

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

**REAPROVEITAMENTO DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA CERÂMICA**

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

PATRÍCIA DE FREITAS FERNANDES

FLORIANÓPOLIS, 09 DE AGOSTO DE 2002.

**REAPROVEITAMENTO DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA CERÂMICA**

PATRÍCIA DE FREITAS FERNANDES

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

**MATERIAIS PARTICULADOS: CERÂMICA E METALURGIA DO PÓ
E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Prof. Dachamir Hotza, Dr.-Ing., Orientador

Prof. Alexandre Lago, Dr., Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Ingeborg Kühn, Dr., Presidente

Prof. Humberto G. Riella, Dr.-Ing.

Prof^a. Marilena V. Folgueras, Dr. Eng.

ACREDITE SEMPRE...

Jamais desista de lutar, ACREDITE SEMPRE.

Por piores que sejam as expectativas, as provas e obstáculos a serem superados, ACREDITE SEMPRE.

Não se deixe levar pelas aparências ou comentários de outras pessoas que possam ter passado pela mesma situação, pois um caso jamais é exatamente igual ao outro. Portanto, ACREDITE SEMPRE que você poderá conseguir conquistar o que você tanto almeja.

Ouçã as pessoas mais idosas, pois por menos que possa parecer, elas já passaram por diversos testes e poderão lhe dar muitas dicas de como evitar erros, visto que, por sermos humanos, erramos.

Pois, se você vier a desistir ou desanimar por algum motivo, por maior que seja a sua vontade de conquistar algo, o pior obstáculo terá sido você. Portanto, ACREDITE SEMPRE NO SEU POTENCIAL, caso contrário, ninguém acreditará.

Aos meus pais, avós, irmão e namorado pelo apoio irrestrito e confiança dispensados.

Pela orientação, paciência e força, mesmo nas horas mais desanimadoras e difíceis. Momentos estes, que só quem está presente, contribui para observar, relevar e superar. Esta conquista só foi possível graças a vocês, portanto ela é para vocês.

Saiam que os amo muito.

Muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

- Sou profundamente grata ao meu orientador, Prof. Dr. Dachamir Hotza pela orientação e dedicação que muito contribuíram para a finalização deste projeto;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade dispensada;
- A Portobello S/A pela confiança e disponibilidade para implantação do trabalho;
- Ao CTC, de Criciúma/SC, pelos ensaios físico-químicos realizados no decorrer deste projeto;
- A todos do Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento de Produtos da Portobello pelas dicas e contribuições em todas as etapas, principalmente na implantação nas fábricas;
- Em especial aos Técnicos Ceramistas, Jorge Elias, Cláudia Fumagalli e Áurea Kuhn pela participação, força, disponibilidade e por terem compartilhado comigo seus conhecimentos técnicos e práticos;
- Ao gerente e chefes dos diversos setores da Fábrica 1, Elio Campolino de Azevedo, Wagner Humberto Ferraro, Erli Carlos Piva e José Geraldo Reis pelas trocas de experiências, companheirismo e colaborações em todas as etapas desse projeto;
- A minha amiga Fernanda Checchinato, pela insistência e companheirismo para que esse projeto fosse concluído;
- Aos meus pais Bonifácio e Ângela, e meu irmão Alessandro, pela confiança, incentivo e carinho dedicados durante toda a minha vida;
- Aos meus avós, Norivaldo e Valda, pela receptividade, compreensão, carinho e apoio dedicados em todos esses anos;
- Ao meu namorado, Emerson Zorzi, pelo incentivo, insistência, paciência, companheirismo, carinho e compreensão, pois sem isso esse projeto não teria sido finalizado;

E a todos, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste, os meus sinceros agradecimentos.

Sumário

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1	A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO	1
1.2	A QUESTÃO AMBIENTAL E AS INDÚSTRIAS NO BRASIL.....	1
1.3	OBJETIVOS.....	3
2	PRODUTOS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS	5
2.1	CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS/PROCESSOS	5
2.2	ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO	8
2.2.1	<i>Matérias-primas</i>	<i>11</i>
2.2.2	<i>Formulação da massa</i>	<i>15</i>
2.2.3	<i>Mineração/extração</i>	<i>15</i>
2.2.4	<i>Pesagem.....</i>	<i>16</i>
2.2.5	<i>Preparação de massa</i>	<i>16</i>
2.2.6	<i>Prensagem</i>	<i>16</i>
2.2.7	<i>Secagem.....</i>	<i>17</i>
2.2.8	<i>Preparação de esmaltes e tintas.....</i>	<i>18</i>
2.2.9	<i>Esmaltação e serigrafia.....</i>	<i>18</i>
2.2.10	<i>Queima</i>	<i>19</i>
2.2.11	<i>Classificação/escolha</i>	<i>20</i>
3	QUESTÃO AMBIENTAL E RECICLAGEM DE RESÍDUOS	22
3.1	LEIS AMBIENTAIS E NORMAS DE CERTIFICAÇÃO	22
3.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES E RESÍDUOS	24
3.3	RECICLAGEM DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA	28
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32

4.1	MATÉRIAS-PRIMAS, RESÍDUOS E PRODUTOS	32
4.1.1	<i>Massa padrão</i>	32
4.1.2	<i>Torta de lodo da ETE</i>	32
4.1.3	<i>Produtos</i>	33
4.2	MÉTODOS DE ENSAIOS	35
4.2.1	<i>Ensaio laboratoriais</i>	38
4.2.2	<i>Ensaio industriais</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	41
5.1.1	<i>Massa cerâmica</i>	41
5.1.2	<i>Torta de lodo de ETE</i>	44
5.2	FORMULAÇÕES	47
5.2.1	<i>Ensaio laboratoriais</i>	48
5.2.2	<i>Ensaio semi-industriais</i>	53
5.2.3	<i>Ensaio em escala piloto</i>	65
5.2.4	<i>Implantação</i>	67
5.3	RETORNO FINANCEIRO.....	73
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
6.1	CONCLUSÕES.....	74
6.2	SUGESTÕES.....	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

Resumo

O lodo de estação de tratamento de efluentes é um resíduo sólido perigoso de indústrias cerâmicas, que é em geral depositado em aterros. No presente trabalho, desenvolveu-se uma forma de reaproveitamento da torta da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos, através da adição desta à massa de grés. Este reaproveitamento tem como finalidades a redução dos custos de produção da massa, a diminuição de rejeitos enviados para aterro e por conseqüência a eliminação de impactos ambientais significativos. Foram realizados testes preliminares em laboratório para análise da viabilidade de implantação, testes em escala semi-industrial e piloto, até a implantação em escala fabril de produção. Em laboratório, foram formuladas misturas de resíduo e massa padrão de grés cerâmico. Para cada mistura, foram medidas as propriedades absorção d'água, retração linear e resistência mecânica de peças queimadas, no intervalo de temperatura de 1100 a 1200°C. A partir dos resultados iniciais, foram realizados testes em escalas semi-industrias com incorporações de 2% de lodo, nos quais foram analisadas adicionalmente outras propriedades de importância tecnológica. Após todas as comparações, a incorporação no processo de fabricação de massa, foi definida em 1%, proporcionando uma redução de custos com matérias primas de aproximadamente: R\$ 116.000,00/ano e a diminuição de cerca de 2360 ton/ano de resíduos enviados para aterros industriais.

Abstract

The sludge of the effluents treatment station is a non-inert solid waste from ceramic industries, which is usually disposed in open dumps or in landfills. In the present work, a form of recycling the sludge from an industry of ceramic tiles by adding it to a tile composition was developed. This recycling aims the reduction of the production costs, the decrease of wastes sent for dumps or landfills and consequently the elimination of a significant environmental impact. Preliminary tests were accomplished at laboratory for analysis of technical feasibility, tests in semi-industrial and pilot scale, until the implantation in industrial scale of production. In laboratory, waste and tile composition mixtures were formulated. For each mixture, the properties water absorption, linear shrinkage and mechanical strength of sintered pieces were measured, in the temperature range from 1100 to 1200°C. From the former results, tests were accomplished in semi-industrial scale with additions of 2% sludge, where in addition other properties of technological relevance were analyzed. Finally, the addition of sludge in the mass production process was defined in 1%, providing a costs reduction of raw materials of approximately R\$ 116,000/year and the decrease of about 2360 ton/year of wastes sent for dumps and landfills.

1 Introdução e objetivos

1.1 A indústria brasileira de cerâmica de revestimento

A indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil é um segmento importante da economia nacional e apresenta crescente desempenho tecnológico. É representado por 127 unidades industriais, produzindo azulejos, pisos e pastilhas no montante de 428 milhões de m² em 1999, representando 87% dos 492 milhões de m² de capacidade instalada. O Brasil é o quarto produtor mundial, após a China, Itália e Espanha. O valor da produção atingiu, em 1999, a casa dos US\$ 1,3 bilhões, com uma exportação de US\$ 170 milhões, para 42,6 milhões de m² exportados. [ANFACER, 2002].

O Brasil é, além disso, o maior mercado ocidental de revestimentos cerâmicos. Foram comercializados no mercado interno, em 1999, pela indústria nacional, 383,3 milhões de m², o que representou um aumento de 6,86% com relação ao ano anterior. No mercado externo, o Brasil vem melhorando sua participação, pois enquanto Itália e Espanha exportam aproximadamente 78% do mercado mundial, a participação brasileira é de cerca de 5%. A América do Norte, a Europa e a América Latina, com exceção dos países do Mercosul compram aproximadamente 69% das exportações brasileiras. Os países do Mercosul ficam com 24% das exportações. [ABCERAM, 2002].

O pólo cerâmico brasileiro está concentrado na região sul do estado de Santa Catarina, correspondendo a 60 % da produção do país e por 50% das cerâmicas exportadas no Brasil [LINS, 2002]. No ranking das maiores empresas cerâmicas do Brasil, as três primeiras colocações são catarinenses: Portobello, Eliane e Cecrisa. O setor faturou, em 2001, R\$ 643 milhões, resultado de investimentos constantes nos parques tecnológicos, modernização dos equipamentos, processos e da qualidade dos produtos.

1.2 A questão ambiental e as indústrias no Brasil

Com o crescente aumento da concorrência e das preocupações com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias vêm buscando alternativas para diminuir os custos visando à redução dos impactos ambientais e o aumento da credibilidade perante o mercado consumidor. Esse

comportamento se insere no contexto de uma legislação mais exigente, do desenvolvimento de políticas econômicas, de outras medidas destinadas a estimular a proteção ao meio ambiente e de uma crescente preocupação das partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável.

Muitas empresas têm efetuado análises ambientais a fim de avaliar seu desempenho ambiental. Para que estes sejam eficazes, é necessário que esses procedimentos sejam conduzidos dentro de um sistema de gestão estruturado e integrado ao conjunto de atividades de gestão. É buscando a realização de todos os requisitos legais e a otimização de seu processo que as indústrias estão buscando a implantação da NBR ISO14001. [COSTA, 2000].

A busca pela melhoria da qualidade ambiental está intimamente relacionada à redução de resíduos gerados pela atividade industrial; originando assim o movimento mundial pela reciclagem. A geração de resíduos tende a diminuir no Brasil quanto no mundo. As empresas estão se conscientizando de que a geração de resíduos está associada a custos, já que requer seu tratamento e/ou disposição adequados. A tendência é atuar preventivamente, alterando o processo produtivo e usando tecnologias mais limpas. [OLIVEIRA, 2000].

Para o tratamento dos efluentes gerados no decorrer dos processos industriais, são implantadas as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) que geram como subprodutos lodos; enquadrados como resíduos sólidos perigosos ou não-perigosos. Sua disposição é cara e pode afetar as características ambientais da região caso seja disposto indevidamente.

É cada vez maior o número de indústrias em busca da correta destinação ou do reaproveitamento dos rejeitos gerados em seus processos. As leis ambientais vigentes estão impondo crescentes restrições aos descartes de resíduos industriais, ao desmatamento e à qualidade do ar, água e solo, o que acarreta em uma considerável pressão ambiental sobre a indústria. O mercado consumidor está, com o decorrer dos anos, aumentando sua conscientização ambiental e exigindo cada vez mais das indústrias. Estas, por sua vez, estão investindo em tecnologias limpas de produção a fim atingir elevados padrões de qualidade ambiental, para com isso alcançar a melhor imagem pública, e

conseqüentemente, contribuir para aumentar sua competitividade no mercado e garantir o retorno de seus investimentos.

A produção limpa propõe a implementação de tecnologias ambientalmente menos poluentes, visando uma ação preventiva mediante a redução significativa de emissões de efluentes, a utilização racional e eficiente dos insumos produtivos e a redução, reutilização e reciclagem de seus resíduos. [NUNES JR, 2002].

A produção limpa chega como uma inovação nas estratégias das empresas, mudando a maneira de pensar e agir, tendo como objetivo aumentar a eficiência na utilização das matérias-primas, água e energia através da minimização dos resíduos gerados, obtendo um ganho econômico e ambiental. As tecnologias ambientais normalmente atuam no tratamento dos resíduos e emissões, sendo os problemas atacados no final do processo de produção. Essa técnica é chamada de técnica de fim de tubo, acarretando despesas adicionais para a empresa e uma série de problemas, como a produção do lodo no tratamento de efluentes. Esta metodologia integra ao processo produtivo os objetos ambientais, com o objetivo de reduzir os resíduos e as emissões quantitativamente e em sua toxicidade, conseqüentemente reduzindo os custos. [NUNES JR, 2002].

Algumas análises em diversas áreas de fabricação indicaram um retorno financeiro e ambiental extraordinário. Diversos projetos já foram e serão desenvolvidos na busca incessante da preservação ambiental e diminuição dos custos industriais. A maioria das indústrias não está consciente da importância e da quantia desperdiçada em seus processos produtivos em cada minuto de produção. Os resultados obtidos com esses processos demonstram as reais formas de redução de custos e impactos ambientais e comparativos dos investimentos com o retorno financeiro da implantação, provocam a mudança na conscientização industrial, além do aumento de credibilidade e imagem da empresa perante o mercado consumidor.

1.3 Objetivos

As indústrias cerâmicas, nos processos de preparação de massas, esmaltes, esmaltação e escolha geram considerável quantidade de emissões, efluentes e

resíduos que provocam a necessidade de investimentos em vários equipamentos de tratamento e/ou destinação adequada. Os efluentes são tratados em ETE, de onde resulta o lodo que, após prensado em filtro-prensa, é compactado em blocos chamados comumente de torta de lodo ou apenas torta.

Devido à ausência de estrutura adequada ou dos altos custos para deposição final em locais previamente preparados, os lodos geralmente são depositados em locais inadequados. Isso provoca um aumento de perdas e dos custos de produção e além da geração de impactos ambientais significativos. Essas análises e informações contribuem com o aumento da tendência de buscas de reaproveitamento de resíduos visando a redução de custos industriais e agressões ao meio ambiente.

O presente trabalho propõe uma solução para o problema da produção de cerca de 5500 ton/ano em base seca de resíduos de lodo na empresa fabricante de revestimentos cerâmicos Portobello, em Tijucas, SC. Os objetivos do trabalho são:

- caracterizar o lodo, visando o seu uso na composição da massa;
- estudar a viabilidade de uso deste resíduo, reduzindo os custos da massa de revestimentos cerâmicos;
- diminuir o envio de rejeitos industriais para aterros e por conseqüência a geração de impactos ambientais negativos;
- contribuir para a modificação do conceito incorreto de resíduos como sendo materiais descartáveis, indesejáveis e prejudiciais aos produtos.

2 Produtos e processos de fabricação de revestimentos cerâmicos

Neste capítulo serão descritos os produtos e processos de fabricação de cerâmica de revestimento, com base em classificação em normas de referências internacionais.

2.1 Classificação dos produtos/processos

Os materiais cerâmicos apresentam geralmente uma estrutura porosa, dependendo do tipo de produto e da técnica da fabricação. Devido a esta estrutura, alguns produtos cerâmicos devem recobrir-se de um revestimento vítreo impermeável, quer seja por exigências práticas, estéticas ou decorativas. Portanto, a qualidade dos revestimentos cerâmicos está intimamente ligada a composição das matérias-primas e ao processo de fabricação utilizado. [BARBA, 1997]

As placas cerâmicas para revestimento, conforme nomenclatura da NBR ISO 13816 [ABNT, 1997], podem ser classificadas como segue, segundo o processo de fabricação:

a) Monoqueima grés

Neste processo, a massa e o esmalte são queimados de uma só vez, em temperatura próxima de 1180 °C, produzindo um produto com:

- boa aderência entre a massa e o esmalte;
- alta resistência mecânica ($> 300 \text{ kgf/cm}^2$);
- estabilidade dimensional;
- menor custo de produção;
- baixa absorção d'água (de 0,5 % até 3 %).

b) Monoqueima semi-grés

Mesmo processo da monoqueima grés, permanecendo o produto em uma faixa superior de absorção de água (de 3 % até 6 %).

c) Monoqueima porosa (monoporosa)

É semelhante ao processo monoqueima grés. A diferenciação está na resistência mecânica ($> 150 \text{ kgf/cm}^2$) e na absorção d'água ($> 10\%$).

d) Biqueima

Neste tipo de processo de fabricação, a massa é inicialmente queimada (1000°C), posteriormente aplica-se o esmalte e então efetua-se a segunda queima (900°C). As principais características dos produtos obtidos são:

- baixa espessura;
- alta absorção d'água (13 a 16 %);
- baixa resistência mecânica ($>150 \text{ kgf/cm}^2$).

Este produto é comumente utilizado para revestimento de paredes internas devido às características mencionadas acima.

e) Grés Porcelanato

É obtido através da mistura de matérias-primas rochosas e argilominerais e apresenta coloração em todo o suporte. As características principais deste produto são:

- alta resistência mecânica (450 kgf/cm^2);
- baixíssima absorção d'água ($< 0,5\%$);
- alta durabilidade.

De acordo com sua utilização, os pavimentos e revestimentos cerâmicos podem ser classificados em:

- a) revestimentos de paredes interiores e exteriores;
- b) pavimentos residenciais interiores e exteriores;
- c) pavimentos comerciais;
- d) pavimentos industriais;

e) revestimentos e pavimentos cerâmicos para outros usos (piscinas, hospitais, indústria alimentícia, etc.).

A escolha de um pavimento e/ou revestimento cerâmico para uso em quaisquer destes ambientes, deve responder a uma série de aspectos estéticos, técnicos e econômicos.

A relação das características que deve reunir um produto deriva diretamente das exigências de uso aos quais ele será submetido. Por isso, para cada caso são diferentes as características exigidas, sua importância e sua prioridade. Existem algumas características intrínsecas do produto final, que são determinadas com a finalidade de garantir o controle de qualidade dos produtos.

Conforme a NBR ISO 13817 [ABNT, 1997], os revestimentos cerâmicos podem ser classificados de acordo com diversos critérios, considerados a seguir:

- esmaltadas e não esmaltadas;
- métodos de fabricação (prensado, extrudado e outros);
- grupos de absorção d'água;
- classes de resistência à abrasão superficial;
- classes de resistência ao manchamento;
- classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- aspecto superficial ou análise visual.

Na Tabela 1, seguindo os critérios definidos por essa norma NBR ISO13817, [ABNT, 1997], os revestimentos e pavimentos cerâmicos são classificados conforme faixas de valores de absorção d'água e resistência mecânica. Analogamente, na Tabela 2, a classificação é feita com base na resistência à abrasão superficial. Por fim, a Tabela 3 apresenta a classificação com base em critérios de manchabilidade e limpabilidade.

Tabela 1 Grupos de absorção d'água com suas respectivas faixas de resistência mecânica.

Grupos	Absorção d'água (%)	Resistência mecânica (kgf/cm ²)
Ia	0 a 0,5	350 a 500
Ib	0,5 a 3,0	300 a 450
IIa	3,0 a 6,0	220 a 350
IIb	6,0 a 10,0	150 a 220
III	acima de 10,0	150 a 220

Tabela 2 Classe de resistência à abrasão superficial (PEI) com o respectivo ambiente indicado para instalação.

Classe de resistência à abrasão superficial (PEI)	Estágio de abrasão (ciclos)	Ambiente indicado para instalação
0	100	Revestimentos de paredes internas.
1	150	Banheiros residenciais.
2	600	Ambientes residenciais, exceto entradas.
3	750, 1500	Cozinhas, sacadas.
4	2100, 6000, 12000	Hotéis, salões de vendas.
5	> 12000	Shoppings, aeroportos.

