍDUOS SÓLIDOS DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES E DE
ARGILA DAS EMPRESAS ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

CLAUDIO DE OLIVEIRA MODESTO

FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2005

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE
RESÍDUOS SÓLIDOS DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES E DE
ARGILA DAS EMPRESAS ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

CLAUDIO DE OLIVEIRA MODESTO

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. Ing. - Orientador

Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat. - Coordenador do PGMat

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dachamir Hotza, Dr. Ing.

Prof. Orestes Estevam Alarcon, Dr. Eng.

Prof^ª. Marilena V. Folgueiras, Dr^ª.

À minha esposa Rita e à minha filha Isabel.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A toda minha família, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização de um sonho. Principalmente a meus pais José Antonio e Loiva e às minhas irmãs Cristina e Andréa pelo apoio e incentivo no seguimento de minha carreira como engenheiro.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, José Celso Barbosa Jr., Vilmar Menegon Bristot, Sandra Tassi Mondardo, Gilson Bez Fontana Menegali, Reginaldo Tassi, Agenor De Noni Jr., Marcelo Mazzucco, Edmar Candiotto, Mariezi Olivo De Brida, Jorge Christ, Alberto Buoso, Maykon Cargnin, Aline Mazon, Gian Borba, Morgana Gstaldon, e principalmente à Nídia Joaquina Goulart (*in memoriam*).

Aos colegas e amigos do curso de mestrado em ciência e engenharia de materiais, pela amizade e companheirismo tão importantes.

Aos professores do PGMAT , Dachamir Hotza, Humberto Gracher Riella, Márcio Celso Fredel, Orestes Estevam Alarcon, Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Ingeborg Kühn, e particularmente, ao coordenador do Departamento, Prof. Alexandre Lago, e ao meu orientador Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, pela oportunidade oferecida e pelo apoio, dedicação e determinação, fatores importantes e motivadores no desenvolvimento deste trabalho.

À Indústria Cerâmica Solar Ltda.

À empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos, em especial a Celito Heizen Cardoso – Gerente de Recursos Humanos, Leandro Rosa Medeiros – Diretor Industrial, Antonio Carlos Loução – Diretor Comercial e a Carlos Alberto Libretti – Diretor Presidente, pela oportunidade e financiamento a mim oferecidos, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Justificativa	04
1.2. Objetivo geral.....	07
1.1. Objetivos específicos.....	07
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	09
2.1. Processo produtivo cerâmico.....	10
2.1.2. Processo de fabricação de peças cerâmicas de monoqueima por extrusão.....	11
2.2. Classificação dos produtos cerâmicos.....	15
2.3. Formulação de massas cerâmicas	15
2.3.1. Plasticidade.....	17
2.3.2. Composição e preparação da massa.....	22
2.3.3. Condições de extrusão.....	24
2.4. Tratamento de efluentes.....	26
2.4.1. Características dos efluentes líquidos da indústria cerâmica.....	27
2.4.2. Tratamento de efluentes líquidos nas empresa Eliane.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. Procedimento experimental laboratorial	34
3.1.1. Verificação da repetibilidade das características físicas dos efluentes.....	34
3.1.2. Caracterização das matérias-primas.....	36
3.1.3. Ensaios de plasticidade das matérias-primas.....	38
3.1.4. Preparação das formulações e caracterização laboratorial.....	38
3.2. Procedimento experimental semi-industrial	42

3.2.1. Etapa semi-industrial realizada na Eliane Refratários.....	42
3.2.2. Etapa industrial realizada na Cerâmica Solar.....	44
3.3. Ensaio com produto acabado.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Repetibilidade das características dos lodos.....	47
4.2. Resultados das análises químicas das matérias-primas.....	48
4.3. Resultados da caracterização das matérias-primas.....	49
4.4. Análise e discussão das caracterizações.....	58
4.5. Resultados dos ensaios de plasticidade pelo método de Pfefferkorn.....	60
4.6. Resultados da caracterização das formulações prensadas laboratorialmente.....	62
4.7. Resultados da caracterização das formulações extrudadas laboratorialmente.....	64
4.8. Análise geral comparativa dos resultados da caracterização das formulações por extrusão e por prensagem laboratorial.....	68
4.9. Resultados dos diagramas de gresificação das formulações selecionadas para teste semi-industrial.....	69
4.10. Resultados da caracterização física das formulações após processamento semi-industrial na Eliane Refratários.....	71
4.11. Resultados da caracterização física das formulações após processamento industrial na Cerâmica Solar.....	73
4.12. Resultados dos ensaios de produto acabado com a formulação 5.....	75
5. PROPOSTA PARA IMPLANTAÇÃO DO TRABALHO.....	77
6. CONCLUSÕES.....	78
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma referente a metodologia de formulação de massa cerâmica.....	16
Figura 2.2 - Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor, em função do teor de umidade, para uma massa menos plástica (A) e para uma massa mais plástica (B) (RIBEIRO et al, 2003).....	24
Figura 2.3 - Corte de uma extrusora de dupla hélice, com o respectivo gráfico de pressões exercidas no seu interior (RIBEIRO et al, 2003).....	25
Figura 2.4 - Esquema do funcionamento do decantador primário da estação de tratamento de efluentes (ETE ELIANE, 2003).....	29
Figura 3.1 - Diagrama triaxial referente aos percentuais em peso das matérias-primas, Argila PS (1), Lodo B (2) e Lodo A (3), utilizadas nas formulações propostas.....	40
Figura 4.1 – Diagrama de gresificação do lodo A.....	49
Figura 4.2 - Gráfico de distribuição de tamanho de partículas do lodo A.....	50
Figura 4.3 - Gráfico de análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo A	51
Figura 4.4 – Difratoograma de raios x do lodo A.....	51
Figura 4.5 - Diagrama de gresificação do lodo B.....	52
Figura 4.6 - Gráfico de distribuição de tamanho de partículas do lodo B.....	53
Figura 4.7 - Gráfico de análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo B.....	54
Figura 4.8 – Difratoograma de raios x do lodo B.....	54
Figura 4.9 - Diagrama de gresificação da argila Porto Seco.....	55

Figura 4.10 - Gráfico de distribuição de tamanho de partículas da argila Porto Seco.....	56
Figura 4.11 - Gráfico de análise térmica diferencial e termogravimétrica da argila Porto Seco.....	57
Figura 4.12 – Difratograma de raios x da argila Porto Seco.....	57
Figura 4.13 – Gráfico de plasticidade da Argila Porto Seco com fator de correlação linear (R^2) de 0,980.....	60
Figura 4.14 – Gráfico de plasticidade do Lodo B com fator de correlação linear (R^2) de 0,896.....	61
Figura 4.15 – Gráfico de plasticidade do Lodo A com fator de correlação linear (R^2) de 0,988.....	61
Figura 4.16 – Gráfico da resistência mecânica à flexão de corpos-de-prova queimados a 1100°C das formulações prensadas laboratorialmente.....	62
Figura 4.17 – Gráfico da densidade aparente de corpos-de-prova queimados a 1100°C das formulações prensadas laboratorialmente	63
Figura 4.18 – Gráfico da absorção de água de corpos-de-prova queimados a 1100°C das formulações prensadas laboratorialmente	63
Figura 4.19 – Gráfico da resistência mecânica à flexão dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.....	64
Figura 4.20 – Gráfico da retração linear dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.....	65
Figura 4.21 – Gráfico da absorção de água dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.....	66
Figura 4.22 – Gráfico da densidade aparente dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.....	66
Figura 4.23 – Diagrama de gresificação da formulação 1.....	70
Figura 4.24 – Diagrama de gresificação da formulação 5.....	70

Figura 4.25 – Micrografia de fratura de corpo-de-prova da formulação 5 queimada a 1000°C.....	74
Figura 4.26 – Micrografia de fratura de corpo-de-prova da formulação 5 queimada a 1040°C.....	74
Figura 4.27 – Micrografia de fratura de corpo-de-prova da formulação 5 queimada a 1060°C	74
Figura 4.28 – Fotografia da placa cerâmica processada industrialmente da formulação 5.....	76
Figura 4.29 – Fotografia das possibilidades de formas de placas cerâmicas utilizando a formulação 5....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação de produtos cerâmicos (Norma ISO 13006, 1995).....	15
Tabela 2.2 - Demanda de efluentes líquidos de cada unidade fabril (ETE ELIANE, 2004).....	29
Tabela 3.1 - Formulações propostas.....	39
Tabela 3.2 - Formulações que apresentaram melhores resultados laboratoriais.....	43
Tabela 4.1 – Análise da repetibilidade das características físicas dos lodos queimados a 1100°C com valores dos desvios-padrão entre parênteses da média de 20 amostras.....	47
Tabela 4.2 – Análise química das matérias-primas.....	48
Tabela 4.3 – Resultados da caracterização física das formulações 1 e 5 extrudadas na Eliane Refratários, em diferentes condições de queima, com valores dos desvios-padrão entre parênteses.....	71
Tabela 4.4 – Resultados da caracterização física da formulação 5 extrudada na Cerâmica Solar, em diferentes condições de queima, com valores dos desvios-padrão entre parênteses.....	73
Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de produto acabado conforme Norma ISO 13006.....	76

RESUMO

Este trabalho de pesquisa, mostra resultados, relatando o uso de resíduos sólidos industriais, para o desenvolvimento de uma peça cerâmica com propriedades técnicas apropriadas, para a fabricação de um pavimento formado por extrusão.

Neste contexto, peças cerâmicas, para aplicação como pavimento cerâmico, foram formuladas e preparadas através de resíduos sólidos gerados no processo de fabricação de cerâmica de revestimento e de pavimento do Grupo Eliane Revestimentos Cerâmicos.

Os materiais utilizados (resíduos e argila) e a massa cerâmica obtida, depois de adequado processamento, foram fisicamente e quimicamente caracterizados e então comparados para obtenção das amostras.

As amostras obtidas em laboratório e em escala industrial, após tratamento térmico adequado, foram caracterizadas, considerando propriedades típicas de produtos cerâmicos acabados.

Os resultados mostram que as peças cerâmicas consideradas neste trabalho, atendem os requisitos dos padrões de certificação de produtos cerâmicos acabados, sendo potenciais candidatas para a obtenção de pavimentos cerâmicos “ecológicos” com propriedades e custos otimizados.

ABSTRACT

This research work shows results related to the use of industrial solid wastes for the development of a ceramic body with suitable technical properties for the manufacturing of ceramic floor tiles formed by extrusion.

In this context, ceramic bodies, for ceramic floor tile applications, were formulated and prepared from solid wastes generated from the production process of ceramic floor and wall tiles of the Eliane Ceramic Tiles Group.

The raw materials (wastes and clay) and the obtained ceramic bodies, after suitable processing, were physically and chemically characterized and then compared for the obtaining of samples.

The obtained samples in laboratory and in industrial scale, after suitable heat-treatments, were characterized considering typical properties of finished ceramic tile products.

The results show that the ceramic bodies considered in this work, attend the requirements of the certification standard of finished ceramic tile products being potential candidates for the obtaining of “ecological” ceramic floor tiles with optimized properties and costs.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados. A partir do século XVIII, com o surgimento da “onda” industrial (TOFFLER, 2001), o modelo ou estratégia de desenvolvimento das nações, consolidou suas bases técnicas e sociais. O objetivo principal era o crescimento econômico a curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Este modelo gerou impressionantes excedentes de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, entre eles, os resíduos.

“A estratégia das empresas em obter melhorias de desempenho ambiental está inserida na sua função social, pois além de atender à vontade de seus clientes, melhora os relacionamentos com órgãos ambientais de controle e com a sociedade em geral. Seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas, sobretudo no mercado externo”.(Revista Expressão, 2001).

“A visão exclusivamente preservacionista pode e deve existir, porém deve ser limitada a regiões específicas, pois hoje é difícil a aceitação de condições de vida que signifiquem abrir mão de confortos materiais já alcançados ligados ao uso de combustível, energia e bens materiais imprescindíveis à vida moderna”, segundo reportagem intitulada “A Vingança da Natureza””. (Revista Veja, 2001).

Dentro deste contexto, já está sendo discutido um modelo econômico que considera o valor real para produtos obtidos por meio de matérias-primas não renováveis. Este modelo é denominado de “Capitalismo Natural” (HAWKEN, et al, 1999) e, além de apresentar uma nova forma de calcular os custos industriais, também atribui o ônus do tratamento e beneficiamento dos rejeitos a seus produtores. A valorização do capital natural é de tal forma inevitável, que o Instituto Batelle (EUA) (ABIPTI, 2001) apontou o desenvolvimento da tecnologia verde (Green Integrated Technology), como uma das maiores tendências dos próximos vinte anos.

A evolução das normas de sistema de gestão ambiental na Europa, na década de 70, iniciou-se na busca de alternativas para diminuir os efeitos das atividades industriais sobre o meio ambiente. O assunto virou ponto de destaque na pauta de governos de muitos países europeus (PALMONARI et al, 2002). Esse fato acabou refletindo na economia mundial, criando na década de 90 demanda por normas ambientais, tais como:

- 1994 – BS 7750;
- 1995 – EMAS;
- 1996 – ISO 14000;
- 1996 – BS 8800 – Saúde e Segurança.

Os principais objetivos da implementação de um Sistema de Gestão Ambiental são:

- Reconhecer que a gestão ambiental encontra-se entre as prioridades da empresa.
- Estabelecer e manter comunicação com as partes interessadas internas e externas.
- Identificar os impactos ambientais que as atividades, produtos ou serviços da empresa podem causar.
- Determinar quais requisitos legais a empresa tem que respeitar.
- Desenvolver o comprometimento da administração e dos funcionários no sentido da proteção do meio ambiente.
- Estimular o planejamento ambiental da empresa, provendo recursos necessários, incluindo treinamento para atingir os objetivos.
- Avaliar o desempenho ambiental e buscar a melhoria contínua.

- Estabelecer um processo de gestão para auditar e analisar criticamente o Sistema de Gestão Ambiental.
- Estimular os prestadores de serviços e fornecedores a tomar atitudes de respeito ao meio ambiente.

A ISO 14000 têm sido utilizada como referencial pelas empresas que desejam implementar um Sistema de Gestão Ambiental. É uma norma voluntária, porém passa a ser um diferencial mercadológico, principalmente para aquelas que causam maiores impactos ao meio ambiente. Na série ISO 14000, a única certificável é a ISO 14001, pois estabelece uma série de requisitos a serem cumpridos pelas empresas que desejam ser certificadas.

Segundo PALMONARI et al (2002) a indústria cerâmica italiana foi a primeira na Europa a promover estudos com objetivo de identificar todos os fatores de impacto ambiental, isto no início dos anos 70, e que, paralelamente aos padrões ISO para o meio ambiente – série ISO 14.000 – a Comissão Européia desenvolveu outras ferramentas de adoção voluntária para apoiar as indústrias tanto no desenvolvimento de sistemas de gerenciamento ambientais como no de produtos “amigos do meio ambiente”, de acordo com uma política baseada no aumento contínuo da performance ambiental. Estas ferramentas são, respectivamente, o EMAS - *Eco-Management and Auditing Scheme*, ou “Projeto de Auditoria e Gerenciamento Ecológico” – estabelecido pela norma 1836/93/CE, atualmente sob revisão, e o *Ecolabel Mark*, ou “Selo Ecológico”, estabelecido pela norma 880/92/CE, atualizada pela norma 1980/2000/CE. O EMAS, refere-se a processos e sistemas (utilizados na unidade de produção), enquanto que o *Ecolabel* é um selo de produto. Ambos são destinados a apoiar o desenvolvimento de sistemas e produtos de baixo impacto ambiental, bem como a informar o público e os consumidores sobre a respectiva performance e impacto ambiental dos produtos e processos.

As questões ambientais ao longo dos tempos, têm evoluído da seguinte forma:

- **Década de 60** – poluição era sinônimo de desenvolvimento;
- **Década de 70** – poluição e desenvolvimento não poderiam caminhar juntos, ou o país progredia ou se preservava o meio ambiente;

- **Década de 80** – surgiu o conceito de “Desenvolvimento Sustentado”, onde o princípio da sociedade sustentável está baseado no “desenvolvimento das populações presentes, sem inviabilizar o atendimento às necessidades das populações futuras”;
- **Década de 90** – percebemos que a responsabilidade empresarial quanto ao meio ambiente deixou de ser apenas uma característica compulsória para transformar-se em atitude voluntária, com o surgimento de Sistemas de Gestão Ambiental.

1.1. Justificativa

Nota-se uma crescente pressão dos governos, tanto interna quanto externamente, no sentido de se adequar ao desenvolvimento preconizado pelo modelo sócio econômico adotado pelo Brasil, à manutenção da qualidade ambiental e, ainda mais, recuperar essa qualidade, onde por força da atividade humana, tenha sido degradada. O país, assim como todo o mundo moderno, encontra-se no momento de reorientar as estratégias desenvolvimentistas em direção ao crescimento econômico ecologicamente sustentado.

O Brasil é considerado uma importante economia emergente mundial, com uma economia estimada em 2 trilhões de dólares apenas em biodiversidade. Manter o crescimento econômico sustentável sem afetar o meio ambiente será um grande desafio para os próximos anos. Para colaborar com este novo cenário, a Constituição Federal da República de 1988 determinou na forma do art. 255, que cabe ao Poder Público assegurar a efetividade do direito de todos a um ambiente sadio. Devido a abrangência e importância do tema, o governo federal sancionou em 12 de fevereiro de 1998 a Lei nº 9.605, denominada de *Lei da Natureza* (SÉGUN et al, 1999). Dentro das responsabilidades do estado estaria a assistência técnica, a divulgação de informações, incentivos fiscais ou de mercado, linhas de créditos para indústrias ecologicamente corretas, etc. As empresas, por outro lado, ficam mais expostas às cobranças de posturas mais ativas com relação aos seus processos industriais, aos resíduos e efluentes produzidos e descartados

e ao desempenho dos produtos e serviços com relação ao seu ciclo de vida, não sendo mais suficiente analisar apenas o processo produtivo, mas sim olhando o produto desde a matéria-prima até seu descarte final.

Com o crescimento da economia global, o Brasil também apresentou um aumento da produtividade em diversos setores da economia. Atualmente, o país já se coloca entre os cinco maiores produtores mundiais nos setores de agropecuária, aviação, eletrodomésticos e revestimentos cerâmicos. Especificamente neste último, coloca-se em 4º lugar como produtor. Segundo a Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento – ANFACER, o Brasil passou de uma capacidade instalada em 2001, de 556,9 milhões de metros quadrados, para 628,2 milhões de metros quadrados em 2003, e teve as exportações ampliadas em 23% neste mesmo período. O Brasil atualmente produz cerca de 534 milhões de metros quadrados de cerâmica de revestimento por ano, ficando atrás somente da China, Itália e Espanha. Sendo que, deste montante produzido, cerca de 13% são perdas gerados pelos processos fabris. Do ponto de vista econômico, levando em consideração o custo médio de fabricação de R\$ 3,75 por metro quadrado, temos uma perda direta de R\$ 260.325.000,00 neste setor por ano. Valor mais contundente é o quanto a indústria cerâmica, com estes índices de resíduo, deixou de arrecadar se tomarmos como referência o preço médio de venda de R\$ 7,44 por metro quadrado; isto representa uma quantia considerável de R\$ 516.484.800,00 por ano. Considerando o que as empresas deixam de ganhar e eventuais despesas com transportes, aterros e o impacto ambiental causado, é razoável pensar em um processo tecnológico que possa reintegrar estes rejeitos, em condições modificadas, novamente na produção como matéria-prima.

Diferente de outros setores produtivos, o setor cerâmico utiliza-se basicamente de matérias-primas naturais. O seu produto final é, basicamente, o resultado da transformação de matérias-primas como argilas, quartzo, feldspatos, calcários, etc.. Além disso, as plantas de processamento cerâmico também produzem resíduos, os quais, devido às exigências técnicas dos produtos e à alta demanda do mercado, tornam suas quantidades não desprezíveis. A vantagem das indústrias cerâmicas é que a grande parte de seus resíduos são sólidos e passíveis de manipulação e transformação.

Em países como a Itália, os resíduos das indústrias cerâmicas já são totalmente reaproveitados. Dentro desta linha, nos EUA uma recente usina de processamento foi instalada para o aproveitamento de resíduos da construção civil, dos quais fazem parte os materiais cerâmicos. Portanto, baseado neste panorama, a transformação e o reaproveitamento dos resíduos cerâmicos para o setor no país pode ser considerado uma das prioridades.

A preocupação ambiental permeia hoje a função de todos os executivos e gestores da indústria cerâmica, principalmente aqueles que lideram empresas que são grandes utilizadoras de recursos ambientais e postulantes ao fortalecimento da imagem de suas respectivas empresas, perante seus clientes e toda sociedade. Estas empresas preocupam-se para que suas ações reflitam sua preocupação para com o desenvolvimento auto-sustentável. Isto implica dizer que este desenvolvimento empreendido e proposto para satisfazer as necessidades presentes da sociedade, não deve comprometer a capacidade das futuras gerações de também poder satisfazer suas necessidades com qualidade de vida.

As indústrias brasileiras de revestimento cerâmico têm feito, ao longo dos últimos anos, uma série de investimentos em todos os seus departamentos, tendo como objetivo tornar-se competitiva no acirrado mercado interno, assim como no mercado internacional. Estes investimentos tiveram como resultado o aumento da produtividade/qualidade, conferindo ao setor uma posição de destaque em termos de competitividade junto à indústria brasileira. Do ponto de vista ecológico, uma imensa quantidade de matérias-primas naturais não renováveis é consumida a cada ano e, por consequência, uma quantidade proporcional de rejeitos gerados do processamento destas. No que se refere às matérias-primas, percebe-se que este problema vem sendo solucionado com a adição de componentes alternativos ou recuperação das áreas de extração, conforme exigido no artigo 55, seção III, da lei ambiental nº 9605 de fevereiro de 1998. Entretanto, com relação ao rejeito, o problema ambiental possui uma grandeza incomensurável.

Com respeito aos resíduos produzidos durante as várias etapas do processo, tem sido dado um destino apropriado aos mesmos. No caso da queima do carvão mineral na fornalha do atomizador, as cinzas geradas têm sido encaminhadas à indústria de cimento. Em relação aos resíduos gerados durante as etapas de prensagem, secagem e esmaltação, as ditas “quebras” estão sendo retro-alimentadas em quantidades definidas na etapa de moagem. Entretanto, atualmente, os maiores problemas das empresas

cerâmicas, são os resíduos provenientes da lavagem de equipamentos durante a fase de fabricação, os resíduos gerados após a etapa de queima, denominado “chamote”, e o mais atual, que seria o resíduo proveniente do setor de polimento de placas cerâmicas de porcelanato.

A ação de concentrar estes rejeitos em uma área específica (aterro) constitui-se em uma medida paliativa e também nociva. Paliativa, porque com este volume, há uma ocupação muito grande de área e custos de manutenção. Nociva, pois estes materiais possuem em sua cobertura, constituintes solúveis em água que representam grande periculosidade a saúde humana, como é o caso do chumbo, cádmio e outros metais pesados.

1.2. Objetivo geral

De acordo com a filosofia de reciclagem e utilização de rejeitos, que se baseia na possibilidade da máxima utilização destes, o objetivo do presente trabalho é viabilizar o reaproveitamento dos resíduos gerados pelo setor de esmaltação (raspas) e da lavagem de equipamentos, bem como os resíduos gerados pelo polimento de porcelanato técnico em conjunto com uma argila que é tratada como rejeito, numa formulação de uma nova massa cerâmica, a qual servirá como base para desenvolvimento de um novo produto com características de pavimento rústico, conformado pelo método de extrusão e com uma absorção de água inferior a 10%. Esta iniciativa é válida, já que pode resolver um problema de ordem técnico/econômica e ambiental.

