



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**APROVEITAMENTO DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA CERÂMICA NA COMPOSIÇÃO
DE MASSA CERÂMICA PARA PRODUÇÃO DE LOUÇAS
SANITÁRIAS**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

JULIANA CARVALHO DA SILVA

Recife, setembro de 2008

S586a

Silva, Juliana Carvalho da.

Aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para a produção de louças sanitárias / Juliana Carvalho da Silva. - Recife: O Autor, 2008.

69 folhas, il : tabs.,grafs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2008.

Inclui Bibliografia e Apêndice.

1. Engenharia Mecânica. 2. Resíduos Cerâmicos. 3. Louça Sanitária. I. Título.

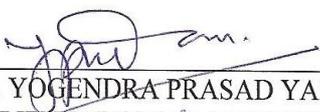
UFPE

“APROVEITAMENTO DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE INDÚSTRIA CERÂMICA NA COMPOSIÇÃO DE MASSA
CERÂMICA PARA PRODUÇÃO DE LOUÇAS SANITÁRIAS”.

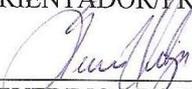
JULIANA CARVALHO DA SILVA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

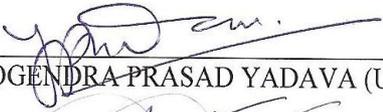


Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

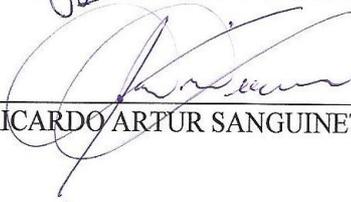


Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILJO
COORDENADOR DO CURSO

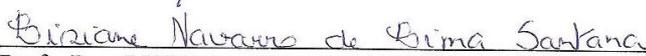
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)



Prof. Dr. RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE)



Profa. Dra. LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA (UFCG)

DEDICATÓRIA

A Meus pais Gercino e Margarida,
ao esposo Edson e filho Lucas pelo apoio
a este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por tudo que tem feito em minha vida.

Aos meus pais queridos Gercino Manoel da Silva e Margarida Maria Carvalho da Silva, pelo incentivo aos estudos.

A meu esposo Edson Márcio de Araújo da Silva pelo seu amor e incentivo em tudo e a meu filho querido Lucas que apesar de pequenino tem sido grande fonte de incentivo para mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava pelo apoio e principalmente paciência e compreensão neste período anterior a esta dissertação.

Aos professores e funcionários do DEMEC/UFPE pela participação em minha formação pessoal.

A UFPE pela oportunidade de fazer esta especialização.

Aos meus amigos da Roca Brasil Ltda como os técnicos de laboratório Válter Rubens de Moura, Igor Erickson, Malaquias e Wellington Alves pelas parcelas de contribuição nas análises técnicas e apoio na realização das experiências.

Enfim agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A constante degradação do meio ambiente, causado pelas indústrias e pelo desenvolvimento como um todo, faz com que exista hoje uma preocupação constante em relação a minimizar os impactos causados ao meio-ambiente. Pois a exploração dos recursos naturais de forma descontrolada pode causar conseqüências imprevistas. O resíduo gerado (lodo) no decantador de uma indústria de louça sanitária, apesar de apresentar em sua composição além de matérias-primas provenientes do processo de moldes de gesso, contém também resíduo da massa cerâmica e do esmalte, o que permite a inclusão deste material novamente ao processo de fabricação da massa cerâmica, em certas proporções, sem alterar as características do produto final. Como as indústrias cerâmicas de uma forma geral, obtêm suas matérias-primas exclusivamente da natureza, acelerando, portanto a degradação e escassez de recursos naturais e o Brasil encontra-se hoje, entre os quatro maiores produtores de cerâmica tradicional no mundo é bastante viável o reaproveitamento dos insumos descartados, neste caso o lodo. Este trabalho tem como objetivo, avaliar a incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica em massas cerâmicas. Foram formuladas quatro composições de massa, usando como matérias-primas quartzo, argilas, caulim, feldspato e incorporando o lodo, avaliando em seguida as características da massa em relação à retração linear, absorção de água, ensaios de resistência à flexão em corpos de prova a 110^o e após a queima a 1250^o em forno túnel. Os resultados mostraram que as formulações estudadas, podem ser aplicadas em massa para produção de louça sanitária, bem como em revestimento cerâmico.

Palavras – chaves: Resíduo cerâmico, reaproveitamento, louça sanitária.

ABSTRACT

The constant degradation of the environment, caused by industries and the development as a whole, means that today there is a constant concern regarding minimize the impacts caused to the environment because the exploitation of natural resources so uncontrolled, can cause unforeseen consequences. The waste generated (mud) vessel in an industry of crockery health, although present in its composition as well as raw materials from the process of plaster moulds, also contains residue of mass ceramics and enamel, which allows the inclusion of this rolling back the process of manufacture of ceramic mass in certain proportions, without changing the characteristics of the final product. As the ceramics industry in general, get their raw materials exclusively from nature, accelerating, so the degradation and scarcity of natural resources and Brazil is today, between the four largest producers of traditional ceramics in the world is quite feasible to reuse of discarded materials, in this case the mud. This work has been done four formulations of mass, using as raw materials quartz, clay, kaolin, feldspar and incorporating the mud, then assessing the characteristics of the mass in relation to the linear retraction, absorption of water, testing for resistance to bending in bodies of evidence after the 110° and 1250° in the burning furnace tunnel. The results showed what the studied formulations, can be applied in mass for production of sanitary crockery, as well as in ceramic revetment.

Key-words: ceramic residues, recycling, sanitary wares

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	12
2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1 Materiais Cerâmicos	14
2.2 Perfil do setor	14
2.3 Louça Sanitária	16
2.4 MATERIAS - PRIMAS CERÂMICAS	17
2.4.1 Argilas	17
2.4.1.1 Constituição	17
2.4.1.2 Classificação	17
2.4.1.3 Propriedades	18
2.4.1.4 Impurezas	19
2.4.1.5 Efeitos da temperatura	20
2.4.1.6 influência dos sais solúveis na barbotina	20
2.4.2 Quartzo	20
2.4.3 Caulim	21
2.4.4 Feldspato	21
2.5 MASSAS CERÂMICAS	24
2.6 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS	26
2.7 PRODUÇÃO DE LOUÇA SANITÁRIA	28
2.7.1 Principais etapas do processo produtivo	28
2.7.2 Preparação da matéria-prima, estocagem e transporte para o processo	28
2.7.3 Moagem	30
2.7.3.1 Moinhos de bolas	30
2.7.4 Secagem e Cozimento	32
2.7.5 Esmaltação e Decoração	33

2.7.6 Produção de esmalte cerâmico	34
2.7.6.1 Aplicação de esmalte	35
2.7.6.2 Corantes	36
2.8 Queima	36
2.8.1 Controles da operação de queima	38
2.9 Classificação e embalagem	39
2.10 FABRICAÇÃO DOS MOLDES DE GESSO	41
2.11 EFLUENTES LÍQUIDOS E RESÍDUOS SÓLIDOS	43
2.11.1 Efluentes líquidos	43
3.0 METODOLOGIA	44
3.1 Materiais	44
3.2 Metodologia	44
3.3 Produção de massa	46
3.4 Preparação dos corpos de prova	47
3.5 ensaios de materiais cerâmicos	47
3.5.1 Módulo de ruptura à flexão (MRF)	48
3.5.2 Retração Linear	49
3.5.3 Perda ao fogo (PF)	50
3.5.4 Absorção de água	51
3.5.5 Cor após queima	51
3.5.6 Ensaio de Deformação	52
3.5.7 Ensaio de expansão por umidade (EPU)	52
3.5.8 Método do Anel esmaltado	53
3.5.9 Ensaio de Steger	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5. CONCLUSÕES	67
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
8. APÊNDICE	73

ÍNDICE DE FIGURA

		Página
Figura 2.1	Evolução de produção de louça sanitária no Brasil	16
Figura 2.2	Etapas da fundição por suspensão	27
Figura 2.3	Boxes de matérias-primas	29
Figura 2.4	Armazém de estocagem	29
Figura 2.5	Vários estágios da remoção de água existente entre partículas de argila durante a secagem	32
Figura 2.6	Peças na entrada de um secador horizontal	33
Figura 2.7	Moagem de esmalte	34
Figura 2.8	Estocagem de esmalte	35
Figura 2.9	Aplicação do esmalte por pulverização	35
Figura 2.10	Forno Contínuo	37
Figura 2.11	Peças saindo do forno	38
Figura 2.12	Processo de fabricação de louça sanitária	40
Figura 2.13	Fabricação de moldes de gesso	41
Figura 2.14	Matriz dos moldes	41
Figura 2.15	Moldes abertos na produção	42
Figura 2.16	Moldes em operação	42
Figura 3.1	Fluxograma esquemático da experiência	45
Figura 3.2	Corpo de prova usado nos ensaios de retração, perda ao fogo e absorção.	50
Figura 3.3	Corpo de prova no suporte usado no ensaio de deformação	52
Figura 3.4	Diagrama de Anéis esmaltados	53
Figura 3.5	Tensiômetro de Steger-Vista geral	55
Figura 3.6	Engaste do corpo de prova	55
Figura 3.7	Interpretação do gráfico de steger	57
Figura 4.1	Resultados do ensaio de retração de secagem	59
Figura 4.2	Resultados do ensaio de retração de queima	60
Figura 4.3	Resultados do ensaio de retração total	60
Figura 4.4	Resultados do ensaio de Perda ao Fogo	61
Figura 4.5	Resultados dos Módulos de ruptura à 110°C	62
Figura 4.6	Resultados dos Módulos de ruptura à 1250°C	62
Figura 4.7	Resultados referentes à absorção das amostras	63
Figura 4.8	Resultados do ensaio de deformação das amostras	64
Figura 4.9	Resultados de EPU das amostras e produção	64
Figura 4.10	Resultados utilizando o método do anel esmaltado	65
Figura 4.12	Resultados do ensaio de Steger	65

ÍNDICE DE TABELAS

		Página
Tabela 2.1	Segmentos do setor de cerâmica branca no país	15
Tabela 2.2	Efeitos das impurezas sobre as argilas	19
Tabela 2.3	As matérias-primas que compõem os corpos cerâmicos	23
Tabela 2.4	Propriedades físicas exigidas para produtos cerâmicos	24
Tabela 2.5	Uso dos materiais cerâmicos	26
Tabela 2.6	Concentrações dos poluentes no efluente tratado	43
Tabela 3.1	As matérias-primas usadas na experiência e suas propriedades	44
Tabela 3.2	Formulações usadas na massa de experiência e massa padrão	46
Tabela 3.3	Parâmetros avaliados nos ensaios cerâmicos	47
Tabela 3.4	Parâmetros usados no ensaio de MRF para as amostras de experiência e padrão	48
Tabela 3.5	Ajuste de temperatura no ensaio de Steger	56
Tabela 4.1	Composições químicas teóricas das massas teste e padrão	58
Tabela 4.2	Análise química da massa padrão e do lodo	58
Tabela 4.3	Cor das amostras após sinterização	59

1.INTRODUÇÃO

Nos dias atuais com o acelerado desenvolvimento tecnológico e a crescente conscientização sobre a preservação ambiental, com leis de proteção ao meio-ambiente, as empresas estão cada vez mais procurando alternativas para o reaproveitamento de seus resíduos. Este reaproveitamento também gera benefícios para as indústrias como a diminuição de custo com matérias-primas, transporte, deposição em aterros etc.

O reaproveitamento de resíduos beneficia principalmente o meio-ambiente, uma vez que a utilização de aterros é diminuída, bem como a exploração de recursos naturais que sabemos tendem a se extinguir.

A literatura relata muitos trabalhos sobre reaproveitamento de lodo em cerâmica, como Santos (2007), relata a possibilidade de aproveitamento de lodo de esgoto após reciclagem, na fabricação de material de construção civil como agregado leve, produtos de cerâmica vermelha e cimento Portland. Teixeira et al (2006) trata sobre o efeito da adição de lodo de uma estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural, Oliveira et al (2004) descreve em seu trabalho os resultados de um estudo sobre a incorporação de resíduo sólido proveniente do setor siderúrgico na formulação de uma massa argilosa usada na fabricação de cerâmica vermelha, entre outros.

Existem, porém, alguns requisitos para a incorporação destes resíduos industriais e lodos na indústria cerâmica que devem ser levado em consideração, segundo Labrincha et al (2002):

- Armazenamento seletivo e temporário, para garantir lotes com dimensões significativas e isentas de outros tipos de resíduos;
- Mistura de diferentes lotes, como forma de garantir uma boa homogeneidade;
- Pré-tratamento quando necessário e que envolva operações simples, como por exemplo: moagem, secagem, desferrização e calcinação;

Segundo Labrincha et al (2002) na reutilização de um resíduo, torna-se imprescindível a sua adequada caracterização, só após esta primeira etapa devem ter início os estudos de valorização que de um modo geral aborda as seguintes questões:

- Definição das necessidades de pré-tratamento;
 - a) Seleção da matriz cerâmica de incorporação adequada;
 - b) Avaliação das alterações induzidas nos processos de fabricação e nas características relevantes dos produtos finais;
 - c) Elaboração de novos produtos;

Os lodos provenientes de estação de tratamento de água, são caracterizados como banais segundo critério da Comissão Européia, através das diretivas n^o 91/156/CEE e 91/689/CEE onde afirma que resíduo banal é uma substância ou material residual derivado de um processo de produção ou de consumo susceptível de poder vir a ser reutilizável Fumagola (1995).

Porém a fração de sólidos contidos nas águas residuais, geradas por uma indústria cerâmica pode provocar um desequilíbrio ambiental, uma vez que são essencialmente compostos por partículas argilosas coloidais que impermeabilizam os leitos onde se depositam, tornando o meio anaeróbico.

De um modo geral, o processo de fabricação cerâmica, gera diversos resíduos com as mais diversas características, depende apenas do processo, do produto fabricado e da tecnologia, sendo assim os principais resíduos obtidos são:

- Produtos fora de especificação antes e após a queima;
- Restos de matérias-primas, massa, moldes de gesso;
- Resíduos provenientes do tratamento de água;
- Resíduos de esmaltes;
- Aditivos diversos.

O trabalho aqui apresentado tem como objetivo, mostrar as possibilidades de uso do lodo de uma estação de tratamento de uma indústria cerâmica, reduzindo com isso os custos da empresa e principalmente o impacto ambiental.

Para a obtenção deste trabalho foram realizadas análises químicas do lodo e das massas e foram determinadas algumas propriedades dos corpos de prova obtidos com as mesmas. As propriedades analisadas foram: retração linear de secagem, queima e total, absorção, módulo de ruptura à flexão cru e queimado, deformação, expansão por umidade, cor de queima, perda ao fogo e acordo massa - esmalte com a finalidade de se caracterizar as massas formuladas.

A dissertação está composta por oito capítulos, sendo o capítulo 2 destinado à revisão bibliográfica, tratando de cerâmica, processos, matérias-primas e resíduos. No capítulo 3 encontra-se a metodologia da experiência, o capítulo 4 contém os resultados e discussão, o capítulo 5 as conclusões finais, o capítulo 6 sugestões para trabalhos futuros, o capítulo 7 as referências bibliográficas e o capítulo 8 é o apêndice.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais Cerâmicos

O termo cerâmica é derivado do grego “keramos”, e significa “terra queimada”, este termo é usado para designar materiais inorgânicos, obtidos a partir de compostos não metálicos e solidificados por processos de queima.

As propriedades que mais se destacam nos materiais cerâmicos são: resistência elétrica e térmica; fácil modelagem a várias formas; baixa perda dielétrica; baixo coeficiente de expansão térmica; ótima resistência a choques térmicos; alta porosidade e boa flexibilidade.