Tabela 3 Classe de resistência ao manchamento com a respectiva característica de remoção das manchas (limpabilidade)

Classe de resistência ao manchamento	Característica de remoção das manchas (limpabilidade)
1	impossibilidade de remoção da mancha
2	com ácido clorídrico
3	com produto de limpeza forte
4	com produto de limpeza fraco
5	máxima facilidade

2.2 Etapas do processo de fabricação

Os revestimentos cerâmicos são materiais geralmente utilizados para revestir pisos e paredes, produzidos a partir de argilas e outras matérias-primas

inorgânicas e conformados por prensagem, principalmente, ou por extrusão. As placas são então secadas e queimadas a temperaturas de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas, são incombustíveis e não afetadas pela luz.

O processo produtivo de fabricação de pavimentos e revestimentos pode ser resumido no fluxograma da Figura 1. Destaca-se a geração de lodo na ETE, originada da lavagem de resíduos ao longo do processo, como nas etapas de moagem e esmaltação.

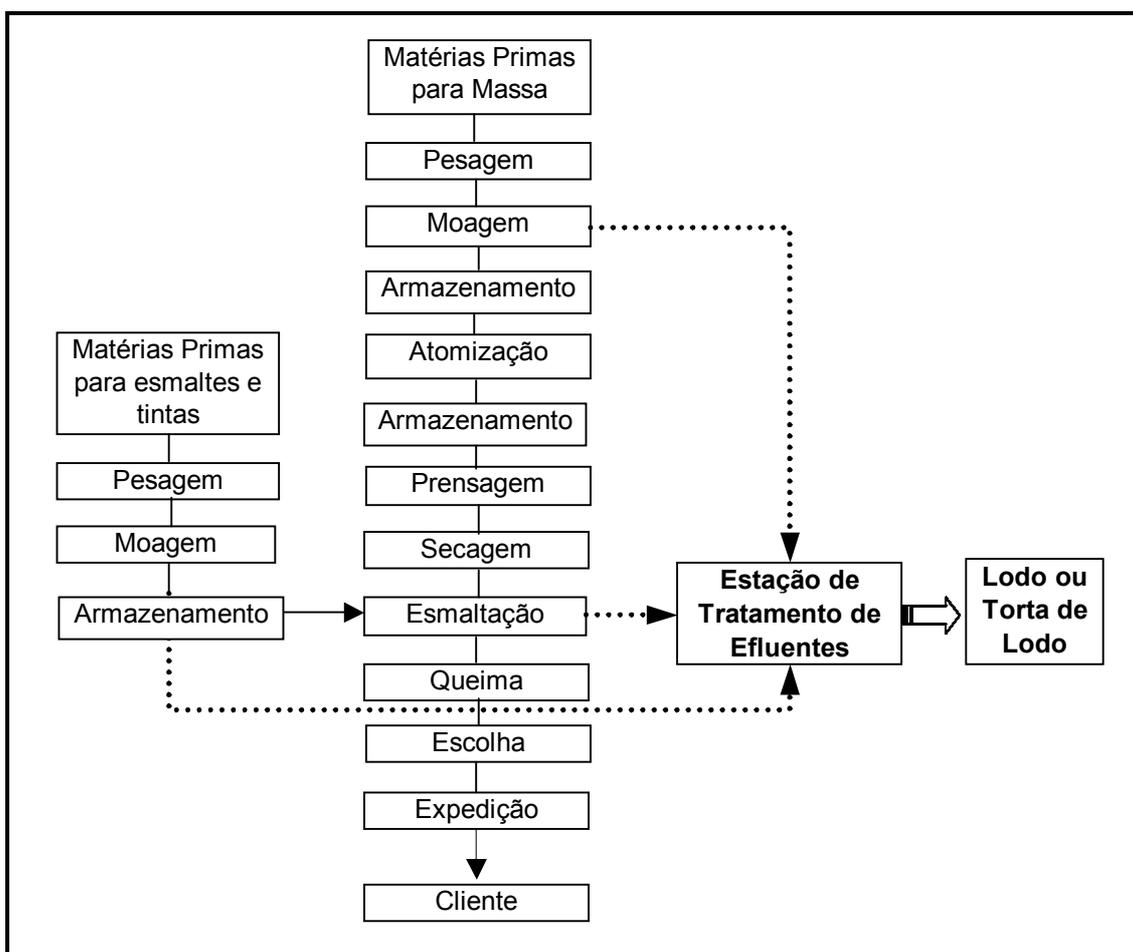


Figura 1 Fluxograma do processo produtivo de revestimentos cerâmicos.

A Figura 2 ilustra detalhes de cada etapa do processamento cerâmico em uma empresa típica.

Pesagem de matérias primas de massa	Moagem de massa	Barbotina
		
Atomização	Massa cerâmica	Armazenamento
		
Prensagem	Secagem	Moagem de esmaltes
		

Figura 2 Detalhes de etapas da produção de revestimentos cerâmicos.

Esmalte	Esmaltação	Aplicação de esmalte
		
Aplicação de tinta	Carga do forno	Queima
		
Descarga do forno	Classificação	Embalagem
		

Figura 2 Detalhes de etapas da produção de revestimentos cerâmicos.
(cont.)

2.2.1 Matérias-primas

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas que incluem: matérias-primas naturais; matérias-primas beneficiadas e matérias-primas sintéticas de características controladas. Por meio de um processamento adequado, as propriedades dessas matérias-primas são alteradas em

composição química, em estrutura cristalina e no arranjo das diversas fases componentes; geralmente, pelo menos em uma das etapas do processamento, os materiais são submetidos a temperaturas elevadas para que as propriedades úteis desejadas sejam desenvolvidas [SANTOS, 1989].

Na indústria cerâmica tradicional, as matérias-primas são utilizadas, de forma geral, tal como são extraídas da natureza, ou depois são submetidas a um mínimo tratamento, por consequência de requisitos econômicos e das propriedades dos materiais. Sua procedência natural exige, na maioria dos casos, uma homogeneização prévia que assegure a continuidade de suas características. [BLASCO et al., 1990].

De acordo com seu comportamento com a água, as matérias-primas cerâmicas dividem-se em matérias-primas plásticas e não-plásticas. Entende-se como plasticidade a propriedade de um material úmido deformar-se sem romper pela aplicação de uma tensão de cisalhamento, permanecendo a deformação quando a tensão aplicada é retirada. Alguns exemplos de matérias-primas plásticas são as argilas e os caulins, enquanto o quartzo, o feldspato e o talco são exemplos de matérias-primas não-plásticas.

2.2.1.1 *Matérias-primas plásticas*

O termo argila é utilizado para fazer referência a um material com granulometria muito fina ($< 20 \mu\text{m}$), que manifesta um comportamento plástico quando misturada com uma quantidade limitada de água. Diversos experimentos demonstram que quanto maior a superfície específica do material, maior a sua plasticidade. A fácil extração, trabalhabilidade e relativa abundância da argila são fatores que contribuem para o seu amplo emprego na indústria cerâmica. Caulins, bentonitas, ball-clays e argilas refratárias, são tipos especiais de argilas que têm definições particulares, que podem apresentar variações, quer devido ao emprego tecnológico da argila, quer devido à origem geológica ou à composição mineralógica da argila.

As argilas são materiais que surgem como resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. São rochas finamente divididas, constituídas essencialmente por argilominerais, podendo conter outros tipos de minerais

como calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita, entre outros, além de matéria orgânica e outras impurezas. Argilominerais são minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, entre outros. [SANTOS, 1989].

A maior parte dos argilominerais provém da transformação de silicatos primários ou de vidros vulcânicos sob a influência da água e de gases atmosféricos. As argilas cauliniticas, por exemplo, contêm normalmente 80% ou mais de caulinita, argilominerais tais como illita ou mica, pequenas quantidades de quartzo e diversos óxidos que são, em sua maioria, fundentes.

O caulim utilizado pela indústria é um material obtido a partir do beneficiamento do caulim bruto ou rocha de caulim recém extraída. O mineral deve apresentar um tamanho de partícula máximo de 20 μm , podendo ocasionalmente ser de até 50 μm ou 60 μm , e em geral deve apresentar coloração branca depois da queima. [SANTOS, 1989].

Os minerais habitualmente encontrados no caulim bruto são: caulinita, quartzo, feldspatos e micas. Outros componentes que podem ser encontrados no caulim natural são os óxidos de titânio (anatásio, rutilo), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, geotita, limonita), siderita, pirita, magnetita, espinélio, biotita, fluorita. Em alguns caulins são encontrados hidróxidos de alumínio (gipsita, boemita).

2.2.1.2 *Matérias-primas não-plásticas*

As matérias-primas não-plásticas comumente empregadas na preparação de massas para a fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos podem dividir-se nos seguintes grupos: feldspatos e feldspatóides, sílicas, carbonatos e talcos. Todas essas matérias-primas atuam no sentido de diminuir a plasticidade da composição, facilitando a defloculação. Em função da forma e tamanho das partículas, as quais são maiores que as de argila, as seguintes propriedades são obtidas peças a cru com melhor compactação devido ao melhor empacotamento e aumento do tamanho de poro. Além disso, há um aumento da permeabilidade da peça, facilitando a secagem e a desgaseificação durante o pré-aquecimento. [BARBA et al., 1997]

Os materiais não-plásticos, por outro lado, acrescentam à mistura uma série de óxidos que, durante a queima, podem reagir com os outros componentes da massa ou permanecer inerte, apresentando diferentes propriedades no produto queimado. Assim, os óxidos originados da decomposição dos carbonatos (geralmente, de cálcio e magnésio) são capazes de reagir com silício e alumínio, provenientes dos argilominerais, para formar fases cristalinas estáveis frente à ação da umidade.

Os feldspatos, que são normalmente sódicos ou potássicos, começam a fundir em temperaturas superiores a 1000°C. Trata-se do grupo mineralógico mais abundante que se encontra na crosta terrestre, constituindo freqüentemente mais de 50% de muitas rochas, aparecendo misturados principalmente com o quartzo e mica. [BARBA et al., 1997]

O feldspato desempenha o papel de fundente nas massas para fabricação de revestimentos cerâmicos, promovendo as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. A adição de feldspato facilita a fusão e reatividade da mistura, reduzindo deste modo à temperatura de queima.

A sílica cristalina natural se apresenta em três formas: quartzo, tridimita e cristobalita. As três possuem a mesma fórmula química, SiO_2 , porém diferem na maneira como se ordenam os átomos de silício e oxigênio na estrutura de SiO_2 . O quartzo é a forma estável termodinamicamente até os 870 °C. Entre 870 e 1470 °C é estável a tridimita. Da mesma forma, a cristobalita experimenta esse intervalo entre 1470 °C. Acima desta temperatura, a sílica se funde. Por resfriamento controlado, pode-se formar a sílica vítrea. [BARBA et al., 1997]

O quartzo é um dos minerais mais abundantes e está presente na maioria das massas empregadas em cerâmica, a partir de argilas naturais ou como matéria-prima separada. Os materiais que possuem quartzo desempenham várias funções nas massas e produtos cerâmicos, como diminuição da plasticidade da mistura de matérias-primas e aumento da permeabilidade da peça crua e do coeficiente de expansão térmica linear da peça queimada, evitando assim que esta se deforme ou se retraia demasiadamente, tanto a seco como durante a queima.

As rochas de carbonatos podem ser utilizadas com muitos fins na indústria cerâmica. A existência de carbonatos em meio às matérias-primas argilosas altera o curso da reação que tem lugar a altas temperaturas, gerando fases cristalinas que não se produzem na ausência destes e que afetam as propriedades da peça queimada. A adição de carbonatos alcalino-terrosos a uma massa cerâmica exerce uma ação de branqueamento sobre os produtos queimados, diminuindo ao mesmo tempo sua expansão por umidade. São utilizados em massas de produtos porosos, quando não se dispõe de argilas calcárias.

O talco é um silicato de magnésio de estrutura laminar, que pode apresentar-se associado a impurezas, tais como Fe_2O_3 , CaO e óxidos alcalinos. A proporção das impurezas restringe a aplicação do talco e, portanto, influi notavelmente em sua utilização. O talco é empregado, em algumas ocasiões, para aumentar a fundência da composição cerâmica empregada na fabricação de pavimentos gresificados de massa cerâmica, em proporção de aproximadamente 8 %. Por outro lado, em massas empregadas na fabricação de revestimentos porosos, a adição de talco aumenta, geralmente, o coeficiente de expansão térmica linear, ao mesmo tempo em que diminui a expansão por umidade do produto queimado. [BARBA et al., 1997].

2.2.2 Formulação da massa

Uma massa cerâmica, moída via úmido, é considerada adequada, quando:

- a relação de matérias-primas plásticas e não-plásticas confere ao suporte cerâmico uma resistência mecânica a cru suficiente para as próximas etapas;
- sua composição química e mineralógica é adequada, tal que as transformações físico-químicas que ocorrem durante a queima, proporcionem propriedades requeridas aos revestimentos cerâmicos.

2.2.3 Mineração/extração

É uma etapa onde são efetuadas as extrações e pesquisas, com o propósito de análise do comportamento das argilas ou minerais que serão utilizados na fabricação da massa.

Para chegar aos padrões desejados, muitas argilas precisam ser misturadas na própria jazida. Cada argila tem um padrão diferente, que deve ser rigorosamente obedecido. O beneficiamento e a homogeneização podem ser feitos na jazida ou no pátio da indústria. Neste período, a argila passa por um processo denominado sazonalidade, que é uma consequência da ação dos agentes do tempo (chuva, vento, sol) sobre a argila, eliminando a matéria orgânica em excesso e os sais solúveis. Esta exposição pode se estender por períodos entre um mês e um ano, dependendo do grau de contaminação da argila.

2.2.4 Pesagem

Após a extração, as matérias-primas chegam às indústrias com variável teor de umidade. São armazenadas em boxes, caracterizadas e pesadas de acordo com a formulação definida para cada tipologia de produto a ser fabricado.

2.2.5 Preparação de massa

Nessa etapa, seguindo a formulação pré-determinada, é feita a preparação da massa cerâmica, onde as matérias-primas são misturadas e cominuídas, através do processo de moagem.

A moagem em moinho de bolas é a técnica mais comum para obtenção de granulometrias finas. Tal moinho rotativo possui revestimento e uma carga de bolas resistentes ao desgaste, os quais proporcionam as superfícies de moagem. Nos moinhos, uma quantidade de água variável é adicionada às matérias-primas descontada a umidade natural presente, até a formação de uma suspensão cerâmica bastante homogênea, chamada de barbotina.

Essa barbotina é acondicionada para que ocorra homogeneização das diversas cargas moídas e posteriormente submetida ao processo de atomização, conhecido também como secagem por spray, formando o pó atomizado com granulometria uniforme e umidade apropriada.

2.2.6 Prensagem

A prensagem “a seco” é um importante método de conformação de produtos cerâmicos [VAN VLACK, 1973]. As partículas das matérias-primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação

de pressão, obtendo-se o empacotamento e a agregação das partículas. É impossível o preenchimento total dos espaços, considerando o empacotamento de partículas com formatos irregulares. Portanto, qualquer agregação de partículas de forma singular implica em uma porosidade aparente. O fator de empacotamento varia com a forma, arranjo e distribuição dos tamanhos das partículas.

O objetivo dos processos de fabricação por pressão é promover uma agregação de partículas num contato mais íntimo e aumentar a densidade de forma a obter uma melhor ligação e, portanto, menor contração nos processos de queima subsequentes.

A moldagem por prensagem de pó cerâmico granulado por atomização no estado semi-seco (5 a 6% de umidade), representa um dos mais econômicos sistemas de conformação de pisos cerâmicos nos dias de hoje. [BLASCO et al., 1990].

De um modo geral, a utilização de prensas hidráulicas nas indústrias cerâmicas de revestimento tornou-se indispensável, devido às características conferidas ao produto:

- compactação uniforme;
- redução de defeitos de prensagem;
- controle apurado da espessura final;
- alta resistência à flexão a cru;
- alta produtividade;
- facilidade de secagem;
- deformação mínima.

2.2.7 Secagem

A secagem é uma fase muito importante no processo de fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos. Com ciclos de 7 a 16 minutos e temperaturas que variam de 170 a 200°C, dependendo do formato do produto, essa etapa elimina quase que completamente a água contida nas peças após a operação de prensagem, variando a umidade residual de 5 a 8%.

No caso dos processos de monoqueima, tanto grés como monoporosa, o secador além de eliminar a água das peças prensadas, aumenta a resistência mecânica, aquecendo as peças para viabilizar ou facilitar a fase de esmaltação. Este aumento é atribuído a densificação causada pelo empacotamento e atração das partículas.

2.2.8 Preparação de esmaltes e tintas

Esta etapa de produção antecede à aplicação sobre os suportes (esmaltação ou serigrafia). Sua condução é sempre determinante para que não ocorram problemas nas etapas seguintes.

Esmaltes são materiais de natureza vítrea e/ou cristalina que são aplicados nos suportes cerâmicos, na forma de uma camada homogênea. São suspensões aquosas compostas basicamente por fritas, matérias-primas cruas (alumina, quartzo, feldspato), corantes, aditivos e água [SENAI, 1999].

Na preparação de esmaltes, a moagem é feita por via úmida. O moinho é revestido com tijolos de alumina de alta densidade e os elementos moedores são esferas de alumina de alta densidade o que possibilita uma eficiência de moagem alta, com pequeno desgaste e pouca contaminação.

As tintas serigráficas são compostas por um conjunto de substâncias sólidas (corantes, fritas micronizadas e matérias-primas cruas) dispersas num fluido (veículo serigráfico hidrossolúvel ou oleoso) e eventuais aditivos. Trata-se de um esmalte, onde o solvente da suspensão é um fluido de origem orgânica ao invés de água [SENAI, 1999].

2.2.9 Esmaltação e serigrafia

Uma das fases que constituem o processo produtivo de fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos é a esmaltação. Os esmaltes são aplicados nas peças cerâmicas aquecidas, quando a água é parcialmente evaporada e parcialmente absorvida no suporte [SENAI,1999]. Os esmaltes têm como finalidade impermeabilizar, melhorar o efeito estético, aumentar a resistência ao desgaste (abrasão), aumentar a resistência ao ataque químico (ácidos e bases) e contribuir para o aumento da resistência mecânica.

Diversas técnicas de aplicação de esmaltes e tintas serigráficas podem ser usadas, de acordo com as expectativas para cada linha de produtos, que acarretam nas características intrínsecas e estéticas dos produtos acabados após a queima.

2.2.10 Queima

A queima é a fase central do processo cerâmico, caracterizado por um conjunto complexo de transformações físicas e reações químicas que provocarão modificações fundamentais nas propriedades das peças cerâmicas. Nesta fase o produto define sua microestrutura e todas as características físicas estáveis, como resistência mecânica, absorção d'água e retração linear. [NAVARRO, 1977].

A finalidade dessa etapa é, portanto, aglomerar as partículas formando uma massa coerente pela sinterização. As operações de sinterização trazem alterações bastante significativas ao produto cerâmico, como a redução na área específica total, no volume aparente total e o aumento da resistência mecânica [VAN VLACK, 1973].

Durante a sinterização, as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade. A força motriz é a diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento entre os grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, e os poros são substituídos por materiais sólidos.

O aumento da densidade dos materiais durante a queima induz à retração ocasionando as alterações dimensionais; sendo a retração dependente de tempo e temperatura.

A resistência mecânica de um material relaciona-se inversamente com sua porosidade e seu tamanho de grão, isto é, maior resistência é obtida quando há, simultaneamente, baixa porosidade e pequeno tamanho de grão. Como uma queima prolongada reduz a porosidade, mas aumenta o tamanho de grão, é desejável limitar – tanto quanto possível – a porosidade do material, através do controle dos tamanhos das partículas. Desse modo, a porosidade é minimizada sem queima excessiva [VAN VLACK, 1973].

A queima dos materiais cerâmicos é, portanto, a etapa mais importante de todo o processo de fabricação. Nesta fase se manifestam todas as operações realizadas durante a fabricação, aparecendo freqüentemente defeitos nas peças acabadas ocasionados em etapas anteriores.

A queima de materiais cerâmicos não implica simplesmente em levá-los a uma determinada temperatura, pois se deve considerar as velocidades de aquecimento, de resfriamento e o tempo de permanência à temperatura máxima, pois um elevado gradiente térmico no produto pode ocasionar trincas e deve ser evitado.

Entende-se, portanto, por queima o aquecimento das peças cruas, de acordo com um plano pré-estabelecido, seguido de um resfriamento segundo um plano igualmente pré-estabelecido. Este plano pré-estabelecido de queima é o que se conhece com o nome de “curva”, “ciclo” ou “diagrama” de queima. Trata-se de uma representação gráfica da temperatura em um forno em função do tempo para fornos de ciclo descontínuo ou também de uma temperatura em função do tempo ou de uma distância em fornos contínuos [SENAI, 1999].