1.3. Objetivos específicos

O grupo Eliane Revestimentos Cerâmicos visando tratar os resíduos gerados pelos seus processos fabris, implantou duas Estações de Tratamento de Efluentes, a ETE 1, situada na cidade de Cocal do Sul, localizada a 207 km ao sul de Florianópolis – SC, que trata dos efluentes gerados pelas unidades fabris

Eliane I, Eliane II e Eliane III, e a ETE 2, situada na cidade de Criciúma, localizada a 192 km ao sul de Florianópolis – SC, que trata dos efluentes da Eliane Porcellanato. Nas duas estações, a água clarificada, ou seja, um dos produtos deste tratamento, retorna para o processo produtivo ou para rios da região. Já, outros produtos dos tratamentos, são os resíduos sólidos em questão no trabalho, que possuem uma geração total de cerca de 1.600 ton./mês de resíduo úmido (ETE 1 com 600 ton./mês e ETE 2 com 1.000 ton./mês), ambos com umidade de 30 a 40%, os quais, estão sendo mantidos em aterros.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivos específicos, caracterizar este rejeito citados acima, juntamente com uma argila denominada Porto Seco Amarela, a qual é de propriedade da empresa, mas que atualmente não é utilizada no processo fabril, por se tratar também de um rejeito, e analisar a possibilidade de reaproveitamento destes numa nova formulação de massa sem intervir em nenhum processo fabril da Empresa. Além disso, fabricar produtos a partir de rejeitos é uma vantagem que coloca o fabricante numa posição fortemente competitiva no mercado, devido à questão econômica envolvida e à oportunidade de veiculação deste princípio como marketing, principalmente no que se refere ao aspecto ecológico.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Resíduos industriais são aqueles resultantes do processamento industrial, bem como aqueles oriundos do mesmo processamento, não passíveis de tratamento pelos métodos convencionais e que, por suas características, não podem ser lançados na rede de esgoto. Inclui-se nesta relação os lodos de estações de tratamento de efluentes (AMORÓS et al, 1992).

As decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do resíduo, desde a sua geração, o manuseio, o acondicionamento, o armazenamento, a coleta, transporte, tratamento e a sua deposição final, devem basear-se na classificação do resíduo, em função dos riscos que estes podem apresentar ao homem e ao meio ambiente.

A caracterização de um resíduo é, muitas vezes, bastante difícil em função principalmente, das limitações técnicas dos laboratórios do país. Em função disto a origem do resíduo e um conhecimento prévio do processo industrial que lhe deu origem podem facilitar grandemente a sua classificação.

Os resíduos industriais podem ser classificados seguindo vários critérios, sendo que, geralmente, a classificação é feita com base no tipo de tratamento pelos quais serão submetidos (AMORÓS et al, 1992):

- Resíduos urbanos (RAU) ou de classe III – são aqueles que por sua característica podem ser depositados juntos aos resíduos urbanos. Normalmente são constituídos por plástico, madeira, papel, entre outros. Em um processo cerâmico são quantitativamente pouco importantes e não requerem uma gestão especial;
- Resíduo inerte (RI) ou de classe II – engloba aquelas substâncias que apresentam solubilidade praticamente total em água e em qualquer ácido diluído: vidros, refratários para estrutura de

moldes, cinzas de carvão, produto acabado fora das especificações, etc. São os resíduos mais numerosos que se produzem, em menor ou maior quantidade, em todas as fases do processo produtivo;

- Resíduos tóxicos e perigosos (RTPs) ou de classe I – do ponto de vista legal, são considerados resíduos tóxicos e perigosos os que apresentam certas características de toxicidade e periculosidade determinadas em ensaios normalizados. Por outro lado, devido ao elevado custo de eliminação destes resíduos, qualquer esforço realizado para a redução e/ou reutilização dos mesmos pode ser economicamente rentável.

Segundo FERRARI (2000), os resíduos em questão no presente trabalho, estariam incluídos na Classe I e Classe II.

2.1. Processo produtivo cerâmico

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. No segundo, ao contrário, os esmaltes e as decorações são aplicadas sobre o suporte seco passando por apenas um tratamento térmico, durante o qual, a consolidação do suporte e a estabilização dos esmaltes ocorrem simultaneamente.

Também podemos 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.

Uma outra diferença, refere-se a 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.

Para o trabalho proposto, o processo a ser utilizado será o de monoqueima, com a conformação por extrusão, e sem a cobertura vítrea, o qual será descrito na sequência.

2.1.2. Processo de fabricação de peças cerâmicas de monoqueima por extrusão

Segundo RIBEIRO et al (2003), a extrusão é um processo de conformação plástica, limitada à fabricação de objetos de seção constante, muito utilizada na indústria de cerâmica estrutural ou vermelha: conformação de tijolos e tarugos (bastonetes) para prensagem plástica de telhas.

É utilizada para o processamento de produtos cerâmicos há mais de 150 anos, tendo a tecnologia passado por pequenas alterações a partir da década de 50. No entanto, este processo de conformação industrial tem se revelado essencial nas indústrias de cerâmica estrutural (telhas e tijolos). É uma técnica de produção associada a uma elevada produtividade, principalmente para produtos de seção transversal constante (tijolo) e muito importante em termos de homogeneização e retirada do ar da massa.

Existem vários fatores que afetam o rendimento do processo e a qualidade dos produtos finais, entre eles destacam-se: a composição e a preparação das massas cerâmicas, a plasticidade das massas, os moldes (boquilhas) usados, o tipo de extrusora e o nível de pressão (vácuo) utilizado.

A plasticidade é uma propriedade de difícil caracterização, uma vez que o grau de plasticidade é função de uma série de parâmetros tecnológicos, entre os quais, o teor de umidade da massa, os diferentes tipos de minerais argilosos existentes (composição química e mineralógica da massa) hábito ou forma dos cristais e ainda a própria granulometria das partículas da massa.

A preparação das matérias-primas consiste numa série de operações para obtenção de um material de composição homogênea (massa), com uma distribuição granulométrica e forma das partículas apropriadas e com um conteúdo de água adequado ao sistema de conformação escolhido. Pós com granulometrias finas apresentam elevada superfície específica e são portanto, adequados aos processos de conformação e de queima; a forma das partículas e o grau de umidade permitem a obtenção de um semi-acabado uniforme, para que se possa continuar as sucessivas fases do processo produtivo sem inconvenientes. As matérias-primas que estão acondicionadas nos boxes da unidade fabril, são previamente pesadas e transportadas à mistura.

O objetivo da mistura e homogeneização, segundo CHIARA et al (2000), é de agrupar elementos de diferentes características para formar uma única mistura que apresente em cada ponto, propriedades constantes. As condições de homogeneidade tornam-se melhores proporcionalmente à diminuição do fator dimensional das partículas dos componentes. Esta fase do processo é efetuada por misturadores de hélices.

Uma massa cerâmica para ser conformada pelo processo de extrusão, deve conter uma umidade entre 15 e 20%, segundo AMORÓS (1992). Se a massa entrar muito úmida, o caracol (rosca que empurra a massa) girará livremente dentro da massa líquida, o que não propiciará seu transporte e promove seu retorno através da folga entre a carcaça e o caracol. Se a massa for muito seca, esta aderirá na hélice do caracol sem avançar. É desejável que a massa esteja com a consistência adequada, sem ultrapassar o limite de água utilizada, pois assim proporcionará um maior rendimento do secador e também, porque a massa muito úmida não é ideal, e conseqüentemente podem surgir trincas de secagem e o consumo de calor do secador aumentar. A umidificação neste tipo de processo, normalmente é efetuada no próprio misturador citado no item anterior.

De forma a evitar problemas decorrentes de uma má homogeneização e de uma granulometria grosseira da matéria-prima, antes da entrada na extrusora, é aconselhável a passagem da massa cerâmica por um laminador (moinhos de rolos), constituído, basicamente, por dois cilindros que giram com velocidades diferentes e em sentidos contrários. A ação do laminador é de esmagamento, impacto e estiramento.

Segundo CHIARA et al (2000), o equipamento pode ser regulado para um afastamento entre rolos de 3 a 4 mm (para desgrossoamento) ou 0,8 a 1,5 mm (para acabamento), variando assim a produção e limitando desta forma, o tamanho médio das partículas das matérias-primas na entrada da extrusora.

Após preparada a massa, esta passará pela conformação que consiste em dar a forma desejada à peça cerâmica, utilizando a mistura das matérias-primas que fazem parte da formulação. No caso da conformação por extrusão, existe um sistema propulsor que tem a função de empurrar a massa até a matriz ou "boquilha".

O sistema propulsor pode ser de hélice, de cilindros ou a pistão; e a boquilha constitui a parte final da extrusora, e, é dela que depende a forma do produto final. Deste modo então, obtém-se, após a homogeneização e compactação da massa, o formato desejado de acordo com a matriz utilizada.

Depois de moldadas as peças passam por um cortador automático que tem a função de cortar a coluna que sai da boquilha em peças de tamanho pré-determinado. Os dispositivos cortadores consistem em um marco móvel provido de fios estendidos e espaçados regularmente, segundo o comprimento das peças a serem obtidas. Na saída da boquilha, a massa circula sobre um transportador de rolos e os fios do cortador podem cortar transversalmente a massa, formando a peça cerâmica com a medida desejada.

A secagem dos materiais de cerâmica estrutural é uma das fases mais difíceis e complicadas deste tipo de processo, porque normalmente as composições de massa para este tipo de produto contém além de um alto percentual de umidade, argilas muito plásticas (normalmente ilíticas ou até montmoriloníticas) que por possuírem uma granulometria de partículas muito fina (colóides), causam um empacotamento entre elas, fechando assim os canais por onde teria que passar a água que necessitará evaporar durante o processo de secagem, ocorrendo assim, muitas fissuras (trincas), causadas pela pressão exercida na evaporação da água ao sair do material.

Normalmente esta fase do processo é efetuada ao ar livre ou em secadores estáticos horizontais e tem a função de reduzir o conteúdo de umidade utilizada na conformação. Nesta etapa, o material conformado é colocado em armários providos de prateleiras para secagem em temperaturas que não ultrapassam os 30°C, durante um período de cerca de 36 horas, dependendo das condições climáticas, ou em secadores automatizados com temperaturas entre 150°C a 250°C, com ciclos que variam entre 6 e 12 horas, dependendo das características do processo. Esta fase confere ao material cerâmico uma maior resistência mecânica a seco de forma a permitir o seu transporte para as fases seguintes.

O material cerâmico após passar por todas as fases anteriores, passará agora por um tratamento térmico para adquirir as características técnicas finais desejadas. Para isso, o material é colocado em fornos denominados “garrafão” (nome dado pelo seu formato) que são os mais utilizados, submetido a temperaturas que variam de 900 a 1000°C, normalmente durante um tempo de 72 horas. Também são utilizados fornos a túnel que alcançam a temperatura de 1000 °C com um tempo de permanência que varia de 12 a 36 horas e fornos a rolo com temperaturas que chegam até 1150 °C e permanecem por um tempo que varia de 20 a 60 minutos. O material cerâmico será submetido a um ciclo térmico de acordo com uma dada curva de queima, para gradativamente, sofrer as transformações físicas e químicas que visam consolidar o material em um produto com características definidas e otimizadas para uma dada aplicação.

Após efetuada a queima do material cerâmico, este passa por uma análise visual para avaliar se suas características técnicas estão de acordo com o padrão estipulado. Cada fábrica padroniza o seu tipo de classificação. Normalmente para cerâmica estrutural é utilizada a classificação A para o produto sem defeito algum, B e C para aqueles que apresentarem defeitos; e a classificação D para “quebra” ou seja, material que será triturado e utilizado no processo novamente.

Após a classificação, o produto é movimentado por meio de correias ou de carros "box" , e empilhados manualmente em estrados de madeira. Depois das peças serem empilhadas com a quantidade correta, estas podem receber ainda, uma embalagem plástica para proteger o material cerâmico.

2.2. Classificação dos produtos cerâmicos

A classificação dos produtos cerâmicos, baseia-se na norma internacional ISO 13006 específica para produto acabado, onde há o confronto do método de conformação adotado e a absorção de água do produto final, como mostra a tabela abaixo:

Tabela 2.1 - Classificação de produtos cerâmicos (Norma ISO 13006, 1995)

Método de conformação	Grupo I $E \leq 3\%$		Grupo IIa $3 < E \leq 6\%$	Grupo IIb $6 < E \leq 10\%$	Grupo III $E > 10\%$
Extrusão	AI		AIIa	AIIb	AIII
Prensagem	Bla $E \leq 0,5\%$	BIIb $0,5 < E \leq 3\%$	BIIa	BIIb	BIII
Outros	CI		CIIa	CIIb	CIII

Para o trabalho em questão, o produto final é classificado como A, ou seja, pelo método de conformação por extrusão, e podendo ser incluído nos grupos de absorção de água AI, AIIa ou AIIb.

2.3. Formulação de massa cerâmica

Para o estudo de formulações de massas cerâmicas é de fundamental importância o conhecimento das características das matérias-primas envolvidas, bem como o entendimento das relações entre o processo de fabricação e as propriedades finais do produto. Independente do sistema utilizado na produção, para a fabricação de qualquer produto cerâmico, se parte de um conjunto de matérias-primas, denominado comumente de massa, a qual sofre diversas transformações físico-químicas para alcançar as propriedades requeridas para o produto acabado. As matérias-primas cerâmicas são minerais ou acumulação de rochas com que se podem fabricar produtos cerâmicos, seja em seu estado natural ou com um tratamento prévio. De acordo com seu comportamento com a água se dividem tradicionalmente em

matérias-primas plásticas e não-plásticas. Exemplos simples de matérias-primas plásticas são os caulins e as argilas, sendo que o quartzo e o feldspato são exemplos de materiais não-plásticos. A composição da massa deve ser selecionada ou especificada em função das características da placa cerâmica que se deseja obter e do processo de fabricação a empregar, conforme fluxograma da figura 2.1. Portanto, a qualidade do produto dependerá plenamente das características das matérias-primas empregadas e do processo de fabricação utilizado.

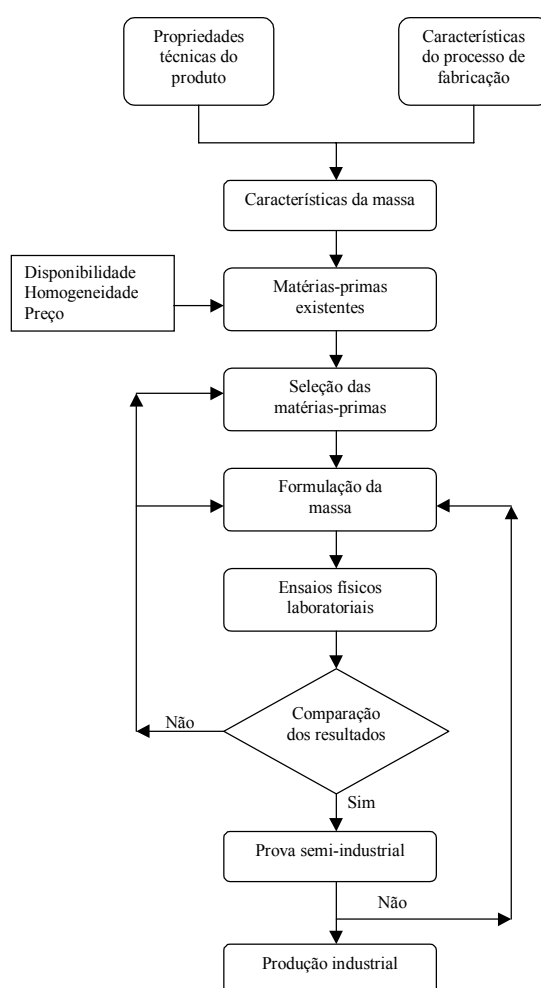


Figura 2.1 – Fluxograma referente ao procedimento para a formulação de massas cerâmicas

Antes de formular uma massa cerâmica, é necessário dispor de informações à cerca das propriedades do produto a fabricar e as variáveis do tipo de processo a ser utilizado, para posteriormente, verificar as características da massa, bem como, as matérias-primas disponíveis.

A massa formulada deverá se ajustar ao processo de fabricação e conferir ao produto todas as características exigidas, considerando também que o custo deve ser o mínimo possível. Para isso, tem-se que levar em consideração não somente a qualidade da matéria-prima, mas também a localização da jazida, a qual poderá gerar um transporte, a sua disponibilidade, ou seja, a vida útil da jazida e a homogeneidade, para que não ocorram variações significativas no decorrer do fornecimento da mesma, que possibilitem problemas ao processo de fabricação.

Em geral, uma massa é ideal para a fabricação de um produto cerâmico quando cumpre uma série de condições:

- A relação entre os materiais plásticos e os materiais não-plásticos deve ser tal que confira a massa cerâmica uma plasticidade adequada para a conformação das peças e resistência mecânica a verde e a seco.
- Se a preparação da massa é realizada por via úmida, a barbotina (suspensão), deve ser facilmente defloculável.
- Por último, a massa cerâmica deve possuir uma composição química e mineralógica adequada, tal que, as transformações físico-químicas, que têm lugar durante o processo de queima, sejam compatíveis ao material, conferindo ao produto, as características desejadas (coeficiente de dilatação térmica adequada para produtos esmaltados, resistência mecânica, porosidade, etc.). Assim mesmo, a massa deve ser estável, isto é, não se deformar, dentro de certos limites, durante o processo de queima.

2.3.1. Plasticidade

Segundo PÈRSIO (1989), a plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força, e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. A plasticidade em argila é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais (Forças de Van Der Waals) e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares.

Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolve quando a argila possui água suficiente para cobrir toda a superfície disponível dos argilominerais com uma película de água, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão for aplicada. Quando a quantidade de água em uma massa plástica é aumentada, as partículas de argila se separam, as forças de atração diminuem e a coesão da massa se reduz. Pelo contrário, quando a quantidade de água diminui, as partículas se aproximam.

Quando uma argila é misturada com uma quantidade limitada de água, obtém-se uma massa que pode ser moldada com facilidade. Outras matérias-primas empregadas na indústria cerâmica, tais como quartzo, feldspatos não apresentam esta propriedade e são denominadas portanto não-plásticas.

No caso de conformações por prensagem, quando aplica-se uma pressão sobre um pó granulado, produz-se uma deformação plástica dos aglomerados, como consequência da ação lubrificante e plastificante que exerce a água intercalada entre as partículas argilosas. Isto permite que as partículas fluam e empacotem de forma estável, dando origem a um produto com a forma desejada e a resistência mecânica suficiente para que possa ser manipulada sem quebras nas etapas posteriores.

A importância desta propriedade não se limita a conformação da peça sendo que se estende as diferentes etapas do processo de fabricação. Deste modo, a indústria cerâmica normalmente atribui uma elevada porcentagem dos defeitos associados a problemas que se produzem durante a fabricação (gretas, laminações), a uma plasticidade inadequada da massa. Estas relações são estabelecidas devido as características do mineral argiloso que determinam a plasticidade (tamanho de partícula, tipo de mineral) e que também influenciam sobre as propriedades que controlam as distintas etapas do processo de fabricação (resistência mecânica, permeabilidade, compactação).

Quando se trata de avaliar a adaptação de uma massa plástica a determinado processo de conformação, o termo “*trabalhabilidade*” é usado frequentemente como sinônimo de plasticidade. De fato, em termos práticos, podemos definir dois tipos diferentes de plasticidade: “*boa*” e “*má*”. Se a massa se adapta perfeitamente a um processo específico de conformação, define-se a plasticidade como “*boa*”; por outro lado se a massa ao ser conformada origina defeitos no produto ou é de difícil conformação, a plasticidade é considerada como “*má*”(RIBEIRO et al, 2003). Esta análise traduz, de certa forma, o

conceito prático de plasticidade e que é muitas vezes definida como sendo o grau de deformação de uma massa até ela entrar em ruptura (GOMES, 1988).

A plasticidade também depende de fatores intrínsecos à própria massa, tais como: os diferentes tipos de minerais argilosos existente na massa, a própria granulometria das partículas envolvidas (fatores já referidos anteriormente) e o hábito ou forma dos cristais. As argilas com composições mineralógicas diferentes apresentam comportamentos plásticos diferentes, embora os seus teores de água possam ser iguais. Existe mesmo uma escala de plasticidade em função do tipo de material argiloso:

Bentonita > Argila plástica > Argila Refratária > Caulim
(*ball-clay*) (*fire-clay*)

Fatores que influem na plasticidade

As massas plásticas, assim como as suspensões, são misturas de um sólido com um líquido. Em consequência, os fatores que determinam a plasticidade são praticamente os mesmos que os indicados para as suspensões argilosas.

Tamanho de partícula

Os materiais argilosos apresentam partículas extraordinariamente finas que proporcionam uma grande plasticidade, tanto maior quanto menor é seu tamanho. Igual ao tamanho, a forma das partículas também é determinante. Os minerais argilosos são constituídos por partículas laminares muito finas que lhes proporcionam uma superfície específica muito elevada. Esta forma laminar confere maior superfície específica que outras, como a esférica e a cúbica.

As partículas sólidas constituintes das matérias-primas cerâmicas possuem uma grande variedade de formas e tamanhos, e podem se apresentar em distintos estados de agregação. Os tamanhos que habitualmente apresentam estas partículas e agregados situam-se entre 50 nm e 1 cm.

A distribuição do tamanho de partículas, junto a outras características como a forma e o estado de agregação, determinam as propriedades do produto acabado (porosidade, tamanho de poro, resistência mecânica, textura) e regulam o comportamento da massa durante o processo de fabricação. É pois, fundamental, a determinação da distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas para o controle e a otimização do processo de fabricação e das propriedades do produto acabado.

A forma das partículas é geralmente irregular, e a medida de seu tamanho deve referir-se a uma forma ideal. Esta medida pode ser realizada utilizando distintos procedimentos baseados em diferentes princípios físicos (absorção de raios x, difração de luz e análise de imagem), dependendo, além do próprio tamanho de partícula, de algumas propriedades do material analisado (forma, densidade, índice de refração).

Em geral, quando se prepara uma massa cerâmica, mesclam-se materiais com diferentes tamanhos de partículas que proporcionam a mesma, uma ampla distribuição de tamanhos. As partículas que compõem os minerais argilosos são normalmente muito finas, sendo que os materiais não argilosos, introduzidos separadamente às argilas, são compostos por partículas mais grossas. Este tipo de mistura favorece o empacotamento das partículas.

Composição química e mineralógica

A análise da composição química pode ser útil para o controle das variações verificadas na composição de uma matéria-prima. Esta análise raramente serve para caracterizar o material, se não vem acompanhado de alguns dados físicos conhecidos das espécies mineralógicas.

A fluorescência de raios x é o método mais usado para determinar a composição química dos materiais cerâmicos, porque é uma técnica instrumental muito reprodutiva, rápida e precisa. Esta técnica

baseia-se em determinar a intensidade e comprimento de onda de radiações eletromagnéticas emitidas pelos elementos químicos (radiações secundárias e fluorescentes) quando estes são submetidos a uma quantidade de raios x de alta energia (raios x primários). O comprimento das ondas de radiação secundária e fluorescentes são características dos elementos que elas emitem e se devem as trocas eletrônicas que sofrem os elétrons das camadas mais internas quando são irradiados por uma radiação eletromagnética de alta energia.

Este ensaio é efetuado para caracterizar os elementos quantitativamente ou qualitativamente. Quando se deseja saber os dez elementos químicos constituintes da amostra é feito uma análise química quantitativa, que fornece o percentual desses elementos presentes na amostra. Quando trata-se de um material desconhecido e se deseja saber todos os elementos químicos presentes, é feitos uma análise qualitativa, que identifica os elementos presentes. Como resultados, temos um difratograma com os picos identificando os minerais.

Em geral , as argilas usadas na fabricação de peças cerâmicas se caracterizam por apresentar uma alta proporção de material argiloso, essencialmente de natureza íltico-caulinítica, e proporções variadas de quartzo e carbonatos. Assim mesmo, podem conter outros componentes, normalmente minoritários, por exemplo compostos de ferro e feldspato. Outros minerais que habitualmente são usados na industria cerâmica, são o quartzo, feldspato-sódio-potássio, carbonatos e em menor medida , talco.

Já em relação à composição mineralógica, a plasticidade de uma argila depende da proporção em que se encontram os minerais argilosos e da natureza dos mesmos.