Em relação à aplicabilidade, os materiais cerâmicos são aplicados em: indústrias petrolíferas, medições precisas, selos e buchas, indústrias químicas, eletrônicas e alimentícias, eixos e componentes, maquinários, separadores e hidrociclones, agricultura e irrigação, telecomunicação, entre outras.

Segundo Fonseca et al (1999), independentemente do processo a ser utilizado para a fabricação de qualquer produto cerâmico, parte-se de uma mistura de matérias primas, as quais sofrem inúmeras transformações físico-químicas até que se alcancem as propriedades requeridas ao produto.

Dentre as várias matérias-primas usadas na fabricação de materiais cerâmicos, destacamos a argila como principal porém, temos também os não plásticos que reduzem o encolhimento das argilas após a secagem e os fundentes, que abaixam a temperatura de vitrificação da massa. Cada uma das matérias primas adicionadas irá desempenhar um papel determinado, as principais matérias primas utilizadas em cerâmica serão apresentadas neste trabalho.

Os processos utilizados na fabricação dos materiais cerâmicos, divergem entre si de acordo com o tipo de peça produzida ou material empregado, porém, de modo geral, a produção de produtos cerâmicos compreende as seguintes etapas:

- Preparação da matéria-prima e da massa;
- Formação de peças;
- Processo de queima;
- Decoração e Acabamento

2.2 Perfil do setor

A indústria cerâmica desempenha importante papel na economia do país, com participação estimada em 1% no PIB (Produto Interno Bruto), segundo o guia técnico ambiental da indústria cerâmica, isto se deve a abundância de matérias-primas naturais, fontes de energia e disponibilidade de tecnologias embutidas nos equipamentos industriais fez com que diversos tipos de produtos do setor atingissem um patamar apreciável na participação das exportações do país.

Os diversos segmentos que compõem o setor cerâmico de acordo com Petrucci, (1976) são:

- **cerâmica de revestimentos:** responsável pela produção de materiais na forma de placas, usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos, os quais recebem diversas designações, tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc;
- **cerâmica vermelha:** compreende materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas), e também utensílios de uso doméstico e de decoração.
- **materiais refratários:** abrange grande diversidade de produtos com finalidade de suportar temperaturas elevadas em condições específicas de processo e/ou de operação.
- **isolantes térmicos:** os produtos incluídos nessa classificação podem ser:
 - refratários isolantes,
 - isolantes térmicos não refratários, incluindo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, que podem ser utilizados, a temperaturas de até 1100 °C;
 - fibras ou lãs cerâmicas que apresentam composições tais como sílica, sílica- alumina, alumina e zircônia e que, dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de até 2000°C ou mais;
- **cerâmica de alta tecnologia/ cerâmica avançada:** produtos desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza, por meio de processos rigorosamente controlados e classificados, de acordo com suas funções. São usados em diversas aplicações como naves espaciais, satélites, usinas nucleares, implantes, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedores para fogão, entre outros;
- **cerâmica branca:** grupo bastante diversificado, o qual compreende os produtos obtidos a partir de uma massa de coloração branca, em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, como por exemplo, louça de mesa, louça sanitária e isoladores elétricos. Na Tabela 2.1 abaixo apresenta-se os segmentos do setor de cerâmica branca.

Tabela 2.1 – Segmentos do setor de cerâmica branca no país

* : peças grandes

Fonte: ABC – associação Brasileira de Cerâmica (<http://www.abeceram.org.br>). 2003

Segmento	N ^o empresas	Capacidade instalada(peças/ano)	Produção (peças/ano)	Faturamento (US\$ milhões)	Empregos diretos
Louça de mesa	200	167000000	134000000	70	20000
Louça sanitária	12 (19 fábricas)	24.000.000*	19.000.000*	186	5500
Isoladores elétricos	6 (9 fábricas)	44000	28000	39	1700

2.3 Louça Sanitária

A indústria de louça sanitária se destaca no Brasil, pelo volume de peças produzidas e consumo de matérias-primas, apresenta 16 plantas industriais e capacidade para 19,5 milhões de peças/ano, constituindo-se no segundo maior produtor mundial. No ano de 1998 o setor brasileiro de sanitários faturou US\$ 200 milhões, com manufatura de 13 milhões de peças, conforme mostra a Figura 2.1 seguir. Os outros principais produtores mundiais são China (32 milhões de peças), Itália (10 milhões), Estados Unidos (9 milhões), Espanha (7,6 milhões), Japão (7,5 milhões), Grã-Bretanha (7,3 milhões), França (7,1 milhões), Turquia (6,8 milhões) e Portugal (6,2 milhões), segundo Silva (1999).

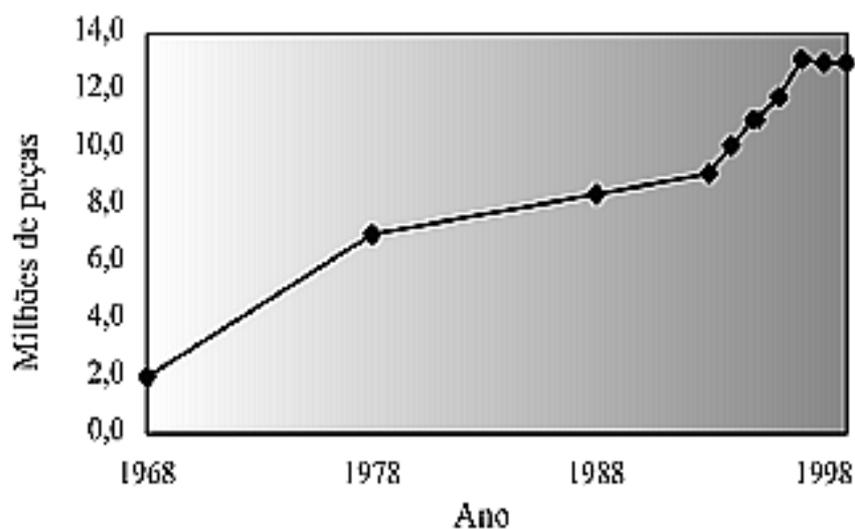


Figura 2.1 Evolução da produção de louça sanitária no Brasil. (Fonte: Silva, 1999)

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

2.4.1 Argilas

2.4.1.1 Constituição:

Os produtos cerâmicos são materiais de construção obtidos pela secagem e cozimento de materiais argilosos. As matérias-primas empregadas na fabricação dos produtos cerâmicos são de dois tipos:

- plásticas: substâncias argilosas, matéria ativa (argila, caulim em cerâmica branca e talcos especiais);
- desengordurantes: atuam reduzindo a retração e diminuindo a plasticidade (areia e carvão vegetal, por exemplo).

A argila é um conjunto de minerais, compostos principalmente de silicatos de alumínio hidratados, que possuem a propriedade de formarem com a água uma pasta plástica moldável, conservando a forma moldada, endurecendo com a perda de água e solidificando-se definitivamente com o calor Petrucci, (1976).

Na crosta terrestre pela desintegração de rochas ígneas sob a ação de agentes atmosféricos o mineral comumente encontrado é o feldspato embora possam ser encontrados com frequência outros minerais que entraram em contato durante o seu transporte e sedimentação.

2.4.1.2 Classificação:

Segundo a sua estrutura:

Laminares ou foliáceas: Usadas na fabricação de produtos cerâmicos;

Caulinitas: mais puras usadas na indústria de refratários, porcelana e louça sanitária;

Montmorilonitas: pouco usadas, são muito absorventes e possuem alto grau de inchamento, são misturadas com as caulinitas para corrigir a plasticidade;

Micáceas: são mais abundantes e empregadas na fabricação de tijolos;

Segundo o seu emprego:

Infusíveis: constituídas praticamente de caulim puro, após cozimento apresentam cor branca translúcida, utilizadas para fabricação de porcelanas;

Refratárias: muito puras, não se deformam até 1500°C e têm baixo coeficiente de condutibilidade térmica, usadas para revestimento de fornos;

Fusíveis: deformam-se e vitrificam-se a temperaturas inferiores a 1200°C, usadas na fabricação de telhas e tijolos, material sanitário e na produção de cimento.

Segundo a plasticidade:

Gordas: ricas em material argiloso e pobre em desengordurante são plásticas e apresentam alta deformação quando cozidas;

Magras: muito silicosas, geram produtos porosos e frágeis.

2.4.1.3 Propriedades:

Plasticidade - A plasticidade das argilas varia com a quantidade de água. A argila seca tem plasticidade nula. Acrescentando água ela vai ganhando plasticidade até um limite máximo. Acima disso as lâminas se separam, a argila perde a plasticidade e se torna um líquido viscoso. A classificação das argilas quanto à plasticidade é feita segundo o índice de consistência, variando de moles, médias, rijas a duras. O índice de consistência é calculado com base nos limites de liquidez e de plasticidade da argila, os quais são determinados por ensaios de laboratório.

Retração – É a propriedade que as argilas tem de variarem de volume com o teor de umidade, quando esta diminui, o volume acompanha, sendo a recíproca verdadeira. A retração está intimamente ligada à saída da água. A água forma vazios no interior das peças cerâmicas e, na sua saída, retrai o conjunto. Não ocorre de maneira uniforme em toda a peça, podendo deformar os objetos moldados, varia portando de acordo com o teor de umidade e os tipos de argila. É uma propriedade que deve ser levada em conta para obtenção de um produto acabado de melhor qualidade. As argilas necessitam de água para obterem a plasticidade suficiente para moldagem, inevitavelmente retraíndo-se durante os processos de secagem e queima. Quanto menor a quantidade de água, melhor o produto final.

Porosidade - É a relação entre o volume de poros e o volume total aparente do material Petrucci, (1976). Influi diretamente na absorção de água de uma peça, tornando-se assim uma propriedade importante.

A porosidade também diminui :

- a resistência mecânica;
- a densidade;
- a condutibilidade térmica;
- a condutibilidade elétrica.

Alguns fatores diminuem a porosidade como materiais que causem a vitrificação da massa com a queima, como por exemplo a cal.

Outros a aumentam:

- a presença de materiais que desaparecem durante a queima (serragem, pedaços de carvão);
- a adição de materiais porosos às argilas, como a vermiculita;
- materiais que criem fase gasosa durante as reações químicas na queima.

2.4.1.4 Impurezas:

Algumas impurezas conferem as argilas alguns benefícios, melhora a resistência, aumentam a plasticidade e a refratariedade. Às vezes porém ocasionam defeitos sobre a argila crua ou sobre o produto cozido.

A Tabela 2.2 a seguir apresenta alguns tipos de impurezas e seus efeitos sobre as argilas:

Tabela 2.2 – Efeitos das impurezas sobre as argilas. (Fonte: Petrucci, 1976)

Sílica Livre	reduz a plasticidade
	diminui a retração
	reduz a resistência à tração
	aumenta a brancura
alumina livre	reduz a plasticidade
	reduz o trincamento
	reduz a resistência mecânica
álcalis	rebaixam o ponto de fusão
	aumentam a porosidade
	facilitam a secagem
	reduzem a plasticidade
matéria orgânica	aumenta a porosidade
sais solúveis	geram eflorescências
óxido de ferro	diminui as características refratárias
cálcio	clareia a cor da argila

2.4.1.5 Efeitos da temperatura:

Uma maior quantidade de água presente na argila facilita a homogeneização, aumenta a plasticidade e facilita a moldagem. Porém, além de uma maior retração, se gasta mais energia para secagem e queima. A temperatura faz a argila sofrer dois efeitos:

A secagem ou saída de água: até 150°C: saem às águas de amassamento e de capilaridade (presente nos poros preenchendo os vazios);

Entre 150 °C e 600 °C: sai à água zeolítica (presente em alguns tipos de argilas entre as moléculas);

As reações químicas:

Entre 600 °C e 950 °C: ocorre a desidratação química (perda da água de constituição das moléculas);

Mais de 950 °C: ocorre a vitrificação e cristalização.

A qualidade de um produto cerâmico depende, acima de tudo, da vitrificação formada. Esta é a diferença básica entre os tijolos (quantidade ínfima de vidro) e as porcelanas (grande quantidade de vidro).

2.4.1.6 Influência dos sais solúveis na barbotina

A barbotina é um sistema água-argila com quantidade suficiente de água que se faça possível o derrame em moldes, normalmente de gesso, que absorvem o excesso de água. O restante é seco e/ou pode ser levado ao forno para sinterização

Os sais solúveis comumente encontrados em argilas são os cloretos, sulfatos e bicarbonatos de Na, K, Mg , Ca, sais de alumínio e de ferro III podem ocorrer como cloretos e sulfatos. Os hidróxidos de Ferro existem porém como dispersões coloidais em águas correntes.

Os argilominerais e os ácidos fúlvicos encontrados nas argilas possuem uma capacidade de troca iônica (catiônica = C.T.E e aniônica = C.T.A) muito significativa, isto é, podem fixar de maneira reversível anions e cátions, orgânicos e inorgânicos, a natureza, o teor, a distribuição específica desses íons trocáveis afetam, de forma significativa, as propriedades reológicas e físico-mecânicas do sistema argila + água conforme Santos, (1989).

2.4.2 Quartzo

O Quartzo é um material não plástico e ao ser introduzido na massa cerâmica serve como fonte de sílica, atua como emagrecedor da massa crua, diminuindo deformações de secagem e queima, melhorando a permeabilidade das barbotinas com efeitos benéficos na colagem e taxa de secagem. Esta matéria prima apresenta custo baixo, é relativamente duro e quimicamente não reativo.

Apresenta pouca alteração durante o tratamento térmico a alta temperatura, por possuir alta temperatura de fusão, porém quando fundido o quartzo apresenta a habilidade para formar um vidro Callister (1999) isto é, durante a queima, parte do quartzo permanece na forma cristalina nos produtos, enquanto que a parte mais fina se dissolve na fase líquida desenvolvida aumentando a viscosidade originando vidros no resfriamento.

Estes dois efeitos aumentam o coeficiente de expansão térmica reversível, o que pode ser manipulado para aperfeiçoar o acordo massa esmalte Morelli e Baldo (2003).

2.4.3 Caulim

São minerais mais puros do que as argilas e relativamente isentos de matéria orgânica, apresentam também partículas de tamanhos maiores e pouca fração coloidal.

São constituídos por caulinita e utilizados em massas cerâmicas geralmente para completar uma distribuição granulométrica em particular, visando com isso aumentar a velocidade de colagem das barbotinas proporcionando melhoria na permeabilidade das massas.

Os Caulins devido ao seu caráter refratário podem também contribuir para o aumento do coeficiente de expansão das massas e diminuição da retração de queima. Esta matéria prima ainda contribui para o clareamento da cor e multização do material queimado em temperaturas mais elevadas

Segundo Motta et al (1998) o caulim pode entrar em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores a estas argilas, mas comportamento na queima semelhante ou superior.

2.4.4 Feldspato

É um mineral fundente, que dependendo da predominância mineralógica, possui altos teores de K_2O e Na_2O , introduz esses álcalis na massa propiciando a formação de materiais vítreos pela reação com a sílica, segundo Fonseca et al (1999) os feldspatos são aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio. O ortoclásio ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) é o feldspato potássico, a albita ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) é o feldspato sódico e a anortita ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) é o feldspato de cálcio.

A função principal deste material fundente é a formação de fases líquidas durante a queima, este líquido vai aumentando e a sua viscosidade diminuindo a medida que a temperatura aumenta, com isso os poros vão sendo preenchidos e o corpo se densifica, adquirindo as características necessárias para o desempenho de todas as suas funções como retração linear de queima dentro dos desvios admissíveis, absorção de água dentro dos valores especificados para cada produto, entre outros.