2.2.11 Classificação/escolha

No decorrer do processo produtivo cerâmico em suas diversas etapas de fabricação (preparação de massa, prensagem, secagem, preparação e aplicação de esmaltes, e queima), as peças acumulam falhas dos mais variados tipos e proporções. Nesta fase é feita a classificação das peças, a partir de aspectos ou critérios pré-estabelecidos, como por exemplo:

- defeitos superficiais;
- definição de tonalidade;
- defeitos de ortogonalidade;
- defeitos de planaridade;
- aspectos dimensionais.

Na empresa em questão, os produtos são classificados dentro das classes:

- extra: produtos sem defeitos superficiais visíveis a 1 m de distância;

- comercial: produtos sem defeitos superficiais visíveis a 3 m de distância;
- caco: produtos com defeitos superficiais visíveis a 3 m de distância.

3 Questão ambiental e reciclagem de resíduos

Neste capítulo, serão apresentados tópicos referentes à legislação ambiental e normalização, além da descrição de uma estação típica de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica, incorporando a possibilidade de reciclagem de resíduos sólidos. Por fim, será apresentada uma revisão sucinta da literatura com respeito a pesquisas sobre alternativas de reincorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos.

3.1 Leis ambientais e normas de certificação

Diante dos inúmeros problemas provocados ao meio ambiente e por conseqüência à saúde humana, estão surgindo leis que regulamentam toda forma de geração, disposição e transporte de resíduos, prejudiciais à população direta ou indiretamente. Num levantamento preliminar de requisitos legais aplicáveis, para a implantação da NBR ISO 14001 [ABNT, 1996], foram constatadas 35 leis federais (código florestal, leis federais, portarias, decretos, resoluções) e 14 leis estaduais. Entre estas, pode-se citar:

- a lei federal de crimes ambientais, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. [BRASIL, 1998];
- a lei federal que dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. [BRASIL, 1981];
- a portaria que dispõe sobre o destino e tratamento de resíduos. [BRASIL, 1979];
- decreto federal que promulga o texto da convenção sobre o controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito. [BRASIL, 1993];
- a resolução que dispõe sobre a geração de resíduos nas atividades industriais. [CONAMA, 1988];
- decreto que regulamenta dispositivos referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental. [BRASIL, 1981];

- a lei que dispõe sobre a coleta, o recolhimento e o destino final de resíduos sólidos potencialmente perigosos que menciona, e adota outras providências.[SANTA CATARINA, 2000].

Leis desse porte, fiscalizações mais rígidas de parte dos órgãos ambientais e imposições do mercado consumidor vêm provocando mudanças de comportamento das indústrias em relação à questão ambiental. [AVANCINI, 2002].

Em relação aos resíduos sólidos, em particular, a norma NBR ISO 10004 [1997] os define como resíduos nos estados, sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Segundo o CONAMA [1996] e NBR ISO 10004 [1997]: os resíduos são classificados em: Classe I (perigosos); Classe II (não-inertes) e Classe III (inertes). Os resíduos perigosos são aqueles que possuem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade e, portanto, periculosidade.

Os resíduos, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou acentuando de forma significativa um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e/ou apresentar riscos ao meio ambiente, quando estes forem manuseados ou destinados de formas inadequadas.

Uma série de fatores leva as indústrias a buscarem alternativas para o aproveitamento dos resíduos gerados em seus parques fabris. Entre eles, destaca-se a questão econômica; comprometimento com a preservação ambiental; leis mais rígidas de controle da geração e disposição de resíduos classe I e II.

3.2 Tratamento de efluentes e resíduos

No decorrer do processo produtivo, diversas atividades geram resíduos, emissões atmosféricas e efluentes que devem receber tratamento adequado antes do descarte para o meio ambiente.

Os efluentes, numa indústria cerâmica, são produzidos basicamente em três setores: preparação de massa, preparação de esmaltes e linhas de esmaltação. A geração desses resíduos deve-se à limpeza de equipamentos, sobras de produção e, no caso de resíduos de massa, de peneiramentos da barbotina antes da atomização da massa.

Existem várias formas de tratamento de efluentes, porém em indústrias cerâmicas, comumente utilizam-se duas formas:

- instalação de duas ETEs independentes; uma destinada ao tratamento dos efluentes gerados no setor de preparação de massa e outra destinada ao tratamento dos efluentes de esmaltes, provenientes das linhas de esmaltação e do setor de preparação de esmaltes;
- instalação de uma única ETE que tratará simultaneamente resíduos de esmaltes e massa.

O desenvolvimento deste trabalho foi feito em uma indústria que utiliza a segunda opção de tratamento. Assim, os efluentes de massa e esmaltes são coletados em canais setoriais ligados a um canal central que tem a finalidade de transportar a mistura de efluentes para o devido tratamento, antes do descarte da água industrial no meio ambiente.

Um equipamento utilizado para a filtração em estações de tratamento de efluentes é o filtro-prensa que consta de uma série de pratos paralelos, cobertos em ambos os lados por um meio filtrante. As câmaras, onde fica depositada a torta, são formadas entre placas sucessivas de forma que as espessuras das tortas de lodo podem ser variáveis.

A filtração pode ser definida como a separação de partículas de um fluido mediante a passagem do mesmo através de um leito poroso e permeável que as retém. Através do efeito de obstrução, as partículas ficam retidas unicamente pelo seu tamanho e forma geométrica. Independente da dimensão

efetiva dos poros, se as suas partículas movem-se a uma distância da parede dos poros igual ou inferior ao seu raio, serão separadas e interceptadas. [BLASCO et al., 1990].

O fluxograma da Figura 3 descreve as etapas envolvidas no tratamento de efluentes.

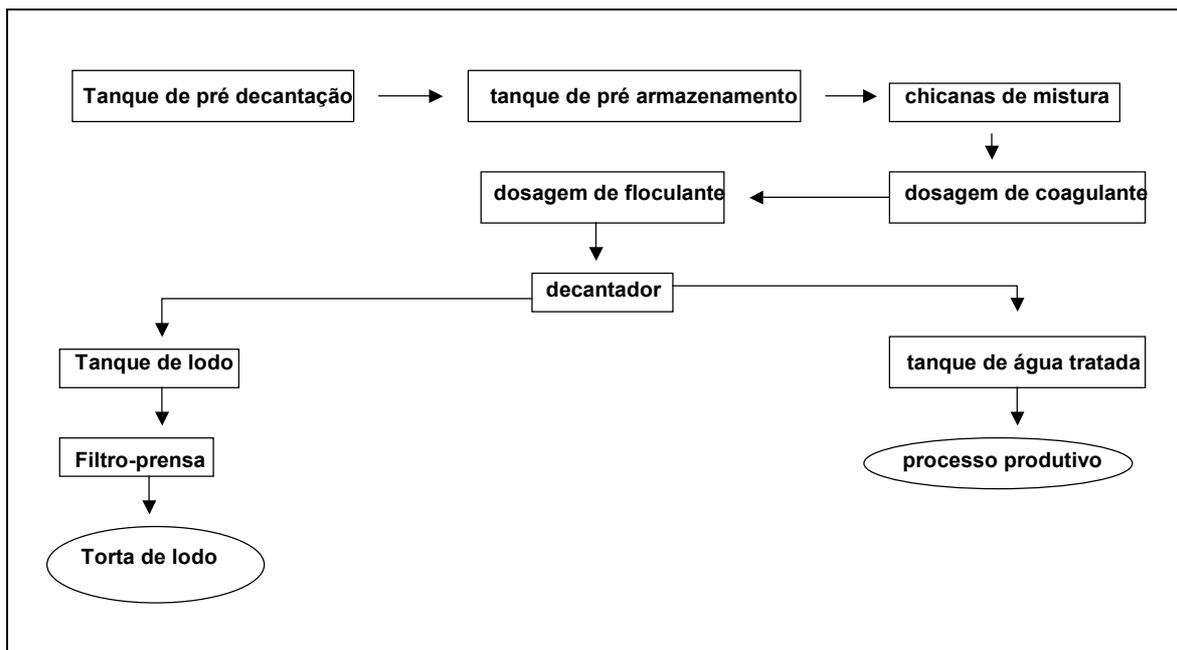


Figura 3 Fluxograma da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica

As etapas do tratamento de efluentes, Figura 4, estão descritas em detalhe a seguir.

Tanque de pré-decantação	Tanque de pré-armazenamento	Chicanas de mistura
		
Dosagem de floculante	Decantador	Decantador (água tratada)
		
Água tratada	Descarte de água tratada	Água tratada para lagoa de aguapé
		

Figura 4 Etapas do tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica.



Figura 4 Etapas do tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica.
(cont.)

Tanque de pré-decantação: tanque onde o efluente vindo do processo é recebido. É onde ocorre a primeira decantação sem a adição de nenhum tipo de produto químico. O lodo decantado é retirado por raspadores no fundo do tanque. Esse lodo é arrastado para o tanque de lodo.

Tanque de pré-armazenamento: tanque onde escoar o efluente que pré-decantou. Armazena e bombeia o efluente para as chicanas.

Chicanas de mistura: corredores por onde passa o efluente, com a finalidade de promover um maior contato entre o efluente e os produtos químicos que são dosados.

Dosagem de coagulante e floculante: produtos químicos utilizados para a decantação dos sólidos que não decantaram no tanque de pré-decantação.

Decantador: tanque utilizado para a decantação dos sólidos. Depois da adição dos produtos químicos o efluente escoar para este tanque para que ocorra a decantação. A água tratada é bombeada para o tanque de água tratada. Os sólidos que decantaram (lodo) vão para o tanque de lodo.

Tanque de água tratada: tanque para onde a água tratada na estação de tratamento é bombeada. Este tanque armazena esta água até ser utilizada no processo produtivo.

Tanque de lodo: tanque que armazena o lodo gerado no tanque de pré-decantação e no decantador, de onde o lodo é enviado para o filtro-prensa.

Filtro-prensa: filtra e prensa o lodo, retirando aproximadamente 75% da água. Após esse processo o que foi prensado chama-se torta de lodo.

Reaproveitamento no processo: carregamento da torta de lodo para adição na moagem junto a outras matérias-primas.

3.3 Reciclagem de resíduos na indústria cerâmica

Há uma busca constante por tecnologias limpas que ajustem o processo produtivo às novas exigências do mercado, racionalizando o uso de recursos naturais e materiais. [MONTIN, 1996].

Os aterros industriais, criados e projetados especialmente para disposição de resíduos sólidos industriais, são as alternativas mais procuradas pelas empresas para livrarem-se dos resíduos e multas. Porém, alguns métodos vêm sendo aplicados, alcançando resultados interessantes do ponto de vista econômico e de preservação do meio ambiente. Assim a reciclagem, palavra de ordem dentro dos sistemas modernos de gerenciamento, surge como importante opção, em face de sua grande flexibilidade operacional e da possibilidade de sua aplicação em sistemas de baixo custo. [FURTADO, 2000]. Dentre as inúmeras vantagens do reaproveitamento dos resíduos, pode-se citar:

- diminuição da quantidade de resíduos enviados para aterros industriais, diminuindo assim, os custos com destinação e transporte;
- economia de energia e recursos naturais;
- melhoria de imagem da empresa frente ao mercado consumidor;
- redução dos custos industriais mediante a incorporação de resíduos em seus processos produtivos.

Vários estudos já foram realizados visando a utilização de resíduos industriais oriundos de diversos processos de fabricação em massas cerâmicas, entre eles podem-se citar:

MENDES [1998] desenvolveu, em escala laboratorial, agregados leves a partir de lodo da indústria têxtil. Avaliou a influência de várias formulações na

morfologia e concluiu que é uma alternativa viável para a utilização e disposição de lodos industriais.

OLIVEIRA et al. [1999] avaliaram a viabilidade de utilização do resíduo proveniente do processo de fabricação de papel, em massa de revestimentos tipo semi-grês. Foram feitos corpos de prova com incorporações de 2 a 7,5 %, na temperatura de 1180 °C. Os resultados mostraram que o resíduo pode ser utilizado, em uma proporção de até 4 %, para melhorar a resistência mecânica e a absorção de água do produto final.

VICENZI et al. [1999] analisaram, em escala laboratorial, a utilização de escória de aciaria em uma massa de piso cerâmico, nas temperaturas de queima de 850 °C, 950 °C e 1050 °C, com percentuais de 2 %, 5 % e 10 % e concluíram que tal resíduo diminui a temperatura de sinterização, porosidade aparente e absorção de água e aumenta a resistência mecânica dos pisos, sendo que os melhores resultados foram obtidos nos corpos de prova contendo 2 % de resíduo.

NEVES et al. [2000] estudaram sobre o aproveitamento dos resíduos oriundos do beneficiamento de granitos na fabricação de tijolos cerâmicos. Os resultados obtidos em laboratório, após diversos ensaios de caracterização das propriedades químicas e físicas, com 31 % de lodo e temperaturas na faixa de 1000°C a 1200 °C, indicaram a possibilidade de utilização destes resíduos na fabricação de tijolos maciços.

SILVA et al. [1999] verificaram a viabilidade de utilização de cinzas volantes, oriundas da queima de carvão em usinas termelétricas, em massas cerâmicas. Os testes realizados comprovaram que as formulações definidas são adequadas para confecção de pequenas peças e ladrilhos cerâmicos.

FOLGUERAS [2001] obteve-se vidros e vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias de alto forno e cinzas volantes, provenientes da combustão do carvão em termoelétricas. Os vidros foram fundidos em temperaturas entre 1200 e 1400 °C e os tratamentos térmicos para cristalização utilizaram ciclos de 60 minutos. O comportamento mecânico do vitrocerâmico desenvolvido foi compatível com o de vitrocerâmicos comerciais e grês porcelanato.

XAVIER et al. [2001] estudaram a possibilidade de utilização de rejeitos oriundos do corte dos blocos de mármore, de indústrias de beneficiamento de mármore e granitos, em massas cerâmicas. Realizaram diversos ensaios de caracterização e seus resultados indicaram a possibilidade do uso deste resíduo na confecção de artefatos cerâmicos para uso na construção civil.

MORAIS et al. [2001] avaliaram as propriedades mecânicas de revestimentos cerâmicos contendo adições de resíduos queimados de indústrias cerâmicas e concluíram que com o aumento nas propriedades do produto acabado torna-se viável a utilização desse resíduo no processo de fabricação.

SOARES et al. [2001] estudaram sobre a adição de serragem de couro curtido como matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha. Foram realizadas diversas incorporações do resíduo à mistura de argilas e os resultados demonstraram um crescimento da resistência mecânica.

ROMANO et al. [2001] verificaram, em escala laboratorial, a tolerância da utilização de sobras de esmaltes cerâmicos em massas cerâmicas, através de caracterização química e mineralógica que é possível adicionar até 8% de tal rejeito à massa, sem alterar significativamente as propriedades do produto.

MENEZES et al. [2001] estudaram o uso de um rejeito de granito, oriundo da decantação de efluente industrial no processo de obtenção de agregados graúdos para concretos (britas), em composições de cerâmica vermelha para produção de tijolos e telhas. Através de ensaios de caracterizações físico-químicas, concluíram que as propriedades permaneceram dentro das especificações exigidas para os produtos.

CASAGRANDE [2002] analisou o efeito da adição de chamote semi-gresificado (caco) na massa cerâmica. Foram comparados os resultados de 5 formulações (entre 1 e 30 % de caco) em 5 temperaturas de queima, na faixa de 1000 a 1200 °C. Descreveu as principais características físico-químicas e concluiu que a adição de até 10 % de caco a massa cerâmica não influencia nas características físico-químicas do material.

ROSA [2002] estudou a viabilidade de obtenção de placas cerâmicas para revestimentos, a partir de resíduos de diversos setores industriais. Nas

formulações foram acrescentados percentuais variáveis de resíduos gerados em indústrias de revestimentos cerâmicos, metalúrgicas e mineradoras. Os corpos de prova foram sinterizados entre 900 e 1120 °C. Concluiu que é possível utilizar matérias-primas não convencionais e obter um comportamento semelhante aos produtos fabricados com matérias-primas tradicionais.

4 Procedimento experimental

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos usados na pesquisa. Os ensaios e análises laboratoriais foram realizados no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) e no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) / Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), ambos em Criciúma, SC. Os ensaios em escala semi-industrial foram realizados nas unidades 1, 2 e 3 da Portobello S/A, em Tijucas, SC. Os resultados de escala industrial referem-se à reciclagem implantada nas unidades 2 e 3, desde dezembro de 2001.

4.1 *Matérias-primas, resíduos e produtos*

4.1.1 Massa padrão

A caracterização da distribuição de tamanho de partículas foi realizada no CTC com granulômetro por difração a laser Cilas 1064L. A massa padrão foi caracterizada quanto à sua composição química por fluorescência de raios-x (FRX) no CTC. A análise térmica simultânea foi feita em um instrumento Netsch STA 409EP, em cadinho de Al_2O_3 ao ar, com a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1110\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2 Torta de lodo da ETE

Amostras do lodo foram coletadas na saída do filtro-prensa, durante uma semana, para cada etapa de análise laboratorial. Obteve-se, assim, uma amostra mais homogênea, com umidade de aproximadamente 25 %.

A caracterização da distribuição de tamanho de partículas foi realizada no CTC com granulômetro por difração a laser Cilas 1064L. A análise química do lodo foi feita por FRX no CTC, além de ter sido classificado segundo NBR ISO 10004 [ABNT, 1997] pelo IPAT/UNESC, através de ensaio de lixiviação, conforme NBR ISO 10005 [ABNT, 1997] e ensaio de solubilização conforme NBR ISO 10006 [ABNT, 1997]. A análise térmica simultânea foi feita em um instrumento Netsch STA 409EP, em condições análogas à análise da massa padrão.

4.1.3 Produtos

As características de identificação de alguns produtos analisados, nas etapas semi-industrial, piloto e implantação, estão relacionadas na Figura 5.

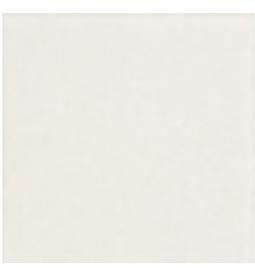
Produto: Arquiteto neve Dimensão (cm): 10x10 PEI: 3 Característica: Revestimento de parede externa	
Produto: Marajó bege Dimensão (cm): 10x10 PEI: 3 Característica: Revestimento de parede externa	
Produto: Art Nouveau branco Dimensão (cm): 10x10 PEI: 3 Característica: Revestimento de parede externa	
Produto: Torino gold Dimensão (cm): 30x30 PEI: 4 Característica: Pavimento	
Produto: Ferrara bone Dimensão (cm): 40x40 PEI: 3 Característica: Pavimento	

Figura 5 Alguns produtos cerâmicos analisados e suas características.

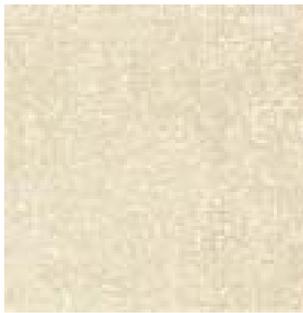
Produto:	Bali white	
Dimensão (cm):	30x30	
PEI:	4	
Característica:	Pavimento	
Produto:	Torino bone	
Dimensão (cm):	30x30	
PEI:	4	
Característica:	Pavimento	
Produto:	Vermont bone	
Dimensão (cm):	30x30	
PEI:	4	
Característica:	Pavimento	
Produto:	Oxford white	
Dimensão (cm):	45x45	
PEI:	4	
Característica:	Pavimento	

Figura 5 Alguns produtos cerâmicos analisados e suas características.
(cont.)

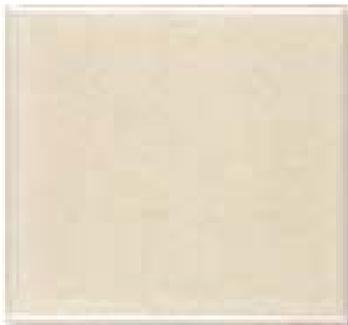
Produto: Etruria crema Dimensão (cm): 15x30 PEI: 4 Característica: Pavimento	
Produto: Arquiteto bege Dimensão (cm): 20x20 PEI: 3 Característica: Revestimento externo	

Figura 5 Alguns produtos cerâmicos analisados e suas características.
(cont.)

4.2 Métodos de ensaios

Na seqüência está descrita a metodologia seguida. Os testes foram divididos em duas etapas: ensaios laboratoriais e ensaios industriais.

As etapas industriais foram ainda subdivididas em 3 categorias, de acordo com a quantidade de revestimentos cerâmicos produzida:

- testes semi-industriais (40 m² e 200 m²/produto);
- testes piloto (500 m²/produto);
- implantação (escala normal de produção).