Se compararmos o comportamento plástico de vários minerais argilosos, a montmorilonita, por exemplo, requer mais água para ser trabalhada do que a caulinita, uma vez que além do filme de água que envolve as partículas, existe outra água que ocupa os espaços intercamadas estruturais na montmorilonita. Por outro lado, as partículas ou cristais de montmorilonita têm tamanhos e espessuras médias inferiores aos dos cristais de caulinita, apresentando, por isso mesmo, maior superfície específica.

O resultado da análise química também pode ser expressa em porcentagem em peso, de alguns dos óxidos constituintes mais comuns numa análise de matéria-prima ou massa cerâmica, pode-se obter as seguintes informações:

- % SiO₂ : este valor é indicativo do óxido de silício livre contido na amostra. Deve-se ter o cuidado para não comparar argilas de diferente natureza, já que o silício também se apresenta nos minerais argilosos e nos feldspatos.
- % Al₂O₃: normalmente este valor está intimamente relacionado com a proporção de mineral argiloso e feldspato.
- % CaO : o cálcio se encontra normalmente em forma de carbonatos alcalinotérreos.
- % MgO : este óxido associa-se a presença de dolomita e cloreto.
- % K₂O : indica a presença de illita, mica e feldspato de potássio.
- % Na₂O : indica a presença de feldspato sódio.
- % Fe₂O₃ : este óxido influencia na coloração, quanto maior seu percentual, mais escuro será o produto final.
- % TiO₂ : este óxido influencia na coloração, quanto maior seu percentual, mais amarelado será a tonalidade do produto final.

2.3.2. Composição e preparação da massa

A primeira condição para atingir bons resultados na extrusão de produtos cerâmicos é ter uma massa para extrusão que apresente as menores variações possíveis, em termos de (CARTY et al, 1996):

- composição;
- grau de moagem;
- teor de umidade.

A composição das argilas e conseqüentemente da massa, determina parcialmente a plasticidade de trabalho. De um modo muito genérico pode-se afirmar que a maioria das massas para extrusão de cerâmicas, é constituída fundamentalmente por duas argilas, uma muito plástica (frequentemente ílítica ou ílitico-montmorilonítica) e por outra pouco plástica (normalmente muito siliciosa). A mistura final,

habitualmente feita por meio de um dosador, depende das plasticidades relativas de cada uma das argilas e do grau de plasticidade pretendido para a mistura.

Uma das vantagens da utilização de pelo menos duas argilas de diferentes plasticidades é precisamente o fácil ajuste da plasticidade da mistura às condições de processamento (à extrusão). A estes tipos de argilas vermelhas (principalmente às menos plásticas) estão associadas quantidades significativas de inertes, sendo os mais frequentes grãos de sílica e de calcário (carbonato de cálcio).

Os problemas a eles associados, principalmente no caso do calcário, podem surgir apenas após a queima, tais como descontinuidades (fissuras, crateras, etc.), trincas provocadas pela forte desgaseificação (caso do calcário) e irregularidades na superfície dos produtos extrudados (riscos e deformações com aumento de volume - expansão).

De forma a evitar estes tipos de problema antes da entrada na extrusora, é aconselhável a passagem da massa cerâmica por uma série de moinhos; o primeiro deverá ser de maior abertura (p.ex. moinho de galgas) e depois por um par de laminadores (moinhos de rolos) em que o último deve estar regulado com um afastamento entre rolos de 1,0-1,5 mm, limitando desta forma o tamanho médio dos grãos dos inertes na entrada da extrusora.

Atualmente sabe-se que o grau de moagem das massas é um dos fatores que pode influenciar a plasticidade destas. Assim, uma moagem mais fina tem como consequência um aumento da superfície específica das partículas da massa, o que provoca um aumento da plasticidade (GOMES, 1988).

Quanto menos plástica for a massa argilosa, maior sensibilidade terá a possíveis variações de umidade. Uma variação de 1 a 3% de umidade numa massa plástica poderá não ser notada em termos de extrusão, mas, numa massa denominada “*magra*” provocará uma alteração significativa da plasticidade e das condições de fluxo através da boquilha, devido à menor força de coesão entre as partículas (FACINCANI, 1993).

Dado que as condições de fluxo do material argiloso através da extrusora dependem basicamente da sua plasticidade, compreende-se facilmente a necessidade de manter o mais constante possível as características da massa (composição, grau de moagem, teor de umidade, etc.) para que o valor da plasticidade se mantenha. Nesse sentido pode-se observar como diferem as pressões de extrusão e

consequentemente os gastos com energia elétrica no motor, quando são extrudadas duas massas com plasticidades muito diferentes (Figura 2.2).

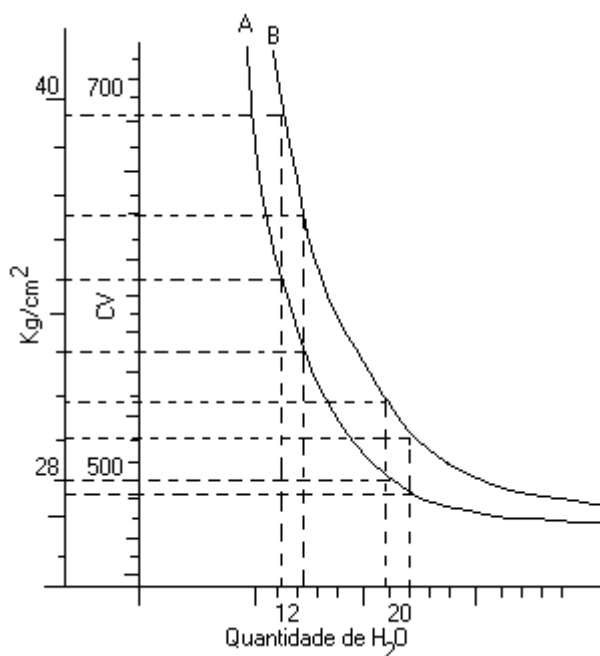


Figura 2.2 - Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor, em função do teor de umidade, para uma massa menos plástica (A) e para uma massa mais plástica (B) (RIBEIRO et al, 2003).

2.3.3. Condições de extrusão

Como referido anteriormente, a plasticidade das massas interfere na qualidade final dos produtos extrudados. Para isso deve-se, sempre que possível, extrudar as massas na zona de máxima plasticidade evitando situações desvantajosas em termos de extrusão.

Nas massas com elevados teores de umidade, perto do limite líquido (limite onde a massa cerâmica apresenta uma total liberdade de movimentação de suas partículas, tornando-se uma barbotina), facilmente ocorre o deslizamento entre partículas, pelo que a massa argilosa tenderá a agarrar-se às hélices da extrusora e fluir pelo centro da estrutura com maior velocidade. Algo semelhante ocorrerá se diminuirmos o teor de umidade e trabalharmos abaixo da zona de máxima plasticidade. O atrito nas paredes da extrusora aumenta e a massa argilosa tenderá também a fluir com maior velocidade no centro,

enquanto que as forças de compressão desenvolvidas no interior da extrusora e o desgaste dos diversos componentes metálicos aumentam (CORDEIRO, 1993).

As forças de compressão no interior de uma extrusora apresentam dois picos de máximo em zonas diferentes como mostra a Figura 2.3. O primeiro, de baixa intensidade, surge logo no fim da primeira hélice junto ao cortador interno na entrada da câmara de vácuo, onde surge a primeira restrição à passagem da massa.

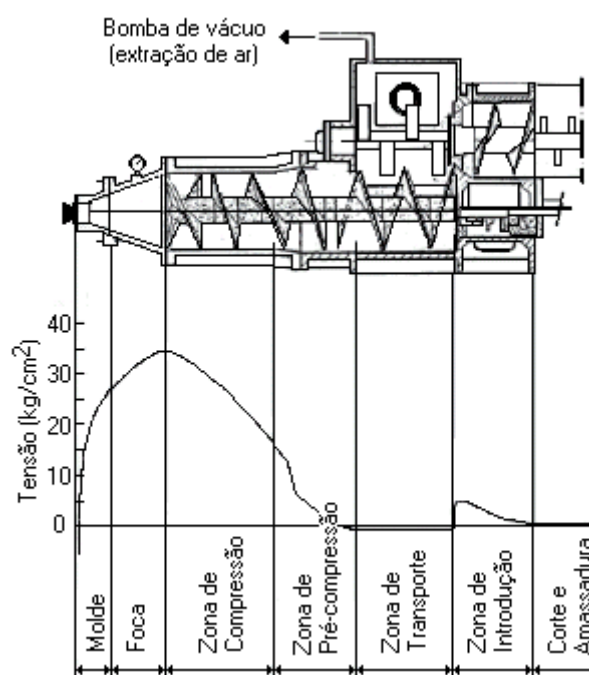


Figura 2.3 – Corte de uma extrusora de dupla hélice, com o respectivo gráfico de pressões exercidas no seu interior (RIBEIRO et al, 2003).

O outro pico, com início na zona de pré-compressão e máximo à entrada da foca (nome dado ao local da extrusora onde há um afunilamento antes de passar pela boquilha), tem maior intensidade e define a zona onde se desenvolvem as forças de compressão do material e onde se desenvolvem desgastes elevados dos componentes da extrusora.

De um modo geral, pode-se afirmar que argilas gordas com elevada plasticidade, deslizam melhor sobre a superfície da hélice, traduzindo-se numa maior pressão e, conseqüentemente, numa melhor homogeneização e compactação da massa argilosa na zona de saída (boquilha). Por outro lado, argilas

magras, de baixa plasticidade, grão áspero e elevado atrito, devem ser utilizadas no fabrico de peças com grande seção de saída, o que pressupõe menor travamento no molde e menor pressão de extrusão.

2.4. Tratamento de efluentes

A água tem papel fundamental na produção de pisos e revestimentos cerâmicos, em diversas etapas do processo, com funções tanto tecnológicas quanto nos processos de lavagem e limpeza.

Exemplos de uso da água, são:

- como matéria-prima na preparação de barbotina e preparação de esmaltes e tintas (moagem);
- para umidificação das peças na linha de esmaltação;
- como líquido para trocas de calor;
- como agente para lavagem dos equipamentos.

As seções que utilizam água para lavagem são:

- Preparação de massa.
- Atomização.
- Preparação de esmaltes e tintas.
- Linhas e equipamentos de esmaltação.

Conforme descrito, o processo de fabricação cerâmica é composto de vários sub-processos que transformam uma mistura de matérias-primas selecionadas, em revestimento ou pavimento cerâmico. Neste processo existem várias fontes de saída de efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas que precisam ser controladas e monitoradas a fim de atenderem às legislações ambientais, sejam federais, estaduais ou municipais.

2.4.1. Características dos efluentes líquidos da indústria cerâmica

Os efluentes apresentam turbidez e coloração devido às finíssimas partículas de esmalte e materiais argilosos em suspensão. Do ponto de vista químico caracteriza-se pela presença de:

- sólidos em suspensão: argilas, resíduos de fritas, silicatos insolúveis em geral;
- ânions em solução: sulfatos, cloratos, fluoratos, etc.;
- metais pesados em solução e/ou suspensão;
- traços de materiais orgânicos como os veículos e colas usados nas serigrafias.

A concentração destes elementos dependerá do tipo e composição dos esmaltes e massas utilizados no processo cerâmico.

Neste contexto, este trabalho considera, em particular os efluentes líquidos gerados nas diversas etapas do processo de fabricação de cerâmica de revestimento. A legislação ambiental, já que se aplica neste caso, refere-se a Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986, que trata de uma legislação de especificação e classificação das águas, e que defende os níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar as características ideais para o seu uso.

2.4.2. Tratamento de efluentes líquidos nas empresas Eliane

Com a flexibilidade na produção do revestimento cerâmico, aumento de produção, entre outros, houve a necessidade de reavaliar os sistemas de tratamento anteriormente existentes nas unidades localizadas no pólo cerâmico de Cocal do Sul e Criciúma, da Eliane Revestimentos Cerâmicos. Como resultado desta avaliação, surgiu a necessidade da implantação de estações de tratamento de efluentes líquidos, para tratar os efluentes gerados nas unidades e possibilitar a redução do impacto ambiental do despejo dos efluentes da indústria cerâmica nos rios que banham a região (rio Tigre, como é o caso da Eliane Cocal do Sul) ou até mesmo, em aterros.

Embora a quantidade seja variável, pode-se estabelecer intervalos aproximados da quantidade de lodos produzidos por unidade de produto. Considerando que é utilizado 0,9 a 1 kg de esmalte seco por metro quadrado de produto e considerando que as perdas variam entre 10 e 15% do total aplicado, tem-se que a produção de lodo seco é estimada entre 0,09 a 0,15 kg/m² de peças produzidas. Visto que o lodo pode ter um percentual de umidade residual entre 35% e 60% variando, em função do sistema de recolhimento e espessamento do lodo, a quantidade obtida por unidade de produto será de 0,12 a 0,24 kg de lodo úmido por metro quadrado.

Estação de tratamento de Cocal do Sul e seu funcionamento

Na própria unidade fabril, os efluentes líquidos gerados nas diversas etapas do processo, passam por um gradeamento para retirada de impurezas como por exemplo, pedras, plásticos, madeiras, pedaços de tecidos, etc.; posteriormente, são bombeados intermitentemente, das unidades industriais Eliane I, Eliane II e Eliane III, para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE 1 de Cocal do Sul).

Inicialmente os efluentes passam por uma peneira hidrodinâmica de abertura de 0,5 mm para retirada de sólidos que conseguiram passar pelo gradeamento preliminar.

Passado por esta peneira, o efluente entra no tanque de decantação primário por uma tubulação que vai até a metade da altura do tanque, forçando as partículas mais pesadas a ficarem no fundo do tanque deixando apenas as partículas mais leves atingirem a saída, que fica no topo do equipamento, conforme mostra a Figura 2.4.

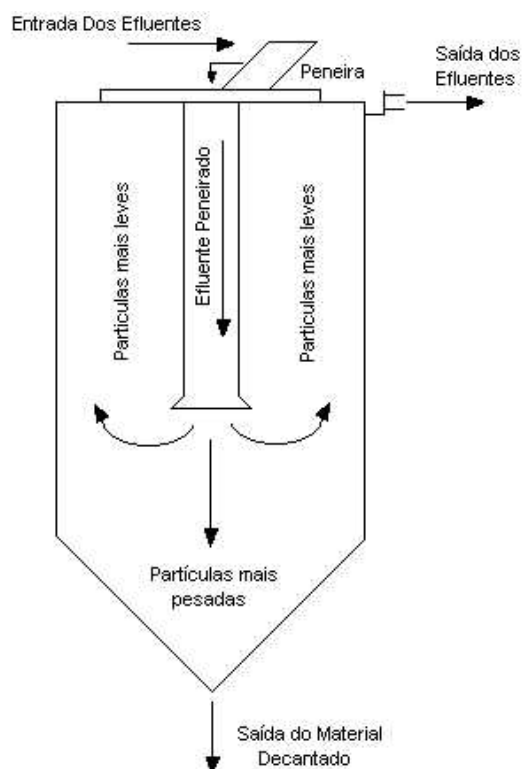


Figura 2.4 – Esquema do funcionamento do decantador primário da estação de tratamento de efluentes (ETE ELIANE, 2003).

Este equipamento possui uma abertura controlada por uma válvula solenóide que, comandada por um temporizador, descarrega o lodo decantado. Este material decantado é armazenado no tanque de lodo para posterior filtro-prensagem. O efluente que sai pelo topo do tanque de decantação primário seguirá para o tanque de equalização onde quatro agitadores homogeneizam o efluente.

Em seguida, o mesmo é bombeado para o tanque de dosagem de produtos químicos passando por uma calha medidora de vazão, onde ocorre o processo de coagulação. Este tanque é constantemente agitado para fazer a mistura (homogeneização) do produto químico com o efluente. O efluente coagulado passa para a etapa de floculação. No tanque de adição de floculante, constantemente agitado, promove-se a reação entre as partículas e o polímero, formando assim os flocos.

O caminho seguinte do processo de tratamento são os pré-decantadores, onde o efluente, com os flocos já formados, entra para fazer com que os flocos sejam direcionados para o fundo do tanque. Em períodos pré-determinados, são executadas descargas para transferir o material decantado para o tanque de lodo.

Os flocos que saem destes decantadores, partem para a próxima etapa do processo, o tanque de lamelas. Este tanque possui placas lamelares, inclinadas 60° com a horizontal, para dificultar a passagem dos flocos e fazer com que estes batam na parede da lamela perdendo força e caindo no fundo do tanque. A descarga de tanque é feita por válvulas solenóides comandadas por temporizadores.

Após o processo de decantação no tanque de lamelas, o efluente está livre das partículas sólidas e vai para o tanque de armazenamento de água limpa. Todo o material decantado, que foi descarregado no tanque de lodo será filtrado, num filtro-prensa.

O material sólido, retido nas telas, cai sobre uma correia transportadora que o conduz até uma caçamba onde ficará armazenado. Este ainda contém um determinado percentual de água (36%), mas isto não dificulta a sua manipulação.

A água limpa resultante do tratamento tem como destino final:

- a) reaproveitamento no processo produtivo – 60 % da água retorna para o processo produtivo para ser reutilizada na preparação de novas cargas de moagens.
- b) Rio Tigre – a água excedente é descartada para o rio, onde em períodos pré-estabelecidos, é realizado o monitoramento deste efluente final, garantindo a sua conformidade com a legislação ambiental.

A natureza e quantidades deste lodo variam um pouco, já que são originados em diversos processos de produção e na variedade da composição dos esmaltes, fritas, etc.. Porém a quantidade média gerada é de aproximadamente 600 ton/mês considerando uma umidade de 36% e a sua composição é bastante similar a das matérias-primas utilizadas no processo. São materiais de base sílico-aluminosas que contém quantidades muito variáveis de metais pesados, alcalinos e alcalinos terrosos.

É interessante conhecer a fundência do lodo para poder avaliar as ocorrências durante a queima, em relação ao produto final, sem adição de lodo. A literatura indica que as temperaturas de fusão deste resíduo podem variar desde 750 °C a 1150 °C. Os valores mais baixos correspondem a altos conteúdos de Pb e B, segundo STEFANOV e BATSCHWAROV (1991), apresentando, em ocasiões, fusões localizadas e fenômenos de ebulição superficial, mais evidente na medida em que a temperatura aumenta.

Estação de tratamento de Criciúma e seu funcionamento

Nesta estação, os efluentes líquidos gerados nas diversas etapas do processo produtivo, são processados da mesma maneira que o descrito anteriormente, na Estação de Tratamento de Cocal do Sul. Porém, no processo de fabricação da unidade fabril de Criciúma (Eliane Porcellanato), existe uma fase de polimento das peças que já passaram pelo tratamento térmico, das quais é retirado uma fina camada superior (em torno de 1 mm), e conseqüentemente, fornecer brilho ao produto final. Com isso, as características dos efluentes que seguem para o tratamento, são diferentes dos tratados nas unidades fabris de Cocal do Sul, porque possuem, além da massa cerâmica, outros componentes provenientes da composição dos abrasivos que efetuam o desgaste das peças cerâmicas.

Proveniente do processo de fabricação de placas de porcelanato técnico, este resíduo é gerado na, lavagem de moinhos, retificação das placas e, principalmente, do polimento. A reutilização do lodo A, é um ponto crítico do trabalho, pois é necessário aliar demanda, cerca de 1.000 ton./mês (úmido) à características técnicas próprias.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho visa analisar o comportamento de uma formulação de massa cerâmica, contendo somente rejeitos, para fabricação de um pavimento conformado pelo método de extrusão, com absorção de água abaixo de 10% em atendimento à norma ISO 13.006 de especificação de produto. Para isso, todos os ensaios efetuados neste trabalho, seguem as especificações das normas ISO 10.545 e NBR 13.818.

A escolha pela utilização de uma formulação de massa somente com rejeitos e conformada por extrusão, vem dos seguintes fatos:

- a) em trabalho efetuado anteriormente pelo Departamento de Tecnologia (DETEC) das empresas Eliane Revestimentos Cerâmicos, segundo BUOSO (2002), a utilização do lodo da Eliane Porcellanato (ETE 2), inviabiliza o processo de moagem por via úmida, já que necessita de uma quantidade elevada de defloculante (acima de 2%), justificado por existir na constituição deste rejeito, um alto teor de magnésio, proveniente do desgaste dos abrasivos no momento do polimento do porcelanato técnico.
- b) Em trabalhos anteriores efetuados por MODESTO (1999), também nas empresa Eliane, na tentativa de reutilizar um baixo percentual dos lodos da ETE 1 (em valores que variam entre 1 e 3 %), chegou-se a resultados satisfatórios, com a utilização de até 3% na fase de moagem. Porém, em qualquer caso de surgimento de defeitos ou redução do percentual de qualidade do produto final, normalmente a primeira ação tomada, era a de retirada do lodo da formulação, pela suposição de variação das características do lote de lodo.
- c) Utilizar uma quantidade expressiva de lodos numa só formulação, para que atendesse a demanda destes rejeitos.

- d) Porque existe hoje na empresa Eliane, uma unidade fabril denominada Refratários onde eram fabricados produtos extrudados (cotto e clínquer) e que está desativada, porém possui os equipamentos adequados para este processo.
- e) Para atender as exigências cada vez mais rigorosas dos órgãos competentes e da ISO 14.001 relacionada ao meio ambiente, e paralelamente, tenha um aumento de sua competitividade com base na responsabilidade ambiental.

Primeiramente, as matérias-primas foram selecionadas e submetidas a ensaios de caracterização física, análise química, distribuição de tamanhos de partículas, análise termogravimétrica e diferencial, análise mineralógica por difração de raios x.

Com os resultados das análises anteriormente citadas, foram elaboradas e preparadas, seis formulações laboratoriais, conformadas por prensagem axial, e posteriormente caracterizadas fisicamente, para analisar as suas características técnicas finais. Paralelamente, estas formulações foram analisadas no laboratório de massa do CTCmat, pelo método de conformação por extrusão.

Analisados os resultados das caracterizações, selecionou-se as duas melhores formulações para efetuar um teste semi-industrial, as quais atendiam às normas de especificação de produto (ISO 13.006) e também à demanda dos rejeitos.

Após efetuado o teste semi-industrial, as duas formulações foram caracterizadas fisicamente e analisados todos os parâmetros de processo, chegando-se à formulação que melhor atendeu ao objetivo do trabalho e à viabilidade técnico/econômica.

Com a possibilidade de fabricar um produto que atendesse às exigências das normas vigentes, fez-se um estudo e levantamento de custos para a fabricação deste, paralelo a um estudo de mercado para analisar preço de produtos similares.

3.1. Procedimento experimental laboratorial

Para qualquer tipo de estudo em processos fabris, primeiramente necessita-se efetuar uma verificação laboratorial das características técnicas do produto final através dos ensaios que enquadram-se para o tipo de material proposto e posteriormente encaminhar a uma prova industrial para ser processada com os equipamentos mais adequados e projetados para tal.

Para o caso em estudo que trata de uma formulação de massa cerâmica, não é diferente, primeiramente foram verificadas todas as características das matérias-primas envolvidas, analisados os resultados das caracterizações das formulações processadas laboratorialmente e posteriormente efetuado a aplicação industrial.

3.1.1. Verificação da repetibilidade das características físicas dos efluentes

Primeiramente, tínhamos um problema, o qual tratava-se da inconstância diária dos rejeitos, relatado em trabalhos anteriores, citados nos itens 3.a e 3.b. Então, foi efetuado um estudo do comportamento destes, através da mistura e homogeneização, ou seja, formação de dois lotes significativos e posterior caracterização básica destes, após tratamento térmico adequado (resistência mecânica à flexão, absorção de água, retração linear, densidade aparente e perda ao fogo), necessário para analisar os seus comportamentos.

Foram coletados diariamente, 20 kg de cada amostra de lodo, durante 60 dias, mediante prévia homogeneização e quarteamento, gerando nos primeiros 30 dias, um lote de 600 kg de cada amostra de lodo, e dos 30 dias seguintes, também foi obtido um lote de 600 kg de cada lodo. Sendo o lodo A proveniente da ETE 2 do tratamento dos resíduos da lavagem de equipamentos e do polimento de porcelanato técnico e o lodo B proveniente da ETE 1 do tratamento dos resíduos de esmaltes e lavagem de equipamentos dos processos de biqueima, monoqueima e monoporosa. Logo depois foram submetidos

ao processamento laboratorial para análise, de modo a avaliar, se em lotes maiores ocorreriam variações das características técnicas finais da matéria-prima.