Ele é um material cerâmico básico na manufatura de porcelana, azulejos, cerâmica branca vitrificada e chapas de ferro esmaltada.” Bates (1969).

As indústrias de cerâmica e vidro são responsáveis por cerca de 95% do consumo de feldspato no Brasil. O feldspato é também usado como carga mineral nas indústrias de tintas, plásticos, borrachas e abrasivos leves, e como insumo na indústria de eletrodos para soldas.

Os Feldspatos abaixam a porosidade e aumentam a resistência mecânica, porém isto só acontece em temperaturas próximas de 1200°C, principalmente se o feldspato for rico em K₂O. Como os feldspatos sódicos são de menor ponto de fusão e geram líquidos de menor viscosidade, pode acarretar deformação em peças de grandes dimensões durante a queima.

Este fato nos mostra que mesmo utilizando materiais fundentes como o feldspato pode não causar o efeito desejado em termos de características técnicas exigidas pelo mercado em termos de propriedades mecânicas e físicas, sem que temperaturas de queima relativamente altas (> 1180°C) sejam empregadas. Na Tabela 2.3 a seguir podemos ver um resumidamente as matérias-primas usadas na fabricação de produtos cerâmicos, bem como suas funções.

Tabela 2.3 – As matérias-primas que compõem os corpos cerâmicos

(Fonte: Emiliani, 1999).

Componentes Fundamentais			
Funções			
Componente Plástico	Componente não plástico		
	Inerte	Vitrificante	Fundente
1. confere moldabilidade a massa	1- Tem a função de diminuir a plasticidade	1- É o responsável pela formação da fase vítrea contribuindo com o Componente fundente. Matérias-primas: Sílica (areia quartzosa, quartzo)	1- Na massa crua atua como desplastificante 2. Abaixa a temperatura que se forma a fase vítrea que é responsável pela fusão do componente plástico. Matérias-primas: feldspatos e rochas feldspáticas, silicatos de metais alcalinos terrosos (talco, wollastonita)
2. Atua como agente de suspensão em meio aquoso	2- diminui a retração de secagem e queima		
3. Dá coesão e solidez à massa verde e crua.	3- aumenta a porosidade aberta		
4. É responsável pela retração durante a secagem	4- Constitui o esqueleto na massa da cerâmica		
5. Atribui coloração natural e característica às peças Cerâmicas devido as substâncias corantes que apresenta	Matérias-primas: Chamote, Sílica, escória de alto forno.		
Matérias-primas: Argilas, caulim, outros filossilicatos			
Componentes Auxiliares			
Funções			
Fluidificante	Ligante	Defloculante	Plastificante/Lubrificante
Favorece o escorrimento e a dispersão das partículas da massa	Une as partículas de massa a cru permitindo a queima ou manuseio	Evita a decantação das partículas em uma suspensão aquosa	Aumenta a plasticidade da massa
Matérias-primas: Água, polímeros	Matérias-primas: água, ligantes inorgânicos (caulinita, esmectita), ligantes orgânicos	Matérias-primas: Carbonato e silicato de sódio, fosfato e polifosfato de metais alcalinos, ácidos orgânicos, poliacrilatos, celulose.	Matérias-primas: Inorgânicos (grafite, talco, argila, mica) Orgânicos (glicol, ester)

2.5. MASSAS CERÂMICAS

Os produtos cerâmicos podem ser produzidos através da mistura de duas ou mais argilas que misturadas irão adquirir uma característica própria e formarão o que chamamos de massa cerâmica. Porém, desde que sejam compatíveis entre si, as argilas ou massas cerâmicas podem ser utilizadas juntas para a execução de um corpo cerâmico.

Há misturas com argilas de tons diferentes o que possibilita um efeito muito interessante. Mas para serem misturadas na modelagem, as argilas ou massas precisam ser testadas quanto ao índice de retração, ou seja, a porcentagem do encolhimento em função da saída da água. Entendem-se como compatíveis as que encolhem em proporção semelhante, não apresentando, portanto rachaduras durante a secagem e a queima.

As massas cerâmicas podem ser classificadas de maneira geral em dois grupos, no primeiro as porosas não vitrificadas, e as vitrificadas. São compostas por diferentes argilas e outros materiais cerâmicos.

Grés - Massa que queima alto como a porcelana e também de grande dureza. Em sua composição não entram argilas tão brancas ou puras como na porcelana o que apresenta possibilidades de coloração avermelhada, branca, cinza, preto, etc. Depois de queimadas são impermeáveis, vitrificadas e opacas. A temperatura de queima vai de 1150°C a 1300°C.

Louça - Granito, Pó de pedra, Maiólica ou Faiça, são denominações especiais que caracterizam determinadas produções. A massa da louça é menos rica em caulim do que a porcelana e é associada a argilas mais plásticas. São massas porosas de coloração branca ou marfim e precisam de posterior vitrificação Rossi (2003).

Porcelanas - Produzidas com argilas brancas, com 30 a 65% de caulim; 20% a 40% de feldspato e com 15 a 25% de quartzo. Esta composição apresenta variações quando se fala de porcelanas especiais como as produzidas pela Manufatura Nacional de Sévres, na França.

Massas Refratárias - Possuem um ponto de fusão muito alto, além de 1600°C. Podem suportar vários choques térmicos e em sua composição não deve haver ferro. São massas argilosas misturadas com chamote de argilas petrificadas, que foram trituradas e queimadas.

Cada tipo de massa cerâmica, demanda propriedades especiais e isto nós conseguimos com a mistura de matérias-primas. Na Tabela 2.4 a seguir podemos ver algumas destas propriedades desejadas.

Tabela 2.4 – Propriedades físicas exigidas para massas de cerâmica artística, louça de mesa e louça sanitária.(Fonte: Morelli e Baldo, 2003)

Propriedades Físicas das massas	Cerâmica Artística	Louça de mesa	Louça para Sanitário
Temperatura de Queima	1050 ⁰ C	1180 ⁰ C	1250 ⁰ C
Absorção de Água (%)	15 - 19	04/06/09	0
Módulo de Ruptura após queima (Kgf/cm ²)	200 – 300	300 – 500	Maior que 500
Densidade da Barbotina (g/cm ³)	1,71 – 1,73	1,72 - 1,75	1,77 – 1,80

As microestruturas das barbotinas (suspensões) e das pastas cerâmicas apesar da sua importância na tecnologia cerâmica, não podem ser determinadas diretamente devido aos seguintes fatores: o líquido que as envolve, o tamanho submicrométrico das partículas coloidais, é necessário, portanto intervir de maneira indireta, através dos estudos de reologia, adsorção e eletrodialise.

As pastas e barbotinas diferem nas relações sólido/líquido, as primeiras apresentam tensões de escoamento altas o bastante para manter sua forma por um tempo razoável, as barbotinas apresentam quantidade de líquido suficiente para fluir Van Vlack (1973). Existem algumas situações que podem ocorrer em uma barbotina como:

Defloculação – Ocorre quando aumenta a repulsão entre as partículas, diminuindo a viscosidade da suspensão.

Floculação – Ocorre quando as forças repulsivas entre as partículas são fracas e promove a diminuição da energia livre do sistema.

Para a obtenção de uma barbotina ou suspensão argilosa, com propriedades de fluidez e viscosidade controladas, deve-se estudar a reologia, que significa o estudo do fluxo e da deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação externa Pandolfelli (2000).

Segundo Rocha et al (2007) as barbotinas cerâmicas podem apresentar um comportamento independente do tempo, chamado pseudoplástico e simultaneamente um comportamento dependente do tempo conhecido como tixotrópico. Este comportamento dito pseudoplástico ocorre quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento .

As suspensões cerâmicas, em particular aquelas com um percentual de argila, podem se tornar praticamente rígidas se permanecem em repouso por um tempo, e retornam para um estado fluido quando agitadas, esta tixotropia pode ser definida como uma transformação sol-gel isotérmica e reversível, a suspensão torna-se menos viscosa pela agitação e mais espessa (gelifica) pelo repouso Santos (1975).

As características reológicas provenientes das argilas, usadas na fabricação de produtos cerâmicos, dependem, portanto do tipo e da quantidade de argilominerais presentes, bom como dos minerais acessórios.

2.6. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

A literatura trata de várias técnicas de conformação fluida de materiais, dentre as quais não podemos deixar de citar, a colagem de barbotina, temos também a colagem de fita, colagem sob pressão e gel casting.

Na Tabela 2.5 abaixo encontra-se grupos de aplicações dos materiais cerâmicos, bem como as matérias-primas e o processo de conformação utilizado em cada produto. Veremos mais adiante falar sobre a fundição por suspensão, que é processo utilizado na fabricação de louça sanitária.

Tabela 2.5 – Uso dos materiais cerâmicos. (Fonte: Emiliani, 1999).

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima							Moagem via úmida	Moagem via seca	Processo de conformação				Temperatura de Queima (°C)				
Tipo de cerâmica*	GRUPO**/ SETOR		Plástica			Não-plástica						Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200
		Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato (***)	Filito	Talco	Calcário	Quartzo	Outros										
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica	Blocos, lajes	P								P								
		Vermelha	Telha	P				O				P	P							
			Agregado leve	P								P								
	2			Grês sanitário		P	S	P	O	S	O	P								
		Cerâmica	Porcelana Mesa		P	P				P	P	S	S	O						
		Branca	Porcelana Eletr.		P	P				P	P	S	S	O						
			Faiança		P	O	S	S	S	P	S	P			P					
				Pisos rústicos	P	O					O		P							
	3	Revesti-mentos		Pisos via seca	P							P		P						
				Azulejo		P	P			O	S	S	P		P					
			Piso gresificado	O	P	S	S	P	O	S		P	O	P						
			Grês porcelânico		P	S	P		O	S	O	P		P						
Outras	4		Refratários			O				O	P									
	5		Isolantes			O				O	P									
	6		Especiais							O	P									
	7		Cimento	S					P	S	O	P								
	8		Vidro			S			S	P	P									
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)							O	Processo ou composição ocasional								

2.6.1 Técnicas de Fabricação

Existem duas técnicas usuais de modelagem para conformação de composições à base de argila: Conformação hidrolástica e fundição por suspensão.

A técnica de conformação hidrolástica mais comum é a extrusão, onde a massa cerâmica plástica é forçada através de um orifício de uma matriz que possui a geometria de seção reta desejada. Como exemplo de produtos fabricados por esta técnica temos: Tijolos, tubos e blocos cerâmicos.

A fundição por suspensão, ocorre quando a suspensão (argila e outros materiais não plásticos em água) é derramado em um molde poroso, feito de gesso, onde a água desta suspensão é absorvida no interior do molde, deixando uma camada sólida sobre a parede do molde, cuja espessura depende do tempo.

Quando a camada sólida atinge a espessura desejada, o processo é interrompido pela inversão do molde e derramamento do excesso da suspensão. Quando a peça fundida seca, contrai em volume, ela se separa da parede do molde e pode ser desmontada e removida. Este processo de fundição por suspensão por ser feito com ou sem derramamento do excesso de suspensão como mostra a figura 2.2.

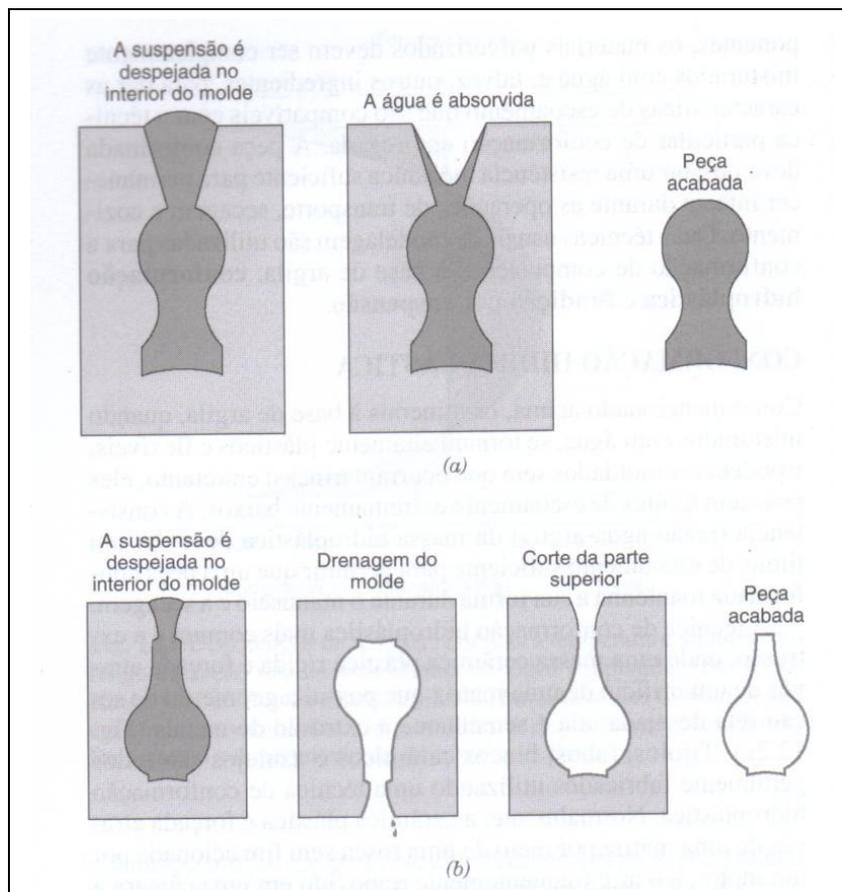


Figura 2.2 – Etapas da fundição por suspensão. (Fonte: Callister, 1999)

A natureza da suspensão é importante, pois ela precisa ter gravidade específica alta e ainda assim ser muito fluida e derramável. Esta característica depende da razão sólido - água, bem como de outros agentes adicionados Callister (1999).

A Peça fundida precisa ter resistência alta, ser isenta de bolha e apresentar baixa contração de volume ao secar. O molde também influencia, na qualidade da fundição, o gesso é utilizado pois apresenta vantagens como: custo relativamente baixo, técnicas simples para produzir moldes a partir de modelos padrões, o fato de sua porosidade poder ser controlada e o de poder ser seco e reutilizado Van Vlack (1973).

2.7. PRODUÇÃO DE LOUÇA SANITÁRIA

Os artigos de louça sanitária são feitos com pó de louça, ou seja, uma pasta feita com o pó de argilas brancas (caulim quase puro), feldspato, areia entre outros, dosadas com exatidão, que darão produtos resistentes, de granulometria fina e uniforme, com a superfície normalmente vidrada e a característica básica do caulim para pós de louça deve ser a ausência de ferro.

O grande problema da sua fabricação é o esmalte, que geralmente apresenta coeficiente de dilatação diferente do da massa, originando por vezes trincamento. O tipo de matéria-prima para o esmalte deve variar de acordo com a temperatura em que será queimada a peça e ele é aplicado após uma primeira cozedura, seguindo-se então o recozimento, quando se transforma em vidro (Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos, 2006)

2.7.1 Principais Etapas do Processo Produtivo

2.7.2 Preparação da matéria-prima, estocagem e transporte para o processo.

Na indústria cerâmica tradicional, grande parte das matérias-primas utilizadas é natural e obtida por mineração. Desta forma, a primeira etapa de redução de partículas e de homogeneização das matérias-primas é realizada na própria mineração.

O transporte de matérias-primas da mineração para a unidade de processamento é realizado por via rodoviária ou ferroviária, porém, dependendo de suas características e de seu grau de processamento, podem ainda permanecer estocadas em pátios a céu aberto ao chegar na indústria, em boxes ou armazéns conforme figura 2.3 e 2.4 a seguir:



Figura 2.3 – Boxes de matéria-prima



Figura 2.4 – Armazém para estocagem

Fonte: Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.

Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br>.

As matérias-primas como feldspato, caulim, argila ao chegarem na fábrica, são coletadas em diversos pontos da carga de chegada para que se tenha uma amostragem que traduza com maior precisão as características do material fornecido.

A argila sofre beneficiamento pela adição desta matéria-prima a um agitador contendo água e o defloculante silicato de sódio para favorecer a dispersão das partículas, após um certo período colhe-se uma amostra que é analisada em laboratório.

A liberação da argila ocorre se esta se encontrar dentro das faixas de liberação, a partir da densidade faz-se a correção da mesma, pela adição de mais argila ou água de acordo com a necessidade até que se obtenha a densidade desejada. Após este processo, a argila liberada segue para o tanque de argila de onde se destina para os moinhos entrando na composição da massa do mesmo.

A transferência das matérias-primas secas para o moinho é feito por meio de esteiras, e descem para os equipamentos geralmente por gravidade. O processo fundamental na fabricação da louça sanitária é a dosagem das matérias-primas e aditivos, que deve seguir com rigor as formulações de massas previamente estabelecidas. As matérias-primas devem ser adicionadas em proporções controladas, bem misturadas e homogeneizadas, de modo a conseguir a uniformidade física e química da massa (Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos, 2006).

Esta homogeneidade da composição da massa é garantida através do peso seco de cada matéria-prima envolvida, sendo necessário portanto o controle de umidade dos componentes.

2.7.3 Moagem

O objetivo da moagem é diminuir, o máximo possível, o tamanho das partículas das matérias-primas envolvidas no processo e garantir a homogeneização da massa cerâmica dentro de uma distribuição granulométrica definida. Um alto grau de moagem pode influenciar na reatividade entre os vários componentes durante a queima devido à maior área de contato superficial entre as partículas, e com isso contribuir na melhoria da resistência mecânica do material queimado Oliveira (2000) e Heck (1996).

A dureza das matérias-primas a moer passa a ser fator determinante na seleção do equipamento. Um dos equipamentos mais utilizados no processo de moagem é o moinho de bolas.

2.7.3.1 Moinhos de Bolas

Este equipamento é utilizado na fabricação da massa de barbotina, usada para fabricação de louça sanitária e consiste em um recipiente cilíndrico com carcaça metálica e que contém alojados em seu interior bolas de material duro e de tamanhos variados. Estas bolas podem ser constituídas por materiais tais como seixos (quartzo) com densidade de $2,4 \text{ g/cm}^3$, porcelana com densidade de $2,4 \text{ g/cm}^3$ ou ainda alumina com densidade de $3,6 \text{ g/cm}^3$. A distribuição destas bolas está associada ao tipo de material que será moído. Geralmente são usados três diâmetros diferentes de esferas, e pode-se ainda, adotar o uso de um tipo de material ou a mistura de dois tipos, seixos e alumina, por exemplo. A quantidade do meio de moagem também influencia na eficiência e otimização desta etapa do processo e pode ser calculada pela equação 2.1.

$$Q = \frac{Vu \cdot d \cdot p \cdot 0,60}{100} \quad (2.1)$$

Onde:

Q: quantidade do meio de moagem (Kg);

Vu: Volume útil do moinho (L);

d: densidade do meio de moagem (g/cm³);

p: percentual de ocupação aparente do meio de moagem;

0,60: fator que se considera para o volume ocupado por bolas, o restante são espaços vazios.

Em relação à quantidade de produto a moer não existe uma regra geral, mas algumas indicações são importantes tais como: a barbotina formada deve cobrir ligeiramente as bolas e o mais eficaz ainda é o teste industrial, avaliando na prática os resultados mais positivos para cada indústria.

Voltando ao processo de fabricação, da louça sanitária, a carga do moinho também é composta por: feldspato, argila, quartzo e caulim. Após a moagem a massa é descarregada e misturada a massa retorno (massa que retorna da produção) e ao Scrap (suspensão composta por peças defeituosas ou retraço de massa que sofre diluição com água e silicato para favorecer a defloculação).

Quando os tanques são formados, composto por proporções distintas de massa virgem (moinho), scrap e massa de retorno, a massa é novamente analisada e se estiver liberada, segue para a produção.

Na processo produtivo, a barbotina chega aos moldes de gesso, via tubulação e permanece nos mesmos durante um certo tempo até que a água contida na suspensão seja absorvida pelo gesso do molde e as partículas sólidas se acomodem em sua superfície, formando então a parede da peça. O produto, assim formado apresentará uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso. Após a fundição, os moldes são submetidos à uma injeção de ar comprimido, para expelir a água de seu interior e permitir que os mesmos sejam reutilizados. Atualmente tem-se difundido a fundição sob pressão em moldes de resina porosa.

2.7.4 Secagem e Cozimento

Seja qual for o processo de conformação escolhido, uma peça cerâmica apresenta uma porosidade significativa e uma resistência que é inadequada para maioria das aplicações práticas.

A Peça pode conter ainda algum líquido (como por exemplo a água) que foi adicionada para auxiliar na operação de conformação. É necessário eliminar esta água de forma lenta e gradual até um teor suficientemente baixo, de 0,8% a 1,5% de umidade residual. O líquido em questão é removido pelo processo de secagem e a densidade e resistência são melhoradas através de um tratamento térmico (cozimento).

Os processos de secagem e cozimento são críticos no sentido de que defeitos como trincas, empenamentos, podem ser introduzidos durante estas operações Callister (1999).

Secagem – No início do processo de secagem, as partículas de argila são separadas umas das outras por uma fina película de água, com o progresso do processo de secagem esta água é removida e a separação entre as partículas diminui o que é evidenciado pela contração de volume, os estágios de remoção de água das partículas de argila durante a secagem pode ser visto na Figura 2.5.

Durante a secagem é crítico a taxa de remoção da água, a secagem na região interna é realizada através da difusão das moléculas de água para superfície, onde ocorre a evaporação, se a taxa de evaporação for maior, a superfície irá secar e como consequência irá contrair em volume mais rapidamente que o interior, formando defeitos como os mencionados acima.

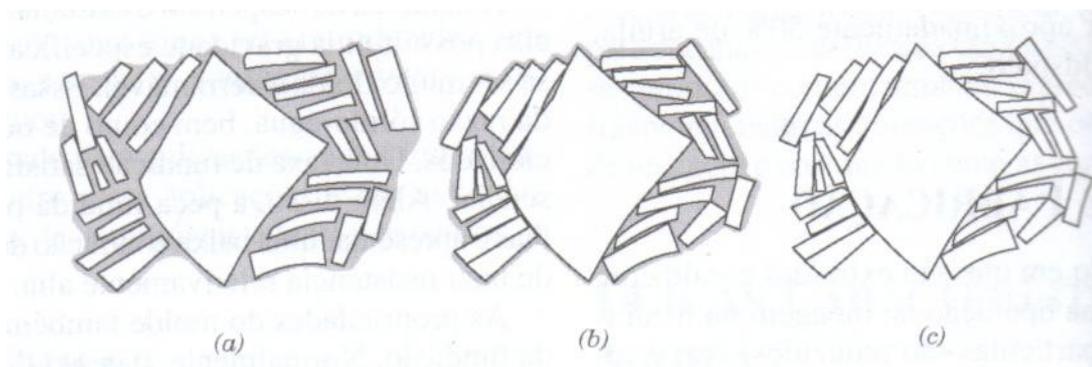


Figura 2.5 – Vários estágios na remoção de água existente entre partículas de argila durante a secagem. (a) corpo molhado. (b) corpo parcialmente seco. (c) corpo completamente seco. (Fonte: Callister, 1999).

Outros fatores influenciam a contração de volume, um deles é a espessura, quanto mais as peças forem grossas, maior a incidência de defeitos e contração de volume não uniforme. O tamanho das partículas também influencia, pois a contração de volume é maior na medida em que o tamanho das partículas diminui. De acordo com o (guia técnico ambiental da indústria cerâmica branca e de revestimento), o calor de secagem é fornecido principalmente por

queimadores a gás natural, atingindo temperaturas de 170^oC. É importante para a redução do consumo energético que a secagem seja rápida, eficiente e de baixo desperdício, controlando as taxas de aquecimento, circulação de ar, temperatura e umidade. Existem dois tipos de secadores vertical e horizontal, na indústria de louça sanitária usa-se o secador horizontal, onde as peças são introduzidas em diversos planos no interior do equipamento, e se movem horizontalmente por meio de roletes. O ar quente que entra em contracorrente com as peças, é produzido por queimadores situados nas laterais do forno, sendo que a temperatura máxima desse tipo de instalação é maior do que no caso dos secadores verticais, e os ciclos de secagem menores, o secador em questão está apresentado na Figura 2.6 abaixo:



Figura 2.6 - Peças na entrada de secador horizontal

Fonte: Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.

Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br>.

2.7.5 Esmaltação e Decoração

Após a secagem, o produto recebe uma camada fina e contínua de um material denominado esmalte ou vidrado, que após a queima adquire aspecto vítreo. Esta camada contribui para o aspecto estético, higiênico e melhora algumas das propriedades físicas, principalmente de resistência mecânica e elétrica. A composição dos esmaltes (vidrados) é bastante variada, e sua formulação depende as características do corpo cerâmico, das características finais do esmalte e da temperatura de queima. Sua preparação ocorre na forma de uma suspensão aquosa, cuja viscosidade é ajustada para cada tipo de aplicação.

Os esmaltes (vidrados) podem ser classificados em cru, de fritas ou uma mistura de ambos:

Esmalte cru – É formado por uma mistura de matérias-primas, apresenta baixa granulometria e é aplicado em suspensão, à uma superfície cerâmica. Durante o processo de queima a mistura se funde, aderindo ao corpo cerâmico e adquirindo o aspecto vítreo durante o resfriamento, isto faz com que a peça fique impermeável. Este tipo de esmalte é próprio

para peças queimadas em temperaturas superiores a 1200 °C, como louça sanitária e peças de porcelana.

Esmalte de fritas – Estes vidrados, diferem dos crus por apresentarem em sua constituição um material denominado de frita. Este material é um composto vítreo, insolúvel em água, que é obtida por fusão e posterior resfriamento brusco de misturas controladas de matérias-primas (feldspato, quartzo, caulim, bórax hidratado, entre outros).

O processo de fritagem é aquele que consiste na insolubilização dos componentes solúveis em água após tratamento térmico, em geral, entre 1300 °C e 1500 °C, quando ocorre a fusão das matérias-primas e a formação de um vidro. Os esmaltes contendo fritas são utilizados em produtos submetidos a temperaturas inferiores a 1200 °C.

2.7.6 Produção do esmalte cerâmico - Consiste basicamente nas seguintes etapas: dosagem das matérias-primas, moagem e homogeneização a úmido em moinho de bolas, com posterior armazenamento em tanques com agitação. É necessário durante a produção de esmalte, a adição de um ou mais produtos químicos com a finalidade de proporcionar ou corrigir determinadas características, dentre os produtos podemos citar: ligantes, plastificantes, defloculantes, fluidificantes, anti-espumantes, etc. Nas Figuras 2.7 e 2.8 a seguir podemos ver a moagem dos esmaltes e sua estocagem.

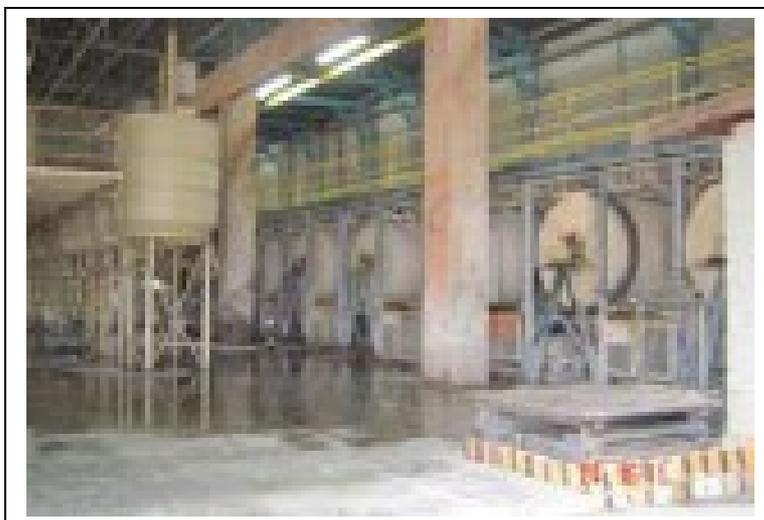


Figura 2.7 – Moagem de esmaltes



Figura 2.8 – Estocagem de esmaltes

Fonte: Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.

Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br>

2.7.6.1 Aplicação do esmalte - Os esmaltes podem ser aplicados no corpo cerâmico de diferentes maneiras e que dependem da forma, do tamanho, da quantidade e da estrutura das peças, incluindo também os efeitos que se deseja obter na superfície esmaltada. Entre eles podemos citar: imersão, pulverização, campânula, cortina, disco, gotejamento e aplicação em campo eletrostático. Em muitas indústrias e dependendo do segmento cerâmico o setor da esmaltação é totalmente automatizado. Na Figura 2.9 podemos ver a aplicação do esmalte na peça cerâmica por pulverização.



Figura 2.9 – Aplicação de esmalte por pulverização.

(Fonte: Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.

Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br>).

2.7.6.2 Corantes - Para conferir coloração aos esmaltes, são adicionados materiais denominados corantes, a formação da cor nos materiais vítreos pode ocorrer de três maneiras:

- por solução de íons cromóforos, geralmente, metais do grupo de transição (Cr, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, U e V).
- por dispersão coloidal de metais ou metalóides ou composto químico (ouro, prata e cobre).
- Por dispersão de cristais coloridos (pigmentos cerâmicos).

Enquanto que os óxidos corantes são pouco estáveis em temperaturas elevadas e no meio que se encontram imersos, gerando cores pouco constantes ou reprodutíveis, os pigmentos cerâmicos são estruturas inorgânicas, as quais são capazes de desenvolver a cor e estabilizá-la em altas temperaturas e aos agentes químicos, resistindo aos ataques agressivos causados pelos vidrados devido à ação fundente de seus componentes, em outras palavras são compostos insolúveis ou que sua solubilidade não é significativa (Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos,2006).

A louça sanitária também é submetida a uma decoração, a qual pode ser feita por diversos métodos como a decalcomania. Neste caso é utilizado tinta que adquire sua característica final após a queima da peça.

2.8 Queima

Este processo de queima ocorre em seguida à secagem e à esmaltação, sendo que a primeira tem o papel de reduzir a umidade, prevenindo o excesso de água na peça e as conseqüentes trincas provocadas pelo surgimento de bolhas de vapor. As peças após a secagem e esmaltação seguem então para fornos contínuos onde recebem um tratamento térmico entre 800⁰C – 1700⁰C Durante esta etapa, a densidade é novamente aumentada, com a conseqüente diminuição da porosidade e a resistência mecânica melhora. A temperatura de cozimento depende porém da composição e das propriedades desejadas para a peça acabada.

Quando materiais a base de argila são aquecidos a temperaturas elevadas, ocorrem reações, uma delas é a vitrificação, ou seja a formação gradual de um vidro líquido que flui para dentro e preenche parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura de cozimento, bem como da composição do corpo.

A temperatura na qual a fase líquida se forma é reduzida pela adição de fundentes, como o feldspato. Uma contração de volume também acompanha esta fase, o grau de vitrificação, controla as propriedades à temperatura ambiente da peça cerâmica: resistência, durabilidade e densidade são melhoradas à medida que a vitrificação aumenta.