Nas etapas de laboratório e industrial foram realizados os ensaios relacionados a seguir, característicos de uma curva de gresificação.

Retração linear

Os resultados dos ensaios foram calculados conforme a Equação 1, que relaciona o tamanho inicial das peças cruas (T_i), com o das peças queimadas (T_f). Os limites aceitáveis estão definidos no anexo T, quadro 3, da NBR ISO 13818, [ABNT, 1997].

$$RL = \left[\frac{T_i - T_f}{T_i} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

onde:

RL = retração linear (%)

T_i = tamanho inicial da peça (cm)

T_f = tamanho final da peça (cm)

Absorção d'água

Os ensaios foram realizados e os resultados calculados conforme descrito no anexo B da NBR ISO 13818 [ABNT, 1997]. A Equação 2 demonstra como foi calculado o percentual de absorção d'água:

$$AA = \left[\frac{(M_u - M_s)}{M_s} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

onde:

AA = absorção d'água (%)

M_U = massa úmida (g)

M_S = massa seca (g)

Resistência mecânica

Os ensaios foram realizados e os resultados calculados conforme descrito no anexo C da NBR ISO 13818 [ABNT, 1997]. A Equação 3 mostra o cálculo da resistência mecânica:

$$RM = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3)$$

onde:

RM = módulo de ruptura (resistência mecânica) em kgf/cm²

F = força de ruptura (kgf)

L = distância entre os suportes (cm)

b = comprimento da peça ensaiada (cm)

h = mínima espessura medida na seção de ruptura (cm)

Além destes testes, nas etapas industriais foram feitos os seguintes ensaios complementares. Para cada ensaio, foi usado o número de corpos de prova indicado nas normas de referência.

Resistência à abrasão

Os ensaios foram realizados e os resultados calculados conforme descrito no anexo D da NBR ISO 13818 [ABNT, 1997].

Manchamento

Os ensaios foram realizados e os resultados calculados conforme descrito no anexo G da NBR ISO 13818 [ABNT, 1997].

Ataque químico

Os ensaios foram realizados e os resultados calculados conforme descrito no anexo H da NBR ISO 13818 [ABNT, 1997].

4.2.1 Ensaios laboratoriais

Foram observados, nos testes preliminares em laboratório, os efeitos da adição de diversos percentuais do resíduo de lodo de ETE em peças queimadas em algumas temperaturas sobre as propriedades absorção d'água, retração linear e resistência mecânica, para definição de um percentual viável para a realização dos testes industriais iniciais.

Para estes ensaios foram usadas as seguintes proporções de massa padrão e torta de lodo, Tabela 4.

Tabela 4 Formulações de massas utilizadas em laboratório.

Teste laboratorial	Componente	Percentual mássico de componentes em base seca								
		100	99	97	95	50	0			
Fase 1 (TL1)	Massa padrão	100	99	97	95	50	0			
	Torta de lodo de ETE	0	1	3	5	50	100			
Fase 2 (TL2)	Massa padrão	100	99,5	99	98,5	98	97,5	97	96,5	96
	Torta de lodo de ETE	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4

Foram realizados 2 testes laboratoriais denominados TL. No TL1 foram incorporados 1; 3; 5; 50; 100 % de lodo à massa padrão. Os percentuais de 50 e 100% foram escolhidos como fonte de dados para outros trabalhos científicos para análises e possíveis utilizações em outros produtos e/ou processos. No TL2 foram incorporados 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 e 4% de lodo à massa padrão. Testes com percentuais de incorporação acima destes não seriam representativos, visto que seria necessário o aumento da geração do lodo para a efetiva utilização do montante gerado diariamente.

Os corpos de prova, nas dimensões de 10,0 x 5,0 x 0,5 cm³, foram compactados a uma pressão de 300 kgf/cm² com umidade de 7 %. Foram queimados nas temperaturas de 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C no TL1 e 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C e 1200 °C no TL2, durante 4 minutos, no laboratório de processamento do CTC.

4.2.2 Ensaio industriais

Após a análise dos resultados e definição do percentual final a ser introduzido na massa (100 + 2 % de lodo), foram feitos testes semi-industriais em linhas de produção, para verificação do comportamento de alguns produtos após tal incorporação.

Neste trabalho, entende-se “semi-industrial” como sendo a fase posterior a do desenvolvimento em laboratório, realizada numa linha de produção normal, com uma produção de 40 até 200 m² de revestimentos. Nessa fase, além dos ensaios quantitativos mencionados na seção 4.2, avaliaram-se qualitativamente os aspectos estéticos, como cor, textura e brilho da superfície e o aspecto da massa em superfícies de fratura de peças amostradas. Essa etapa é uma das mais importantes, pois é nela que são acertados os parâmetros de produção do produto.

Em seguida, foi feito o desenvolvimento de testes piloto, em linhas de produção, para avaliação final. Analogamente, define-se “piloto” como sendo a fase posterior à semi-industrial, realizada numa linha de produção normal, com uma produção de até 500 m² de revestimentos. Nessa etapa, verifica-se também a repetição das características do produto. Um dos produtos testados em escala semi-industrial foi analisado novamente em escala piloto.

Após a análise dos resultados de todas as etapas preliminares ocorreu a última etapa, chamada de etapa de implantação. Definiu-se o percentual de 1% de incorporação de lodo na formulação da massa cerâmica. Desde dezembro de 2001 esta incorporação está sendo utilizada em escala normal de produção.

Devido ao estoque de massa padrão, sem incorporação, existente no processo, aguardou-se uma semana para iniciar os testes com os produtos acabados, para que se obtivesse uma massa homogênea e com a real incorporação de 1 % de lodo.

Algumas peças, dos vários formatos testados, foram separadas antes da nova formulação para que fossem realizados testes comparativos, caso fossem encontrados problemas na produção (como coração negro, por exemplo). Alguns casos foram mencionados, porém após a comparação dos produtos

com incorporação e sem incorporação, constatou-se que os defeitos eram provenientes de outras circunstâncias que não a adição de resíduo. Diversos produtos foram analisados desta maneira desde o início da implantação.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Massa cerâmica

Na Figura 6, apresenta-se a curva de distribuição granulométrica da massa atomizada em uma suspensão aquosa, realizada por difração a laser. Nota-se que 100 % das partículas estão abaixo de 70 μm e cerca de 10% estão abaixo de 1 μm . O tamanho médio de partícula, calculado como 50% da curva cumulativa, foi de aproximadamente 6 μm para a amostra analisada.

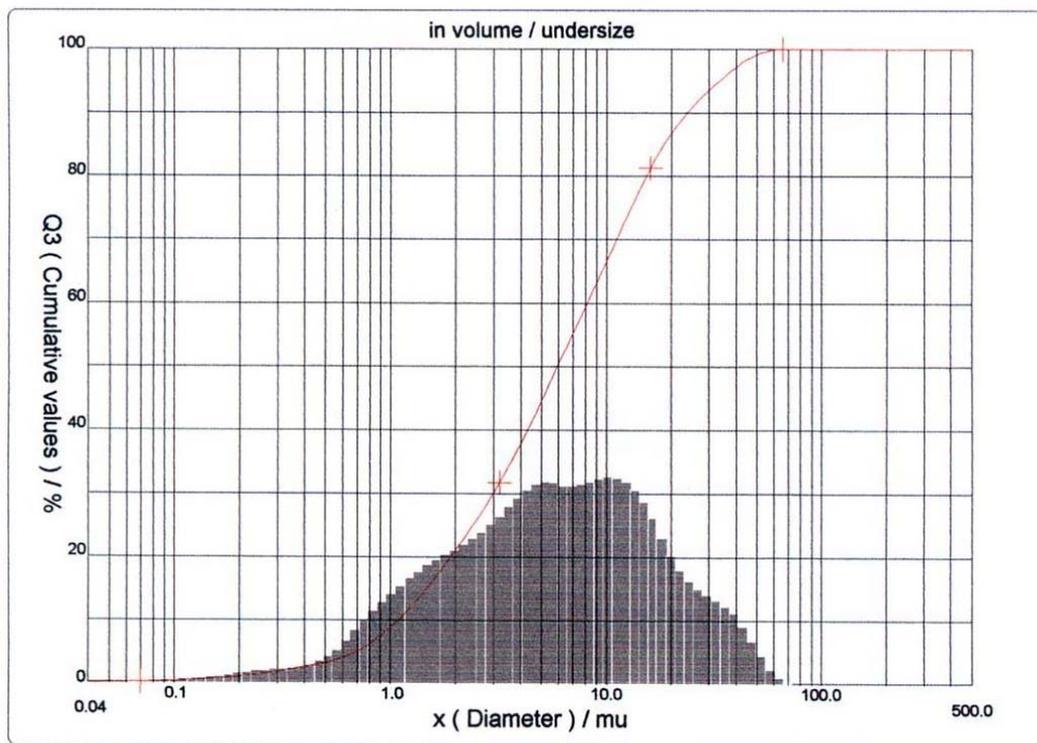


Figura 6 Distribuição de tamanho de partículas da massa.

Na Tabela 5, apresenta-se a composição química da massa, realizada por FRX. Nota-se a presença de elementos característicos das fases majoritárias comumente presentes em uma massa cerâmica tradicional.

Tabela 5 Composição química da massa cerâmica.

Óxidos	% em massa	Óxidos	% em massa
SiO ₂	66,57	K ₂ O	3,81
Al ₂ O ₃	18,73	MnO	0,05
Fe ₂ O ₃	2,30	TiO ₂	0,80
CaO	0,25	MgO	0,77
Na ₂ O	2,00	P ₂ O ₅	0,04
		Perda ao Fogo	4,68

Na Figura 7, apresentam-se as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG). A 80,4 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à saída de água adsorvida, com uma perda de massa de 0,64 %. Entre 150 °C e 400 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,69 %, devido a desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica. A 496,8 °C ocorreu um pico endotérmico relativo a desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 2,12 %. A 564,2 °C ocorreu um leve pico endotérmico, indicando a presença de quartzo. Entre 620 °C e 820 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,05 %, possivelmente devido à decomposição de carbonatos.

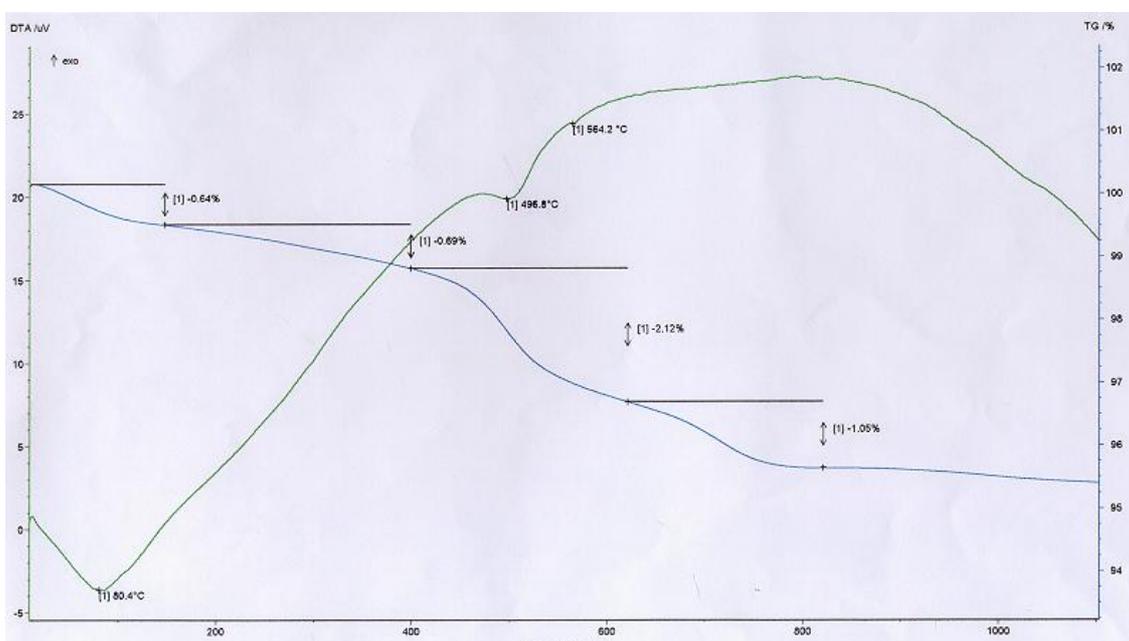


Figura 7 Análise térmica da massa.

5.1.2 Torta de lodo de ETE

Na Figura 8, apresenta-se a curva de distribuição granulométrica de uma amostra de lodo, realizada por difração a laser. Nota-se que 100 % das partículas estão abaixo de 60 μm . O tamanho médio de partícula calculado para a amostra analisada foi em torno de 6 μm . A forma da curva e os valores característicos de tamanho de partícula são comparáveis aos da curva da massa padrão.

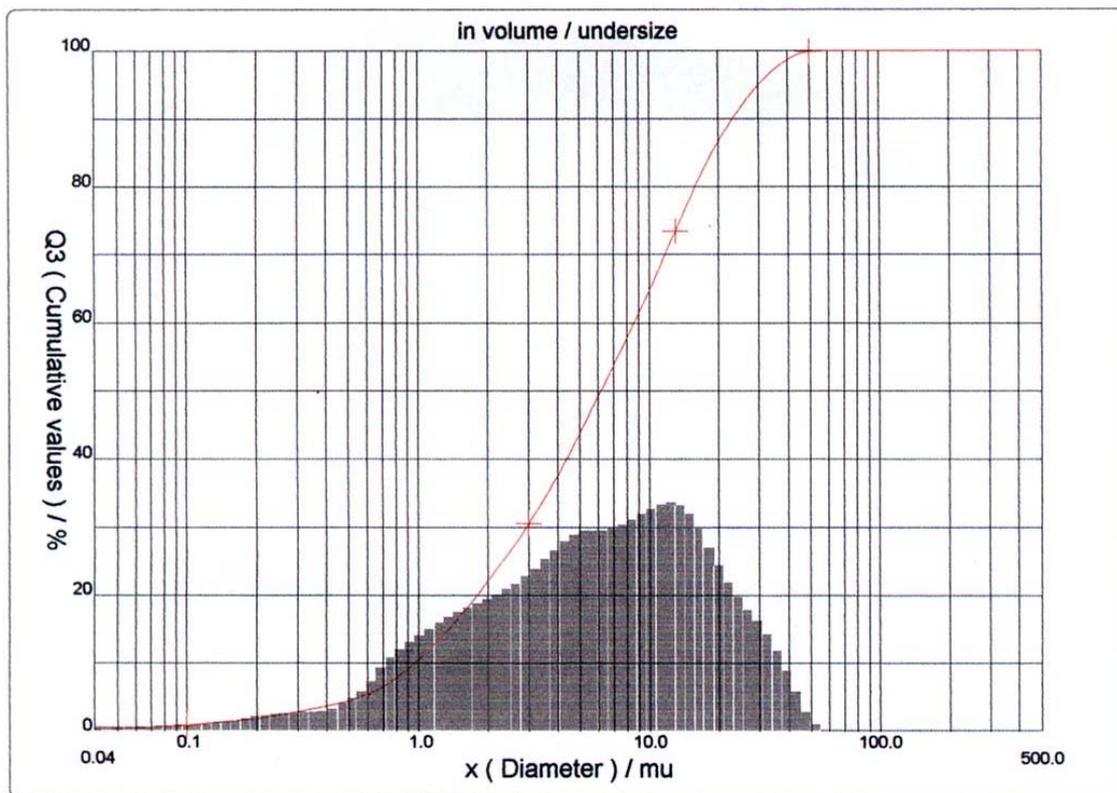


Figura 8 Distribuição de tamanho de partículas do lodo.

Na Tabela 6, apresenta-se a composição química da torta, realizada por fluorescência de raios-x. Comparando as análises da massa e do lodo, observa-se que os óxidos BaO, Cr₂O₃, PbO, SrO, ZnO são encontrados apenas na composição de lodo. Estes elementos são oriundos de outros processos de fabricação (p. ex. porcelanato), que tratam seus efluentes na mesma estação de tratamento.

Tabela 6 Composição química da torta.

Óxidos	% em massa	Óxidos	% em massa
SiO ₂	57,13	ZrO ₂	4,30
Al ₂ O ₃	16,61	BaO	1,18
Fe ₂ O ₃	1,31	Cr ₂ O ₃	0,17
CaO	4,34	PbO	0,70
Na ₂ O	1,13	SrO	0,04
K ₂ O	2,87	ZnO	3,96
MnO	0,09	Perda ao Fogo	4,57
TiO ₂	0,46		
MgO	1,05		
P ₂ O ₅	0,10		

No teste de lixiviação realizado, tabela 7, o resíduo foi classificado como não perigoso, conforme NBR ISO 10005 [ABNT, 1997]. Neste teste foram analisados três elementos (cádmio, chumbo, cromo), além de íons fluoreto. No teste de solubilização, por sua vez, o resíduo foi classificado como classe II (não-inerte), conforme NBR ISO 10006 [ABNT, 1997]. Neste teste foram analisados os mesmos três elementos, além de íons sulfato, e dureza.

Tabela 7 Classificação da torta de lodo, segundo NBR ISO 10004, [ABNT, 1997].

Parâmetros	Lixiviação		Solubilização	
	Resultado Obtido (mg/l)	Limite Máximo Permitido (mg/l)	Resultado Obtido (mg/l)	Limite Máximo Permitido (mg/l)
Alumínio (mg/l)	-	-	0,9	0,2
Cádmio (mg/l)	< 0,01	0,5	-	-
Chumbo (mg/l)	1,22	5,0	< 0,05	0,05
Cromo (mg/l)	< 0,02	5,0	< 0,02	0,05
Dureza Total (mg/l)	-	-	34	500
Fluoretos (mg/l)	0,2	150	-	-
Sulfato (mg/l)	-	-	< 1	400

Na Figura 9, apresentam-se as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG). A 67,5 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à saída de água adsorvida, com uma perda de massa de 0,67 %. Entre 120 °C e 420 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,02%, devido a desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica. A 506,7 °C ocorreu um pico endotérmico relativo a desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 2,33 %. A 564,6 °C ocorreu um leve pico endotérmico, indicando a presença de quartzo. A 702,0 °C ocorreu um pico endotérmico relativo, possivelmente, à decomposição de carbonatos, com uma perda de massa de 0,70 %.

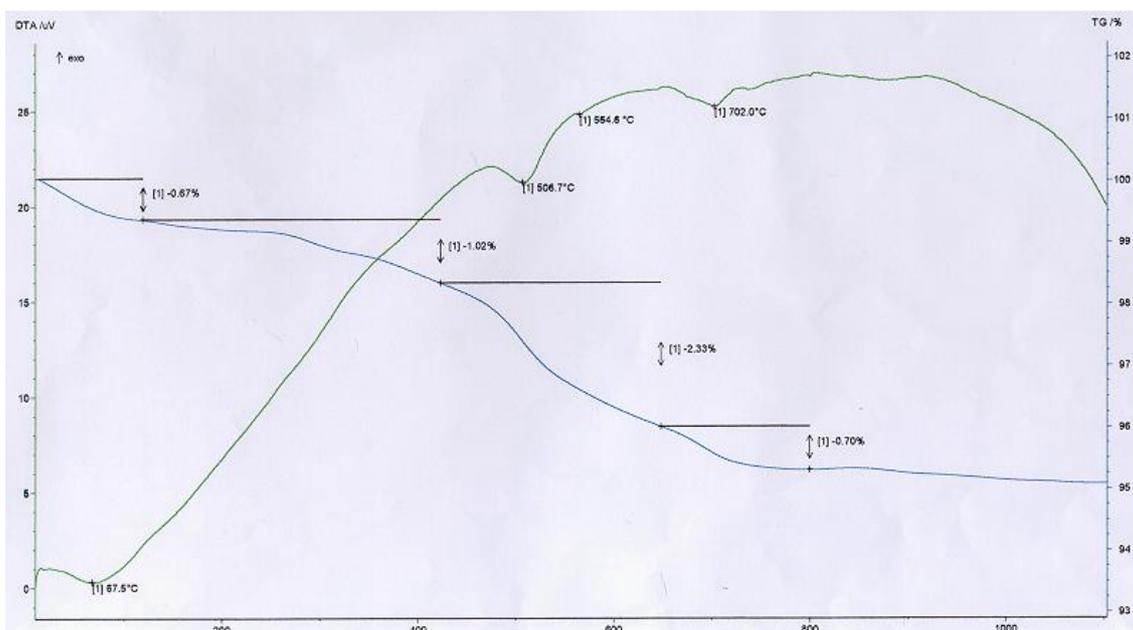


Figura 9 Análise térmica do lodo.