Para a caracterização, foram consumidos 2 kg de cada lodo. Estes foram levados à moagem, em moinhos de bolas com capacidade de 5,5 litros, previamente calibrados com uma carga de bolas de alumina, com uma distribuição de tamanhos de aproximadamente 38 mm (445 ± 50 g), aproximadamente 29 mm (1.330 ± 20 g) e aproximadamente 19 mm (2.665 ± 10 g). A moagem efetuou-se com 1.500 g de massa seca, 40 % de água e 2 % (em base seca) de defloculante silicato de sódio, durante o período de 2 horas, até chegar ao valor de resíduo de moagem de 3 % passante em malha 44 μ m.

Após as moagens, as barbotinas (suspensão de argila e água), foram levadas para secagem em estufa ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), por um período de 48 horas.

Depois de secas, as amostras foram trituradas com a utilização de um britador de martelo laboratorial, para posteriormente, serem peneiradas numa malha de 840 μ m, umidificadas com 7 % de umidade em base seca e deixadas em descanso dentro de um recipiente plástico devidamente lacrado para homogeneização da umidade, durante 12 horas.

Foram compactados em uma prensa hidráulica laboratorial Gabrielli, 20 corpos-de-prova de cada matéria-prima, com dimensões de 70 mm x 30 mm e 25 g de massa cada, a uma pressão de 24,5 MPa.

Finalizada a conformação, os corpos-de-prova foram levados à estufa ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), onde permaneceram por 12 horas, até apresentar peso constante. Já secos, estes foram retirados da estufa para medidas dos comprimentos, mediante a utilização de um paquímetro Mitutoyo (precisão de $\pm 0,05$ mm) e medida de suas massas em balança digital Marte com resolução de 0,001 g.

Subsequentemente, os corpos-de-prova foram encaminhados à queima em forno a rolos laboratorial NANETTI, modelo Explorer, até a temperatura de 1100°C , e com ciclo de 60 minutos.

Os corpos-de-prova, após a queima, foram colocados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após isso, estes foram medidos (comprimento) e pesados novamente, utilizando o mesmo paquímetro e a mesma balança citados anteriormente, para concluir os cálculos de retração linear de queima e perda ao fogo.

Dando prosseguimento, os corpos-de-prova, foram submetidos aos ensaios de resistência mecânica à flexão, absorção de água e densidade aparente.

Para isso, estes permaneceram em estufa por um período de 16 horas à temperatura de $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Após secagem, os corpos-de-prova foram colocados em dessecador para resfriamento durante 12 horas, até temperatura ambiente. Assim, foram medidas suas larguras e espessuras, e usado o equipamento de medição de resistência à flexão em três pontos (crômetro Gabbrielli CRAB 424) para o ensaio. Depois do ensaio de resistência à flexão, os mesmos foram submetidos ao ensaio de densidade aparente, mediante imersão destes em recipiente com mercúrio, utilizando o método de Empuxo de Mercúrio a temperatura ambiente de 23°C . Para o ensaio de absorção de água, foram pesados os corpos-de-prova secos, e depois imersos em água fervente, dentro de um recipiente metálico devidamente fechado, por um período de 2 horas. Após retirá-los do recipiente, foram secados e resfriados ao ar, e novamente pesados, e então a absorção de água foi calculada.

3.1.2. Caracterização das matérias-primas

Durante um período de 30 dias, foram recolhidas amostras diárias de resíduos separadamente, obtendo-se um montante final de 500 kg (úmido) de cada lodo proveniente dos tratamentos dos efluentes. Para aquele gerado pelas unidades I, II, III do grupo Eliane e tratados pela ETE 1, foi denominado lodo B, bem como, de uma segunda estação de tratamento de efluentes gerados pela unidade Porcellanato do grupo Eliane Criciúma (ETE 2), foi denominado como lodo A.

A argila PS foi selecionada para ser utilizada nesta pesquisa e desenvolvimento, porque é de uma jazida própria da Eliane Revestimentos Cerâmicos, situada entre os municípios de Criciúma e Içara (SC). Esta matéria-prima é retirada da parte superior da escavação efetuada para extrair a argila que é utilizada no processo fabril. A argila PS então, é recolocada, para cobrir a área aberta. Sendo tratada como um rejeito, não é utilizada em nenhuma formulação de massa da empresa por apresentar coloração avermelhada após tratamento térmico, fato este, que traria escurecimento na base das placas cerâmicas.

Porém, para este trabalho proposto, seria possível a sua utilização, por tratar-se de um rejeito, ou seja, diminuiria custos, já que necessitamos de uma argila para o processamento da massa, tendo somente o custo do transporte, e também porque estaria desenvolvendo um produto totalmente formulado com rejeitos. Então, foram recolhidos, 400 kg (úmido) da argila PS para o trabalho.

Inicialmente foram realizadas caracterizações físicas e químicas das matérias-primas para medir o potencial de utilização e, paralelamente, um levantamento da demanda e características dos resíduos gerados (lodos). Tais informações serviram como dados de projeto para formulação de uma massa cerâmica para o desenvolvimento de placas cerâmicas do tipo pavimento extrudado.

As quantidades de resíduos gerados são as seguintes:

- Lodo ETE 1 - 600 ton./mês, com umidade de 36%
- Lodo ETE 2 - 1.000 ton./mês, com umidade de 38%
- Argila Porto Seco: cerca de 50.000 ton. de reserva, com umidade de 27%

Todas as matérias-primas citadas anteriormente foram submetidas a ensaios de: caracterização física em forma de pó conforme norma interna da empresa Eliane citada no item 3.2.1, baseado na NBR 13.818, utilizando equipamentos calibrados; análise química por fluorescência de raios x em forma de pó em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3kW; distribuição de tamanhos de partículas pelo método de difração a laser em um difratômetro Cilas, modelo 1064L, com temperatura de realização do ensaio de $22,0 \pm 1,0$ °C e o meio suspensor utilizado, foi a água deionizada; análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) em equipamento NETZSCH STA 409EP, com taxa de aquecimento de 20°C/min. até 1100 °C; e análise mineralógica por difração de raios x, utilizando um difratômetro Philips, modelo Xpert MPD XL-30, tubo com potência de 40 kW e corrente de 30 mA, sendo leituras realizadas no intervalo 2θ de 5 a 70°. A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada mediante comparação de fichas-padrão do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

As caracterizações físicas foram efetuadas nos laboratórios da empresa Eliane em Cocal do Sul, os demais ensaios e análises citadas anteriormente, foram realizados nos laboratórios do LabMat (UFSC) em Florianópolis e CTCmat – Centro de Tecnologia em Materiais em Criciúma.

3.1.3. Ensaio de plasticidade das matérias-primas

Para a determinação da plasticidade das matérias-primas, foi utilizado o método de ensaio de Pfefferkorn. As amostras foram submetidas à moagem, como citado no item 3.2.1, e colocadas a secar durante 48 horas, em estufa ($110 \pm 5^\circ\text{C}$). Após isso, as amostras foram destorroadas (desagregadas) com auxílio de um britador de martelos e peneiradas em malha com abertura de $500 \mu\text{m}$. Foram adicionados percentuais de água que variaram entre 20 % e 40 %, suficientes para torná-las moldáveis. Cada matéria-prima foi colocada em sacos plásticos e lacrados, e deixados em repouso por 48 horas para homogeneização da umidade.

Depois do repouso, foram confeccionados 10 corpos-de-prova de cada matéria-prima, sendo adicionados percentuais crescentes de água e com posterior conformação em moldes cilíndricos com diâmetro de 33 mm e altura de 40 mm.

Com os corpos-de-prova já confeccionados, e com os seus respectivos percentuais de umidade, foram tomados seus pesos e colocados um de cada vez, na base do Plasticímetro de Pfefferkorn, e deixado cair o peso padrão de 1.192 g, de uma altura de 186 mm, sobre eles. Com este procedimento, as amostras resultantes, deformaram-se, sendo medidas posteriormente. Foram colocadas em estufa para secagem ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), até peso constante (12 horas), e depois, estas foram pesadas novamente para o cálculo de umidade. Com os resultados de umidade e altura, foram confeccionados os gráficos de plasticidade.

3.1.4. Preparação das formulações e caracterização laboratorial

Após a caracterização das matérias-primas e seus resultados, baseando-se na caracterização física, química, mineralógica e demanda destas, foram preparadas laboratorialmente seis formulações (Tabela 3.1), seguindo os mesmos procedimentos anteriores, contendo diferentes percentuais das matérias-primas analisadas, sendo assim caracterizadas após tratamento térmico, somente do ponto de vista de algumas

propriedades físicas mais importantes para uma primeira análise do produto como: resistência mecânica à flexão, absorção de água, retração linear e densidade aparente.

Tabela 3.1 - Formulações propostas

Matérias-primas	Formulações (% em peso)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Argila Porto Seco	34	25	45	35	40	20
Lodo B	33	25	25	25	20	30
Lodo A	33	50	30	40	40	50

3.1.4.1. Testes laboratoriais com as formulações confeccionadas por prensagem

Para esta caracterização foram utilizados, à princípio, 3 kg de cada matéria-prima. Estas foram devidamente quarteadas e levadas à moagem, em moinhos de bolas com capacidade de 5,5 litros, previamente calibrados com bolas de alumina e uma carga de bolas de tamanhos de aproximadamente 38 mm (445 ± 50 g), aproximadamente 29 mm (1.330 ± 20 g) e aproximadamente 19 mm (2.665 ± 10 g). A moagem efetuou-se com 1.500 g de massa seca, 40 % de água e 2 % (em base seca) de defloculante silicato de sódio, até chegar ao valor de resíduo de moagem entre 3 e 4 % passante em malha 44 μ m.

Após as moagens, as barbotinas (suspensão de argila e água), foram levadas para secar em estufa ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), pelo período de 48 horas.

Depois de secas, as amostras foram trituradas com a utilização de um britador de martelo laboratorial, para posteriormente, serem peneiradas numa malha de 840 μ m, umidificadas com 7 % de umidade em base seca e deixadas em descanso dentro de um recipiente plástico devidamente lacrado para homogeneização da umidade, durante 12 horas.

Subsequentemente, foram compactados em uma prensa hidráulica laboratorial Gabrielli, 15 corpos-de-prova de cada formulação, com dimensões de 70 mm x 30 mm, com 25 g de massa cada, a uma pressão de 24,5 MPa.

Finalizada a conformação, os corpos-de-prova foram levados à estufa ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), onde permaneceram por 12 horas, até apresentar peso constante. Já secos, estes foram retirados da estufa para medidas dos comprimentos, utilizando um paquímetro Mitutoyo (precisão de $\pm 0,05$ mm).

Na sequência, os corpos-de-prova foram encaminhados à queima, para passarem pelo tratamento térmico em forno a rolos laboratorial NANETTI, modelo Explorer, com taxa de aquecimento de aproximadamente $38^\circ\text{C}/\text{min}$. até a temperatura de 1100°C , e ciclo de 60 minutos.

Os corpos-de-prova, após a queima, foram colocados em dessecador pelo período de 15 horas, até atingirem a temperatura ambiente. Após isso, estes foram medidos (comprimento), utilizando o mesmo paquímetro citado anteriormente, para concluir os cálculos de retração linear de queima.

Dando prosseguimento, os corpos-de-prova, foram submetidos aos ensaios de resistência mecânica à flexão. Para isso, foram medidas suas larguras e espessuras, e usado o equipamento de medição de resistência à flexão em três pontos (crômetro Gabbrielli CRAB 424) para o ensaio.

Depois de fraturados os corpos-de-prova no ensaio de resistência à flexão, os mesmos foram submetidos ao ensaio de densidade aparente, mediante imersão destes em recipiente com mercúrio, utilizando o método de Empuxo de Mercúrio a temperatura ambiente de 23°C .

Para o ensaio de absorção de água, foram pesados os corpos-de-prova e depois imersos em água fervente, dentro de um recipiente metálico devidamente fechado, pelo período de 2 horas. Na sequência, os corpos-de-prova foram secados e resfriados ao ar, e novamente pesados para cálculo da absorção de água.

3.1.4.2. Testes laboratoriais com as formulações conformadas por extrusão

Além de preparar e caracterizar as formulações propostas pelo método de conformação por prensagem laboratorial, teve-se a necessidade também, de conhecer os seus comportamentos frente à conformação por extrusão laboratorial, para verificar se as formulações se comportariam adequadamente durante a extrusão, e se apresentariam ou não, alterações significativas nos seus resultados de

caracterização física. Portanto, as formulações já preparadas, foram encaminhadas ao CTCmat para conformação e caracterização.

Para preparação das formulações para extrusão laboratorial, as amostras de matérias-primas foram primeiramente, submetidas à secagem em estufa laboratorial ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), durante 48 horas. Após totalmente secas, foram trituradas com a utilização de um britador de martelo laboratorial para posteriormente, serem peneiradas numa malha de $840 \mu\text{m}$, umidificadas inicialmente com 18 % de umidade em base seca, e deixadas em descanso dentro de um recipiente plástico devidamente fechado, para homogeneização da umidade, durante 12 horas.

As formulações, então, foram preparadas mediante mistura, conforme percentuais da tabela 3.1, e devidamente homogeneizadas. Prontas, estas foram encaminhadas ao CTCmat, onde foram extrudadas em maromba de laboratório marca NETZSCH modelo V5, com frequência de rotação de 25 Hz e pressão de vácuo ($- 0,78 \pm 0,02 \text{ kgf/cm}^2$) obtidos assim seis corpos-de-prova de cada formulação, com dimensões de 70 mm de comprimento, 30 mm de largura e 15 mm de espessura.

Após conformação, os corpos-de-prova foram encaminhados à secagem em estufa laboratorial ($110 \pm 5^\circ\text{C}$), por um período de 24 horas, até peso constante.

Depois de devidamente secos, foram medidos (comprimento), utilizando paquímetro Mitutoyo (precisão de $\pm 0,05 \text{ mm}$)

Na sequência, os corpos-de-prova foram encaminhados à queima, para passarem pelo tratamento térmico em forno a rolos laboratorial NANETTI, modelo Explorer, com taxa de aquecimento de aproximadamente $38^\circ\text{C}/\text{min}$. até a temperatura de 1100°C , e ciclo de 60 minutos.

Os corpos-de-prova, após a queima, foram colocados em dessecador por um período de 15 horas, até atingirem a temperatura ambiente. Após isso, estes foram medidos (comprimento), utilizando o mesmo paquímetro citado anteriormente, para concluir os cálculos de retração linear de queima.

Dando prosseguimento, os corpos-de-prova, foram submetidos aos ensaios de resistência mecânica à flexão. Para isso, foram medidas suas larguras e espessuras, e usado o equipamento de medição de resistência à flexão em três pontos (Crômetro Gabbrielli CRAB 424) para o ensaio. Depois

de fraturados os corpos-de-prova no ensaio de resistência à flexão, os mesmos foram submetidos ao ensaio de densidade aparente, mediante imersão destes em recipiente com mercúrio, utilizando o método de Empuxo de Mercúrio a temperatura ambiente de 23 °C. Para o ensaio de absorção de água, foram pesados os corpos-de-prova e depois imersos em água fervente, dentro de um recipiente metálico devidamente fechado, pelo período de 2 horas. Após retirá-los do recipiente, os corpos-de-prova foram secados e resfriados ao ar, e novamente pesados para cálculo da absorção de água.

3.2. Procedimento experimental semi-industrial

Finalizadas as caracterizações laboratoriais e especificadas as duas formulações que melhor atenderam às exigências de processamento e de viabilidade técnica de acordo com a proposta deste trabalho, passou-se então para a etapa semi-industrial e industrial, realizadas na Eliane Refratários e Cerâmica Solar.

3.2.1. Etapa semi-industrial realizada na Eliane Refratários

Como mencionado no item 3.d, na unidade fabril da Eliane III (Refratários) existe uma linha de produção, onde eram fabricados os produtos Cotto e Clínquer, hoje desativada, mas com equipamentos industriais que possibilitam um teste semi-industrial, com o objetivo de verificar o comportamento das formulações em escala industrial. Então, num primeiro momento, iniciou-se um trabalho de manutenção dos equipamentos disponíveis para que pudessem operar em condições normais.

Paralelo ao trabalho de manutenção dos equipamentos, iniciou-se a preparação da massa para extrusão, com o transporte até a unidade fabril em questão, das três matérias-primas que fazem parte das formulações. Estas foram colocadas em “*boxes*” separados para armazenagem e controle da umidade.

Com as matérias-primas em seu estado bruto e umidade adequada (abaixo de 18 %), realizou-se a pesagem e mistura de aproximadamente uma tonelada de massa para cada formulação, contendo as devidas matérias-primas e seus respectivos percentuais, como apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Formulações que apresentaram melhores resultados laboratoriais

Matérias-primas	Formulações (% em peso)	
	F1	F5
Argila Porto Seco	34	40
Lodo B	33	20
Lodo A	33	40

Uma vez homogeneizadas as formulações, iniciou-se a fase de extrusão de cada uma separadamente, utilizando uma extrusora marca Verdés modelo BR0551082, com frequência de rotação de 20 Hz, e pressão de vácuo ($- 0,68 \pm 0,05 \text{ kgf/cm}^2$), utilizando a matriz (boquilha) para fabricação do produto denominado Cotto, com dimensões de 240 x 115 mm.

Como haviam algumas deficiências de equipamentos, ou seja, a linha de produção não dispunha de um umidificador e um laminador para estabilizar a umidade e homogeneizar as massas, a umidificação foi efetuada manualmente na própria extrusora, e as massas foram submetidas a várias pré-extrusões até alcançarem a umidade e homogeneização adequadas para que o produto nesta fase não apresentasse defeitos. Alcançada a estabilidade da massa, verificou-se que a umidade de extrusão manteve-se em 26%, e que os produtos desta fase, já estariam aptos a passarem para a próxima etapa, que seria a secagem.

Considerando que, a secagem é uma das etapas mais críticas em se tratando de produtos extrudados, devido ao alto percentual de umidade contido nestes, esta foi realizada de forma lenta, onde nos dois primeiros dias, as placas extrudadas foram mantidas em armários com prateleiras num ambiente saturado com a própria umidade, através do envolvimento e vedação destas com um auxílio de um filme plástico, normalmente utilizado para embalar pallets no setor de classificação. Passado esta fase, a qual efetuou-se em dois dias, o plástico foi removido, para secagem natural durante quatro dias, até que a umidade permanecesse relativamente baixa (em torno de 5 %), a ponto de suportar a secagem em uma estufa laboratorial sem danificar as placas.

Depois disso, partiu-se então para os testes mediante a utilização de diferentes curvas de queima, com o intuito de verificar um tratamento térmico adequado para a viabilidade técnica deste material e posterior caracterização física das placas cerâmicas resultantes deste processamento. Para isso, o tratamento térmico foi efetuado nos fornos das unidades da empresa Eliane, visando a viabilização posterior mediante utilização de fornos que já produzem revestimentos. Sendo assim, para verificar condições de queima mais lentas, foram efetuadas na Eliane Refratários, em forno estático à gás, empilhados em carros movidos por roldanas e trilhos, durante um período de 17 horas, até a temperatura máxima de 1000 °C, com patamar de 3 horas; e outra nas mesmas condições, só que para uma temperatura máxima de 1040 °C. Para verificar as condições das formulações em ciclos mais rápidos, utilizou-se um forno a rolos da Eliane I, com a temperatura máxima de queima de 1075°C, utilizando um ciclo de 60 minutos. Em paralelo a esta queimas em fornos industriais, foram efetuadas queimas em forno elétrico laboratorial, nas temperaturas de 1050°C durante 4 horas, 1080°C durante 5 horas e 1100°C durante 6 horas, com patamar de 5 minutos e taxa de aquecimento de 5°C/min. para todas as temperaturas.

3.2.2. Etapa industrial realizada na Cerâmica Solar

Devido a necessidade de se verificar com maior exatidão o comportamento e resultados finais da formulação proposta, optou-se em realizar uma prova industrial numa indústria cerâmica que apresentasse as condições adequadas para o processamento, ou seja, que possuísse os equipamentos necessários para o teste e que estivesse com sua linha de produção funcionando. Sendo assim, por meio de negociações com as Empresas Eliane, a Cerâmica Solar (localizada no Município de Forquilha, a 220 km ao sul de Florianópolis – SC), cedeu sua linha de produção para a prova industrial.

Após este primeiro contato com a Cerâmica Solar, começaram as negociações para descrever um cronograma com datas e disponibilidade de mão-de-obra para o processamento da formulação nesta empresa.

As matérias-primas foram enviadas então até a Cerâmica Solar, para acondicionamento e iniciar a mistura das matérias-primas e seu processamento.

Primeiramente as matérias-primas foram espalhadas no pátio da fábrica e deixadas durante cinco dias, para reduzir a sua umidade a valores inferiores a 15 %, para depois então serem misturadas e pesadas conforme percentuais da formulação, formando um lote de 4.000 kg com umidade de 13 %, suficiente para fabricar 100 m² de cada tamanho de produto proposto (lajotas com dimensões de 300 x 300 mm e cotto com dimensões de 240 x 115 mm).

Após preparada a formulação, foi disposta em um “caixão alimentador”, sendo direcionada por meio de correias transportadoras até um misturador com duas hélices helicoidais em paralelo, onde ao mesmo tempo que seria misturada, a massa seria umidificada até atingir uma plasticidade adequada para a perfeita extrusão. Após passar a massa várias vezes pelo processo (misturador, laminador e extrusora), concluiu-se que a umidade desta massa deve ser mantida em torno de 24%.

Depois de devidamente misturada e umidificada, a massa passou por um laminador (equipamento onde a massa passa por dois rolos metálicos com distância entre eles de 1,3 mm, para melhorar a homogeneização da massa e da sua umidade.

Com a massa devidamente umidificada, homogeneizada e laminada, a mesma passou pela conformação em uma extrusora Morando RZ 284, obtendo-se placas cerâmicas de “dupla face”.

Posteriormente à extrusão, as placas obtidas foram encaminhadas à secagem, a qual foi efetuada em armários com prateleiras (os mesmos utilizados para secagem de tijolos estruturais), a temperatura ambiente que variou entre 23 °C e 25 °C, durante três dias.

A etapa seguinte seria o tratamento térmico (queima) das placas. Para isso, foram utilizados o forno “Garrafão”, da própria Cerâmica Solar, com ciclo ou tempo de exposição do material por 36 horas, chegando a temperatura máxima de 950 °C, com taxa de aquecimento de 0,44 °C/min., e no forno estático

da Eliane Refratários durante um período de 17 horas, com taxa de aquecimento de 2 °C/min até as temperaturas de 1060 e 1080°C, com patamar de 3 horas.

3.3. Ensaio com produto acabado

Após encontrar a formulação e o processamento mais adequada para atender aos objetivos do trabalho, efetuou-se os ensaios de produto acabado, os quais direcionaram o produto ao seu melhor e mais adequado local de uso.

Os ensaios efetuados seguiram os procedimentos conforme a Norma ISO 13006 e como o objetivo deste trabalho, é a obtenção de um produto rústico não esmaltado, o ensaio de resistência à abrasão segue o mesmo procedimento adotado para produtos não esmaltados e pedras naturais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Repetibilidade das características dos lodos

Conforme resultados contidos na Tabela 4.1, constata-se que as variações das características técnicas finais dos lodos, nas condições estipuladas, com a sua devida homogeneização e mistura, não são significativas para que inviabilize o presente trabalho, já que a quantidade utilizada como amostragem é bem menor em consideração a quantidade do lote que seria utilizado para uma produção industrial. Portanto, quanto maior for este lote e quanto mais homogeneizado, menor serão as variações que ocorrerão. Podemos notar também, que o lodo B possui uma variação de suas características mais acentuada que o lodo A, isto pode ser explicado pela grande variação de massas e referências produzidas nas unidades fabris de Cocal do Sul, onde existem diferentes processos de fabricação.