Isto é, durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa,tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases

cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. As reações provocadas nas etapas do ciclo de queima são:

- até 100⁰C: ocorre a eliminação da água livre não eliminada totalmente na secagem;
- até 200⁰C: elimina-se a água coloidal, que permanece intercalada entre as pequenas partículas de argila;
- de 350 a 650⁰C: combustão das substancias orgânicas contidas na argila;
- de 450 a 650⁰C: decomposição da argila com liberação de vapor;
- ~ 570⁰C: rápida transformação do quartzo;
- Acima de 700⁰C: reações químicas da sílica com a alumina, formando sílico-aluminatos complexos que dão ao corpo cerâmico suas características de dureza, estabilidade, resistência física e química;
- de 800 a 950⁰C: carbonatos se decompõem e liberam CO₂;
- Acima de 1000⁰C: os sílico-aluminatos que estão em forma vítrea começam amolecer, assimilando as partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade. Na Figura 2.10 podemos ver um forno contínuo e na Figura 2.11 as peças saído do forno.



Figura 2.10 – Forno Contínuo



Figura 2.11 – Peças saído do forno

Fonte: Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos. Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br>.

Em sumo, durante a sinterização ocorrem três estágios, conhecidos como teoria da sinterização: (Grupo Editoriale Faenza Editrice, Richerson, 1982 e Silva, et al, 1998).

I - etapa inicial ou formação da área de contato (necking stage): as partículas começam a unir-se entre si. Nesta etapa da sinterização não há um crescimento visível das partículas e a retração macroscópica é praticamente imperceptível.

II - diminuição do volume dos poros: com o tempo de sinterização, os poros (fases vazias) diminuem, e se tem um sistema formado por um material maciço e poros. Os poros são na realidade um reservatório de vazios, os vazios se difundem dentro da matriz e são aniquilados nos poros maiores no estágio intermediário, do qual os poros ainda são maiores e ao mesmo tempo ainda há bastante contorno de grão. Neste estágio a retração e a diminuição da porosidade apresentam uma velocidade maior que no estágio final.

III - formação da porosidade fechada: neste estágio, os poros tendem a conseguir uma forma esférica. A velocidade de sinterização diminui e o aumento da retração da peça cerâmica é muito menor do que na etapa anterior, sendo difícil determinar o término do processo de sinterização.

2.8.1 - Controles da operação de queima

Deve-se ter um rigoroso controle sobre a operação de queima, pois como vimos muitos defeitos de fabricação estão ligados diretamente a esta etapa. Por isso alguns fatores devem ser controlados, como o intervalo de queima, a operação gradual de aquecimento, seguida de um tempo de permanência na temperatura máxima especificada e o resfriamento adequado para que variáveis como retração linear e absorção de água estejam sob controle.

Os constituintes de alguns produtos podem apresentar variações de volume durante o aquecimento, assim como a apresentar variações de volume durante o aquecimento, assim como a transformação de inversão entre as formas polimórficas de quartzo de alta e baixa temperaturas, cristobalita e tridimita, respectivamente. Isto se traduz em um sério problema, uma vez que os produtos cerâmicos apresentam uma velocidade de aquecimento limitada e um elevado gradiente térmico pode provocar trincas e deve ser evitado segundo Van Vlack, (1973).

Por isso, as variáveis, tempo e temperatura, passam a ser regras básicas no controle da queima dos materiais cerâmicos. É possível a construção de uma curva de queima ideal para cada material, respeitando suas propriedades e características.

2.9 – Classificação e embalagem

Ao deixarem o forno, as peças resfriadas e acabadas são classificadas e embaladas, finalizando o processo de fabricação. O controle de qualidade do produto considera sua regularidade dimensional, aspecto superficial e características mecânicas e químicas.

A análise dos aspectos superficiais e das características mecânicas, tais como cor, trinca e empeno das peças é feita visualmente por um técnico e, em função do defeito encontrado, o produto é codificado e classificado numa linha pelos embaladores e, na outra, por um sistema automatizado de embalagem.

Após passar pelo controle de qualidade o produto é acondicionado em pallets de madeira e armazenado para comercialização. A seguir, na Figura 2.12 vemos um fluxograma da fabricação de louça sanitária.

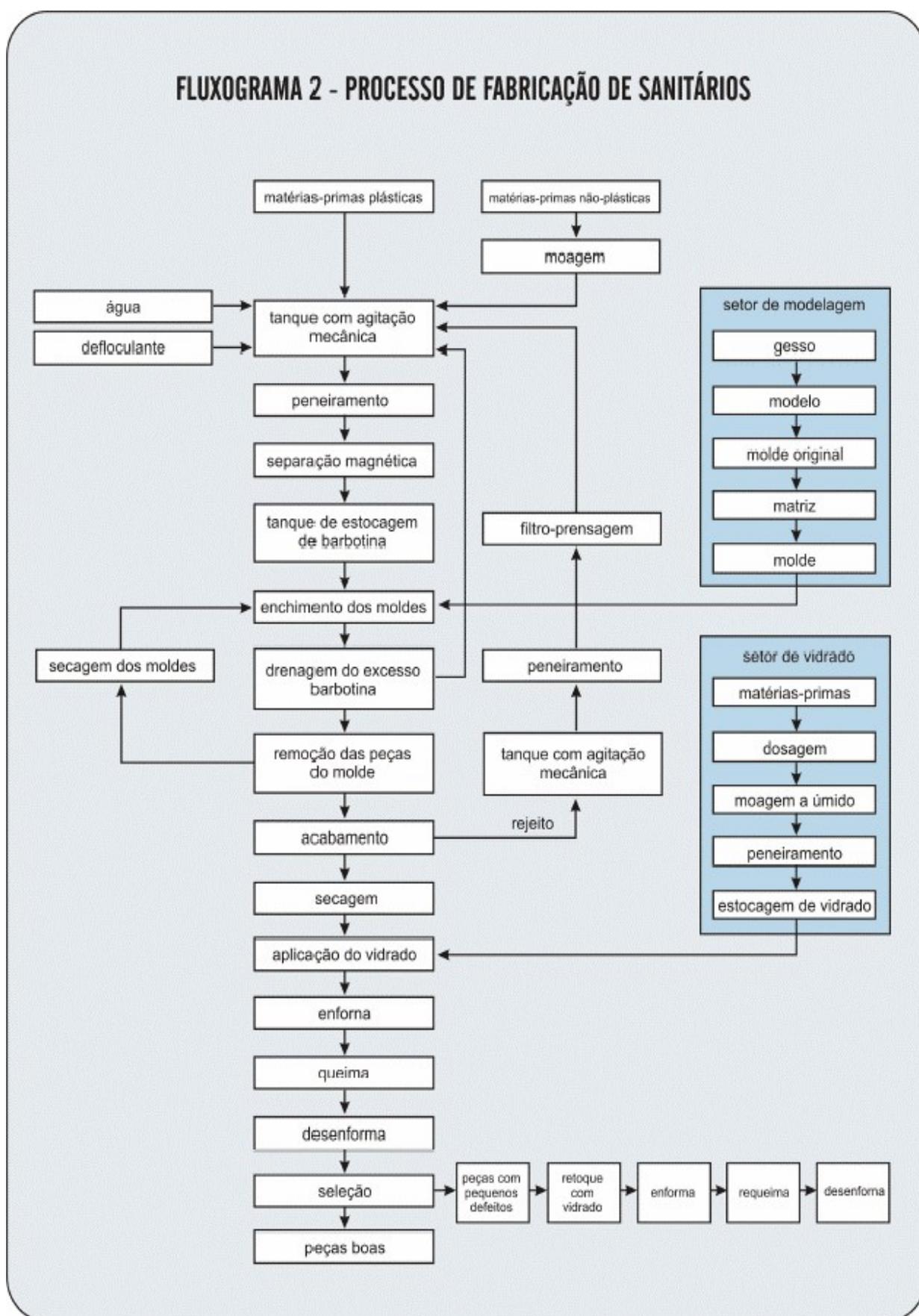


Figura 2.12 – Processo de fabricação de louça sanitária.
(Fonte: Associação Brasileira de Cerâmica).

2.10 – FABRICAÇÃO DOS MOLDES DE GESSO

O gesso se apresenta, normalmente, na forma de um pó fino, branco e com as seguintes composições:

- Hemidrato de cálcio beta ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) β – Principal elemento do gesso e tem composição centesimal de 93,79% de sulfato de cálcio (CaSO_4) e 6,21% de água de cristalização.
- Mistura de hemidrato de cálcio Beta ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) β com anidrita insolúvel (CaSO_4) - Mistura normalmente usada para produção de gesso para revestimento.
- Hemidrato de cálcio alfa ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) α – Apresenta cristais compactos, é facilmente solúvel em água.

Na cerâmica, muitas composições são possíveis para fabricação dos moldes, porém o gesso é universalmente usado devido a vantagens como: baixo custo, técnicas simples para produção de moldes a partir de modelos padrões, ao fato de que sua porosidade pode ser controlada e o fato de que pode ser secado e reutilizado.

Segundo Van Vlack, (1973) a porosidade do molde de gesso, e então sua habilidade de retirar a água da barbotina, é, em proporção, igual à quantidade de água necessária à mistura de gesso, a resistência mecânica do molde é certamente diminuída pela alta absorção; entretanto, a velocidade de absorção é rapidamente aumentada quando há áreas porosas maiores dentro do molde. Nas Figuras 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16 podemos ver a fabricação dos moldes, a matriz original e os moldes de gesso em uso na produção.



Figura 2.13 – Fábrica de moldes de gesso



Figura 2.14– Matriz dos moldes

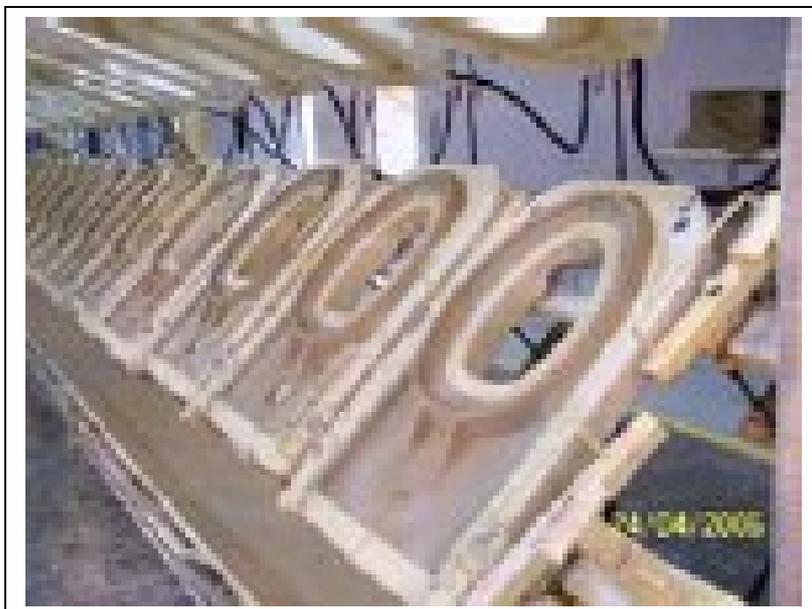


Figura 2.15 – moldes abertos na produção



Figura 2.16 – Moldes em operação

Fonte: Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.
Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br>.

2.11 – EFLUENTES LÍQUIDOS E RESÍDUOS SÓLIDOS

2.11.1– Efluentes líquidos

A geração de efluentes líquidos nos processos cerâmicos advém principalmente das águas de limpeza das unidades de preparação, dos moldes de fundição, dos processos de esmaltação, engobe e da decoração. sólidos da evaporação, cloro, sulfatos, fosfatos, ácido silícico, cálcio, magnésio, boro, zinco, chumbo, cádmio, cromo, cobre, níquel e cobalto oriundos de produtos como esmaltes, resinas e da própria argila.

Esse efluente líquido, se lançado sem tratamento prévio em um corpo de água, pode acarretar em sérios problemas à biota, devido à alteração das características químicas naturais do corpo d'água, como por exemplo, a contaminação de solos, de aquíferos e de sedimentos no leito dos rios e lagos, cuja consequência é seu assoreamento.

Na fabricação de louça sanitária, a geração de efluente ocorre predominantemente como água de limpeza das unidades de processo, das unidades de fundição ou nos processos de esmaltação. Este efluente contém os mesmos componentes da matéria-prima. A Tabela 2.6 abaixo, apresenta as concentrações do efluente tratado e e as cargas diárias correspondentes de uma planta de louça sanitária (composição após sedimentação):

Tabela 2.6 - Concentrações de poluentes no efluente tratado

Fonte: EIPPCB (2004).

Parâmetro	Planta 1 Concentração (mg/m ³)	Planta 2 Concentração (mg/m ³)
Zinco	0,05	1,0
Níquel	< 0,01	< 0,2
Chumbo	< 0,01	< 0,2
Cobre	< 0,01	< 0,2
Cromo	< 0,01	< 0,2
Cromo VI	< 0,05	< 0,01
Cobalto	< 0,01	< 0,2
Estanho	< 0,01	< 0,2
Cadmio	< 0,005	< 0,1
Antimônio	< 0,001	< 0,2
Bário	0,32	6,4
Sulfato	53	1060
PH	7,7	-

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para realização do trabalho em questão, foram utilizadas matérias-primas e o lodo de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria cerâmica (louça sanitária) localizada no nordeste do Brasil. As matérias-primas utilizadas no experimento se encontram na Tabela 3.1 abaixo, a matéria-prima denominada PC é reflexo de uma reciclagem de produtos que por motivo de defeito de fabricação após queima foram destinados a quebra.

Tabela 3.1 – As matérias-primas usadas na experiência e suas propriedades

<i>Matérias-primas</i>	<i>Propriedades</i>
Argila 1	Confere resistência mecânica
Argila 2	Confere resistência mecânica
Argila 3	Melhor escoamento à massa cerâmica
Caulim	Confere velocidade de deposição alta
Feldspato	Material rico em potássio
Lodo	Matéria-prima proveniente da ETE
Areia quartzosa	Confere resistência
PC	Matéria-prima extra.

Utilizando um aplicativo, foram formuladas quatro amostras de massas cerâmicas com os seguintes percentuais de lodo (1,5%, 2,5%, 9,75% e 11,00%). As matérias-primas são provenientes da região nordeste.

Todos os equipamentos utilizados nesta experiência, bem como os moldes de gesso e os equipamentos para os ensaios de resistência mecânica foram fornecidos pela indústria cerâmica que serviu de laboratório para realização da experiência.

As massas produzidas foram comparadas com uma massa cerâmica utilizada na fabricação de louça sanitária em questão (fábrica de louça sanitária), denominada padrão.

3.2 - Metodologia

Foram formuladas quatro massas, utilizando um aplicativo cerâmico, com os percentuais de lodo apresentados no item anterior. Para garantir a homogeneidade dos resultados, as massas, foram produzidas de modo semelhante, em moinho de bolas no laboratório e depois de beneficiadas, as massas foram conformadas em moldes de gesso, obtendo com isso, os corpos de prova, que por sua vez, foram analisados com relação as seguintes propriedades: retração linear de secagem e queima, absorção de água, tensão de ruptura à flexão crú e queimado, cor após queima, entre outros.

Estes ensaios foram realizados segundo métodos propostos por Santos (1962). Abaixo na figura 3.1, podemos ver um fluxograma esquemático da experiência.