5.2 Formulações

Nos gráficos de variação de propriedades a serem apresentados a seguir, são expressos os valores médios das propriedades medidas e, na forma de uma barra de erros, a relação percentual entre o desvio padrão e a média calculada.

5.2.1 Ensaios laboratoriais

5.2.1.1 Teste laboratorial 1

Foram feitos testes de retração linear, absorção d'água e resistência mecânica com vários percentuais de incorporação de lodo, na faixa de temperatura de 1100 a 1200 °C, para analisar o comportamento das amostras e a viabilidade da utilização do lodo na massa cerâmica.

A Figura 10 apresenta os resultados do teste laboratorial 1 de retração linear em função da temperatura de queima, para as formulações estudadas. Observa-se que a retração linear aumenta com o aumento da temperatura, como resultado do aumento do grau de densificação da massa, até 1150 °C. Já na temperatura de 1200 °C começa a ocorrer um escoamento da massa vítrea presente no lodo incorporado, causando na prática uma tendência contrária à retração do corpo na direção medida neste ensaio.

Além disso, para as temperaturas de queima de 1100 e 1150 °C, não houve variação significativa na RL da massa com incorporação de até 5 %. Nestas temperaturas, a amostra com 100 % de lodo apresenta os maiores valores de retração linear. Tal fato se deve à presença de elementos fundentes no lodo, p. ex. Na, Pb, K, conforme análise química anterior. Como consequência, forma-se possivelmente fase líquida, que aumenta o grau de densificação do material.

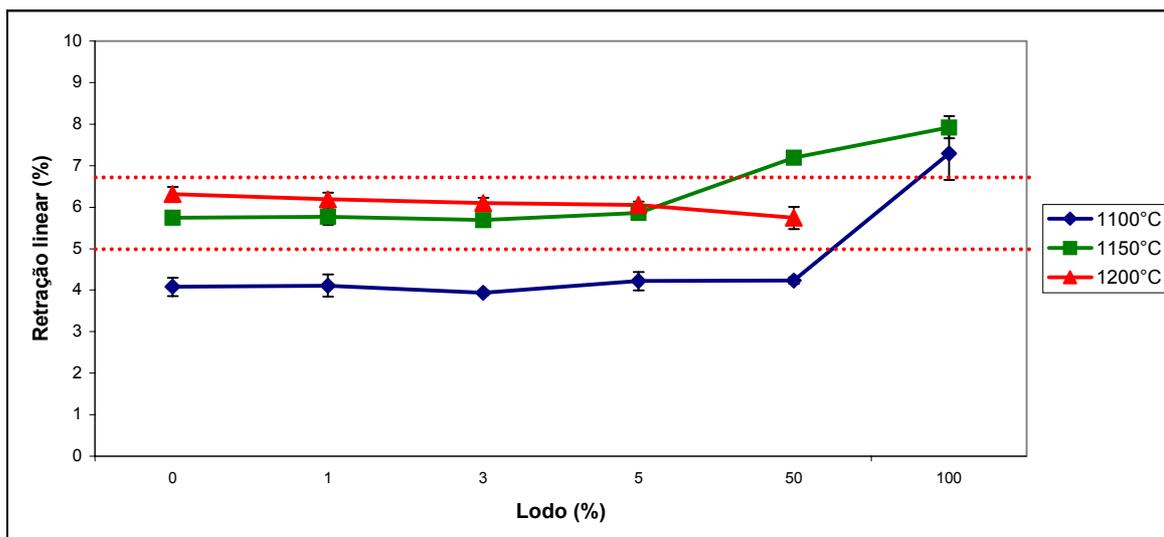


Figura 10 Retração linear em função da temperatura para as formulações estudadas no teste laboratorial 1.

Para a temperatura de 1200 °C, temperatura próxima à utilizada para queima de produtos grés e semi-grés (1180 °C, usualmente), não ocorreram variações significativas na variável analisada, na faixa de adição de lodo de até 50 %.

A Figura 11 apresenta o efeito da absorção d'água em função da temperatura para as formulações estudadas no teste laboratorial 1. Esta propriedade está associada ao tipo de microestrutura formada no material sinterizado e seu controle significa uma forma simplificada de controle da porosidade, podendo interferir em outras propriedades do produto acabado.

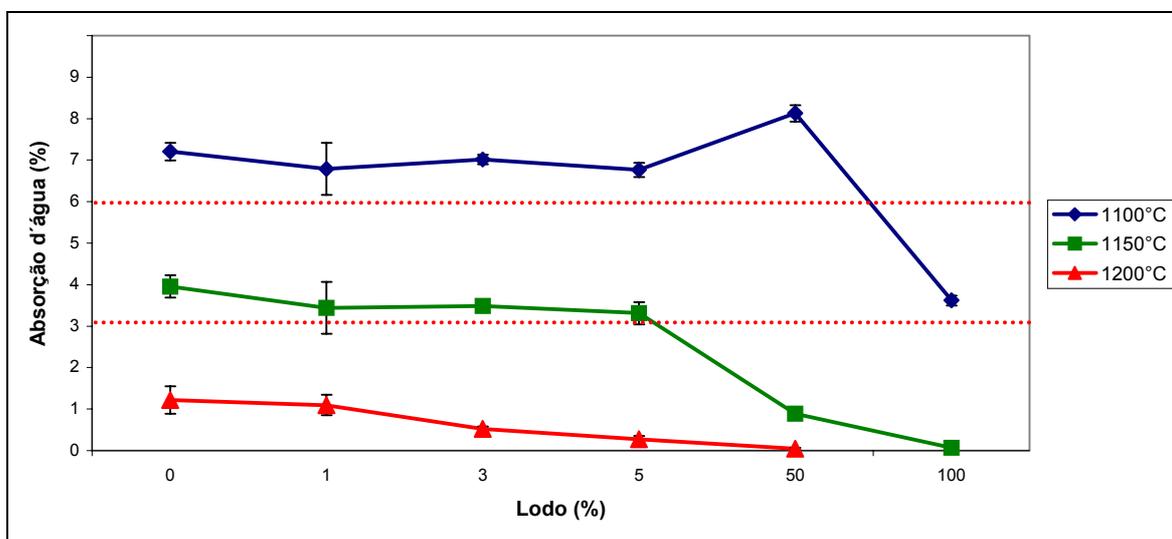


Figura 11 Absorção d'água em função da temperatura para as formulações analisadas no teste laboratorial 1.

De acordo com o esperado, os resultados de absorção d'água de todas as formulações estudadas, diminuíram com o aumento da temperatura e do percentual de incorporação de lodo. Nas temperaturas de 1150, 1180 e 1200 °C, observa-se uma grande diminuição do índice de absorção d'água para todas as formulações estudadas em função do aumento da densificação da massa.

Estes resultados confirmam as conclusões de VICENZI et al. [1999], que ao introduzir 2% de um lodo fundente (escória) proveniente de uma indústria siderúrgica, na massa cerâmica de semi-grés em escala laboratorial, constatou

que tal incorporação reduz a absorção d'água da massa, podendo ser utilizada, considerando as devidas proporções de incorporação, sem prejuízos aos produtos finais.

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos quanto à resistência mecânica das formulações analisadas em relação às temperaturas impostas no teste laboratorial 1. Conforme NBR ISO 13817 [ABNT, 1997], considerando o índice de absorção d'água do produto final, são aceitáveis os valores de resistência mecânica entre 300 e 450 kgf/cm².

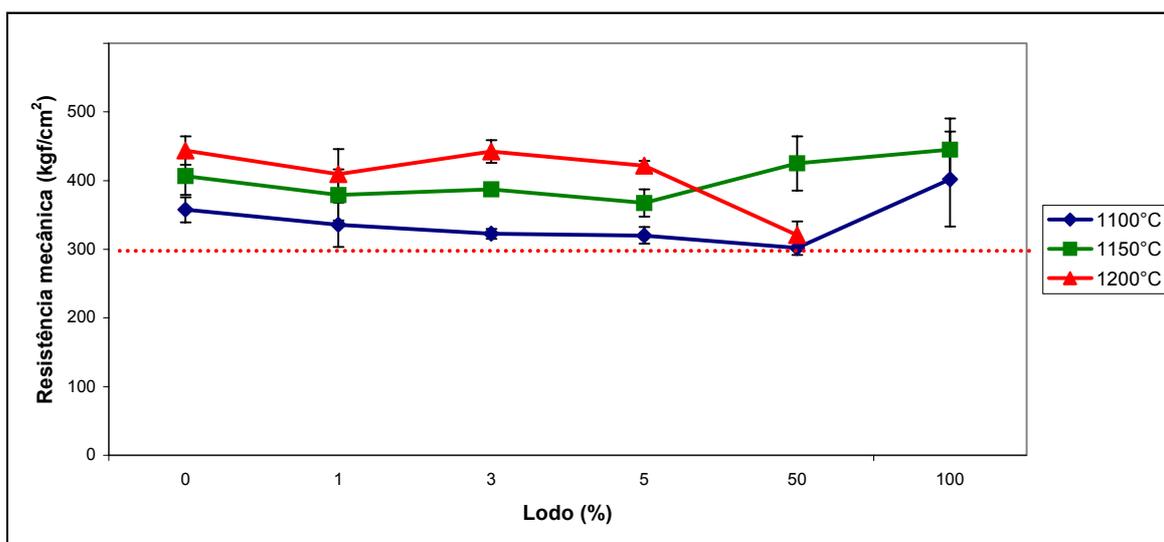


Figura 12 Resistência mecânica em função da temperatura para as formulações analisadas no teste laboratorial 1.

A análise dos resultados apresentados na Figura 12, para as formulações de 0, 1, 3 e 5%, mostra que a resistência mecânica apresenta a mesma tendência dos resultados anteriores. Assim, corpos de prova com maior grau de densificação (sinterizados a maiores temperaturas) apresentam uma maior resistência mecânica. Os resultados para a temperatura de queima de 1200 °C, para 50% de lodo incorporado são tendencialmente menores, devido à formação de fase vítrea que torna mais frágil o material.

5.2.1.2 Teste laboratorial 2

Foram feitos testes de retração linear, absorção d'água e resistência mecânica com percentuais menores de incorporação de lodo, quando comparado com o teste laboratorial 1, e com temperaturas mais próximas das utilizadas em indústrias cerâmicas. Essa escolha deveu-se ao fato de que, nesta pesquisa, optou-se por adicionar quantidades que pudessem corresponder ao aproveitamento total da quantidade produzidas de lodo, considerando os parâmetros usuais de processo de monoqueima nas unidades industriais pesquisadas.

A Figura 13 apresenta os resultados do teste laboratorial 2 de retração linear em função da temperatura de queima, para as formulações estudadas. Observa-se que a retração linear aumenta com o aumento da temperatura, analogamente à Figura 10 do teste laboratorial 1.

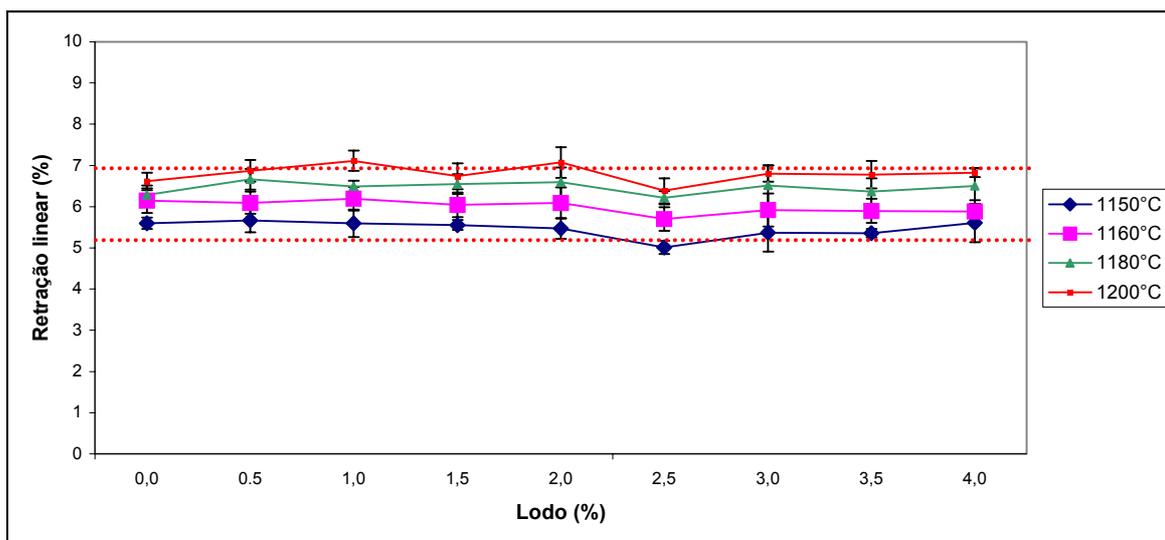


Figura 13 Retração linear em função da temperatura para as formulações estudadas no teste laboratorial 2.

Na Figura 13 observa-se que, para a faixa de temperatura e de incorporação analisadas, não ocorreram variações significativas na retração linear. Da mesma forma, quanto maior a temperatura de queima maior o grau de densificação e maior, portanto, a retração linear.

A Figura 14 apresenta o efeito da absorção d'água em função da temperatura para as formulações estudadas no teste laboratorial 2.

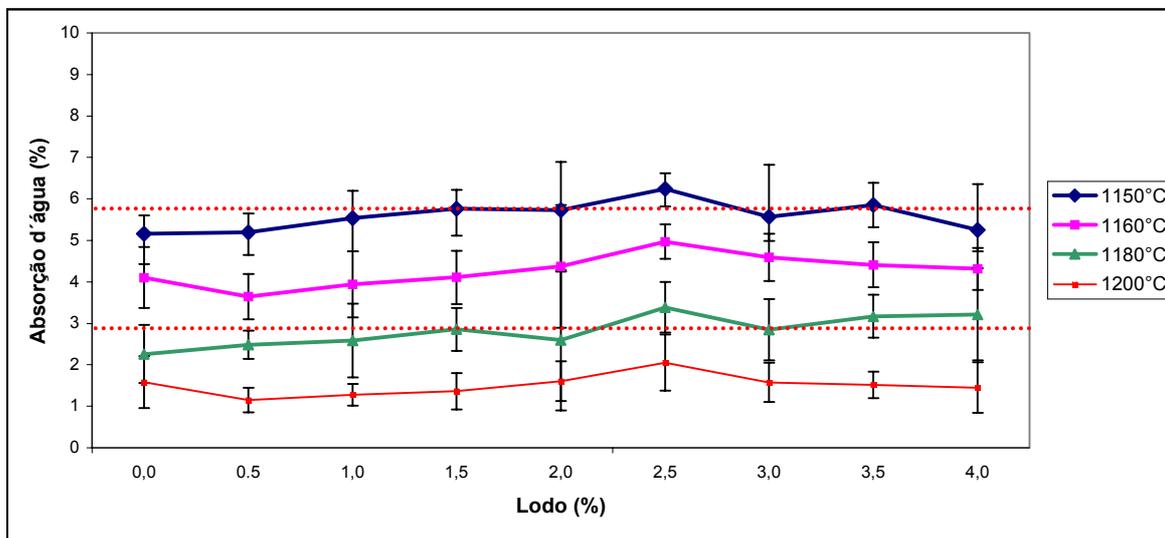


Figura 14 Absorção d'água em função da temperatura para as formulações analisadas no teste laboratorial 2.

De acordo com o esperado, a absorção d'água de todas as formulações estudadas diminui com o aumento da temperatura, da mesma forma que anteriormente, Figura 11. Observa-se que os valores máximos de absorção correspondem, em cada temperatura analisada, a um teor adicionado de lodo de 2,5%. Para teores maiores, de até 4%, a absorção tende a diminuir. Os valores de dispersão de resultados são, no entanto, relativamente altos, mesmo para a mistura padrão (0% lodo), o que dificulta uma análise mais conclusiva.

A Figura 15 apresenta os resultados de resistência mecânica das formulações analisadas em relação à temperatura no teste laboratorial 2. A resistência mecânica aumenta com o aumento da temperatura, em função da redução da porosidade, como no teste laboratorial 1, para o mesmo parâmetro, Figura 12.

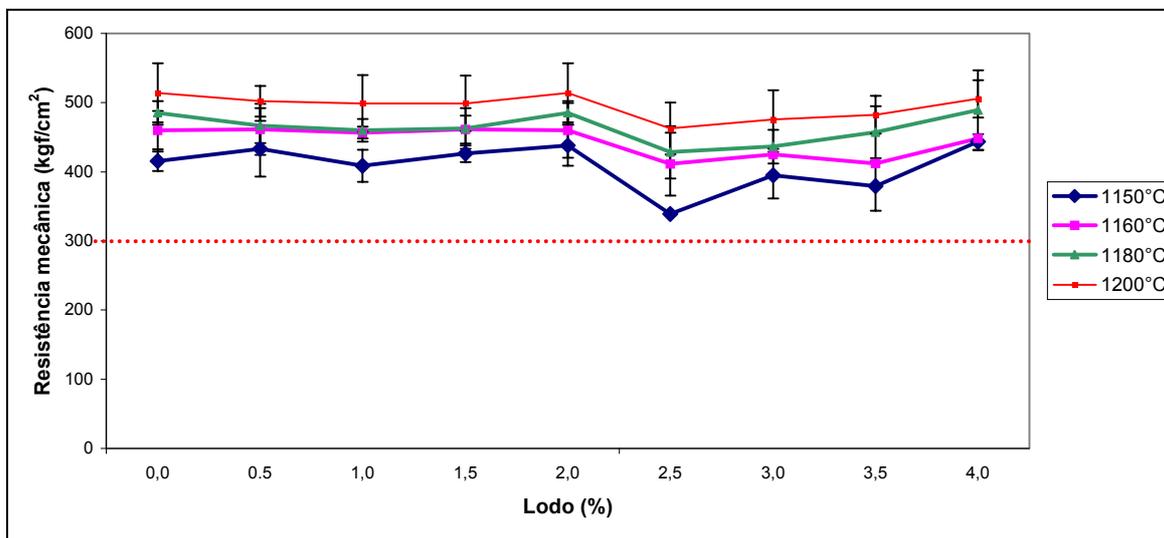


Figura 15 Resistência mecânica em função da temperatura para as formulações analisadas no teste laboratorial 2.

A incorporação de até 4% lodo não afeta significativamente a resistência mecânica em cada temperatura analisada, considerando a dispersão dos resultados. Estes resultados são comparáveis às conclusões de OLIVEIRA et al. [1999], que ao introduzirem uma lama fundente proveniente da produção de papel, até 4 % e com temperatura de 1180 °C, em escala laboratorial, concluíram que tal incorporação pode ser utilizada substituindo matéria-prima fundente, sem alterar as propriedades exigidas para a massa de semi-grés.

5.2.2 Ensaio semi-industriais

Dos produtos disponíveis para estudo em escala semi-industrial, foram escolhidos três representativos para os ensaios de curva de gresificação.

O produto Arquiteto Neve 10 x 10 cm² é um revestimento de parede para fachada externo de aparência branca (ver Figura 5). Este produto foi escolhido pois, ocorrendo alguma alteração significativa na cor da massa, esta pode influenciar marcadamente a tonalidade final deste produto.

O produto Marajó Bege 10 x 10 cm² é também um revestimento de parede para fachada externa (ver Figura 5). Neste caso, havia sido observada na produção deste produto a existência freqüente do defeito denominado “coração negro”, cuja ocorrência pode então ser comparada antes e depois da incorporação de lodo à massa.

As argilas utilizadas nas formulações das massas para pavimentos e revestimentos cerâmicos podem conter matéria orgânica como impureza. Durante a queima de peças cerâmicas, que contenham matéria orgânica, pode surgir um núcleo escuro interno, conhecido como “coração negro”. Nos produtos cerâmicos produzidos por monoqueima, é habitual encontrar o defeito quando se utilizam ciclos de queima reduzidos, ou quando a necessidade de aumentar a resistência mecânica obriga a conformar a peça com pressão mais elevada. AMOROS [1991].

O produto Ferrara Bone, 40 x 40 cm², é um pavimento cerâmico de aparência rústica (ver Figura 5). Este produto foi escolhido por se tratar de um revestimento de geometria e aparência diferente dos anteriores.

A Figura 16 apresenta os dados de retração linear de revestimentos cerâmicos com massa padrão comparado a da mesma massa acrescida de 2 % de lodo. Observando-se os resultados, nota-se que não houve alteração significativa da propriedade retração linear, para a produção de 40 m², com a adição de lodo em todos os produtos testados. Ainda, a variação dos resultados medidos para os produtos com lodo, indicada no gráfico por uma barra de erros, foi da ordem de 1,6 %. Tal variação está dentro da ordem de grandeza observada para os produtos padrão.