Tabela 4.1 – Análise da repetibilidade das características físicas dos lodos queimados a 1100°C com valores dos desvios-padrão entre parênteses da média de 20 amostras

Lodo	Lote	Absorção de água (%)	Retração de queima (%)	Resistência à flexão (MPa)	Perda ao fogo (%)	Densidade aparente (g/cm ³)
Lodo A	1	2,26 (± 0,38)	8,93 (± 0,13)	46,82 (± 1,20)	6,94 (± 0,15)	1,95 (± 0,07)
	2	2,32 (± 0,22)	8,86 (± 0,45)	45,37 (± 2,12)	6,85 (± 0,09)	1,93 (± 0,03)
Lodo B	1	1,43 (± 0,51)	9,26 (± 0,33)	65,55 (± 0,93)	5,29 (± 0,35)	2,20 (± 0,01)
	2	1,24 (± 0,17)	9,53 (± 0,59)	68,48 (± 1,56)	5,46 (± 0,24)	2,21 (± 0,04)

4.2. Resultados das análises químicas das matérias-primas

Para um melhor entendimento e conclusões, está apresentada na tabela 4.2, a análise química das três matérias-primas em questão.

Tabela 4.2 – Análise química das matérias-primas

Óxidos Constituintes	Argila Porto Seco (% em massa)	Lodo A (% em massa)	Lodo B (% em massa)
SiO ₂	62,45	61,12	58,47
Al ₂ O ₃	20,27	14,18	16,36
TiO ₂	0,96	0,74	0,43
Fe ₂ O ₃	5,68	1,36	1,53
K ₂ O	2,97	4,14	2,39
Na ₂ O	0,13	1,58	1,80
CaO	0,06	0,52	3,94
MgO	0,57	6,33	2,79
MnO	0,05		
P ₂ O ₅	0,09		
PbO			0,20
ZnO			1,60
ZrO ₂			3,28
Cr ₂ O ₃			0,06
Perda ao fogo	6,76	6,75	7,00

Conforme análise da tabela 4.2, referente a análise química das matérias-primas em questão, observa-se que a argila possui o maior percentual de constituintes refratários como Al₂O₃ e SiO₂, chegando a 82,72%. A afirmativa anterior, também observa-se para os óxidos que fornecem coloração, onde os constituintes Fe₂O₃ e TiO₂, somam 6,64%. Quanto aos constituintes fundentes da argila, K₂O e Na₂O, este aparecem em menor percentual que nas outras matérias-primas, num total de 3,1%. Também segue a mesma afirmativa para os constituintes que podem estar associados às desgaseificações como CaO e MgO (normalmente vêm associados a carbonatos), com a soma de 0,63%.

O lodo A, possui um percentual de constituintes refratários, intermediário entre as matérias-primas em questão, 75,3%. Também serve a mesma afirmativa para a coloração, já que a soma de Fe₂O₃ e TiO₂, é de 2,1%. Já os constituintes que fornecem fundência ao material, neste lodo aparecem em maior percentual; somados K₂O e Na₂O chegam a 5,72%. Também, o mesmo acontece com o CaO e MgO, que aparecem com 6,85%, ou o maior percentual destes óxidos entre as matérias-primas analisadas.

O lodo B, dentre as matérias-primas em questão, foi o que apresentou o menor percentual na soma de constituintes refratários, 74,83%. O menor percentual entre os constituintes que fornecem coloração escura, Fe_2O_3 e TiO_2 , 2,1%. Apresentou um percentual de fundentes intermediário entre as matérias-primas em questão, com o somatório entre K_2O e Na_2O de 4,19%. E também apresentou um valor expressivo da soma de CaO e MgO , com 6,73%.

4.3. Resultados da caracterização das matérias-primas

Pode-se observar, a partir da análise da figura 4.1, que com o aumento da temperatura, a retração linear e a densidade aparente, tendem a aumentar, e a absorção de água tende a diminuir. Percebe-se também, que o lodo comporta-se normalmente entre as temperaturas de 900°C a 1100°C, já que não ocorre nenhuma deformação. Porém, acima de 1100 °C, ficaria inviável a utilização deste resíduo para a fabricação de placas cerâmicas de pavimento, como proposto neste trabalho de pesquisa, porque mesmo tendo uma diminuição na retração linear (que seria interessante), ocorre uma expansão do material, com conseqüente aumento da absorção de água e diminuição da densidade aparente.

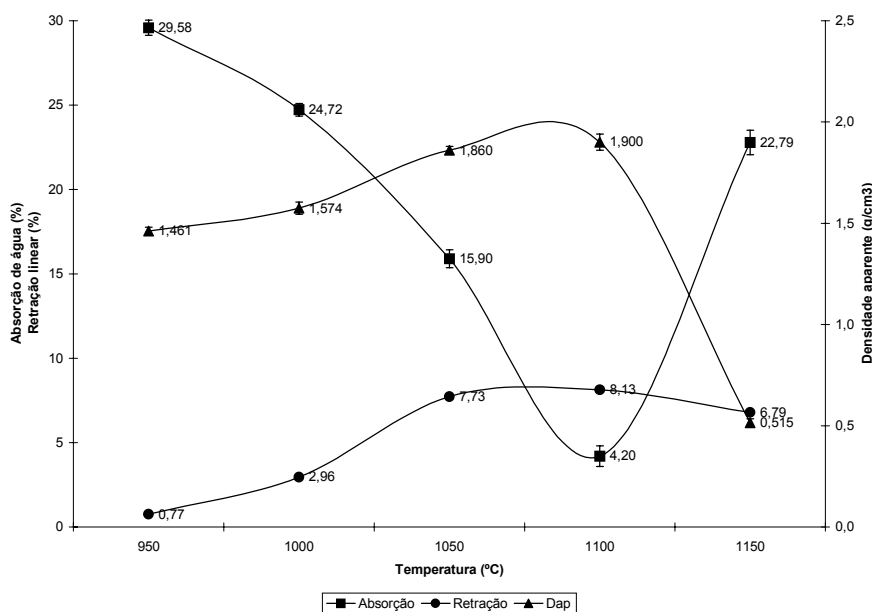


Figura 4.1 – Diagrama de gresificação do lodo A

O gráfico da figura 4.2, que refere-se a distribuição de tamanhos de partículas do lodo A, indica que 10% das partículas estão com tamanhos menores que 1,12 μm ; 50% das partículas estão com tamanhos abaixo de 5,82 μm ; 90% das partículas estão com tamanhos abaixo de 17,98 μm e que 100% das partículas estão com tamanhos abaixo de 36 μm .

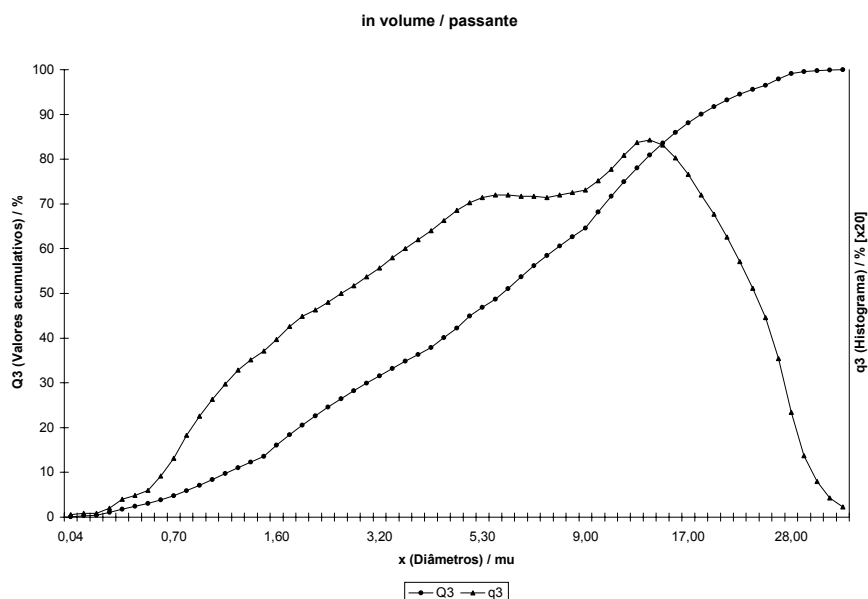


Figura 4.2 - Gráfico de distribuição de tamanho de partículas do lodo A

Como demonstra o gráfico da figura 4.3, à 58,5 °C observa-se um pico endotérmico referente à saída de água adsorvida, com uma perda de massa de 1,31 %.

Entre 200 e 600 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 4,27 %, devido à desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica. Entre 600 e 1100 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,12 %.

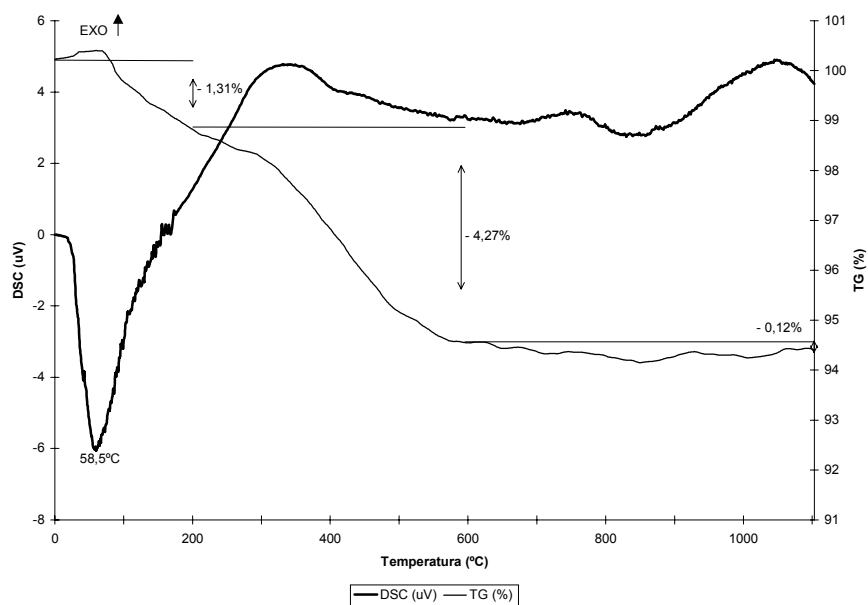


Figura 4.3 - Gráfico da análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo A

A figura 4.4, que se refere ao difratograma de raios x do lodo A, evidencia que há Quartzo (SiO_2) na amostra, Zircão [$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$], Hematita (Fe_2O_3), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), e Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], determinadas por análise racional.

Mediante análise quantitativa, este lodo evidenciou a presença de 34% de Quartzo, 24% de Zircão, 10% de Albita, 9% de Hematita e 6% de Dolomita.

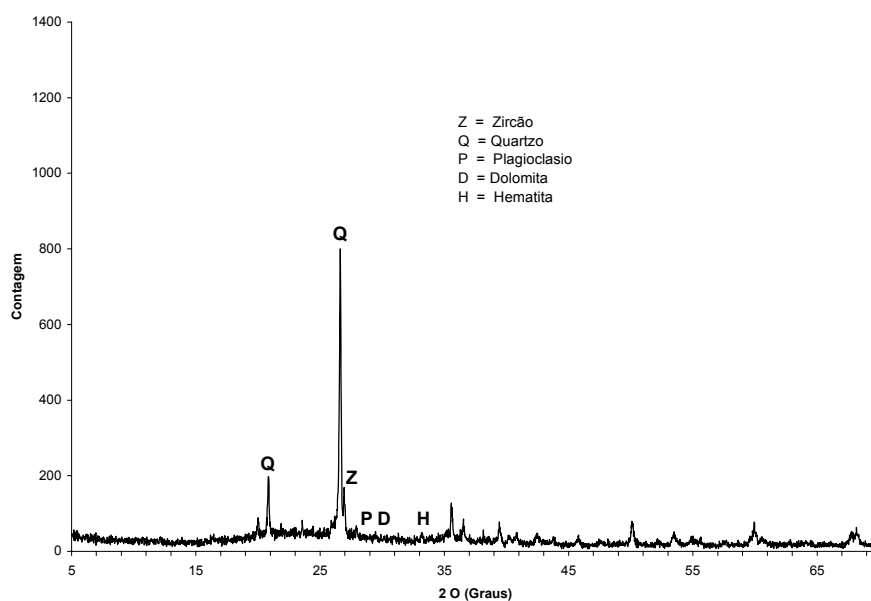


Figura 4.4 – Difratograma de raios x do lodo A

Pode-se observar, a partir da análise da figura 4.5, que o lodo B apresenta um comportamento semelhante ao lodo A. Porém, a queda na absorção de água não é tão acentuada, e na temperatura de 950°C, o material apresenta uma absorção de água mais baixa que o lodo A.

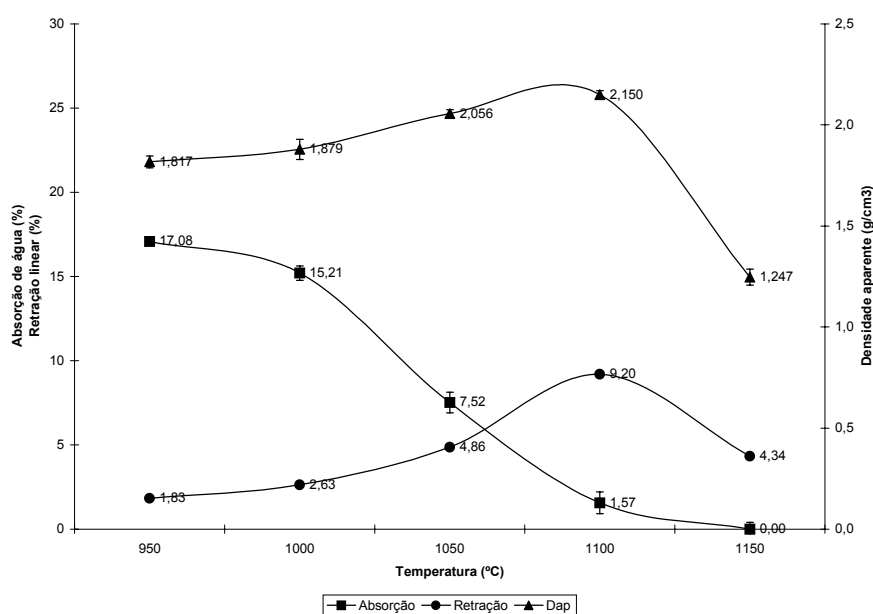


Figura 4.5 - Diagrama de gresificação do lodo B

Chegou-se a valores de absorção de água e retração linear muito interessantes acima de 1100°C, mas a densidade aparente também diminui, e, este fator não é interessante para o estudo em questão, porque ao diminuir a densidade aparente, a resistência mecânica à flexão normalmente diminui como consequência do aumento de porosidade interna do material. Claro que seria uma vantagem deixá-lo mais leve, mas teríamos que manter ao menos, as outras características técnicas dentro dos padrões.

O maior problema encontrado com relação a este material, foi a tendência a deformação piropilástica acima de 1100°C.

O gráfico da figura 4.6, que se refere a distribuição de tamanhos de partículas do lodo B, indica que 10% das partículas estão com tamanhos menores que 0,89 μm ; 50% das partículas estão com tamanhos abaixo de 4,95 μm ; 90% das partículas estão com tamanhos abaixo de 20,29 μm e que 100% das partículas estão com tamanhos abaixo de 45 μm .

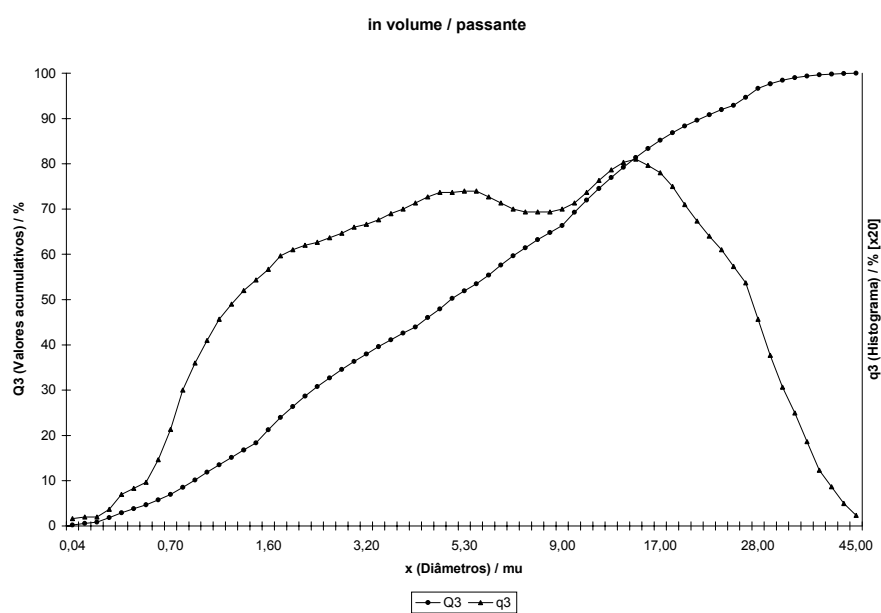


Figura 4.6 - Gráfico de distribuição de tamanho de partículas do lodo B

Analisando o gráfico da figura 4.7, percebe-se que à 56,5 $^{\circ}\text{C}$ ocorre um pico endotérmico referente à saída de água adsorvida, com uma perda de massa de 0,46 %. À 300,5 $^{\circ}\text{C}$ ocorreu um pico endotérmico referente, possivelmente, à desidroxilação de algum hidróxido, com uma perda de massa de 0,71 %. À 507,7 $^{\circ}\text{C}$ ocorreu um pico endotérmico referente à desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 2,54 %. À 574,1 $^{\circ}\text{C}$ ocorre um pico endotérmico de baixa intensidade, indicando a presença de quartzo. À 678,1 $^{\circ}\text{C}$ ocorre um pico endotérmico referente à decomposição de carbonatos, com uma perda de massa de 2,66 %. Entre 850 e 1100 $^{\circ}\text{C}$, aproximadamente, houve um ganho de massa de 0,32 %.

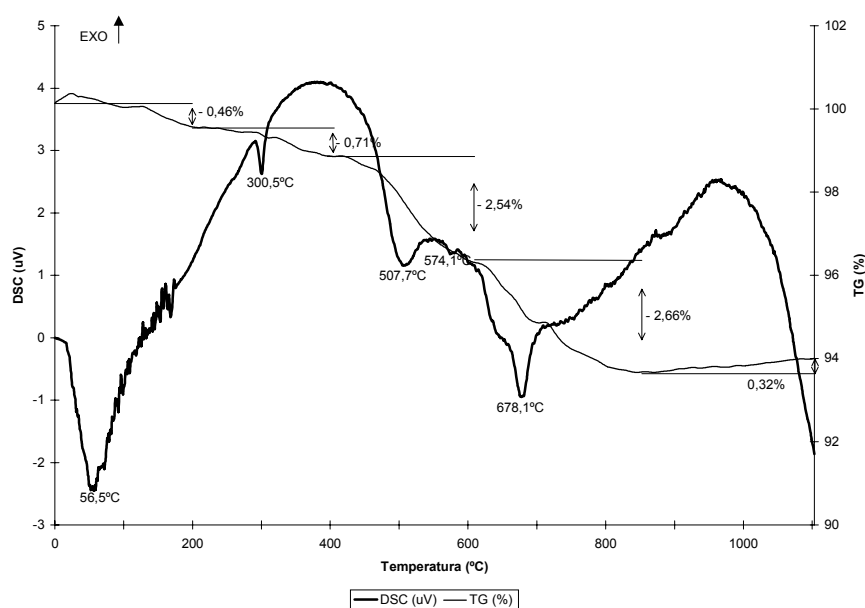


Figura 4.7 - Gráfico da análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo B

A figura 4.8, que se refere ao difratograma de raios x do lodo B, evidencia que nesta matéria-prima há presença de Quartzo (SiO_2), Feldspato (KAlSi_3O_8), Caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], Ilita (Mica branca) [$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$], Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], Calcita (CaCO_3) e Zircão [$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$]. Mediante análise quantitativa, este lodo evidenciou a presença de 23% de Quartzo, 18% de Zircão, 10% de argilominerais do grupo das Caulinitas, 10% de Dolomita, 10% de Calcita, 10% de Feldspato Alcalino e 6% de Mica branca.

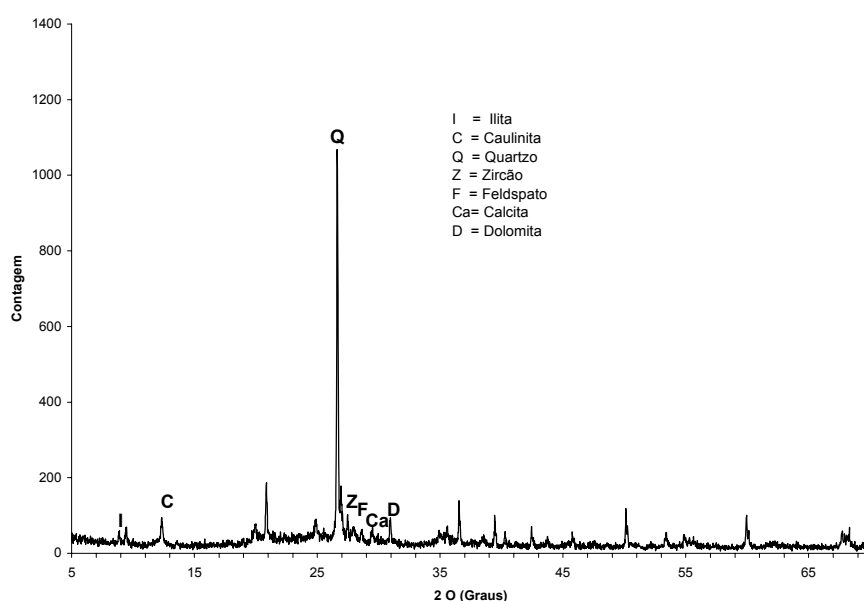


Figura 4.8 – Difratograma de raios x do lodo B

Pode-se perceber pela análise do diagrama de gresificação da figura 4.9, que a argila Porto Seco possui uma maior estabilidade térmica em relação às outras matérias-primas analisadas, mostrando que com o aumento da temperatura, tem-se um aumento gradativo da retração de queima e da densidade aparente, bem como, uma diminuição gradativa da absorção de água. Esta tendência é característica deste tipo de matéria-prima que não mostra variações bruscas com o aumento da temperatura.

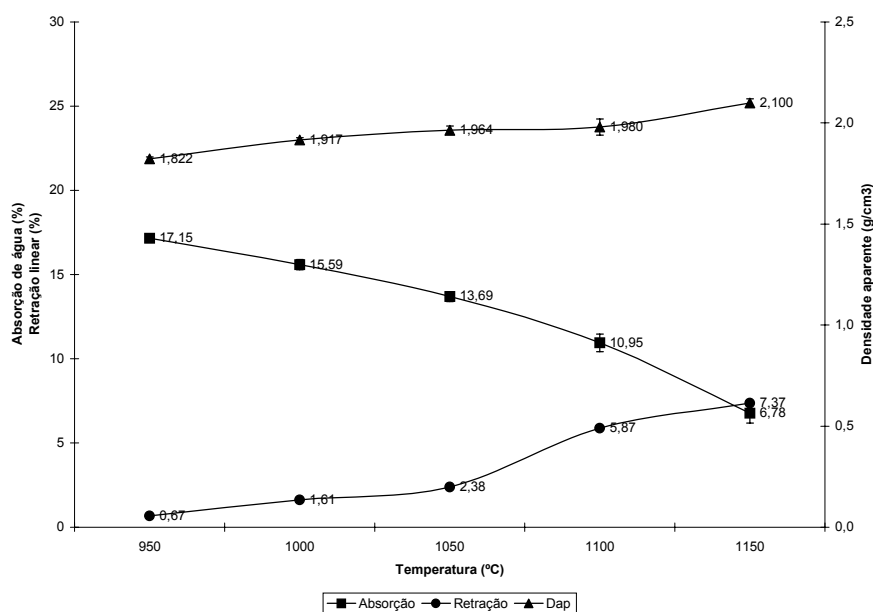


Figura 4.9 - Diagrama de gresificação da argila Porto Seco

O gráfico da figura 4.10, que se refere a distribuição de tamanhos de partículas da argila Porto Seco, indica que 10% das partículas estão com tamanhos menores que 0,89 μm ; 50% das partículas estão com tamanhos abaixo de 4,92 μm ; 90% das partículas estão com tamanhos abaixo de 20,98 μm e que 100% das partículas estão com tamanhos abaixo de 45 μm .