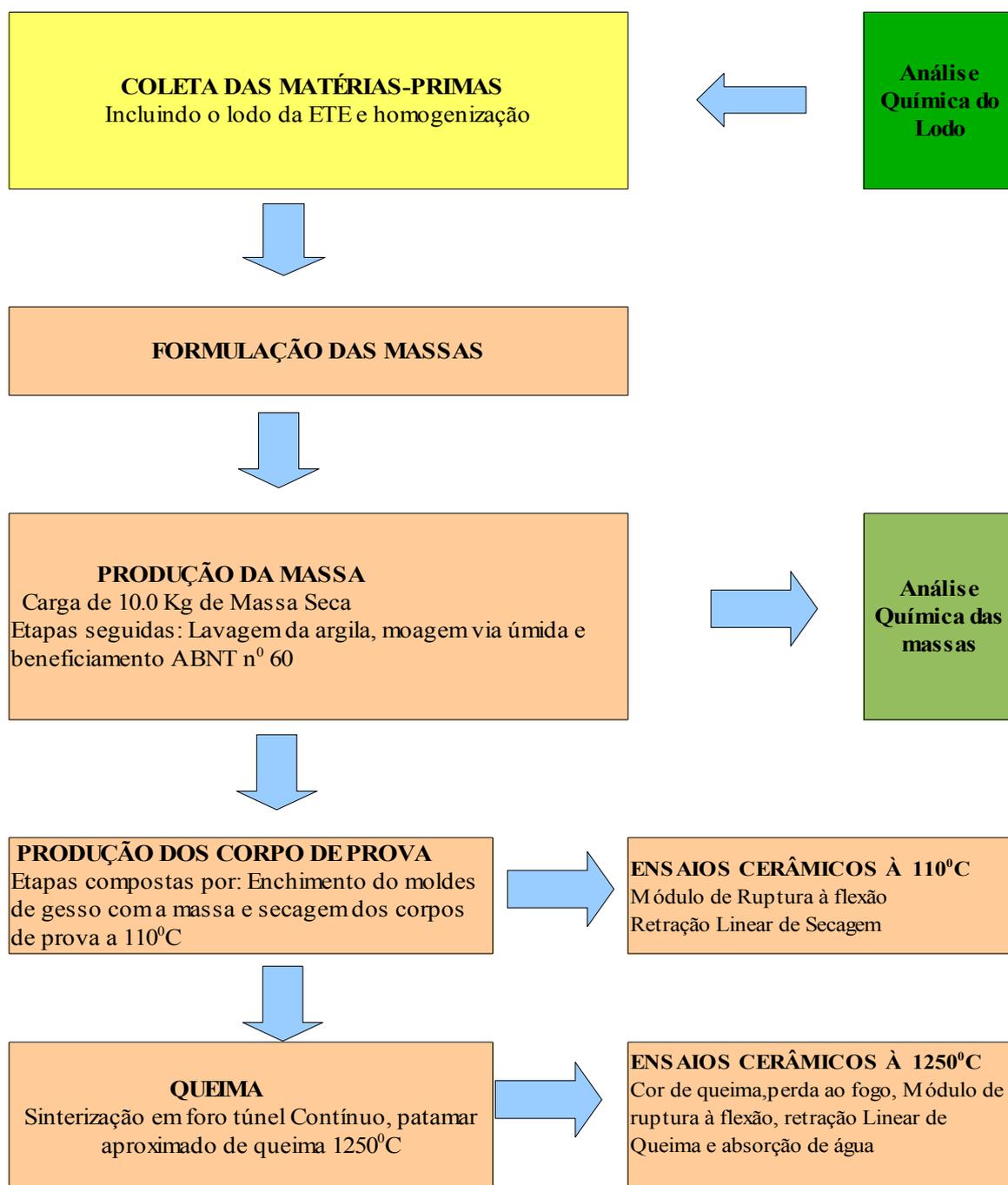


Figura 3.1 – Fluxograma esquemático da experiência.

Atendendo um requisito para o aproveitamento deste lodo, foi realizada uma análise química no mesmo, por fluorescência de raio X para conhecer melhor o resíduo.

3. – Produção da Massa

As massas contendo o lodo e a massa padrão, cujas formulações estão apresentadas na Tabela 3.2, foram produzidas em duas etapas, a primeira foi a diluição das argilas que por sua vez, são matérias-primas plásticas (diluição das argilas na água, utilizando silicato de sódio como defloculante em agitação mecânica e depois beneficiamento em peneira ABNT n^o 60) e a segunda etapa consiste em moagem dos materiais não plásticos em moinho de bolas com carga de 10,0 Kg (base seca), as argilas entram na moagem já diluídas, isto é, são usadas como via úmida. Após a moagem foi realizada a liberação destas massas através da análise do resíduo que ficou entre 5 – 6% de retenção na peneira ABNT n^o 325.

Com a finalidade de uniformizar o tamanho das partículas presentes na massa, após o descarregamento a mesma foi beneficiada em peneira ABNT n^o 60.

Tabela 3.2 – formulações usadas na experiência e massa padrão.

MATÉRIAS PRIMAS	COMPOSIÇÕES (%)				
	MASSA PADRÃO	MASSA 1	MASSA 2	MASSA 3	MASSA 4
Argila 1	2,88	2,5	2,5	2,88	2,88
Argila 2	3,82	2,5	2,5	3,32	3,32
Argila 3	26	26	26	26	26
Caulim	4,55	3,8	2,8	4,55	4,55
Feldspato	33,25	50	50	32,5	40
Lodo	2,5	1,5	2,5	9,75	11
PC	7,5	2,5	2,5	4,55	1,75
Areia	10,5	11,2	11,2	10,5	10,5
Granito	9	-	-	-	-

3.4 Preparação dos corpos de prova

Após a preparação das barbotinas, as mesmas foram vertidas em moldes de gesso e após o tempo de fundição determinado, os corpos de prova foram retirados dos moldes.

Em seguida os corpos de prova foram para estufa à 110⁰C, com a finalidade de se retirar a água excedente, após 24 horas, uma parte das amostras foi retirada da estufa para os ensaios após secagem a 110⁰C e a outra parte foi sinterizada em forno túnel contínuo a temperatura de aproximadamente 1250⁰C. As amostras foram submetidas às mesmas condições de queima.

3.5 Ensaios de materiais cerâmicos

As amostras, tanto a massa padrão como as que estão sendo analisadas foram submetidas aos seguintes ensaios: módulo de ruptura à flexão crú e queimado, retração linear de secagem, queima e total, perda ao fogo, cor após queima, absorção, acordo massa-esmalte, Steger e expansão por umidade.

Estes ensaios foram sugeridos por Santos (1962) os parâmetros para cada ensaio está na Tabela 3.3 a seguir:

Tabela 3.3 – Parâmetros avaliados nos ensaios cerâmicos

Ensaio	Parâmetros avaliados	Temperatura
Retração Linear	Retração após secagem	110 ⁰ C
	Retração após queima	1250 ⁰ C
	Cor após queima	1250 ⁰ C
	Absorção de água	1250 ⁰ C
Módulo de ruptura à flexão	Resistência Mecânica em crú	110 ⁰ C
	Resistência Mecânica após queima	1250 ⁰ C
Método do anel esmaltado	Acordo massa-esmalte	1250 ⁰ C
Steger	Acordo massa-esmalte	1250 ⁰ C
Expansão por umidade	Expansão de materiais cerâmicos causado pela adsorção de água	1250 ⁰ C

3.5.1 – Módulo de Ruptura à flexão (MRF)

As amostras foram colocadas no analisador de resistência à flexão a três pontos, seguindo os parâmetros determinados para cada condição conforme Tabela 3.4, normatizado para ensaios de louça sanitária. Após a ruptura de cada corpo de prova, foram medidas as dimensões das seções transversais de cada amostra, no local da ruptura e foi observado as cargas necessárias para o rompimento.

Tabela 3.4 – Parâmetros usados no ensaio de Módulo de ruptura para as amostras de experiência e amostra padrão.

Condição das amostras	Perfil transversal da amostra	Distância entre os cutelos (cm)	L	Carga aplicada P (N)	Temperatura °C
Cru	Circular	10 cm		75N	110 ⁰ C
Queimado		15 cm		600 N	1250 ⁰ C

Os valores encontrados foram lançados na equação 3.1 e assim foram calculados os módulos de ruptura à flexão cru e queimado.

$$\text{MRF} = \frac{8 \times P \times L}{\pi \times D^3} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

P: Carga necessária para ruptura;

L: Distância entre cutelos;

D: diâmetro do corpo de prova no local da ruptura;

3.5.2 – Retração Linear

Este ensaio, tem a finalidade é avaliar a redução de volume do corpo de prova após a secagem e queima além de explicar indiretamente o ensaio dimensional mencionado na NBR 15099:2004.

Existem dois tipos de retração: uma que ocorre antes da queima a 110⁰C e outra é a retração após sinterização a 1250⁰C. Para a realização do ensaio, primeiro mede-se o comprimento inicial no molde (CI), em seguida conforma-se o corpo-de-prova no mesmo através da massa de barbotina inserida, depois do tempo de fundição adequado para que o corpo-de-prova fique consistente, ocorre o destacamento deste material do molde e o mesmo é levado à estufa 110⁰C durante 24 horas. Após este tempo, retira-se da estufa e após esfriar em temperatura ambiente, com um paquímetro, mede-se novamente o corpo-de-prova para obter o comprimento a seco (CS).

Em seguida a esta determinação, o corpo-de-prova é levado ao forno de produção para a queima em temperatura de aproximadamente 1250⁰C, num ciclo aproximado de 12horas. Após a sinterização este corpo-de-prova é novamente medido e tem-se então o comprimento queimado (CQ) do material. De posse destes valores, obtidos na experiência, podemos inserir nas equações (3.2), (3.3) e (3.4) para determinação da retração de secagem, de queima e total respectivamente.

O corpo de prova usado no ensaio, está apresentado na figura 3.2.

$$\text{Retração de secagem (\%)} = \frac{\text{CI} - \text{CS}}{\text{CI}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Retração de queima (\%)} = \frac{\text{CS} - \text{CQ}}{\text{CI}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Retração total (\%)} = \frac{\text{CI} - \text{CQ}}{\text{CI}} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

CI = Comprimento inicial;

CS = Comprimento após secagem (110⁰C);

CQ = comprimento após a queima (1250⁰C).



Figura 3.2 – Corpo de prova usado nos ensaios de retração, perda ao fogo e absorção.

3.5.3 – Perda ao fogo (PF)

Este ensaio avalia o percentual de material (água e matéria orgânica) que é perdido durante a sinterização. O ensaio é realizado com o mesmo corpo de prova usado no ensaio de retração e está apresentado na figura 3.2.

Pesa-se o corpo de prova após secagem à 110⁰C e após a queima em temperatura de 1250⁰C. Os resultados obtidos, foram lançados na equação 3.5 abaixo:

$$PF (\%) = \frac{PS - PQ}{PS} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

PS = Peso do corpo de prova após secagem à 110⁰C;

PQ = Peso do corpo de prova após secagem à 1250⁰C;

3.5.4 Absorção de água (A.A)

Este ensaio avalia a queima da peça cerâmica, através de sua porosidade, pela quantidade de água absorvida pela peça cerâmica após a sinterização. O corpo de prova utilizado no ensaio é o mesmo usado no ensaio de retração. Este ensaio também pode ser feito com regiões distintas do produto acabado (louça sanitária) segundo (ABNT NBR 15097:2004), sendo uma das faces da peça esmaltada e outra não.

O corpo-de-prova é pesado para determinação da massa seca (MS), logo em seguida o material é imerso em um recipiente com água, onde se eleva a temperatura da mesma até seu ponto de ebulição, permanecendo por 2 horas. Após 2 horas de fervura, deixa-se esfriar no próprio recipiente com água por 24 horas.

Novamente volta-se a pesar os corpos-de-prova para determinar a massa úmida (MU). Com posse destes números, determinamos então o percentual de absorção, utilizando a equação (3.6) a seguir:

$$\% \text{ Absorção} = \frac{\text{MU} - \text{MS}}{\text{MS}} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

MS = Peso do material seco;

MU = Peso do material úmido;

O valor encontrado não deve ser maior que 0,5%, este motivo se deve ao fato de que experiências em empresas de louça sanitária, mostraram que este percentual causa sérios danos ao produto e conseqüentemente ao cliente, pois a louça sanitária apresentará um alto índice de porosidade e com o passar do tempo o acúmulo de umidade nos poros causará expansão por umidade. Logo este é um valor normatizado pelas empresas deste ramo.

3.5.5 – Cor após queima

Consiste em avaliar a tonalidade do corpo cerâmico após a etapa de queima à 1250⁰C em forno túnel. Quando o corpo de prova (usado nos ensaios de retração) é retirado da estufa, onde permaneceu por um período de 24horas, à 110⁰C, é submetido a queima e posteriormente é avaliado com relação a cor.

3.5.6 – Ensaio de deformação

Inicialmente vertemos a barbotina em molde de gesso, sempre alimentando o molde com a massa para garantir um corpo de prova maciço, no ensaio de deformação a geometria do corpo de prova, difere dos demais ensaios.

Após o tempo de fundição adequado, o material é destacado do molde e antes de colocar o mesmo na estufa para perder o excesso de umidade, é feito um acabamento para se retirar as rebarbas superficiais.

Em seguida o corpo-de-prova, segue para a estufa à 110⁰C para secar por 24horas, após a secagem retira-se da estufa e deixa-o esfriar em temperatura ambiente. O corpo de prova frio é então colocado em suporte refratário e levado ao forno para sinterização à 1250⁰C.

Após a queima, é feita a medição da deformação do corpo de prova, utilizando uma escala padrão para medir deformação. A Figura 3.3 apresenta o corpo de prova usado no ensaio de deformação.

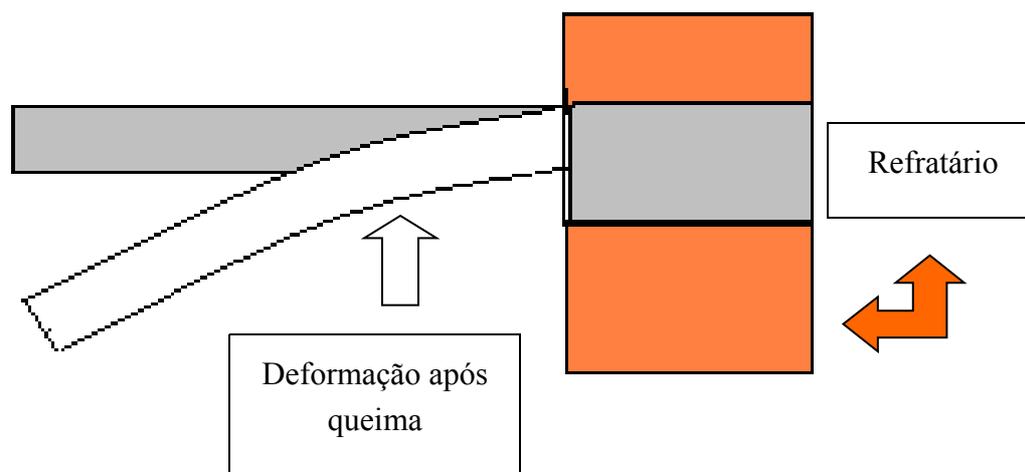


Figura 3.3 – Corpo de prova usado no suporte usado no ensaio de deformação

3.5.7 Ensaio de expansão por umidade (EPU)

Este ensaio com o autoclave em elevadas temperaturas e pressões tem sido utilizado para a previsão da EPU após longos períodos de tempo, através da aceleração da expansão dos corpos cerâmicos, um ensaio deste tipo é desejável a fim de se predizer o comportamento de produtos em serviço.

Segundo R.R. Menezes et al (2006) após a queima e durante o resfriamento, os materiais cerâmicos adsorvem vapor de água da atmosfera, este por sua vez se difunde pelo corpo cerâmico nas superfícies dos poros dentro da peça, provocando uma expansão irreversível.

Esta expansão ocorre lentamente, porém pode causar gretamento de esmaltes. O ensaio foi baseado na NBR 13 818 e foi usado o autoclave.