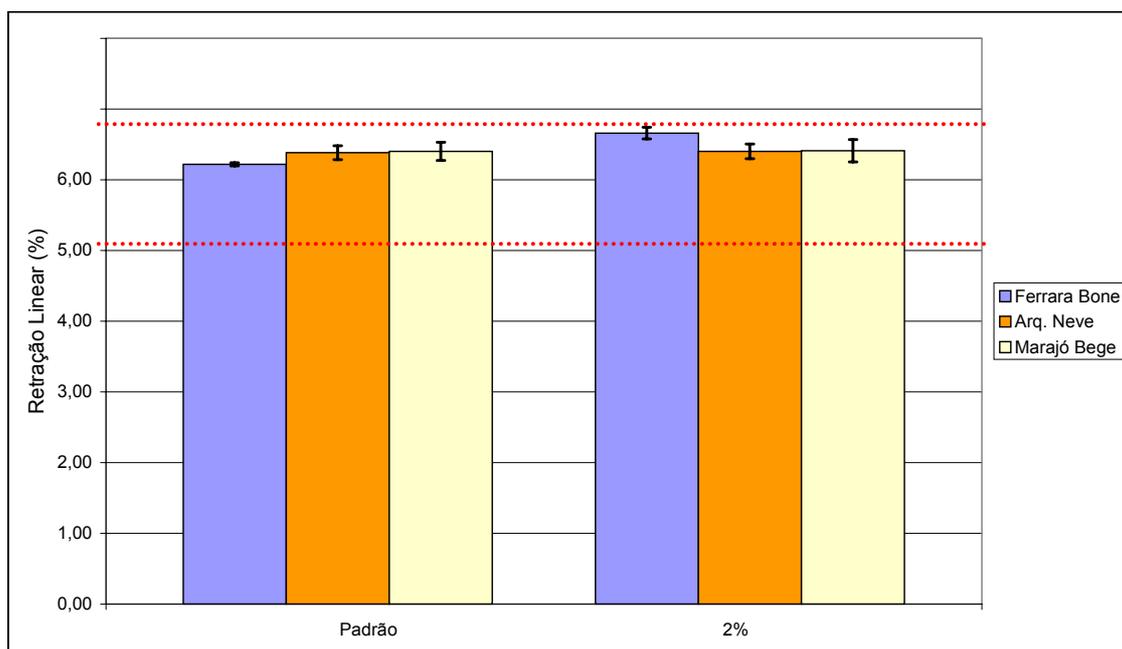


Figura 16 Retração linear para o teste semi-industrial de 40 m².

As análises dos valores obtidos nos ensaios de absorção d'água para a produção de 40 m², para cada produto, demonstram que as variações existentes, quando comparadas com os padrões de cada produto, não são significativas, Figura 17. Considerando que os produtos Arquiteto Neve e Marajó Bege são classificados como grés (absorção abaixo de 3 %) e que o produto Ferrara Bone possui classificação de semi-grés (absorção d'água entre 3 % e 6 %), estes permaneceram dentro de suas características, sem grandes variações. Assim, pode-se constatar que a incorporação do lodo não proporcionou modificações nas características dos produtos analisados.

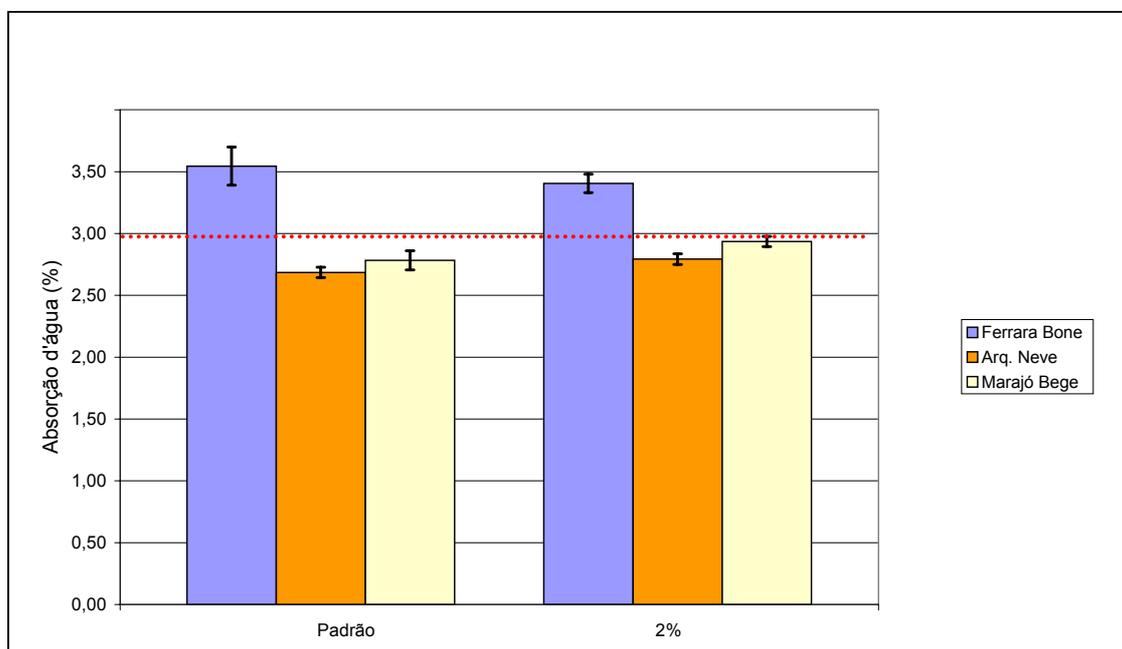


Figura 17 Absorção d'água para o teste semi-industrial de 40 m².

Analisando-se os resultados obtidos quanto à resistência mecânica para a produção de 40 m², Figura 18, conclui-se que não ocorreram variações importantes na propriedade medida em nenhum dos formatos ou produtos analisados. De fato, no caso da incorporação de 2 % de resíduo, o valor médio permaneceu em torno de 380 kgf/cm², enquanto que, nos produtos padrão, este valor oscilou entre 340 e 400 kgf/cm². A NBR ISO 13818 [ABNT, 1997] determina que o valor de resistência mecânica, para produtos semi-grés seja no mínimo 220 kgf/cm², valor superado em todos os produtos testados.

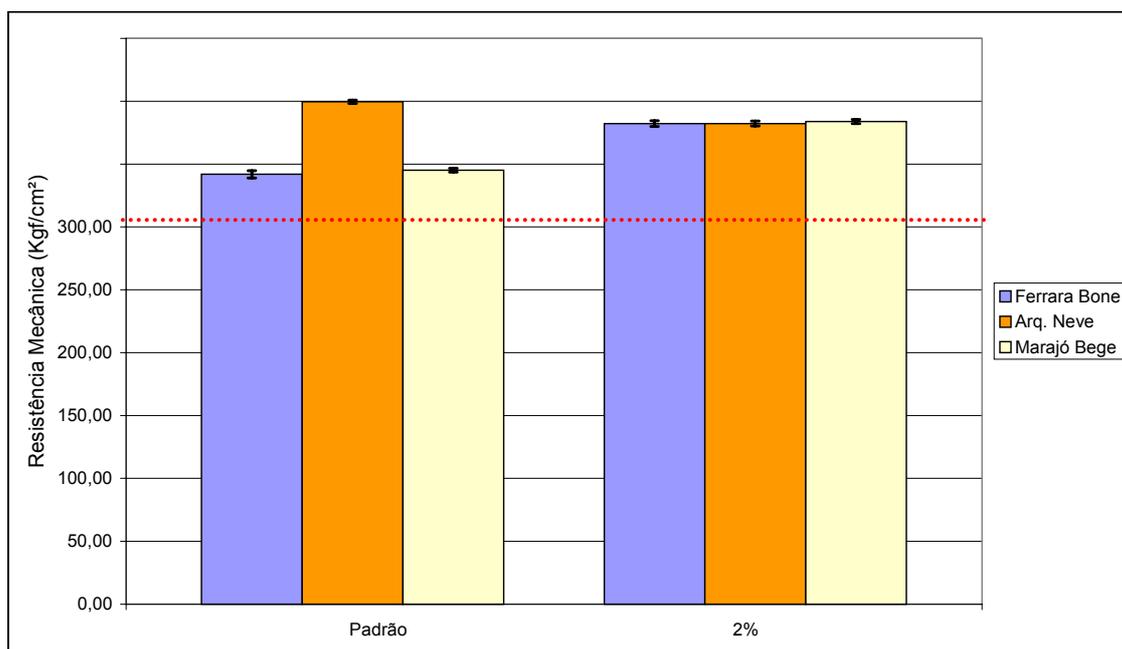


Figura 18 Resistência mecânica para o teste semi-industrial de 40 m².

Alguns ensaios complementares foram realizados para a análise do comportamento de algumas características intrínsecas do produto escolhido, arquiteto neve 10 x10, os resultados estão descritos na tabela 8:

Tabela 8 Resultados de ensaios complementares de caracterização

Produto	Massa	PEI	Resistência química			Resistência à manchas			
			HCl 3% (4dias)	KOH 30g/l (4 dias)	Ácido citríco 100g/l (24horas)	Rejunte	Óleo	Iodo	Óxido Ferro
Arq. Neve 10x10	Padrão	3	C	B	C	5	5	5	5
	2%	3	C	B	C	5	5	5	5

Utilizando os dados das tabelas 2 e 3 como valores de referência e considerando que os resultados obtidos foram os mesmos, quando se compara a massa com lodo e massa padrão, pode-se concluir que a introdução de lodo não interfere nas características analisadas (resistência: à abrasão, ao manchamento e ao ataque químico).

Dos produtos disponíveis para estudo em escala semi-industrial, 200 m², foram escolhidos três representativos para os ensaios de curva de gresificação. Os produtos Arquiteto Neve e Art Nouveau, 10 x 10 cm², são revestimentos de parede para fachada externa de aparência branca (ver Figura 5). Estes produtos foram testados, pois ocorrendo alguma alteração significativa na cor da massa, esta pode influenciar na tonalidade final do produto. O produto Torino Gold, 30 x 30 cm², é um pavimento cerâmico de aparência rústica (ver Figura 5); escolhido por possuir características estéticas e dimensionais diferentes dos produtos citados anteriormente. Assim, é possível a comparação entre o comportamento de um formato não analisado e que representa a maior produção, em m², da empresa em questão.

A Figura 19 confirma que, analogamente aos resultados descritos na etapa de 40 m², nesta etapa de 200 m² que não ocorreram diferenças marcantes quanto à retração linear, quando se comparam os valores dos produtos com massa de teste e os mesmos produtos com massa padrão.

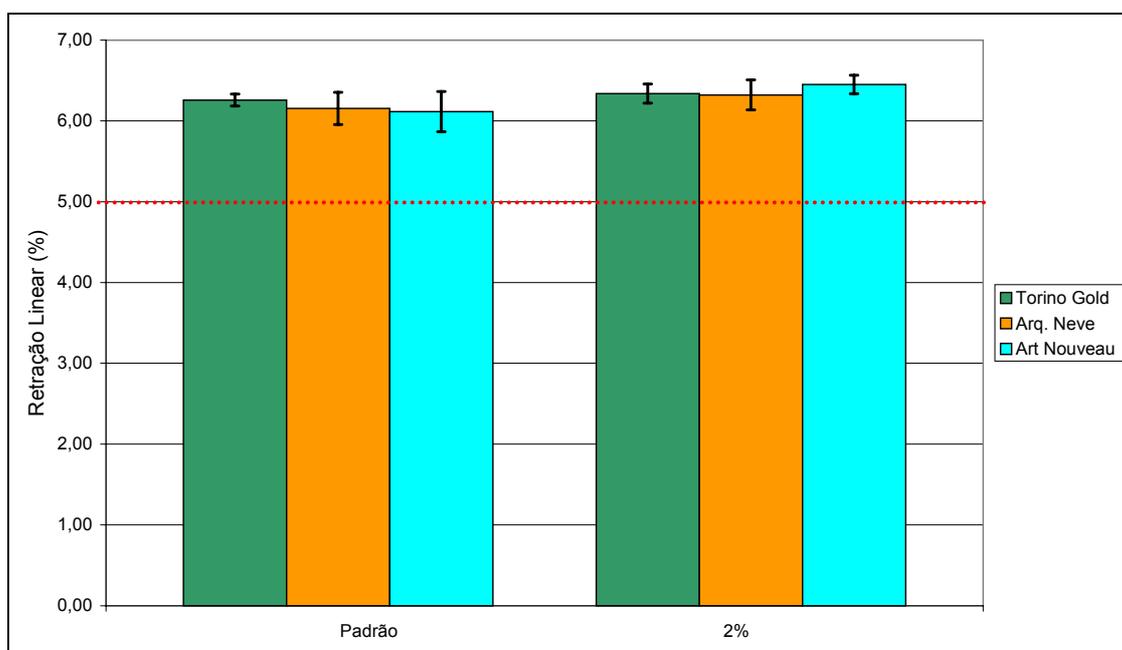


Figura 19 Retração linear para o teste semi-industrial de 200 m².

Analisando os resultados dos testes, quanto à absorção d'água na etapa de 200 m², Figura 20, observa-se uma leve tendência ao aumento desta propriedade com a adição de 2 % de lodo. No entanto, os produtos testados, classificados como grés, mantiveram esta característica após a incorporação de resíduo.

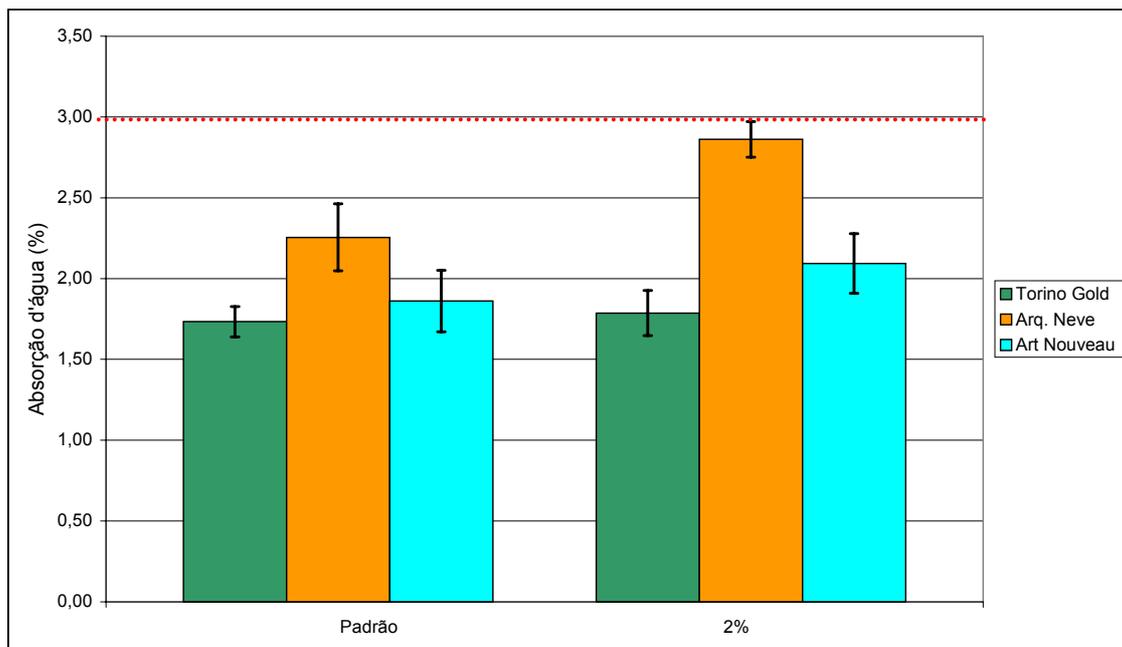


Figura 20 Absorção d'água para o teste semi-industrial de 200m².

Na seqüência, fizeram-se as mesmas considerações, descritas na etapa de 40 m², em relação aos grupos de absorção d'água segundo a NBR ISO 13818 [ABNT, 1997].

Os resultados de resistência mecânica, obtidos na etapa de testes semi-industriais de 200 m², Figura 21, apresentaram valores médios e variações comparáveis em relação ao padrão de cada produto e permaneceram na faixa de aceitação dos produtos, de acordo com seus grupos de classificação.

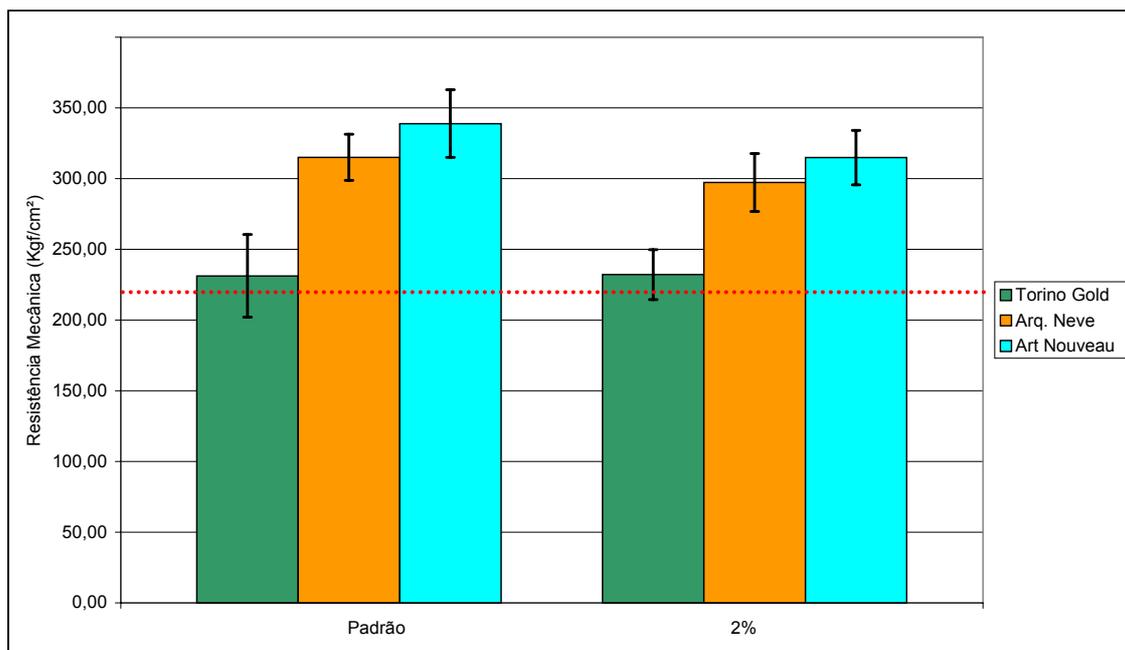


Figura 21 Resistência mecânica para o teste semi-industrial de 200 m².

Reforçando as observações anteriores em relação à mudança de escala de produção, na Figura 22 são comparados os resultados obtidos do produto Arquiteto Neve, produzido em escala normal de produção, com o mesmo produto obtido com incorporação de 2 % de lodo nas etapas de 40 m² e 200 m². Demonstra-se, novamente, a inexistência de variações importantes quanto à retração linear.

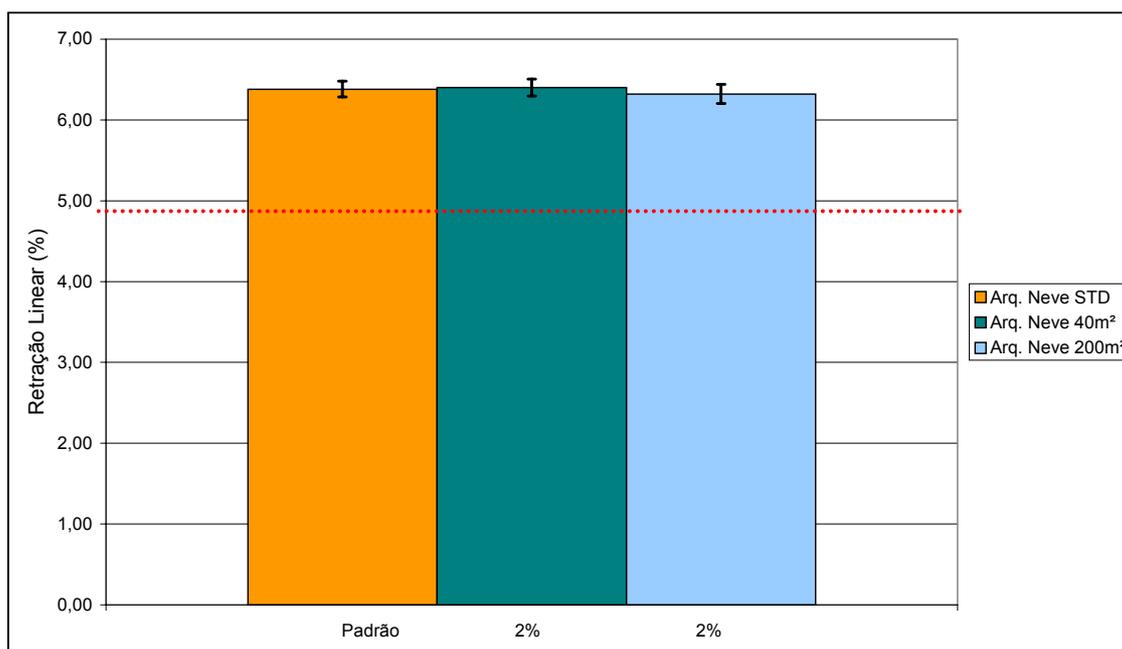


Figura 22 Retração linear para o teste semi-industrial comparativo de 40 m² com 200 m².