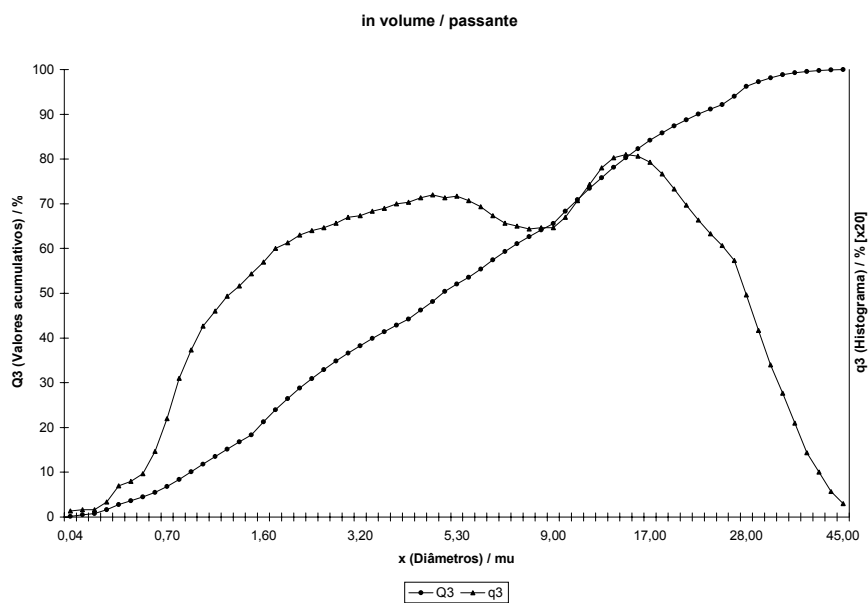


Figura 4.10 - Gráfico de distribuição de tamanho de partículas da argila Porto Seco

Como demonstra o gráfico da figura 4.11, à 54,7 °C observa-se um pico endotérmico referente à saída de água adsorvida, com uma perda de massa de 0,73 %. À 275,5 °C ocorre um pico endotérmico referente, possivelmente, à desidroxilação de algum hidróxido, com uma perda de massa de 1,39 %.

À 514,6 °C ocorre um pico endotérmico referente à desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 4,67 %. À 574,1 °C ocorre um pico endotérmico, indicando a presença de quartzo.

À 999,2 °C ocorre um pico exotérmico referente à formação de espinélios que podem dar origem a mulita. Entre 700 e 1100 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,29 %.

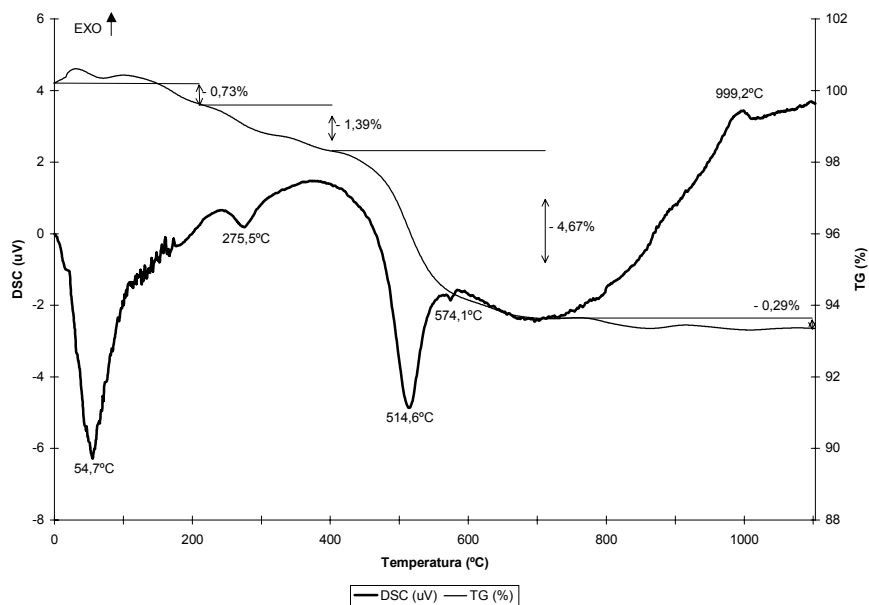


Figura 4.11 - Gráfico da análise térmica diferencial e termogravimétrica da argila Porto Seco

A figura 4.12, que se refere ao difratograma de raios x da Argila, evidencia que nesta matéria-prima há presença de Quartzo (SiO_2), Caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], Mica Muscovita [$\text{KA}_1\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$] e Hematita (Fe_2O_3). Mediante análise quantitativa, esta argila evidenciou a presença de 62% de Quartzo, 18% de argilominerais do grupo das Caulinitas, 12% de Mica branca e 7% de Hematita.

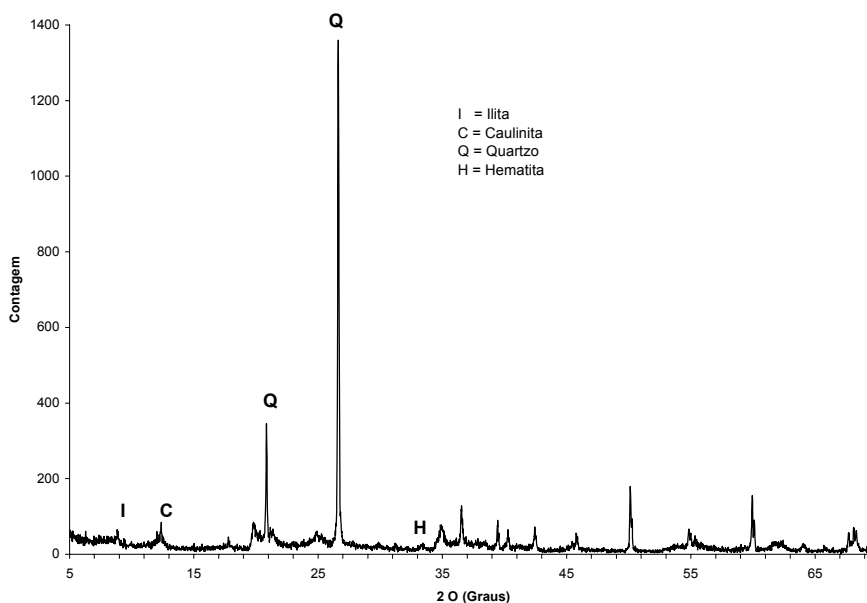


Figura 4.12 – Difratograma de raios x da argila Porto Seco

4.4. Análise e discussão das caracterizações

Dentre as matérias-primas analisadas pelos diagramas de gresificação, o lodo A foi o que apresentou a maior instabilidade, tanto pela queda muito acentuada da absorção de água até 1100°C (chegando a 4%) e aumento brusco da absorção, chegando a 22% a 1150°C, quer dizer, num intervalo de 50°C, e também por gerar uma deformação (inchamento) das amostras em temperatura superiores a 1100°C, o que restringe a utilização desta matéria-prima para temperaturas acima de 1100°C.

A argila comportou-se normalmente, não ocasionando nenhum problema ao desenvolvimento do trabalho e não delimitando valores de uso. O lodo B, apresenta-se como uma matéria-prima interessante para ser utilizada em misturas, porque este rejeito forma bastante fase líquida e se for utilizado juntamente com uma matéria-prima que forneça um pouco de estabilidade dimensional da placa cerâmica, não haverá deformações e provavelmente será possível obter boas características técnicas finais, ou seja, um ótimo fundente.

A argila e o lodo B, apresentaram-se idênticos referente às suas granulometrias, contendo 50% da granulometria abaixo de 4,95 μm . O lodo B, segue as mesmas características por possuir um alto percentual de materiais plásticos (argilas) na sua composição. Grande parte deste lodo é formado por matérias-primas que compõem massas de piso de monoqueima. Porém a sua fração grossa é marcada e mais alta que a do lodo A, por possuir percentuais de frita cerâmica (vidro), decorrente do grande percentual de esmalte na sua composição. Já o lodo A, possui muito material não-plástico em sua composição (quartzo, feldspatos), mas este material é finamente moído, para conferir as características finais desejadas em massas porcelânicas, fazendo com que a granulometria da fração grossa deste lodo fique mais fina que o lodo B e a argila. Porém, a sua fração fina (abaixo de 50%) ficou mais grossa que a do lodo B e que a da argila, porque este possui uma fração mais “dura” e não moída, decorrente do polimento das placas de porcelanato no final do processo, quer dizer, o resíduo deste polimento vai direto para a recuperação, com a própria granulometria, deixando a fração fina deste lodo, mais grossa (abaixo de 5,82 μm) que a do lodo B e que a da argila.

O lodo A, possui uma curva granulométrica tendendo a monomodal, o que dificulta o empacotamento de partículas e com isso, dificultando a densificação na queima e diminuindo a densidade aparente após queima. Já a argila e o lodo B apresentam uma curva tendendo a bimodal, o que auxilia no empacotamento e facilita a densificação após a queima.

A análise química das matérias-primas mostra que a argila apresentou-se mais refratária porque possui um alto percentual de óxidos fornecedores de refratariedade, principalmente a alumina (Al_2O_3), chegando a 20,27% e um baixo percentual de materiais que fornecem uma certa fundência como o K_2O e Na_2O , formando assim, pouca fase líquida, apresentando uma alta absorção de água. Quanto aos lodos, além de possuírem um baixo percentual de óxidos refratários, apresentam um alto percentual de materiais fundentes, formando assim, fase líquida entre os componentes, suficiente para diminuir sua absorção de água, densificar bem o material, reduzindo a sua porosidade e aumentando assim, a sua resistência mecânica.

Os dois lodos apresentam-se bastante semelhantes em relação às suas características de fundência e refratariedade. São semelhantes também em sua estabilidade térmica, ou seja, menor que a argila. Aumentando a temperatura de queima, acima de $1100^\circ C$, os dois lodos, quando analisados isoladamente passam por variações bastante significativas, porém com intensidades deferentes.

O lodo A se deforma com aumento de volume (provavelmente por conter magnésio ou pela queima do carbetto de silício contido nos abrasivos do polimento). Quanto ao lodo B, acima desta temperatura, se deforma, em consequência da grande formação de fase líquida decorrente do alto percentual de fritas e, conforme análise química, por conter um certo percentual de óxido de chumbo (material fundente).

4.5. Resultados dos ensaios de plasticidade pelo método de Pfefferkorn

Pela análise efetuada por meio dos resultados dos gráficos de plasticidade das figuras 4.13, 4.14 e 4.15, constata-se que a argila pela sua própria constituição ílítico-caulinítica e alta concentração de hematita (Fe_2O_3), apresenta média plasticidade, mantendo as suas características primordiais para uma formulação de massa cerâmica, que é a plasticidade, porém não tendo a plasticidade habitual das argilas para conformação por extrusão.

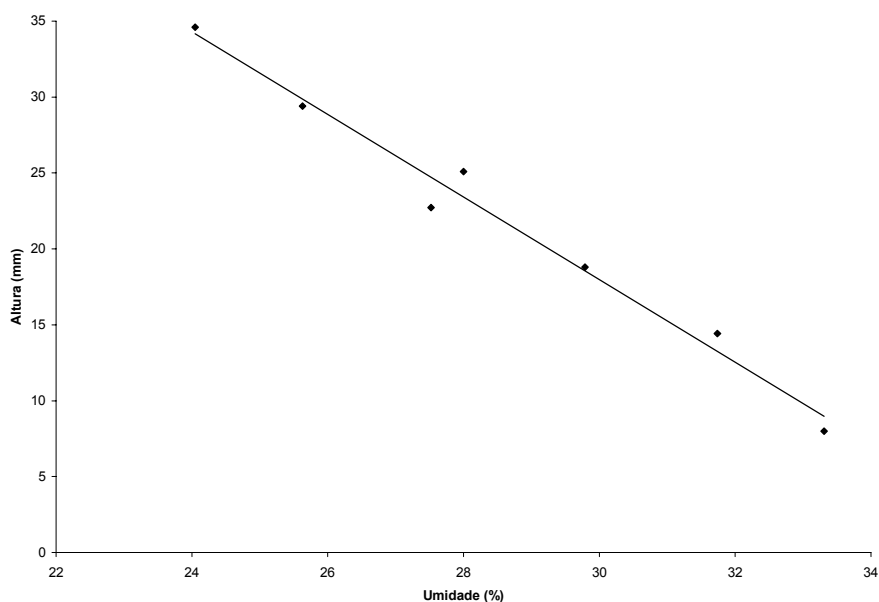


Figura 4.13 – Gráfico de plasticidade da Argila Porto Seco, com fator de correlação linear (R^2) de 0,980.

O lodo B, mesmo tendo um percentual considerável de fritas cerâmicas (vidro) na sua composição, possui a melhor plasticidade, porque possui em sua composição, alto percentual de massas cerâmicas, dentre elas, massas de piso de monoqueima, a qual possui uma alto percentual de argilas plásticas e fundentes.

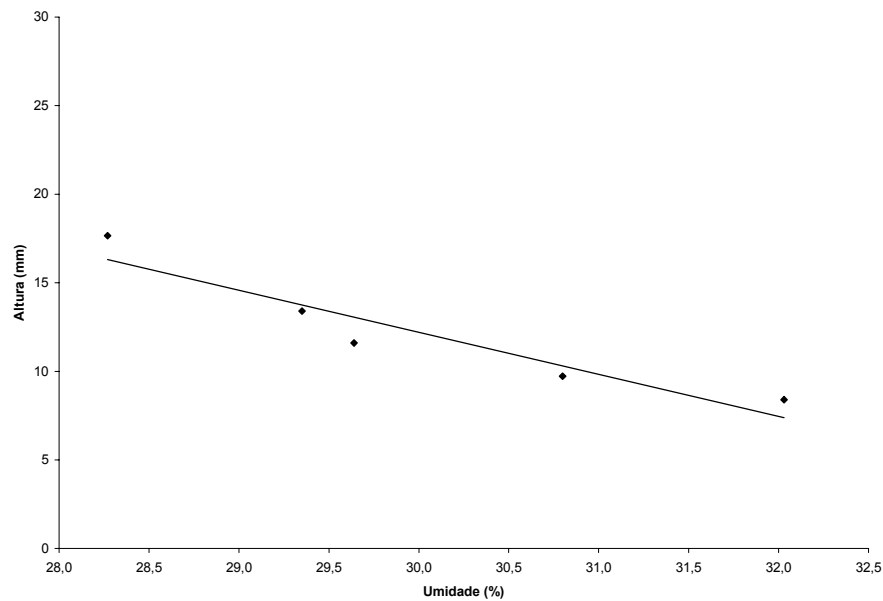


Figura 4.14 – Gráfico de plasticidade do Lodo B, com fator de correlação linear (R^2) de 0,896.

Já o lodo A, possui a menor plasticidade, porque em sua composição está o resíduo deixado pelas pedras abrasivas na fase de polimento do porcelanato técnico. Este resíduo é formado por partículas de porcelanato, o qual já sofreu o tratamento térmico e restos de abrasivos e carbeto de silício, decorrentes do desgaste efetuado na linha de produção.

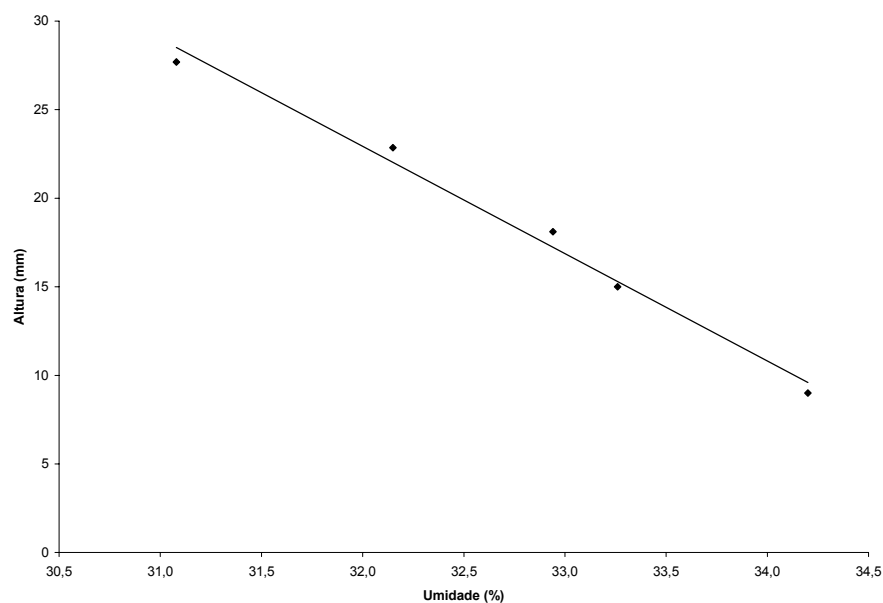


Figura 4.15 – Gráfico de plasticidade do Lodo A, com fator de correlação linear (R^2) de 0,988.

O lodo A possui um percentual de massa cerâmica, porém além de estar em menor percentual na composição, esta massa possui alto percentual de materiais não-plásticos (feldspatos).

4.6. Resultados da caracterização das formulações prensadas laboratorialmente

Conforme mostra o gráfico da figuras 4.16, referente a absorção de água das formulações, a formulação F6 foi a que apresentou a maior resistência mecânica à flexão (39,00 MPa) e a formulação F5 foi a que apresentou o menor valor (31,14 MPa). Porém, levando em consideração que o valor mínimo para o produto proposto é de 18 MPa, todas as formulações ficaram dentro dos parâmetros necessários.

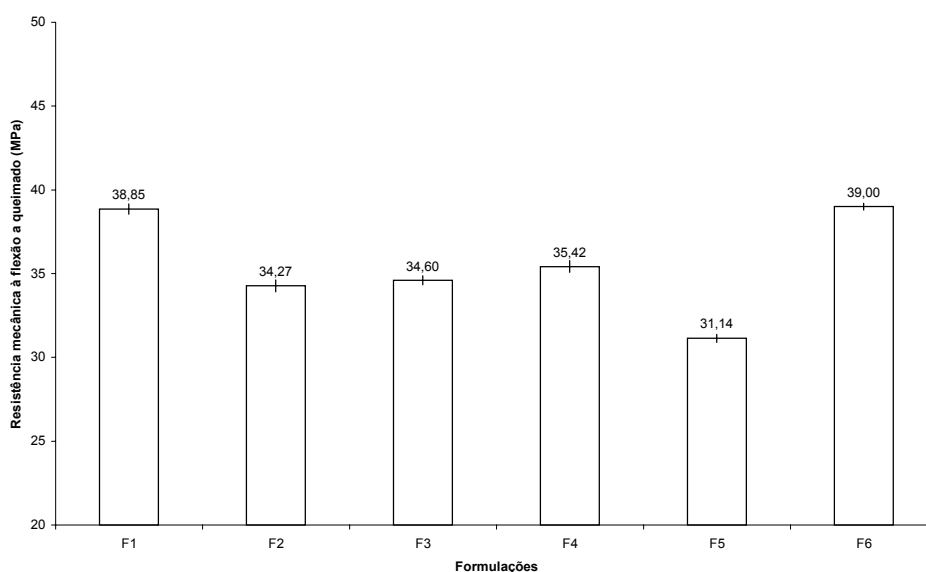


Figura 4.16 – Gráfico da resistência mecânica à flexão de corpos-de-prova queimados a 1100°C das formulações prensadas laboratorialmente.

De acordo com o gráfico da Figura 4.17, a formulação F1 foi a que apresentou o menor valor de absorção de água (5,23%) e a formulação F2 foi a que apresentou o maior valor (10,48%). Levando em consideração que para a classificação do produto proposto, a absorção de água tem que ser menor que 10%, a única formulação que não atendeu foi a F2.

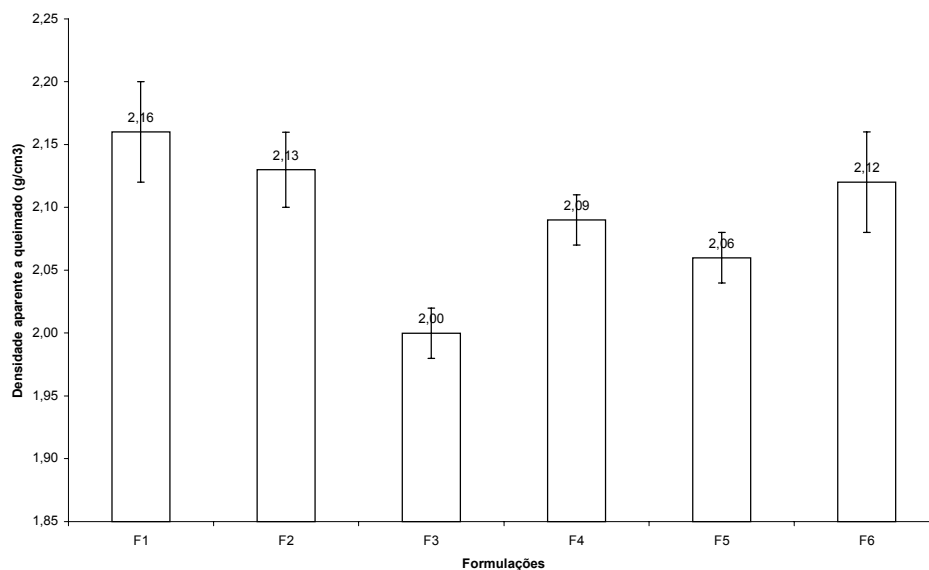


Figura 4.17 – Gráfico da densidade aparente de corpos-de-prova queimados a 1100°C de formulações prensadas laboratorialmente.

Com a análise do gráfico da figura 4.18, percebe-se que a formulação F1 apresentou o maior valor de densidade aparente (queimado) ($2,16\text{g/cm}^3$) e a formulação F3 apresentou o menor valor ($2,00\text{g/cm}^3$). Os produtos cerâmicos normalmente apresentam após queimados, no mínimo $2,00\text{g/cm}^3$. Porém não existe um valor mínimo ou máximo de densidade aparente relacionada a uma especificação técnica. Assim sendo, todas as formulações são aceitas.

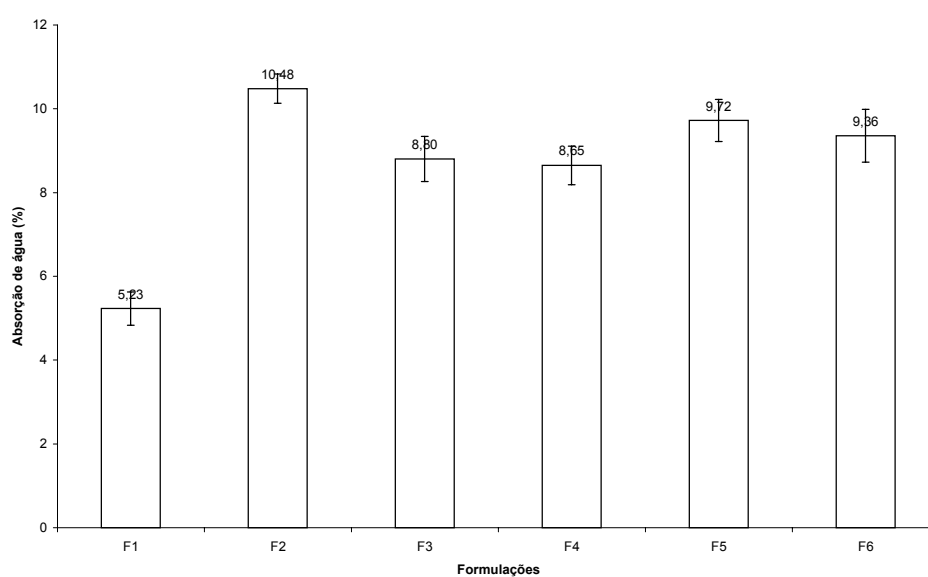


Figura 4.18 – Gráfico da absorção de água de corpos-de-prova queimados a 1100°C de formulações prensadas laboratorialmente

Numa primeira análise, todas as formulações teriam condições de serem trabalhadas para o produto em questão, exceto a formulação F2 que apresentou a absorção acima do especificado por norma. Porém, ficaria mais adequado verificar as características desta formulações também conformadas por extrusão, já que seria o método de conformação proposto pelo trabalho, para chegar até um pavimento com absorção abaixo de 10%. Então partiu-se para a análise laboratorial destas formulações com os corpos-de-prova conformados por extrusão.