Primeiro com o uso de um micrômetro mediu-se o comprimento do corpo de prova queimado a 1250°C e, após 3 ciclos no autoclave, a uma pressão de 7 atm, foi determinando o comprimento final, sendo assim, os valores foram utilizados na equação (3.7).

L_0 = comprimento inicial do corpo de prova

L_f = Comprimento final do corpo de prova

$$\frac{L_f - L_0}{L_f} * 100 \quad (3.7)$$

3.5.8– Método do Anel Esmaltado

Este método consiste em avaliar a variação de distância entre as extremidades livres de um anel que foi esmaltado em uma de suas superfícies.

Para o ensaio usam-se anéis de massa cerâmica esmaltados na parte externa e queimados. Sobre o anel se fazem duas marcas a aproximadamente 0,5cm de distância; com um paquímetro mede-se exatamente a distância entre as marcas. Com uma serra de diamante corta-se o anel entre as marcas e medi-se novamente a distância entre eles.

Quando a peça é aquecida, de acordo com as tensões esmalte/suporte, ocorre o afastamento, significando tração sobre o esmalte ou a aproximação das mesmas com o esmalte estando sobre compressão e o risco de gretagem é grande. A figura 3.4 mostra as situações que podem ocorrer no ensaio.

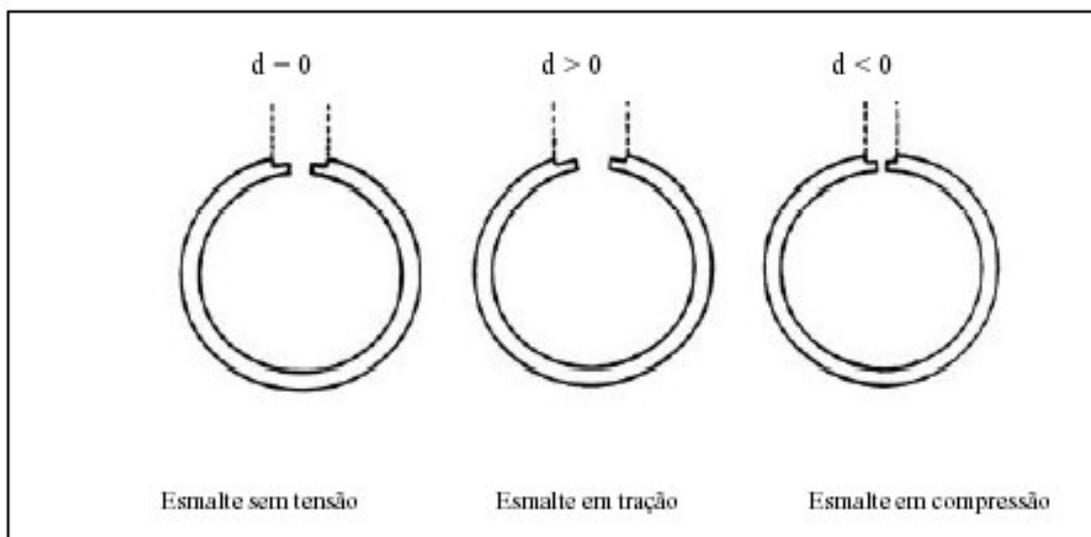


Figura 3.4 – Diagramas de anéis esmaltados

Fonte: (Amorós et al, 1989), (Walton, 1954), (Walton et al, 1953) e (Walton, 1954)

Segundo Peterson (Peterson, 2002) as vantagens deste ensaio são:

- Rapidez e sensibilidade;
- Permite que os resultados sejam expressos de acordo com um ciclo industrial.

E as desvantagens são:

- Pode ser aplicado somente para massas de colagem
- A precisão é inferior a outros métodos

A falta de acordo entre o esmalte e o suporte cerâmico ocasiona defeitos no produto acabado tais como empenamento (Côncavo e convexo), gretamento e lascamento Amaros, et al (1996).

O termo "gretamento" diz respeito às fissuras da superfície esmaltada, semelhantes a um fio de cabelo. Seu formato é, geralmente, circular, ou espiral, ou em forma de teia de aranha e é resultante da diferença de dilatação entre a massa e o esmalte, como já foi dito anteriormente. O ideal é que a massa dilate menos do que o esmalte.

Os ensaios Método do anel esmaltado e Steger, tem por finalidade avaliar este acordo entre a massa cerâmica e o esmalte, o primeiro ensaio foi baseado na metodologia usada por Neves (1999) e o segundo ensaio Steger foi baseado em Amorós et al (1989), Steger (1928), Martin (1950), Lauchner (1955) e Radford (1977).

3.5.9– Ensaio de Steger

Este consiste em determinar o estado de compressão ou tração do vidrado, medindo o empenamento positivo ou negativo que ocorre em uma barra chata de massa cerâmica esmaltada de um só lado e que já tenha sido submetida a um ciclo de queima. A Figura 3.5 mostra o aparato de medição do acoplamento esmalte suporte. O corpo de prova é colocado no aparelho com uma de suas extremidades engastada, estando a outra livre. A Figura 3.6 apresenta o engaste.



Figura 3.5 – Tensiômetro de Steger – Vista geral

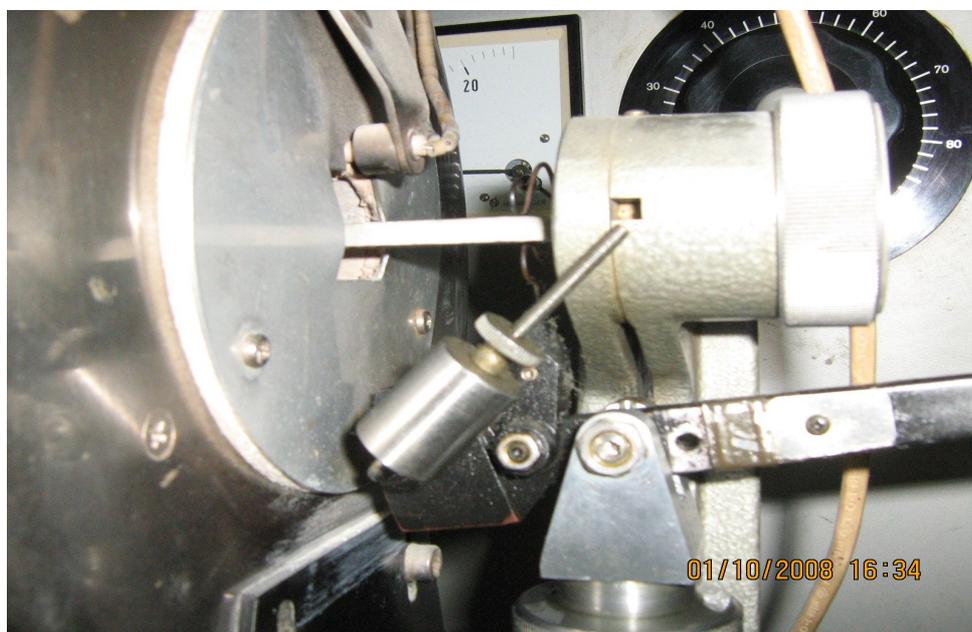


Figura 3.6 – Engaste do corpo de prova.

A peça tem forma retangular com uma faixa esmaltada no centro. As dimensões são de 30cm para a peça e de 15cm para a faixa esmaltada. A altura de esmalte deve ser controlada, pois esta determina o estado de tensões.

Inicialmente o corpo de prova foi preso no suporte e o mesmo foi introduzido no interior do forno, prendendo a extremidade do corpo de prova na barra de prolongamento, certificando-se que não encostou na parede do forno, o suporte foi então apertado e a barra prolongadora foi nivelada com o auxílio do balancim.

O papel para confecção do gráfico, foi ajustado com o auxílio do balancim para acertar a pena com a linha do gráfico e na seqüência o equipamento foi ligado. A temperatura do forno foi ajustada manualmente com o auxílio do potenciômetro conforme Tabela 3.5 abaixo:

Tabela 3.5 – Ajuste de temperatura no ensaio de Steger

Início	280⁰C	500⁰C	800⁰C
35V	40V	45V	desligar

Quando a temperatura de 800⁰C foi atingida, o equipamento foi desligado, retornando o potenciômetro ao 0, em seguida o gráfico foi desligado.

3.5.9.1 Interpretação do gráfico

O valor de compressão ou tração é dado pela diferença em milímetro da linha de início da curva em relação ao final da curva, conforme Figura 3.7 a seguir:

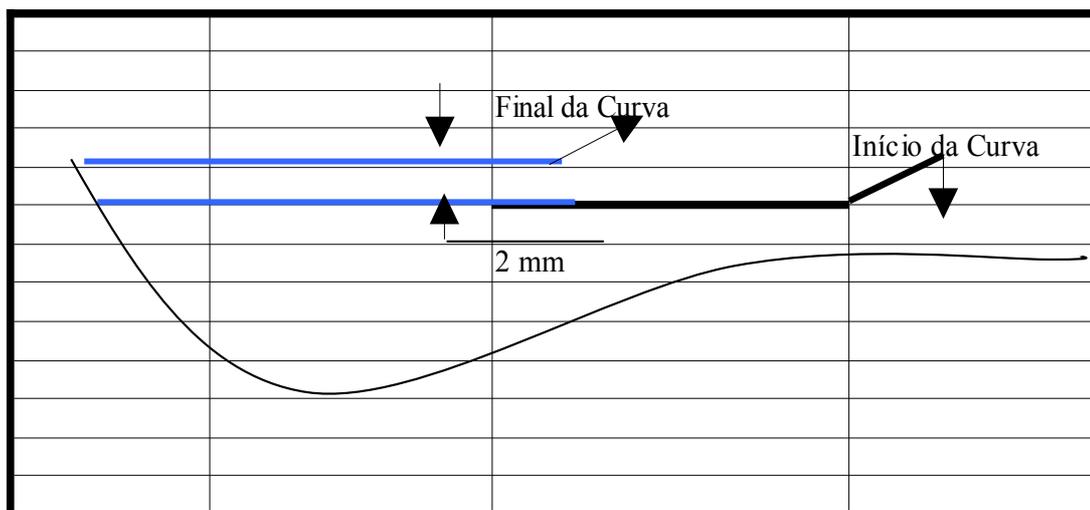


Figura 3.7 – Resultados ensaio de Steger

A diferença em milímetro é transformada em μm através da fórmula abaixo:

$$\frac{X}{25} \times 1000$$

Onde:

X = diferença em milímetro da linha de início da curva em relação ao final da curva

Tração = Quando a curva termina acima da linha de início da curva (valores negativos).

Compressão = Quando a curva termina abaixo da linha do início da curva (valores positivos).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os critérios usados para a escolha das matérias-primas foram a fusibilidade do feldspato, a plasticidade das argilas usadas na experiência e as características dos materiais após secagem e queima. Na Tabela 4.1 podemos ver as composições químicas teóricas das massas propostas e padrão.

Tabela 4.1 - Composições químicas teóricas das massas teste e Padrão

DETERMINAÇÕES	AMOSTRA DE MASSA (%)				
	MASSA PADRÃO	MASSA 1	MASSA 2	MASSA 3	MASSA 4
P F	5,65	5,27	5,2	5,97	6,07
SiO ₂	65,44	67	67,18	65,05	65,46
Al ₂ O ₃	21,7	20,5	20,33	22,07	21,46
Fe ₂ O ₃	1,25	1,13	1,14	1,29	1,23
TiO ₂	0,32	0,28	0,28	0,34	0,31
CaO	0,51	0,47	0,49	0,53	0,51
MgO	0,11	0,09	0,09	0,12	0,11
K ₂ O	2,45	2,83	2,85	2,35	2,53
Na ₂ O	2,1	2,06	2,08	1,71	1,85

Na tabela 4.2 abaixo, podemos observar a análise química do lodo e da massa padrão.

Tabela 4.2 – Análise química da Massa Padrão e do lodo.

Massa Padrão		Lodo	
P.F.:	5,65	P.F.:	6,04
SiO ₂ :	65,14	SiO ₂ :	64,64
Al ₂ O ₃ :	22,1	Al ₂ O ₃ :	20,51
Fe ₂ O ₃ :	1,24	Fe ₂ O ₃ :	1,08
TiO ₂ :	0,33	TiO ₂ :	0,29
CaO:	0,6	CaO:	1,34
MgO:	0,08	MgO:	0,18
K ₂ O:	2,2	K ₂ O:	2,3
Na ₂ O:	2,11	Na ₂ O:	2,11
ZrO ₂ :	0,13	ZrO ₂ :	0,85
P ₂ O ₅ :	0,11	P ₂ O ₅ :	0,12
BaO:	0,13	BaO:	0,11
		ZnO:	0,24

Onde podemos observar que o lodo apresenta composição química, semelhante a massa padrão.

4.1 – Ensaios Cerâmicos

Na Tabela 4.3 podemos observar os resultados da cor de queima das amostras após a sinterização a 1250°C.

Tabela 4.3 – Cor das amostras após a sinterização

Temperatura	Amostras			
Cor após queima a 1250°C	M1	M2	M3	M4
	Cinza	Cinza	Cinza	Cinza

Podemos observar nesta tabela que a coloração após a sinterização, foi a mesma para todas as amostras, vale salientar que está é a coloração da massa padrão após queima. A cor do material cerâmico após queima deve ser clara, devido a certas tonalidades de esmalte.

Na Figura 4.2 podemos acompanhar os resultados dos ensaios de retração de secagem e podemos ver que os corpos de prova obtidos com as massas M4 e M3 apresentaram uma maior retração.

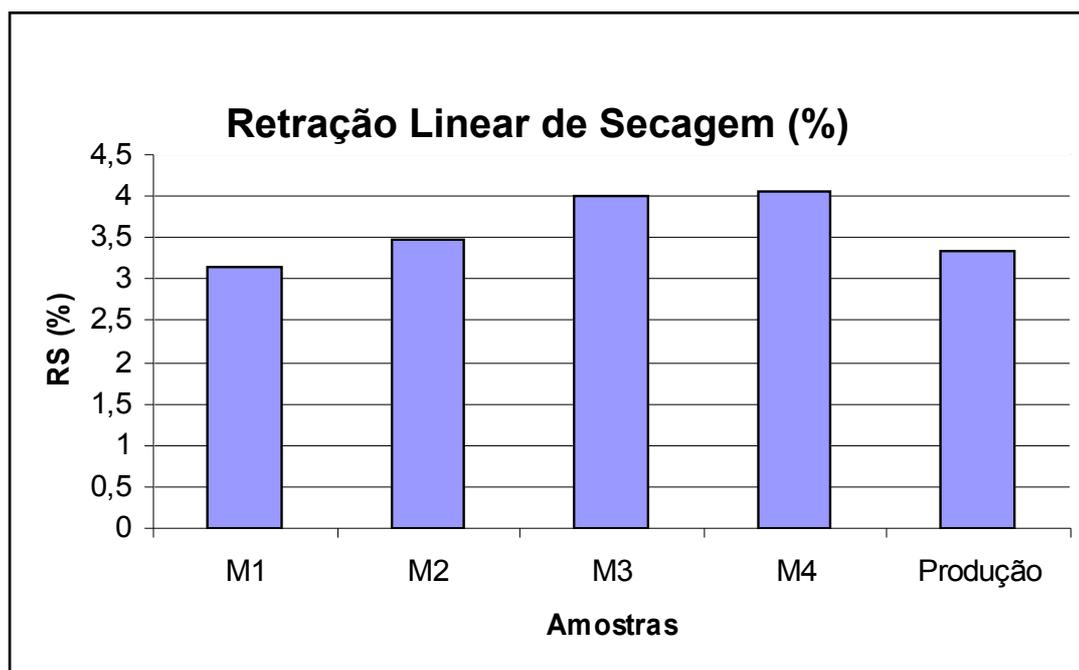


Figura 4.1 – Resultados do ensaio de retração de secagem

Os valores encontrados referente a retração de secagem para os corpos de prova das massas M1, M2, M3, M4 e massa padrão foram respectivamente: 3,14%, 3,49%, 3,99%, 4,07% e 3,35%. Os valores das massas M3 e M4 se justificam pelo fato de que em suas formulações apresentam maior teor de argila e esta matéria-prima apresenta menor granulometria e maior plasticidade, portanto estas massas necessitam de maior teor de água para adquirir a consistência adequada para o processo de conformação empregado, logo após a etapa de secagem apresentam maior contração.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 podemos ver os resultados das retrações de queima e total respectivamente.