As análises dos valores obtidos nos ensaios de absorção d'água do produto Arquiteto Neve, comparando-se as duas etapas semi-industriais, conforme observado na Figura 23, demonstram que as variações existentes, quando comparadas com o padrão do produto, não são significativas. Considerando que o produto analisado é classificado como grés (absorção abaixo de 3 %) e permaneceu dentro de suas características, sem grandes variações, pode-se constatar que a incorporação do lodo não proporcionou modificações expressivas na característica do produto, nas etapas analisadas.

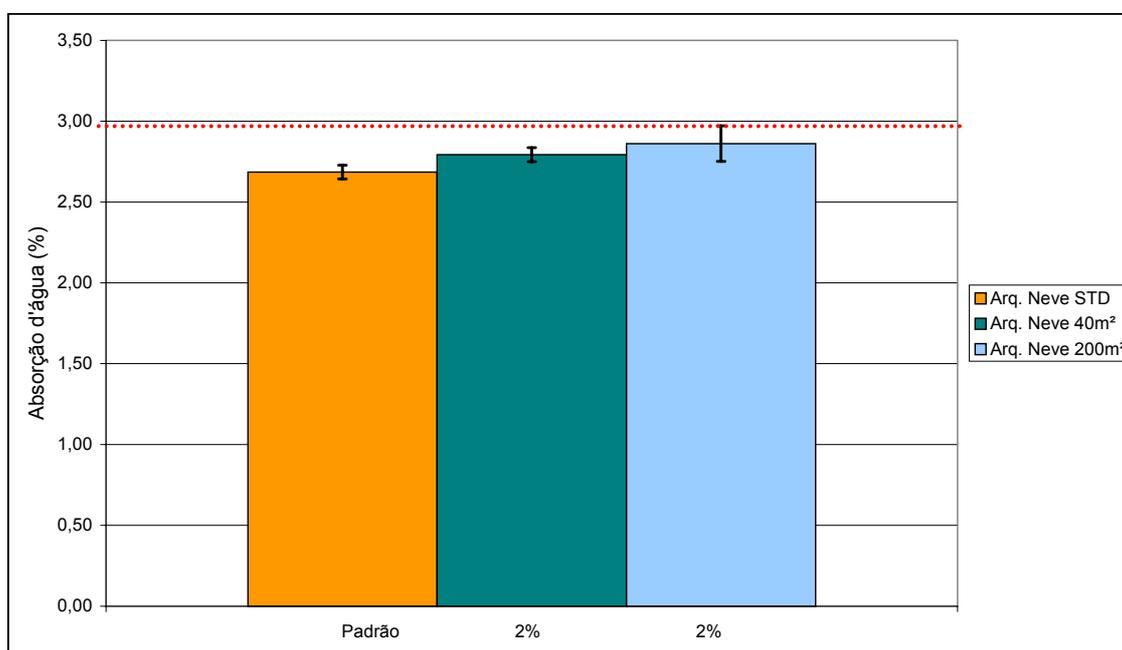


Figura 23 Absorção d'água para o teste semi-industrial comparativo de 40 m² com 200 m².

Apesar da variação observada na Figura 24, no comparativo entre as duas séries de testes semi-industriais realizadas, o produto Arquiteto Neve manteve os valores de resistência mecânica acima das exigências mínimas da norma NBR ISO 13818 [ABNT, 1997].

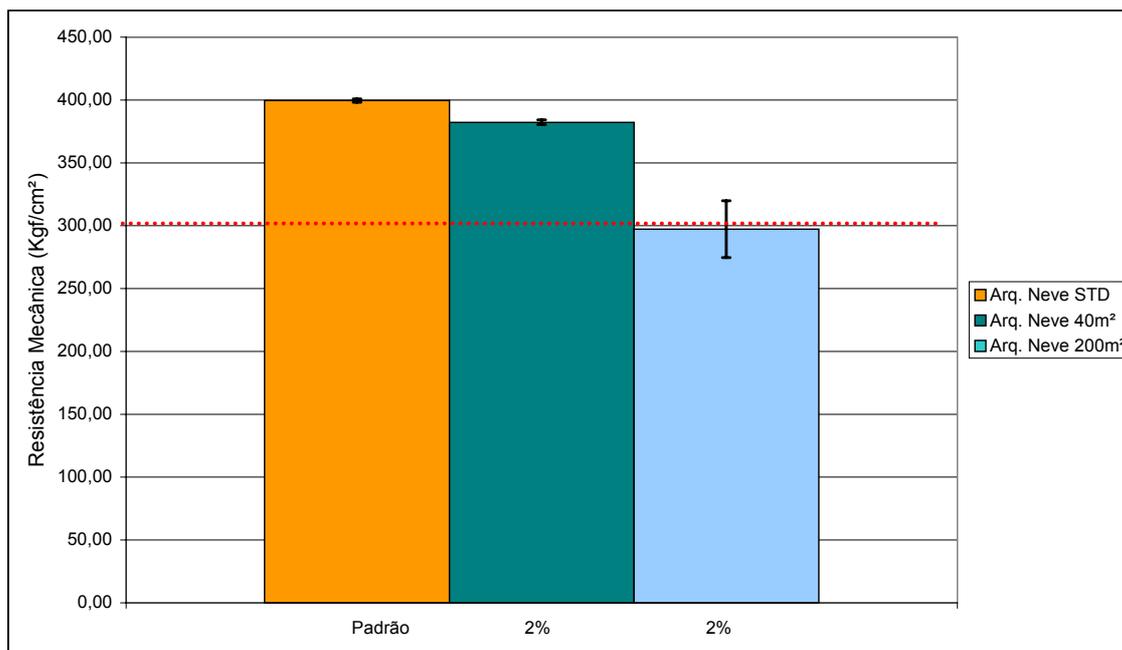


Figura 24 Resistência mecânica para o teste semi-industrial comparativo de 40 m² com 200 m².

5.2.3 Ensaio em escala piloto

A Figura 25 ilustra a comparação quanto à retração linear do produto Torino Gold, 30 x 30 cm², considerando a massa padrão e as massas com resíduo do teste semi-industrial 200 m² e do teste piloto 500 m². Também aqui, os resultados obtidos nas três etapas comparadas são da mesma ordem em termos de valores médios e desvios padrão. A análise dos resultados demonstra uma variação máxima de 1,9 % entre as amostras analisadas.

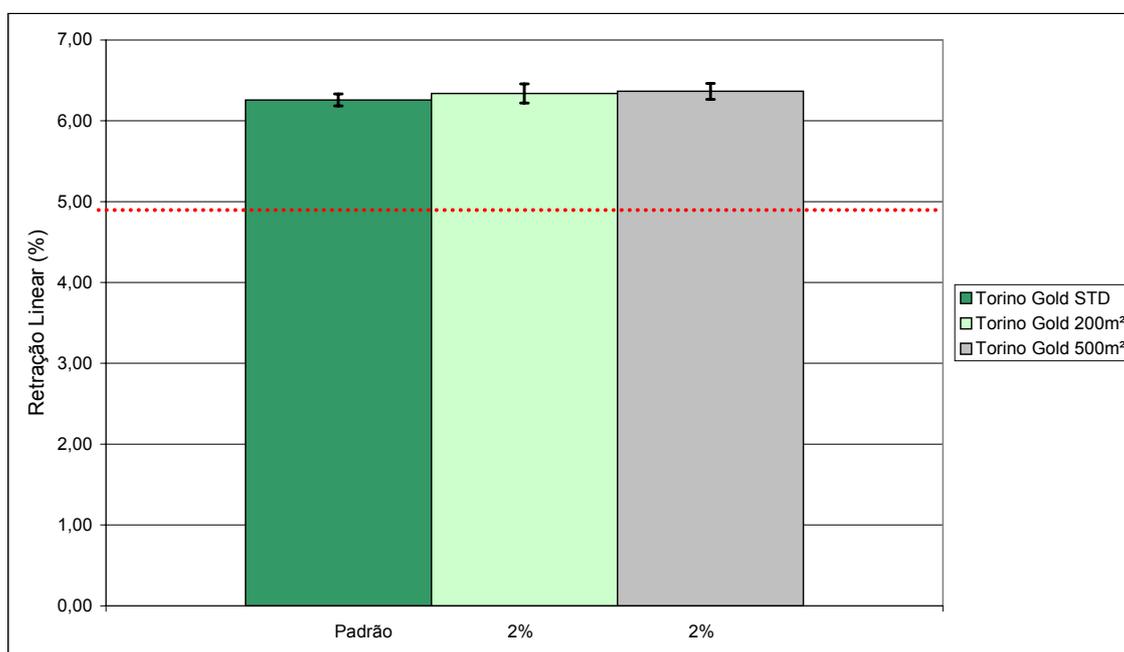


Figura 25 Retração linear para o comparativo do teste semi-industrial 200 m² com o piloto 500 m².

As análises dos valores obtidos nos ensaios de absorção d'água do produto Torino Gold, Figura 26, comparando-se o teste semi-industrial 200 m² com o piloto 500 m², demonstra que as variações existentes, quando comparadas com o padrão do produto, não são importantes. Em relação à dispersão de resultados, expressa como desvio padrão em relação à média, nota-se uma variação da ordem de 8 % no caso da adição de 2 % de lodo comparada com 5,4 % do padrão. Considerando que o produto analisado é classificado como semi-grés e permaneceu dentro das características de produtos grés, pode-se constatar que a incorporação do lodo não proporcionou alterações desta característica do produto, nas etapas analisadas.

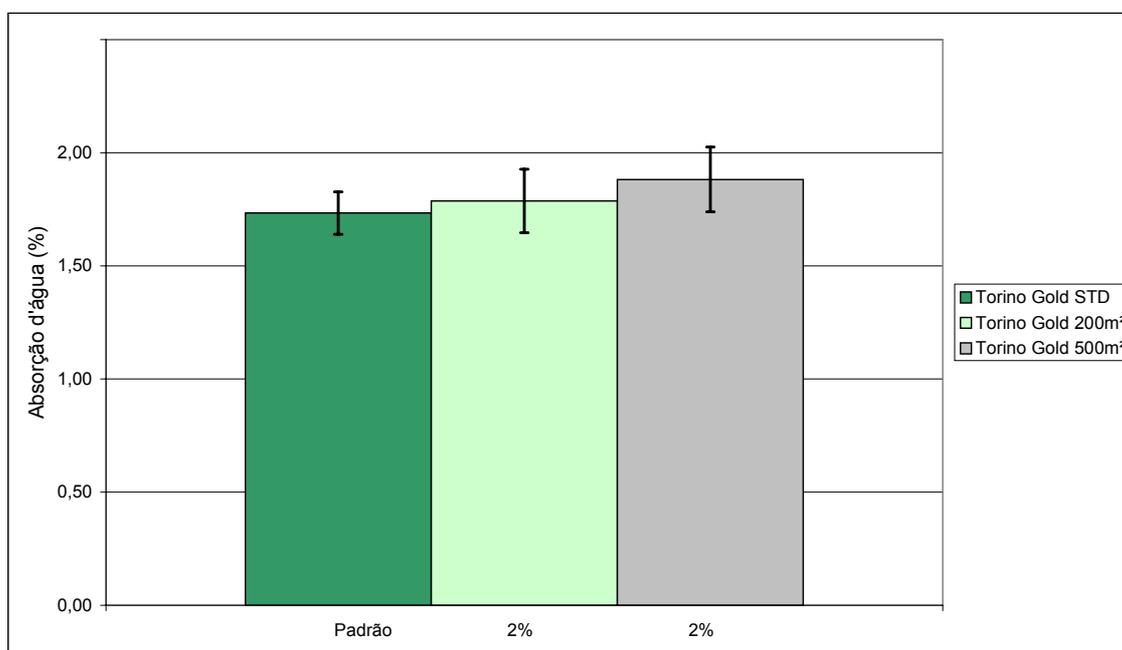


Figura 26 Absorção d'água para o comparativo do teste semi-industrial 200 m² com o piloto 500 m².

Comparando o teste semi-industrial 200 m² com o piloto 500 m², para o produto Torino Gold, no caso da resistência mecânica, Figura 27, nota-se que os valores médios e as variações permanecem quase que constantes. Em todos os casos, os resultados obtidos de resistência mecânica estão acima dos valores mínimos da norma NBR ISO 13818 [ABNT, 1997], para produtos semi-grés (220 kgf/cm²).

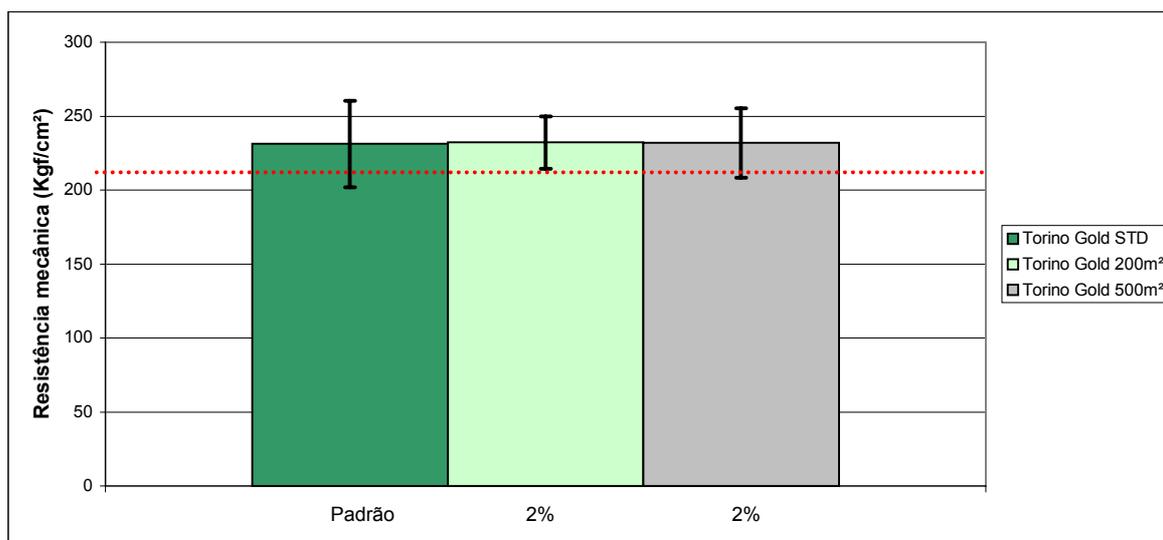


Figura 27 Resistência mecânica para o comparativo do teste semi-industrial 200 m² com o piloto 500 m².

5.2.4 Implantação

Desde o início da etapa de implantação, como foi detalhado anteriormente, diversos produtos foram escolhidos para as análises das características intrínsecas dos produtos acabados, para verificação final das possíveis variações provocadas pela utilização do lodo como matéria-prima.

Os testes realizados nessa etapa serviram de confirmação para os resultados obtidos em todas as etapas semi-industriais, visto que um processo contínuo de produção é fundamental para a análise real de possíveis variações das características esperadas dos produtos.

Os resultados obtidos nos testes em laboratório demonstraram que a introdução de 5 % de lodo na massa não afetaria as propriedades dos produtos

acabados. As etapas semi-industriais apresentaram resultados com pequenas variações nas propriedades analisadas após a incorporação de 2 %. A etapa de implantação, da qual os resultados estão descritos a seguir, vem apresentar os resultados correntes das propriedades dos produtos acabados sendo produzidos em escala normal de produção.

Na seqüência, para fins de comparação apresenta-se apenas um padrão para o formato, 30 x 30 cm², por este representar o formato de maior produção em m², da empresa em questão.

A Figura 28 ilustra a comparação em relação à massa padrão (STD 30x30 cm²), da propriedade retração linear, de alguns produtos produzidos na etapa de implantação. Os resultados encontrados confirmam as observações anteriores, pois não ocorreram diferenças significativas em todos os produtos analisados. O maior desvio padrão encontrado, entre as peças do mesmo produto, foi no Arquiteto Bege 20 x 20 cm², com o valor de 0,24.

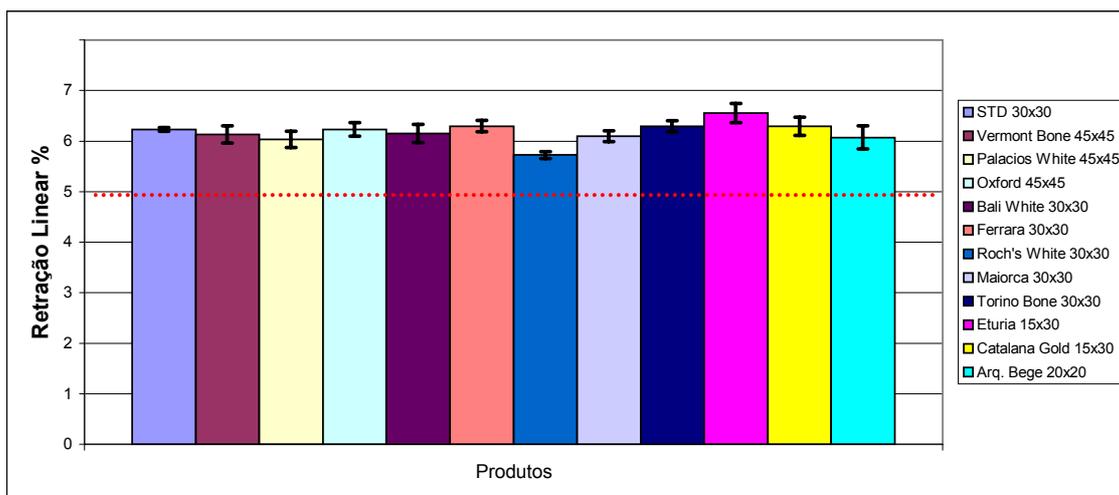


Figura 28 Retração linear para a etapa de implantação.

A Figura 29 ilustra o comparativo, quanto à absorção d'água, dos mesmos produtos analisados quanto à retração linear na etapa de implantação. Estes resultados vêm a confirmar a ausência de alterações importantes nos produtos analisados. Há uma diminuição no percentual de absorção d'água, porém tal variação não afeta as características desejadas para os produtos, visto que estes estão classificados como semi-grés ($3 \% \leq AA \leq 6 \%$).

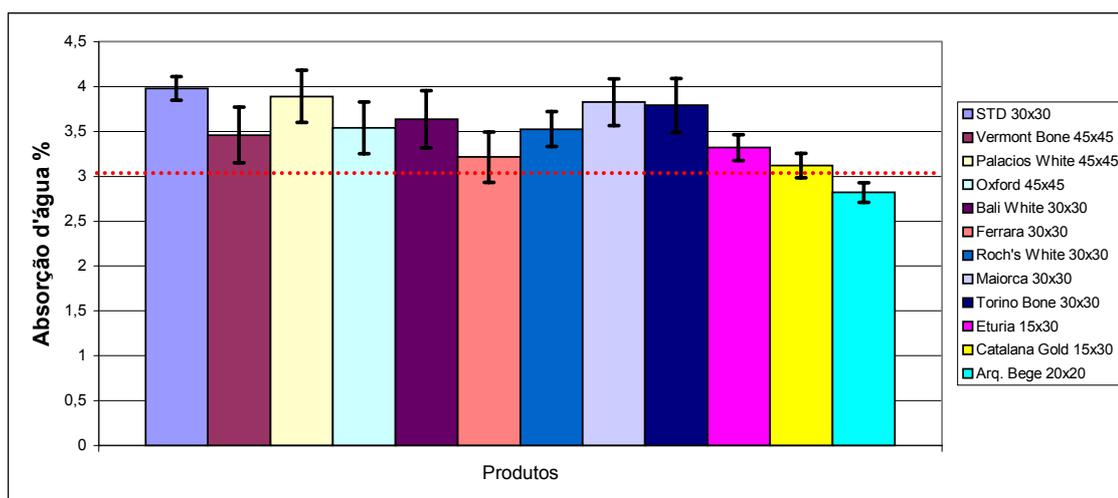


Figura 29 Absorção d'água para a etapa de implantação.