4.7. Resultados da caracterização das formulações extrudadas laboratorialmente

Conforme o gráfico da figura 4.19, na temperatura de queima de 1050°C, a formulação F1 foi a que apresentou a maior resistência mecânica à flexão (24,88 MPa) e a formulação F6 foi a que apresentou o menor valor (16,84 MPa). Levando em consideração que o valor mínimo para o produto proposto é de 18 MPa, todas as formulações ficaram dentro dos parâmetros necessários, menos a F6.

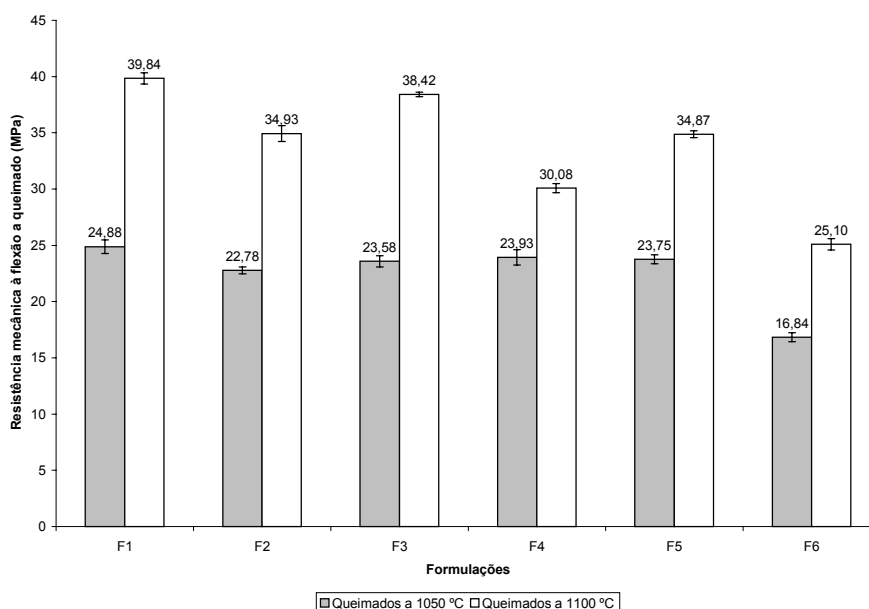


Figura 4.19 – Gráfico da resistência mecânica à flexão dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.

A análise do gráfico da figura 4.20, mostra que a formulação F3 foi a que apresentou a maior retração linear de queima (6,63%) e a formulação F4 foi a que apresentou o menor valor (4,02%). Porém, levando em consideração que não existe um valor mínimo ou máximo de retração de queima, todas as formulações são aceitas.

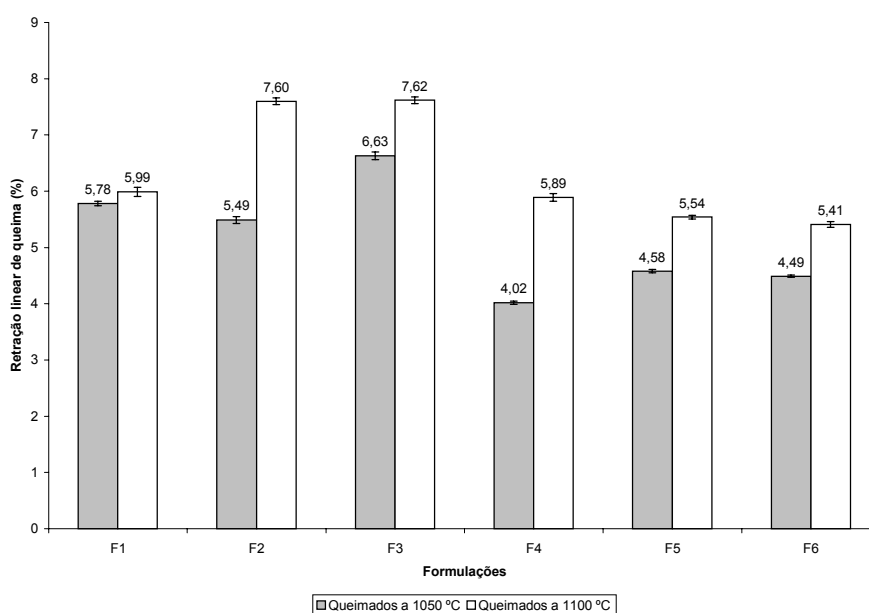


Figura 4.20 – Gráfico da retração linear dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.

No gráfico da figura 4.21, observa-se que a formulação F1 foi a que apresentou o menor valor de absorção de água (9,60%) e a formulação F6 foi a que apresentou o maior valor (14,10%). Levando em consideração que para a classificação do produto proposto, a absorção de água tem que ser menor que 10%, a única formulação que atendeu foi a F1.

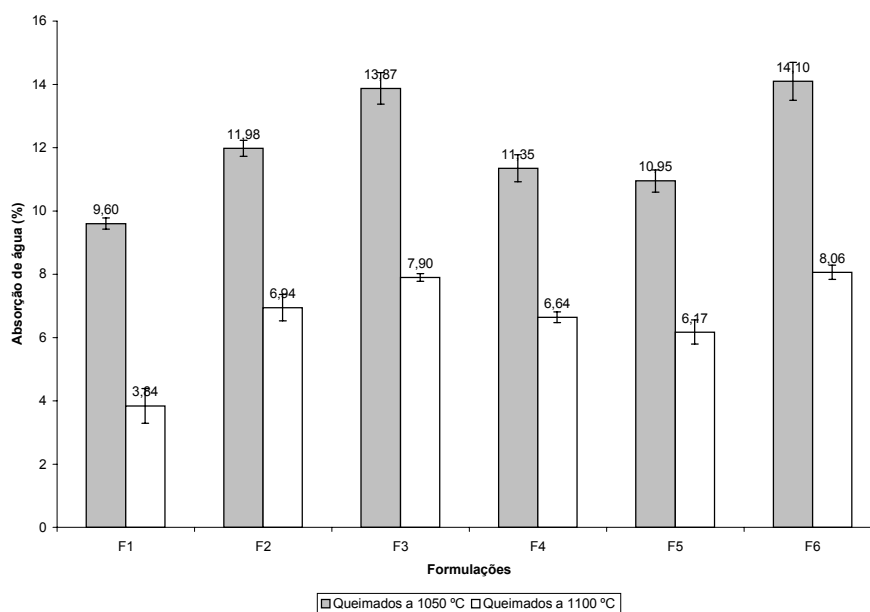


Figura 4.21 – Gráfico da absorção de água dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.

E, a análise do gráfico da figura 4.22, demonstra que a formulação F1 apresentou o maior valor de densidade aparente após queima ($1,99\text{g/cm}^3$) e a formulação F6 apresentou o menor valor ($1,88\text{ g/cm}^3$). Levando em consideração que não existe um valor mínimo ou máximo de densidade aparente, todas as formulações são aceitas.

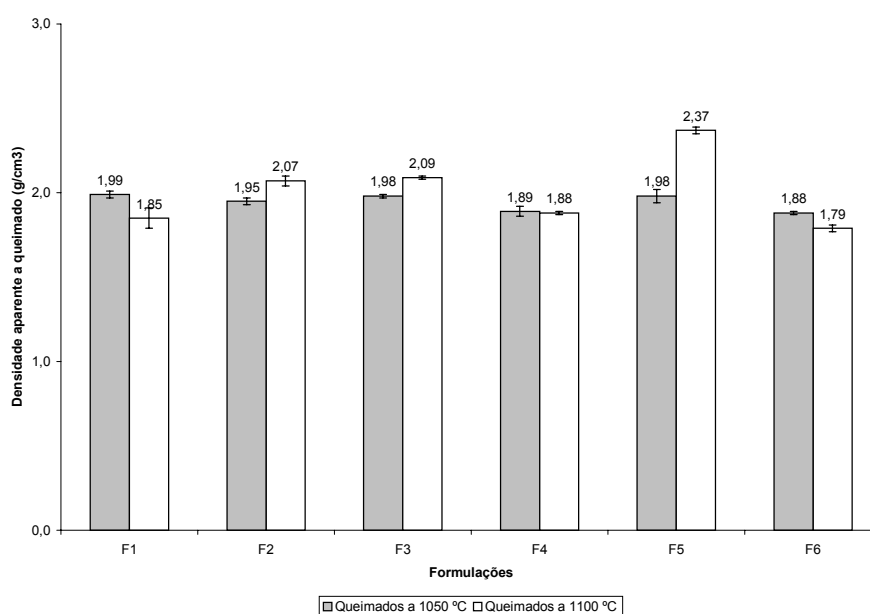


Figura 4.22 – Gráfico da densidade aparente dos corpos-de-prova queimados a 1050 e 1100°C das formulações extrudadas laboratorialmente.

Para as amostras extrudadas, e queimadas na temperatura de 1050°C, somente a F1 atendeu ao requisito básico de absorção de água (9,6%) para o trabalho proposto, que é de no máximo 10%. E somente a F6 não atendeu à resistência mecânica mínima (18 MPa), ficando com 16,84 MPa.

Com relação aos outros parâmetros considerados, todas as formulações ficaram dentro das especificações. Resumindo os resultados, poderia se dizer que nos ensaios laboratoriais, das amostras conformadas por extrusão neste trabalho, somente a formulação F1 atenderia às especificações.

Já na temperatura de queima de 1100°C, a formulação F1 foi a que apresentou a maior resistência mecânica à flexão (39,84 MPa) e a formulação F6 foi a que apresentou o menor valor (25,10 MPa). Porém, levando em consideração que o valor mínimo para o produto proposto é de 18 MPa, todas as formulações ficaram dentro dos parâmetros necessários.

A formulação F3 foi a que apresentou a maior retração linear de queima (7,62%) e a formulação F6 foi a que apresentou o menor valor (5,41%). Levando em consideração que não existe um valor mínimo ou máximo de retração de queima todas as formulações são aceitas, porém é interessante que a retração seja pequena e que varie pouco, fornecendo uma boa estabilidade dimensional.

A formulação F1 foi a que apresentou o menor valor de absorção de água (3,84%) e a formulação F6 foi a que apresentou o maior valor (8,06%). Levando em consideração que para a classificação do produto proposto, a absorção de água tem que ser menor que 10%, todas as formulações ficaram dentro dos parâmetros necessários.

A formulação F5 apresentou o maior valor de densidade aparente (2,37g/cm³) e a formulação F6 apresentou o menor valor (1,49 g/cm³). Assim sendo, todas as formulações são aceitas.

Para as amostras extrudadas, e queimadas na temperatura de 1100°C, todas as formulações atenderam aos requisitos básicos.

4.8. Análise geral comparativa dos resultados da caracterização das formulações por extrusão e por prensagem laboratorial

Nenhuma das amostras preparadas pela conformação por prensagem laboratorial tiveram problemas quanto à formação das amostras ou trincas decorrentes da secagem ou queima. Já as amostras preparadas por extrusão tiveram vários problemas, como trincas e quebras de corpos-de-prova. Quanto ao processo de extrusão, as formulações F1, F3 e F5, comportaram-se normalmente, sem problemas.

A formulação F4 apresentou uma média dificuldade na extrusão e houve trincas de secagem nos corpos-de-prova. Já as formulações F2 e F6, apresentaram uma alta dificuldade na extrusão, resultando em corpos-de-prova com trincas na saída da extrusora e quebra na secagem.

Por prensagem somente a formulação F2 seria descartada para a temperatura de 1100°C, por apresentar absorção de água acima dos 10%. A formulação F1 surpreendeu com o mais baixo valor de absorção de água (5,23%). Além da absorção, a formulação F1 também resultou em maior densidade aparente após queima (2,16 g/cm³) e não a maior, mas ficou em segundo lugar como a maior resistência mecânica após queima (38,85 MPa).

Concluindo então nestas condições, num primeiro momento, a formulação F1 seria a escolhida como a melhor formulação dentre as que foram propostas. Porém, seria necessário verificar as características das formulações também pelo método de extrusão laboratorial, porque este é o método de conformação proposto neste trabalho.

Das formulações extrudadas e queimadas a temperatura de 1050°C, somente a formulação F1 alcançou a absorção de água adequada (9,60%), abaixo dos 10% proposto. Apresentou também a maior resistência mecânica à flexão entre as formulações (24,88 MPa) e a maior densidade aparente após queima (1,99 g/cm³), além de apresentar uma retração de queima que, não foi das maiores entre as formulações (5,78%).

Das formulações extrudadas e queimadas a 1100°C, todas alcançaram as características básicas para o trabalho. Destaca-se novamente a formulação F1, com a maior resistência mecânica à flexão

(39,84 MPa) e a menor absorção de água (3,84%). Porém a sua densidade aparente não foi a maior, ficando abaixo do esperado ($1,85 \text{ g/cm}^3$). Outra formulação que se destacou nesta temperatura foi a F5, apresentando a menor absorção de água após a formulação F1, com (6,17%) e com a maior densidade aparente ($2,37 \text{ g/cm}^3$).

Após analisar todos os valores obtidos com os ensaios de caracterização e também pelo aspecto qualitativo das formulações no decorrer dos processos envolvidos para estas caracterizações, as formulações que atenderam aos pré-requisitos básicos foram as formulações F1 e F5. A F1 pelos resultados conseguidos e a F5 pela demanda do rejeito gerado.

Constata-se então que para dar sequência ao trabalho, serão utilizadas estas formulações em provas semi-industriais, para aí então, escolher aquela que melhor atende ao objetivo do trabalho.

4.9. Resultados dos diagramas de gresificação das formulações selecionadas para teste semi-industrial

Conclui-se com o gráfico da figura 4.2.3, que com o aumento da temperatura, a formulação F1 apresentou uma diminuição da absorção de água, passando de 21,6% a 950°C , e chegando até o valor de 5,17% na temperatura de 1150°C . Com a densidade aparente desta formulação, aconteceu o oposto, ou seja, com o aumento da temperatura, houve um aumento da densidade aparente, passando de $1,67 \text{ g/cm}^3$ a 950°C , e chegando a $2,13 \text{ g/cm}^3$ a 1100°C . Na temperatura de 1150°C , houve uma diminuição da densidade aparente ($1,09 \text{ g/cm}^3$).

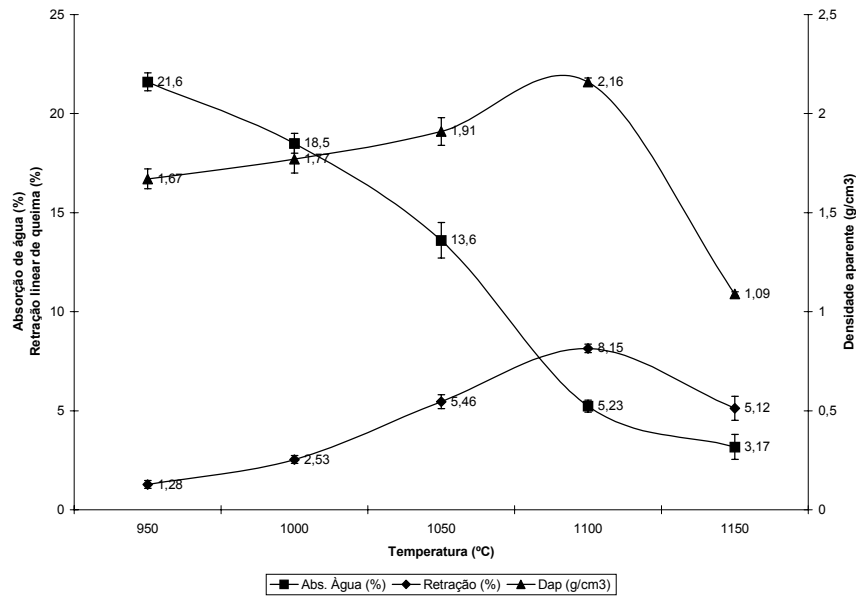


Figura 4.23 – Diagrama de gresificação da formulação 1

Já a formulação F5, conforme gráfico da figura 4.24, com o aumento da temperatura, apresentou uma diminuição da absorção de água, passando de 20,8% a 950°C, e chegando ao valor de 4,87% na temperatura de 1150°C. Para a densidade aparente desta formulação ocorreu o oposto também, ou seja, com o aumento da temperatura, houve um aumento da densidade, passando de 1,69 g/cm³ a 950°C, e chegando a 2,16 g/cm³ a 1100°C. Na temperatura de 1150°C, também houve uma diminuição da densidade aparente (1,28 g/cm³).

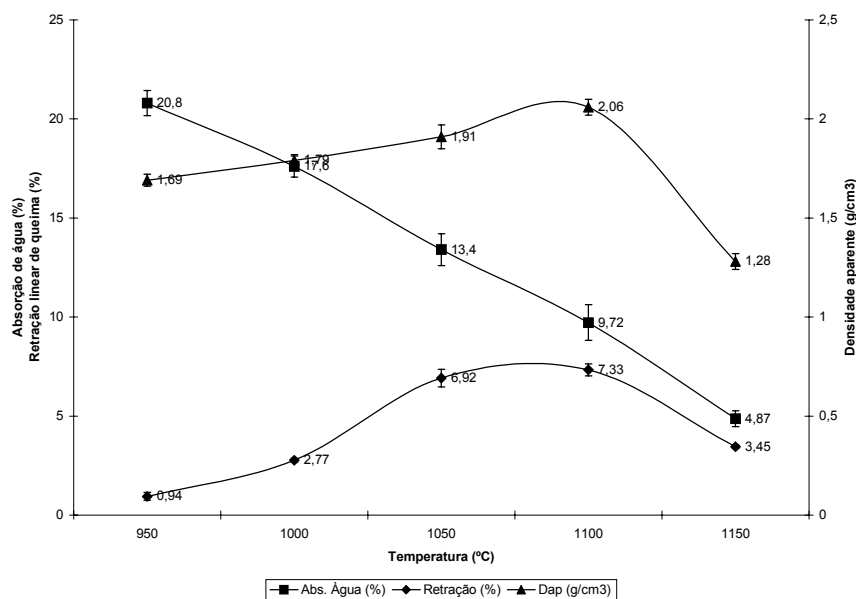


Figura 4.24 – Diagrama de gresificação da formulação 5

Fazendo uma avaliação dos resultados dos diagramas de gresificação das duas formulações, chega-se à conclusão que ambas apresentaram tendências semelhantes. Nota-se um ganho na absorção de água e na densidade aparente do material, quando se atinge a temperatura de 1150°C, porém, este ganho é limitado pela deformação dos corpos-de-prova, inviabilizando o objetivo do trabalho. Por isso, para se dar sequência ao trabalho, adotou-se a temperatura máxima de queima de 1100°C, para que não ocorra o problema citado. Claro que seria viável uma absorção de água baixa e uma densidade aparente após queima também baixa, já que o material seria mais impermeável e mais leve. No entanto, a deformação é um fator limitador, além do que, utilizando uma temperatura de queima mais baixa, a indústria cerâmica, provavelmente teria uma economia de combustível e tempo em sua produção.

4.10. Resultados da caracterização física das formulações após processamento semi-industrial na Eliane Refratários

De um modo geral, mediante a análise dos resultados da Tabela 4.3, foi constatado que as duas formulações comportaram-se semelhantemente quando submetidas a diferentes temperaturas, e para todos os casos foi alcançada a resistência mecânica mínima exigida (18 MPa) e a absorção de água abaixo de 10%.

Tabela 4.3 – Resultados da caracterização física das formulações F1 e F5 extrudadas na Eliane Refratários, em diferentes condições de queima, com valores dos desvios-padrão entre parênteses e média de 20 amostras.

Temperatura de queima (°C)	Formulação	Absorção de água (%)	Retração de queima (%)	Resistência à flexão (MPa)	Perda ao fogo (%)	Densidade aparente (g/cm ³)
1000	F1	9,84 (± 0,86)	7,33 (± 0,32)	18,56 (± 1,05)	6,26 (± 0,30)	1,81 (± 0,04)
	F5	8,47 (± 1,06)	7,26 (± 0,48)	19,42 (± 1,44)	6,44 (± 0,28)	1,83 (± 0,06)
1040	F1	5,21 (± 1,23)	7,42 (± 0,53)	22,67 (± 1,24)	6,35 (± 0,15)	2,12 (± 0,02)
	F5	4,61 (± 1,34)	8,15 (± 0,22)	24,53 (± 0,98)	6,76 (± 0,02)	2,15 (± 0,01)
1050	F1	4,85 (± 1,20)	5,72 (± 0,45)	25,12 (± 1,38)	5,33 (± 0,17)	1,96 (± 0,02)
	F5	5,24 (± 0,94)	5,54 (± 0,29)	24,96 (± 1,72)	5,28 (± 0,38)	1,94 (± 0,02)
1075	F1	8,41 (± 1,12)	6,22 (± 0,61)	26,45 (± 0,74)	6,12 (± 0,42)	2,05 (± 0,04)
	F5	7,35 (± 0,78)	6,74 (± 0,57)	25,63 (± 1,12)	6,32 (± 0,26)	2,07 (± 0,01)
1080	F1	1,26 (± 0,54)	9,02 (± 0,25)	38,46 (± 2,00)	6,06 (± 0,12)	2,29 (± 0,01)
	F5	0,28 (± 0,92)	9,38 (± 0,33)	42,25 (± 1,77)	6,88 (± 0,20)	2,31 (± 0,01)
1100	F1	2,47 (± 1,09)	8,56 (± 0,41)	22,35 (± 1,60)	5,54 (± 0,41)	1,65 (± 0,05)
	F5	3,26 (± 0,97)	7,84 (± 0,32)	21,63 (± 1,10)	5,17 (± 0,19)	1,63 (± 0,03)

O melhor resultado de absorção de água foi conseguido na temperatura de 1080°C, em ciclo de 5 horas, onde houve temperatura e tempo necessários para que o material conseguisse uma boa formação de fase líquida, resultando numa diminuição da porosidade. Além disso, atingiu também a maior densificação, e, conseqüentemente, a maior resistência mecânica. Porque conforme a literatura, os poros na maioria as ocasiões são propagadores de trincas.

Nos tratamentos térmicos onde utilizou-se uma maior velocidade de queima, as placas cerâmicas não apresentaram boas características estéticas, porque houve o aparecimento do defeito denominado “coração negro”. Este, é causado pelo alto percentual de matéria orgânica (Carbono) em argilas, associado a um ciclo de queima muito rápido, o qual é caracterizado por uma maior densificação das superfícies da placa cerâmica, impedindo as reações de oxigenação e sinterização no interior da mesma, causando uma mancha escura no seu interior e, em casos mais extremos até mesmo o inchamento da placa cerâmica, podendo deformá-la. Foi o que aconteceu com o experimento utilizando a temperatura de 1075°C e o ciclo de 60 minutos, onde houve a formação do fenômeno citado. Já com o experimento na temperatura de 1100°C, houve o inchamento e deformação da placa cerâmica, este fenômeno, segundo (RIELLA et al, 1999), acontece quando formulações cerâmicas apresentam a formação de uma fase líquida (entre 1000 a 1250°C) e, ao reagirem com os carbetos ou nitretos (SiC, WC, HfC, TaC, NbC, ZrC, etc.), liberam gases (CO₂ e N₂), e estes gases são responsáveis por gerarem poros fechados levando a uma diminuição da densidade do produto.

Nas temperaturas mais baixas (1000, 1040 e 1050°C), conseguiu-se também valores bastante interessantes e características dentro dos propósitos do trabalho. Nos casos de queima a 1000 e 1040°C com vantagem adicional, porque foram efetuados em fornos industriais, que já estão em funcionamento, ao contrário do experimento utilizando a temperatura de 1080°C, que resultou em excelentes resultados, porém a queima efetuou-se em forno laboratorial.

Na temperatura de 1100°C, ocorreu um fato interessante, porque as placas alcançaram as características exigidas pelo trabalho, porém, ocorreram deformações (inchamento), inviabilizando-as a esta temperatura e para este estudo. Mas, talvez as características apresentadas por este material, sejam

interessantes para outros desenvolvimentos, porque além de apresentar uma baixa absorção de água e alta resistência mecânica, o material apresentou-se mais leve (baixa densidade).

Finalizada esta etapa, elegeu-se a formulação F5 como a mais apropriada para dar sequência em uma prova semi-industrial na Cerâmica Solar. Primeiramente, porque os seus resultados são melhores que os da formulação F1; e, em segundo lugar, porque a formulação F5 contém o dobro do percentual de lodo A em relação ao lodo B, sendo que a demanda de lodo A na fábrica de porcelanato técnico, é praticamente o dobro da demanda do lodo B, causando assim, um equilíbrio no ajuste de fornecimento de ambos os rejeitos. Esta formulação também será submetida a queima a 1080°C em forno industrial nas mesmas condições de curva das temperaturas de 1000 e 1040°C, para verificar se mantêm os resultados laboratoriais.

4.11. Resultados da caracterização física da formulação após processamento industrial na Cerâmica Solar

Mediante análise da tabela 4.4, a qual indica os resultados obtidos com os processamentos (preparação das placas) da formulação F5 na Cerâmica Solar, e tratamento térmico na Eliane Refratários, chega-se a resultados satisfatórios com a temperatura de 1060°C e 17 horas de permanência do material dentro do forno.

Tabela 4.4 – Resultados da caracterização física da formulação F5 extrudada na Cerâmica Solar, em diferentes condições de queima, com valores dos desvios-padrão entre parênteses e média de 20 amostras.

Temperatura de queima (°C)	Absorção de água (%)	Retração de queima (%)	Resistência à flexão (MPa)	Perda ao fogo (%)	Densidade aparente (g/cm ³)
950	15,28 (± 2,13)	9,58 (± 0,29)	17,48 (± 1,94)	6,54 (± 0,46)	1,93 (± 0,09)
1060	2,25 (± 1,38)	11,82 (± 0,17)	32,28 (± 1,10)	7,45 (± 0,25)	2,23 (± 0,02)

Obs.: na temperatura de 1080°C, as placas deformaram

O grau de sinterização deste material também melhorou em relação às temperaturas anteriores (1000 e 1040°C), ou seja, é visível a maior formação de fase vítrea e consequente porosidade fechada (Figuras 4.25, 4.26 e 4.27).

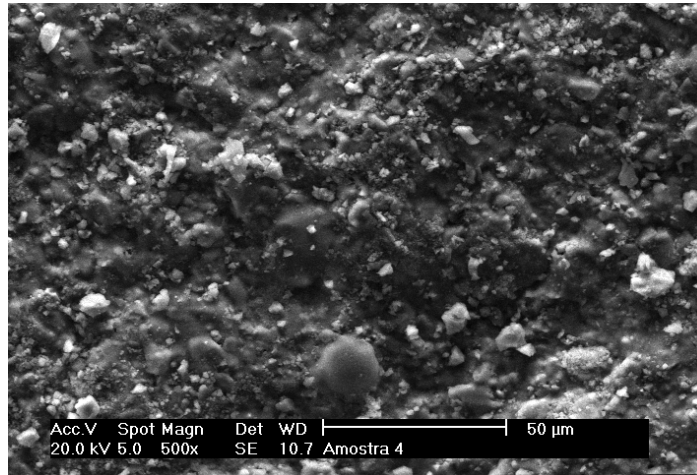


Figura 4.25 – Micrografia de fratura de corpo-de-prova da formulação F5 queimada a 1000°C

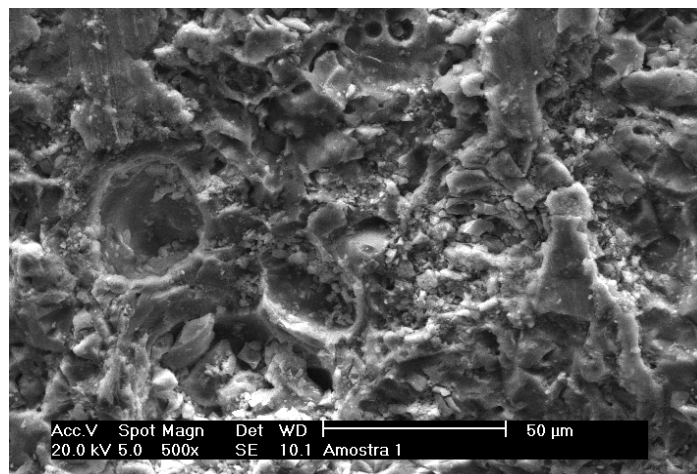


Figura 4.26 – Micrografia de fratura de corpo-de-prova da formulação F5 queimada a 1040°C

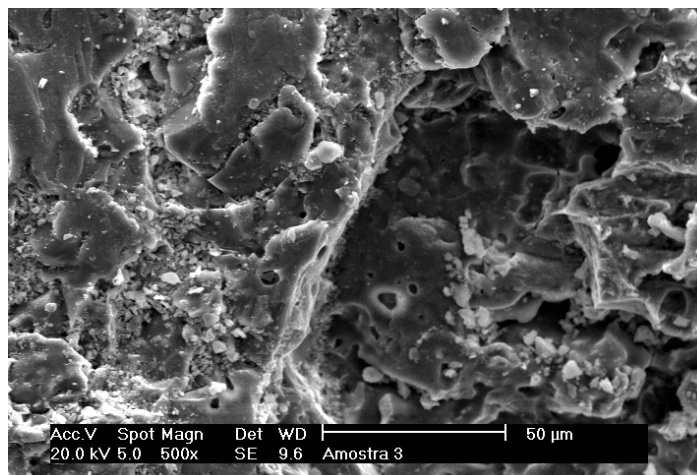


Figura 4.27 – Micrografia de fratura de corpo-de-prova da formulação F5 queimada a 1060°C

As amostras que foram tratadas termicamente a 950°C, não apresentaram boas características técnicas finais, obtendo uma alta absorção de água e uma baixa resistência mecânica após queima, em relação a proposta deste trabalho. Estes fatos foram ocasionados pela baixa temperatura de queima, que não permitiu a formação de quantidade suficiente de fase líquida para fechar mais a porosidade. Isto porque os modificadores de rede, como o K e Na, na massa cerâmica, somente começam a reagir em torno de 1000°C e comportam-se como fundentes enérgicos acima de 1100°C (AMOROS, 1985).

Porém, para utilização como cerâmica estrutural, o produto atende às exigências de mercado, uma ótima opção também, para a utilização desta formulação.

Todas as amostras que foram tratadas a 1080°C formaram grande quantidade de fase líquida, o levou a deformação das amostras não permitindo os ensaios de caracterização, sendo inutilizadas.

4.12. Resultados dos ensaios de produto acabado com a formulação 5

Para uma análise final e conclusiva do estudo proposto, é importante a caracterização do produto acabado já que os resultados permitem uma avaliação para especificação. Posteriormente, para efetuar um estudo de mercado, estas informações são fundamentais para um planejamento.

Como pode-se verificar pela análise da Tabela 4.5, este produto apresenta uma elevada resistência química à ácidos e álcalis em baixa concentração, uma boa resistência à manchas (mancha removível com produto de limpeza fraco) que para este caso, no mínimo seria Classe 3 (ISO 13006, 1995), apresentou resistência a abrasão profunda comparada ao porcelanato e pedras (granitos) naturais, dureza ao risco abaixo do quartzo, que não seria um problema, porque o produto é rústico e sua superfície seria rugosa, o que dificultaria a visualização do risco; e também apresentou os coeficiente de atrito dinâmico a seco e a úmido adequados para áreas externas planas.

Tabela 4.5 – Resultados dos ensaios de produto acabado conforme Norma ISO 13006

Ensaio	Resultado
Resistência química	LA
Resistência a manchas	Classe 4
Resistência a abrasão profunda (mm ³)	166,8
Dureza ao risco (MOHS)	5
Coefficiente de atrito dinâmico	Classe 2 (> 0,4)
Coefficiente de atrito dinâmico à úmido	Classe II (0,4 a 0,75)

Então, mediante a análise descrita anteriormente, constata-se que o produto final deste trabalho poderá ser utilizado tanto para revestimentos de paredes como para pisos em ambientes internos, incluindo escadas ou rampas, ou em ambientes externos, desde que seja em superfícies planas.



Figura 4.28 – Fotografia da placa cerâmica processada industrialmente da formulação 5



Figura 4.29 – Fotografia das possibilidades de formas de placas cerâmicas da formulação 5

5. PROPOSTA PARA IMPLANTAÇÃO DO TRABALHO

Com o levantamento da demanda dos rejeitos gerados pelas empresas Eliane, nos quais baseia-se o estudo, pode-se prever custos envolvidos e com isso, criar uma proposta de implantação.

Segundo o setor de engenharia das empresa Eliane, se a produção for de placas rústicas de Cotto (240 x 115) mm, que necessita de 16 kg/m² de massa cerâmica, a capacidade produtiva máxima, seria de 95.000 m²/mês. Já para o caso da produção de Lajotas (300 x 300) mm, que necessita de 20 kg/m² de massa, a capacidade se reduziria para 77.000 m²/mês.

Segundo informações da Cerâmica Solar, para a fabricação de Cotto, o custo de produção é de R\$ 6,50, e o preço de mercado é de R\$ 10,45 por m² (32 peças). Já, para a fabricação da Lajota, o custo de produção é de R\$ 5,10 e o preço de mercado é de R\$ 7,55 por m² (11 peças). Com a formulação proposta o custo de produção do Cotto seria de R\$ 4,50 por m², e para a fabricação da Lajota R\$ 3,53 por m². A diferença encontrada nos custos de fabricação dos dois produtos está na temperatura de queima, a qual para o Cotto, é maior.

Os cálculos e a projeção de produção, foram efetuadas pelo setor de contabilidade e custos das empresas Eliane, que basearam-se numa empresa com 60 funcionários, com salário médio de R\$ 500,00, em regime de 03 turnos e 01 folga, funcionando 24 horas por dia, e já estão inclusos os custos com eletricidade e combustível.

6. CONCLUSÕES

Com o término deste trabalho e a análise de todos os fatores e resultados envolvidos, pode-se dizer que os objetivos foram alcançados.

Sob este enfoque, o estudo realizado mostra que conseguiu-se resolver um problema ambiental primeiramente, o que seria o principal objetivo deste, ou seja, fabricar um produto totalmente através de rejeitos, ou seja, um produto “ecologicamente correto”, que traria respeito frente à comunidade e o ao meio ambiente e como consequência, teria a redução dos custos que a empresa vem tendo para manter estes em aterros.

Em segundo lugar, a formulação proposta pode ser utilizada para fabricar placas cerâmicas e trazer a viabilização de matérias-primas que somaram custos para a empresa e estavam sendo descartadas, retornando em lucros, através da comercialização destes produtos. Isso porque já existe uma planta fabril, com a estrutura e equipamentos necessários para esta produção, necessitando somente de uma manutenção.

Porém, alguns cuidados devem ser tomados para a fabricação deste produto pelas empresas Eliane, como efetuar lotes das matérias-primas que tornem-se bem significativos, para evitar pequenas alterações que provém das mudanças de referências do processo fabril; e não trabalhar com temperaturas de queima que excedam a estipulada neste estudo (1080°C).

Caso a empresa não queira optar pela produção em seu parque fabril, outra possibilidade, seria a comercialização desta formulação, para que outras cerâmicas da região possam utilizá-la, e com isso, baixar custos de fabricação e melhorar as características técnicas finais dos seus produtos.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos que possam ser desenvolvidos, deixaria algumas sugestões, como:

- Efetuar testes com a formulação 5, nas temperaturas entre 1080 e 1100°C, para um ajuste fino deste fator, porque talvez poderia se chegar a um produto com menor absorção de água, adquirindo um maior valor agregado ou ganhar outros mercados onde a exigência é maior.
- Desenvolver com esta formulação, outras cores de produtos, através da adição de corantes na massa, porque o mercado necessita de variedade de tonalidade, ou seja, opções.
- Estudar melhor e mais aprofundadamente o problema de inchamento causado pela reação da fase líquida com o carbetto de silício.
- Estudar a possibilidade de separação do carbetto de silício do lodo A.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIMAC – Associazione Costruttori Italiani - **La Smaltatura e Decorazione delle Piastrelle Ceramiche** — Editore SALA , 2000 – Modena – Itália

AMARANTE Jr. - **Massas Cerâmicas** – ABC - Associação Brasileira de Cerâmica Armando - 1988 – São Paulo – SP

AMORÓS, J. L. A., ESCARDINO, A., BELTRÁN, V., BLASCO A. - **Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos** - AICE - Asociacion de Investigacion de las Industria Cerámicas e ITC – Instituto de Tecnologia Cerámica – 1991 – Valência – Espanha

AMORÓS, J. L., ESCARDINO, A., BLASCO, A., MONFORT, E., ENRIQUE, J., BELTRÁN, V., NEGRE, P., - **Tratamiento de Emisiones Gaseosas, Efluentes Líquidos y Residuos Sólidos de la Industria Cerámica** – AICE - Asociacion de Investigacion de las Industria Cerámicas e ITC – Instituto de Tecnologia Cerámica - 1992 – Valência – Espanha

AMORÓS, J. L., ESCARDINO, A. – **Formulación de Pastas Cerámicas** – Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Cerâmica - AICE - Asociacion de Investigacion de las Industria Cerámicas e ITC – Instituto de Tecnologia Cerámica - 1992 – Castellón – Espanha

AMORÓS, J. L., ESCARDINO, A. – **Cocción de Productos Cerámicos** – Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Cerâmica - AICE - Asociacion de Investigacion de las Industria Cerámicas e ITC – Instituto de Tecnologia Cerámica - 1992 – Castellón – Espanha

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INSTITUIÇÕES DE PESQUISA TECNOLÓGICA - ABIPTI – **Informe ABIPTI** – Ano 22, nº 11, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificações e Métodos de Ensaio** – NBR 13818, 1997.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS - ANFACER – **Informações sobre a Indústria Cerâmica Brasileira** – 2003. Disponível em: www.anfacer.org.br. Acesso em 15/04/2004.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS - ANFACER – **Gestão 2001** – Disponível em: www.anfacer.org.br.

BARBA, A., BELTRÁN, V., FELIU, C., GARCIA, J., GINÉS, F., SÁNCHEZ, E., SANZ, V. – **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas** - ITC – Instituto de Tecnologia Cerámica - 1992 – Valência – Espanha.

BOSCHI, A. O., FERRARI, K. R.,. – **O Método dos Cinco Passos: Uma Forma Racional de se Buscar a Adequação Ambiental na Indústria Cerâmica** – Cerâmica Industrial 8 (2) – 17 a 25 - Mar/Abr 2003.

- BRISTOT, V. M. – **Máquinas e Equipamentos para Cerâmica** – Editora Luana Ltda, 1ª ed., Criciúma – SC, 1996.
- BUOSO, A. – **Estudo da Utilização do Rejeito do Polimento de Porcelanato em Massa Cerâmicas Via Úmida** – Seminário Interno de Tecnologia Cerâmica das empresas Eliane, Nov, 2002.
- BURZACCHINI, G. et al – **Pavimenti e Rivestimenti in Monocottura Rapida Porosa** – Faenza Editrice S.p.A. – Faenza – RA - Itália, 1993.
- CALLISTER Jr, W. D. - **Materials Science and Engineering na Introduction** – John Wiley & Sons, Inc., 4ª ed., New York – EUA – 1990.
- CARTY, W. M., LEE, C. - **The Characterization of Plasticity** – Published by the American Ceramic Society, 89 – 101, EUA, 1996.
- CORDEIRO, P. – **Moldes de Feira, Fatores de Funcionamento, Parte I** – Cerâmicas, (17), 81 – 84, Set/Nov, 1993.
- CHIARA, G. D., CHIARA, A. D., BORRONI, M. – **A Tecnologia do Processo de Produção na Indústria de Cerâmica Vermelha** – Apostila do Curso de Formação para Profissionais da Indústria da Cerâmica Vermelha, ACIMAC e ICE – Florianópolis – SC, 2000.
- ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS – **Sistema Interno da Qualidade** – Baseado nas Normas NBR 13818 e ISO 13006 – Cocal do Sul – SC, 1997.
- FACINCANI, E. – **Tecnologia Cerâmica – Los Ladrillos** – Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 1993.
- FERRARI, K.R. - **Aspectos Ambientais do Processo de Fabricação de Placas de Revestimento Cerâmico Via Úmida, com Ênfase nos Efluentes Líquidos**. São Paulo, SP: 2000. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- FERRARI, K. R., FERRI, C. F., SILVA, L. L., BATISTA, L. C. Z., FIGUEIREDO FILHO, P. M. – **Ações para a Diminuição da Geração de Resíduos na Indústria de Revestimentos Cerâmicos e a Reciclagem das Raspas. Parte I: Resultados Preliminares** – Cerâmica Industrial 7 (2) – 38 a 41 - Mar/Abr 2002.
- GOMES, C. F. – **Argilas – O que são e para que servem** – Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa, 1988.
- GOMIDE, R. - **Operações Unitárias – Vol. I – Operações com Sistemas Sólidos Granulares** — 1983 – São Paulo – SP .
- GOULART, E. P. - **Caracterização de Matérias-Primas – Parte II** — Associação Brasileira de Cerâmica – Blumenau – SC – Junho/1994.
- GOVERNO DE SC, FATMA, SDM – **Legislação Ambiental Básica do Estado de Santa Catarina** – Atualizada em maio de 1995 – Florianópolis – SC, 1995.
- HAASEN, C. P., et al - **Materials Science and Technology** Vol. 17 A – Processing of Ceramics Part I – R. W.– New York – EUA – 1996.
- HAWKEN, P., LOVINS, A., LOVINS, H. – **Capitalismo Natural** – Editora Cultrix,, São Paulo – SP, 1999.

HOTZA, D., OLIVEIRA, A. P. N., FERNANDES, P. F. – **Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de um Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaios Laboratoriais** – Cerâmica Industrial 8 (2) – 26 a 34 - Mar/Abr 2003.

HOTZA, D., OLIVEIRA, A. P. N., FERNANDES, P. F. – **Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de um Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 2: Ensaios Industriais** – Cerâmica Industrial 8 (4) – 26 a 32 - Jul/Ago 2003.

ISO 13006 – **Ceramic Tile – Definitions, Classification, Characteristics and Marking** – 1995.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. – **Introduction to Ceramics** - John Wiley & Sons Inc, 2ª ed.- EUA, 1976.

LEMOES, A., VIVONA, D. – **Visão Estratégica do Setor de Revestimentos Cerâmicos, Mercadológica e Tecnológica, em Busca da Consolidação da Competitividade Internacional** – Cerâmica Industrial, vol. 2 (3/4), 10 – 18, 1997. Disponível em: www.ceramicaindustrial.org.br. Acesso em 02/10/2003.

MEDEIROS, E. S. – **Proposta para Recuperação de Áreas Degradadas pelos Depósitos Sólidos Gerados na Indústria Cerâmica** – Monografia do Curso de Pós-Graduação “Latu Sensu” da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, 1999.

MENEGAZZO, A. P., SOARES, C. S., VARGAS, D. D. T. – **Ensaios para Certificação de Revestimentos Cerâmicos Segundo Norma NBR 13818** – Centro Cerâmico Brasileiro, 1999.

MODESTO, C. O., MAZON, A. Z., BORBA, G. G., VIRTUOSO, J. F., GASTALDON, M. – **Reaproveitamento de Rejeitos Industriais em Massas Cerâmicas de Monoqueima** – Seminário Interno de Tecnologia Cerâmica das empresas Eliane, Nov, 1999.

NASSETTI, G., CARNEVALI, G. – **Revestimentos Cerâmicos – Defeitos de Fabricação** – Edição brasileira, realizada pela Fundação Parqtec do manual elaborado pelo Centro Cerâmico de Bolonha, São Carlos – SP.

NAVARRO, J. E. E., MEDALL, F. N., FUENTES, A. B., PORCAR, V. B. - **Pavimentos e Revestimientos Cerâmicos, Controles de Fabricación** – AICE - Asociacion de Investigacion de las Industrias Cerâmicas – 1989 – Valência – Espanha

NAVARRO, J. E., MEDALL, F. N. - **Tecnologia Cerâmica** – Instituto de Química Técnica – Universidad de Valencia, Vol. V - 1985

NAVARRO, E. J. E., AMORÓS, J. L. – **Tecnologia Cerâmica** - ITC – Instituto de Tecnologia Cerâmica - 1992 – Valência – Espanha.

OLIVO, M. et al – **Controle Ambiental das Empresas Eliane** – Modelo e Ponta Ltda – Criciúma – SC, 1996.

ONODA Jr. G. Y. - **Ceramic Processing Before Firing** — John Wiley & Sons, New York – EUA – 1978.

PADILHA, A. F. – **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades** – Hemus Editora Ltda, São Paulo – SP, 1997.

- PALMONARI, C., TIMELLINI, G. – **A Indústria de Revestimentos Italiana e o Meio Ambiente** – Cerâmica Industrial 7 (1), 07 – 11 , Jan/Fev 2002.
- PANDOLFELLI, V. C., PILEGGI, R. G., STUDART, A. R., OLIVEIRA, I. R. – **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico** – Fazendo Arte Editorial – São Paulo – SP, 2000.
- PERRY, J. H. – **Manual del Ingeniero Químico** - Tomo 2, sección 29, UTEHA, México, 1974.
- REVISTA EXPRESSÃO – **Balço Social 2001** – Ano 11, nº 112, 2001.
- REVISTA VEJA – **A Vingança da Natureza** – Ano 34, nº 15, 2001.
- RIBEIRO, M. J., FERREIRA, A. A. L., LABRINCHA, J. A. - **Aspectos Fundamentais sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas** – Cerâmica Industrial 8 (1) – 37 a 42 - Jan/Fev 2003.
- RIELLA, H. G., DA SILVA, A. O., PETERSON, M. – **Produtos Cerâmicos de Baixa Densidade Formulados com Carbetos e Nitretos** – Resumo do Pedido PI9902859-0, de marcas e patentes, 1999. Disponível em www.inpi.gov.br.
- ROSA, F. G., FOLGUERAS, M. V., LONGO, A. L., CECHINEL, A., OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D., ALARCON, O. E. – **Caracterização de Resíduos Industriais para Uso na Composição de Massas Cerâmicas** – Cerâmica Informação (8) – 30 a 34 - Jan/Fev 2000.
- SACMI - **Dalla Tecnologia alle Macchine al Forni per la Piastrella Sacmi** – Vol. I – Sacmi – 1986 – Imola – Bolonha – Itália
- SANTOS, P. S. – **Ciência e Tecnologia de Argilas** – Vol 1, 2ª ed. Revisada e ampliada, Edgard Blucher, São Paulo – SP, 1989.
- SANDOVAL, F., IBANÉZ, A. – **Discusión Sobre la Influencia de la Porosidade em la Resistencia Mecánica de las Baldosas Cerâmicas** – Cerâmica y Vidrio, 39 (2), 255 – 258, 2000
- SEBASTIÀ, A. C., RENAU R.G. - **Apuntes de Operaciones Básicas em la Fabricación de Pavimentos e Revestimientos Cerâmicos** – 1991 – Valência – Espanha.
- SÉGUN, E., CARRERA, F. – **Leis dos Crimes Ambientais** – Editora Adcoas, São Paulo – SP, 1999.
- TOFFLER, A. – **A Terceira Onda** - 25ª ed., Editora Record, 2001.
- VAN VLACK, L. H. - **Propriedades dos Materiais Cerâmicos** — Traduzido por Cid Silveira e Shiroyuki Oniki – 1973 – Editora Edgard Blücher Ltda – São Paulo – SP
- VAN VLACK, L. H. – **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais** – 10ª ed., tradução da 4ª ed., atualizada e ampliada, Editora Campus Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 1984.