A Figura 30 apresenta os valores médios e desvios de resistência mecânica para os mesmos produtos analisados anteriormente na etapa de implantação. Os resultados indicam variações no percentual de resistência mecânica para todos os formatos, porém tal variação não afeta as características exigidas, pela NBR ISO 13818 [ABNT, 1997], para os produtos semi-grês.

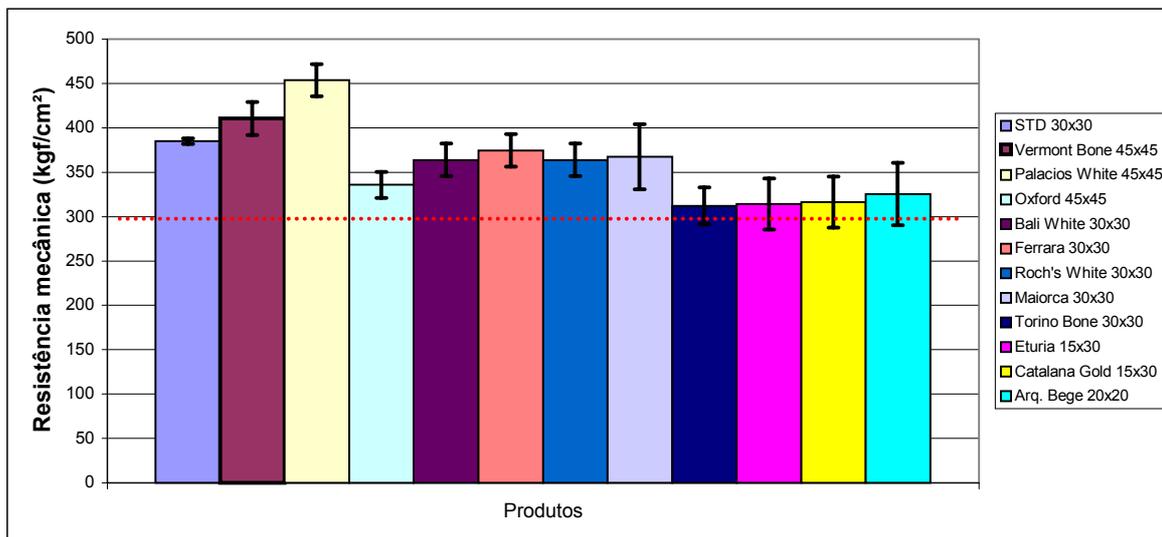


Figura 30 Resistência mecânica para a etapa de implantação.

A Figura 31 apresenta os valores médios e variações de retração linear dos formatos analisados na etapa de implantação. Ocorreram pequenas oscilações em torno de cerca de 6 % de retração linear, com desvio máximo de 0,3 %.

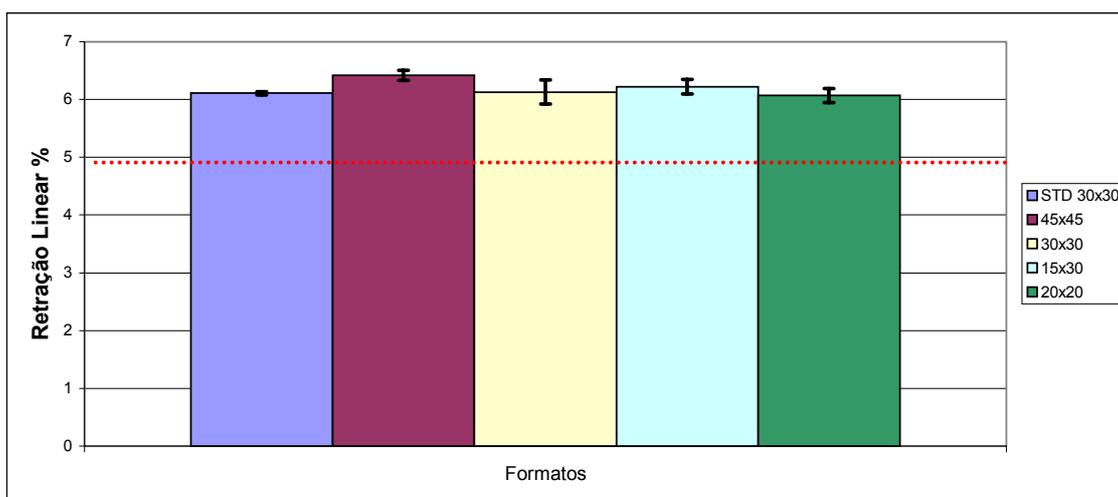


Figura 31 Comparativo da retração linear para os formatos analisados na etapa de implantação.

A Figura 32 apresenta os valores médios dos formatos analisados na etapa de implantação, quanto à absorção d'água. Os resultados indicam uma diminuição no percentual de absorção d'água, de acordo com a diminuição da área de cada formato, devido à menor área de contato existente para que ocorra a absorção d'água na peça.

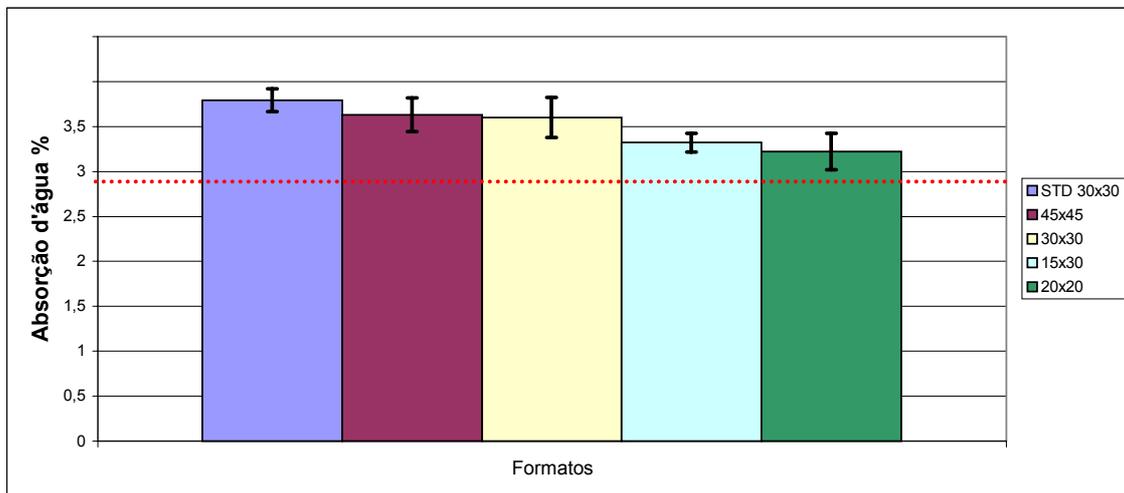


Figura 32 Comparativo da absorção d'água para os formatos analisados na etapa de implantação.

A Figura 33, por fim, apresenta os valores médios e as respectivas variações de valores medidos de resistência mecânica. Os resultados indicam variações de resistência mecânica na faixa de 300 a 400 kgf/cm² para todos os formatos. Comparando-se o mesmo formato (30 x 30 cm²) antes e depois da incorporação de resíduo, nota-se, neste caso, que o desvio padrão destas medidas foi menor para o produto com 2 % de lodo. Em todos os casos, no entanto, os valores estão dentro dos limites definidos pela NBR ISO 13818 [1997], para os produtos semi-grés.

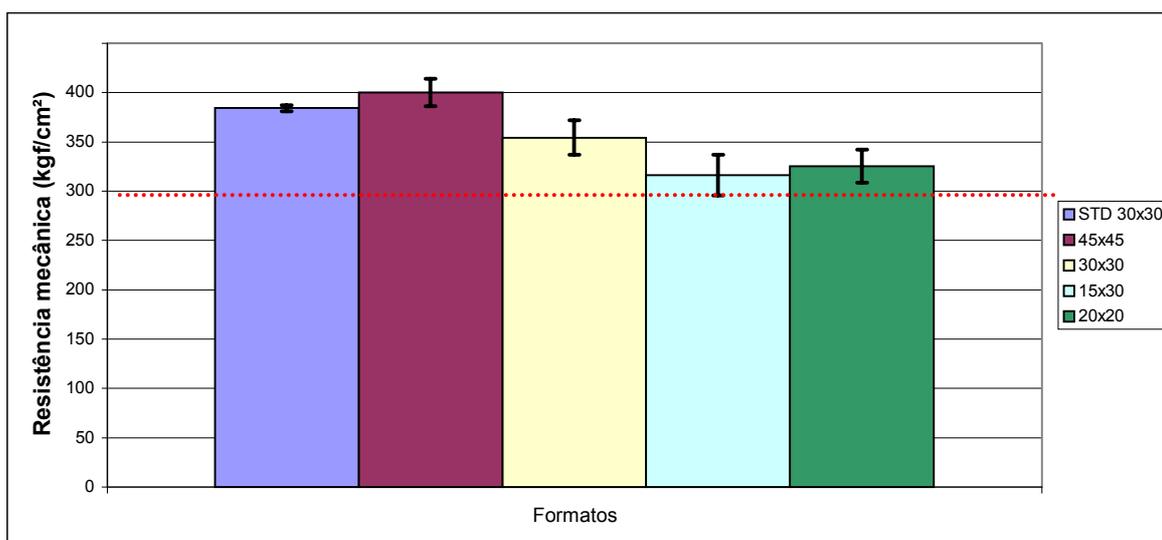


Figura 33 Comparativo da resistência mecânica para os formatos analisados na etapa de implantação.

5.3 Retorno financeiro

Uma estimativa da economia gerada pela introdução do lodo à massa cerâmica, considerando os custos atuais de produção, pode ser observada na tabela 9:

Tabela 9 Economia gerada com a utilização do lodo

Quantidade / Descrição
30 cargas de massa/dia
25 %umidade no lodo
175 Kg lodo (seco)/carga
17.500 Kg massa/carga
R\$ 61,40 /ton massa
525.000 Kg massa/dia
525 ton massa/dia
5,25 ton lodo utilizado/dia
R\$ 32.235,00 massa/dia
R\$ 322,35 economizados/dia
R\$ 116.046,00 economizados/ano com matéria prima
20 ton lodo úmido gerado/dia
6,56 ton lodo úmido utilizado/dia
2362,50 ton lodo úmido utilizado/ano
R\$ 12,50 /ton lodo (resíduo classe II) enviado para aterro
R\$ 82,03 /dia ton lodo não enviado para aterro
R\$ 29.531,25 /ano ton lodo não enviado para aterro
R\$ 145.577,25 total economizado/ano

6 Conclusões e sugestões

6.1 Conclusões

Neste trabalho, foi analisado o efeito da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica, em etapas laboratoriais, semi-industrial e piloto, até a implantação em regime normal de produção desde dezembro de 2001.

Foram feitas curvas de gresificação das propriedades de retração linear, absorção d'água e resistência mecânica em função de temperatura de queima, em todas as etapas.

Com relação aos resultados encontrados, pode-se ressaltar:

Os ensaios de caracterização do lodo classificam este resíduo como não-inerte. O lodo age, quando introduzido à massa, como matéria-prima fundente, devido à presença de elementos que formam fase vítrea, provenientes das composições de esmalte. Essas características demonstram que se deve buscar uma disposição adequada para o lodo e que este pode ser utilizado como matéria prima para massa cerâmica por possuir características semelhantes à diversas argilas usualmente utilizadas no processo produtivo.

Os resultados dos ensaios laboratoriais demonstraram que a incorporação de até 5 % de lodo na massa padrão não afetou as características de absorção d'água, retração linear, e resistência mecânica. Os produtos não apresentaram mudança na tonalidade, nem defeito de coração negro, com a introdução do lodo.

Nas etapas, semi-industrial e piloto, foram analisadas as mesmas características das etapas laboratoriais com a adição de 2 % de lodo à massa padrão (100 %). Por fim, optou-se, inicialmente, por incorporar 1 % de lodo como matéria-prima à massa padrão. Em nenhuma das escalas analisadas foram medidas variações significativas das características observadas.

A introdução do lodo como matéria-prima da massa de semi-grés da Portobello, proporciona uma economia mensal de aproximadamente R\$9.650,00 com matéria prima, o que conduz a R\$ 116.000,00 anuais e uma utilização de 2360 ton/ano. Considerando, ainda, a exigência dos órgãos

ambientais por uma correta destinação destes em aterros controlados para emissões das licenças ambientais e implantação da ISO 14001, estima-se uma economia ainda maior, devido às despesas associadas à correta destinação deste resíduo.

Este trabalho serviu como incentivo para outros que estão sendo desenvolvidos na empresa, para redução da geração e reaproveitamento de resíduos em diversos processos, contribuindo assim, para a diminuição dos impactos ambientais negativos que tanto prejudicam a implantação da NBR ISO 14001. Assim, contribuiu-se ainda para o aumento da conscientização ambiental dos funcionários e por consequência, da mudança de cultura da empresa, deixando de considerar os resíduos como problema e sim como oportunidade de ganho.

6.2 Sugestões

Como continuidade deste trabalho, sugerem-se os seguintes temas de pesquisa:

- estudar o comportamento de outras massas cerâmicas, monoporosa e porcelanato, com a incorporação de diversos percentuais do mesmo rejeito;
- aumentar o percentual de introdução do lodo na mesma massa utilizada para este trabalho,
- variar os parâmetros de processo (pressão de compactação, temperatura e tempo de queima), visando à redução do custo de produção.

7 Referências bibliográficas

ABCERAM, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Materiais de revestimento**. Panorama. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 26 abril 2002.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimento, terminologia**: NBR ISO 13816. Rio de Janeiro, 1997. 4 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimento, classificação**: NBR ISO 13817. Rio de Janeiro, 1997. 3 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimento, especificação e métodos de ensaios: NBR ISO 13818**. Rio de Janeiro, 1997. 78 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos, classificação: NBR ISO 10004**. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de Resíduos, procedimento: NBR ISO 10005**. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de Resíduos: NBR ISO 10006**. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Sistemas de gestão ambiental, especificação e diretrizes para uso: NBR ISO 14001**. Rio de Janeiro, 1996.

AMORÓS, J. L. et al. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerâmicos**. 1. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerâmica/Universitat Jaume, 1991. 169 p.

ANFACER, ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA. **Perspectivas. Base estruturada, futuro promissor**. Disponível em:<<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 06 abril 2002.

AVANCINI, M., **Melhora o tratamento do lixo no Brasil, apura o IBGE.** Estadão, agência estado. São Paulo, 27 março 2002. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/>>. Acesso em: 06 abril 2002.

BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de suportes de baldosas cerámicas.** 1ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997. p.17-248.

BLASCO, A. et al. **Adición de fangos reciclados a composiciones de pavimentos y revestimientos cerámicos(I).** Revista Técnica Cerâmica, n. 195, p. 471-483, [1990?].

BLASCO, A. et al. **Adición de fangos reciclados a composiciones de pavimentos y revestimientos cerâmicos (II).** Revista Técnica Cerâmica, n. 196, p. 578-585, [1990?].

BLASCO, A. et al. **Tratamiento de emisiones gaseosas, efluentes líquidos e residuos sólidos de la industria cerámica.** Castellón: Instituto de Tecnología Cerâmica/Universitat Jaume, [1987].

BRASIL. Decreto n. 875, de 19 de julho de 1993. **Promulga o texto da convenção sobre o controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito.** Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

BRASIL. Decreto n. 14250, de 05 de junho de 1981. **Regulamenta dispositivos da lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental.** Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

BRASIL. Lei n. 9605, de 12 de fevereiro de 1998. **Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.** Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

BRASIL. Lei n. 6938, de 31 de agosto de 1981. **Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e**

aplicação. Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

BRASIL. MINTER. **Dispõe sobre o destino e tratamento de resíduos. Portaria n. 53, de 1 de março de 1979.** Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

CASAGRANDE, M. C. **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico e químico da massa cerâmica para pavimento.** 2002. 66f.. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Estabelece critérios para importação/exportação de resíduos sólidos, estabelecendo ainda a classificação desses resíduos.** Resolução n. 23, de 12 de dezembro de 1996. Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a geração de resíduos nas atividades industriais.** Resolução n. 6, de 15 de junho de 1988. Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Federal. CD-ROM.

COSIN, S. et al. **Incorporação de lodo de tratamento de água a massa cerâmica.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 46. Revestimentos cerâmicos. São Paulo, 2002. CD-ROM.

COSTA, M. **Resíduos sólidos; os caminhos para resolver o problema.** Revista Banas Ambiental. São Paulo, n. 06, p. 14-18, abr. 2000.

FOLGUERAS, M. V. **Obtenção de vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias siderúrgicas e cinzas volantes.** 2001. 144 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FURTADO, M. **Tratamento de água, economia de utilidades dá o tom nas concorrências.** Revista Química e Derivados. São Paulo, n. 388, p. 12-33, nov. 2000.

FURTADO, M. **Destino limpo para o lixo industrial.** Revista Química e Derivados, São Paulo, n. 387, p. 10-31, out. 2000.

LINS, H. N. **Análise setorial de Santa Catarina.** Diário Catarinense, Florianópolis, 20 mai. 2002. Economia, p. 01-24.

MENDES, M. R. **Desenvolvimento de agregados leves a partir de subproduto da mineração de carvão e de lodo de estação de tratamento de efluentes de indústria têxtil.** 1998. 99f.. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MENEZES, R.R. et al. **Utilização de resíduos industriais da produção de agregados na produção de tijolos e telhas.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 020. Santa Catarina, 2001. CD-ROM.

MORAIS, R.M. et al. **Propriedades mecânicas de revestimentos cerâmicos contendo adições de resíduos sólidos queimados.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 008. Santa Catarina, 2001. CD-ROM.

MOTIN, V. **Crédito verde abre portas para novos financiamentos.** Revista Qualidade Total, São Paulo, p. 19-20, jan. 1996.

NAVARRO, E., et al. **Tecnologia Cerâmica.** Castellón: Instituto de Tecnología Cerâmica/Universitat Jaume, v. 1, p. 66-68, [1977?].

NEVES, G.A. et al. **Utilização de Resíduos da Serragem de Granitos para Confecção de Tijolos Cerâmicos.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 44°, matérias primas, 006. São Paulo, 2000. CD-ROM.

NUNES JR, M. L. **Aplicação da metodologia de produção limpa em uma pequena empresa de laticínios.** 2002. 112f.. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

OLIVEIRA, H.A. et al. **Aproveitamento de resíduo do processo de fabricação de papel em massas de revestimento tipo semi-grés.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43°, revestimentos cerâmicos, 020. Santa Catarina, 1999. CD-ROM.

OLIVEIRA, R. **Resíduos Perigosos: a responsabilidade é de quem produz.** Revista Banas Ambiental, São Paulo, n. 09, p. 10-19, dez. 2000.

ROMANO, R. et al. **Reaproveitamento dos rejeitos de engobe e esmalte nas massas para revestimentos cerâmicos.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 012. Santa Catarina, 2001. CD-ROM.

ROSA, F. G. **Estudo da viabilidade de obtenção de placas cerâmicas para revestimentos a partir de resíduos sólidos industriais e minerais.** 2002. 71f.. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SANTA CATARINA. Lei n. 11347, de 17 de janeiro de 2000. **Dispõe sobre a coleta, o recolhimento e o destino final de resíduos sólidos potencialmente perigosos que menciona, e adota outras providências.** Lex Ambiental: Coletânea de Legislação e jurisprudência, Rio de Janeiro, mai., 2002. Legislação Estadual. CD-ROM.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v. 1, p. 3-4, 157-67.

SENAI/NUTAC. Núcleo de treinamento de assentadores cerâmicos. In: apostila de **introdução à tecnologia cerâmica**, curso preparatório em tecnologia cerâmica. Tijucas, 1999.

SILVA, N.I.W. et al. **Estudo da Aplicação da Argila e Cinzas de Carvão como Matérias-Primas Cerâmicas.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43°, revestimentos cerâmicos, 128. Santa Catarina, 1999. CD-ROM.

SOARES, J.M.D. et al. **Adição de resíduo de couro na massa para produção de cerâmica vermelha.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 026. Santa Catarina, 2001. CD-ROM.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. 1. ed. Rio de Janeiro, 1973.

VICENZI, J. et al. **Aproveitamento de um resíduo industrial em uma massa cerâmica para pisos**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43°, revestimentos cerâmicos, 290. Santa Catarina, 1999. CD-ROM.

XAVIER, G.C.; et al. **Estudo da adição de resíduos da serragem do mármore à massa de conformação de cerâmica vermelha**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45°, revestimentos cerâmicos, 004. Santa Catarina, 2001. CD-ROM.