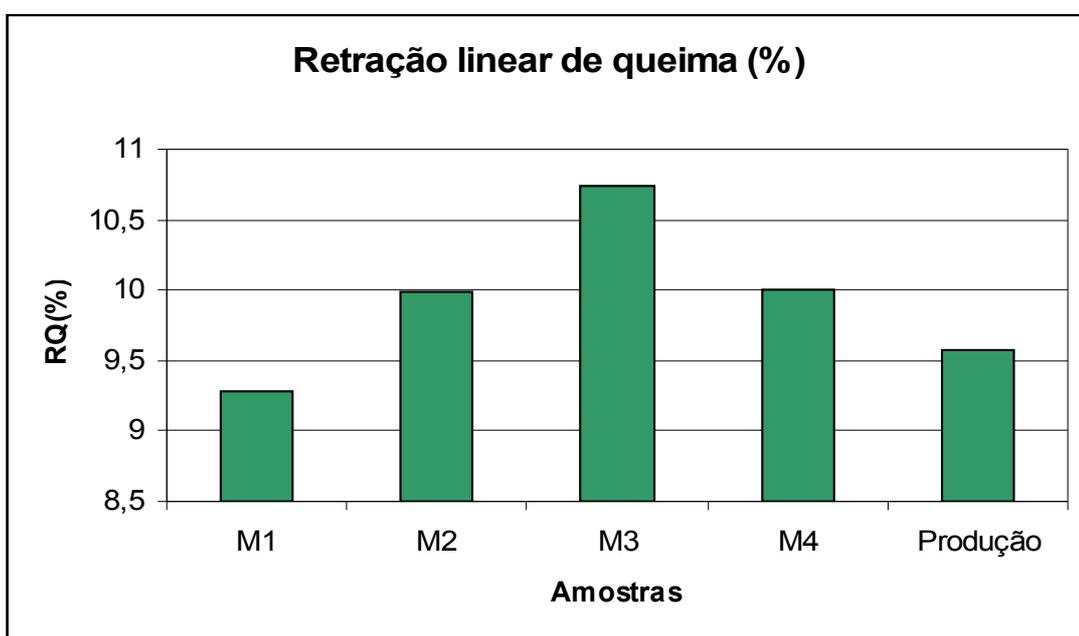


Figura 4.2 – Resultados do ensaio de retração de queima

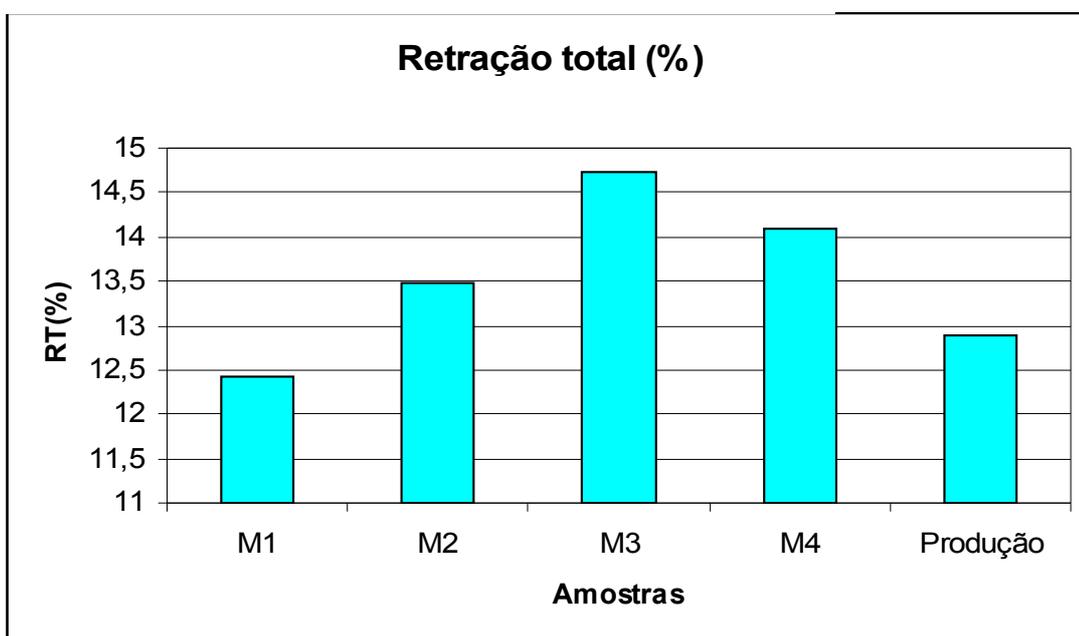


Figura 4.3 – Resultados da retração total

Em relação a retração de queima, cujos corpos de prova das massas M1, M2, M3, M4 e massa padrão apresentam os seguintes resultados respectivamente 9,28%, 9,99%, 10,74%, 10,01% e 9,57%. De acordo com estes valores e observando a Tabela 4.1 a composição química das massas, podemos ver que as massas M1 e M2 apresentam maior teor de álcalis e durante a queima, ocorre uma maior formação de fase líquida, ocorrendo a vitrificação que preenche parcialmente os poros entre as partículas refratárias, promovendo a densificação do corpo cerâmico e fazendo com que os corpos de prova das massas M1 e M2 apresentem menor retração de queima, aproximando-se da massa padrão.

O mesmo ocorreu com os resultados de retração total, onde os corpos de prova das amostras M1, M1, M2, M3, M4 e massa padrão apresentam os seguintes resultados respectivamente 12,43%, 13,48%, 14,73%, 14,08% e 12,89%.

Em relação ao ensaio de Perda ao fogo, podemos observar os resultados na figura 4.4 abaixo:

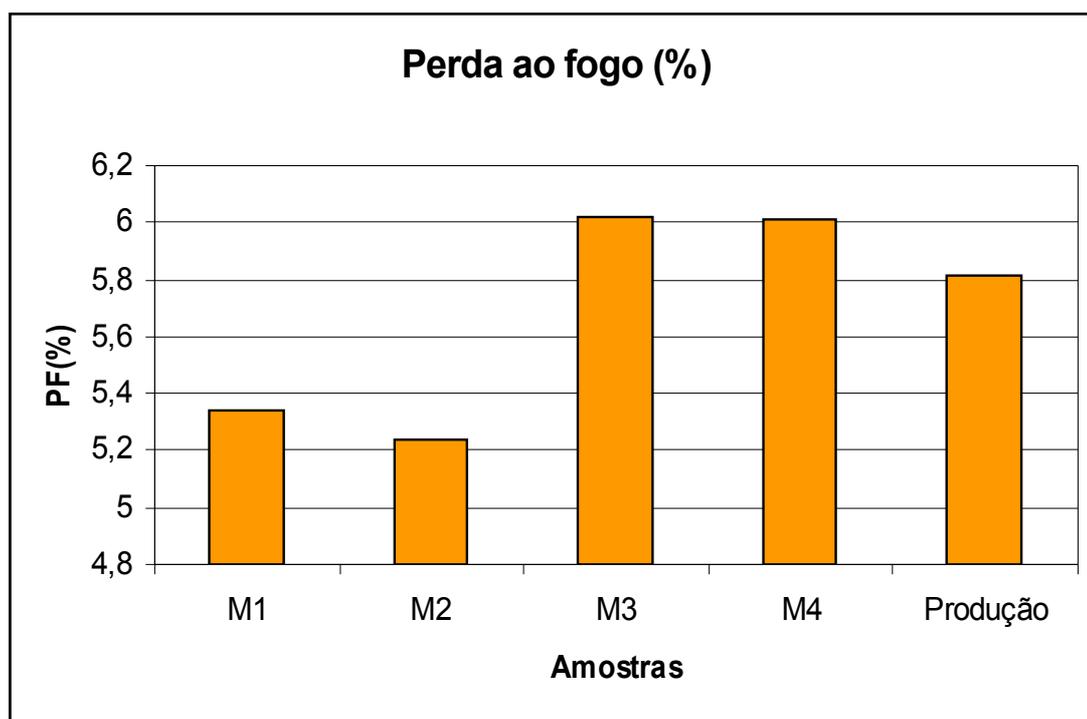


Figura 4.4 – Resultados dos ensaios de Perda ao fogo

Onde podemos observar que os corpos de prova referente as massas M3 e M4 aproximam-se da massa padrão, por apresentar maiores teores de compostos voláteis, isto é matéria orgânica. Os valores para as amostras M1, M2, M3, M4 e massa padrão foram respectivamente 5,34%, 5,24%, 6,02%, 6,01% e 5,81%. Nas figuras 4.5 e 4.6 podemos ver os resultados dos módulos de ruptura à 110°C e 1250°C respectivamente.

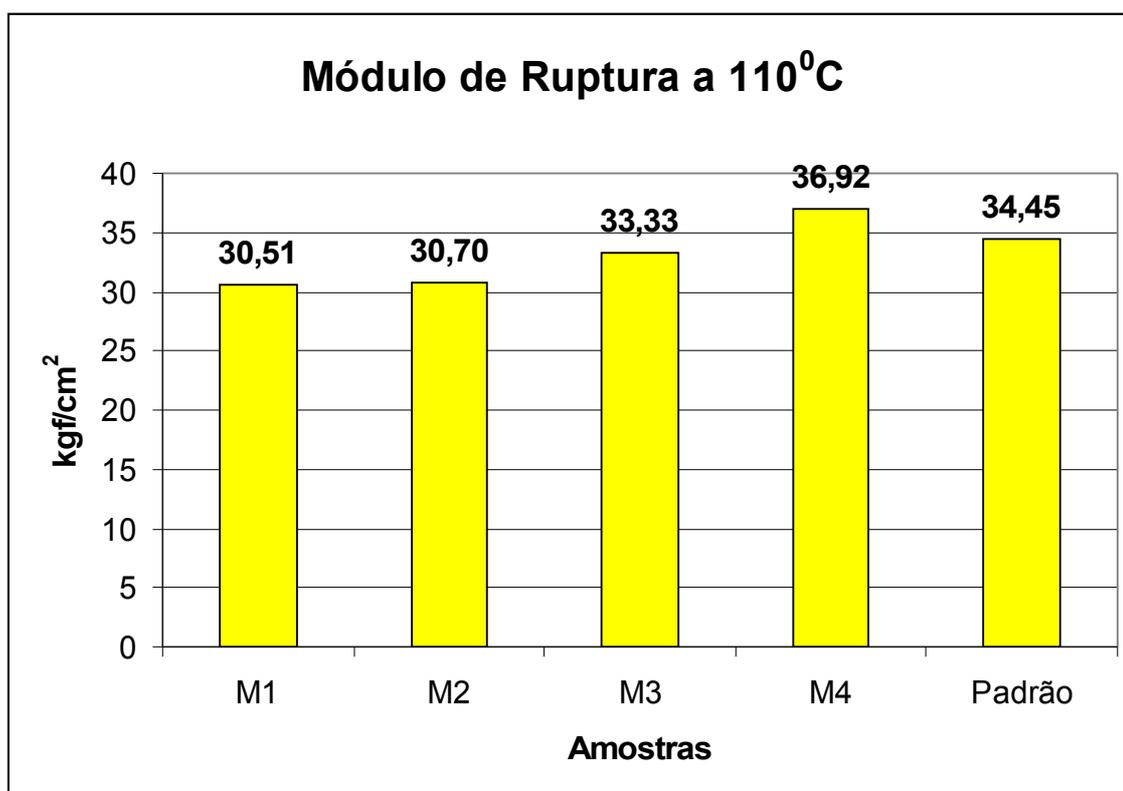


Figura 4.5 – Resultados dos módulos de ruptura a 110°C

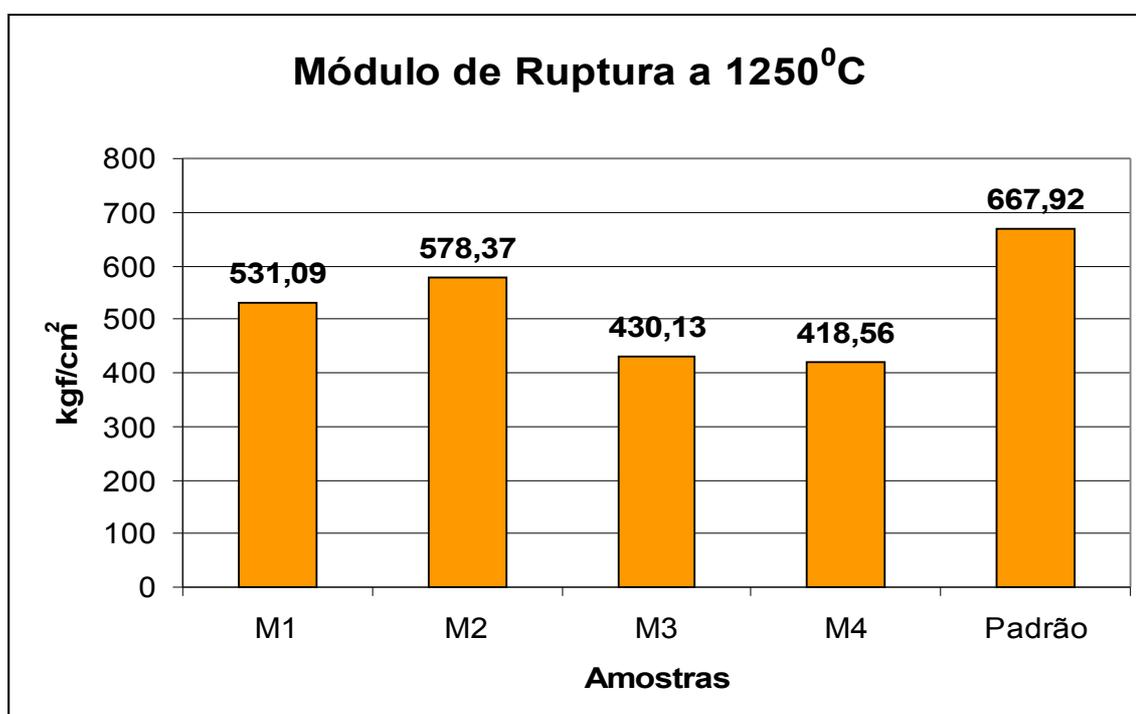


Figura 4.6 – Resultados dos módulos de ruptura a 1250°C

Analisando os gráficos anteriores, podemos observar os valores para os módulos de ruptura após secagem à 110⁰C dos corpos de prova obtidos com as massas M1 (30,51), M2 (30,70), M3 (33,33), M4 (36,92) e massa padrão (34,45). Os corpos de prova das massas M3 e M4 apresentaram valores superiores devido ao fato de possuir mais lodo em suas formulações e o mesmo está influenciando a compactação, favorecendo o melhor empacotamento, aumentando com isso a resistência após a secagem.

Em relação aos resultados do módulo de ruptura à 1250⁰C, cujos corpos de prova das amostras apresentaram os seguintes valores M1 (531,09); M2 (578,37); M3 (430,13); M4 (418,56) e Massa padrão (667,92). Podemos observar que M3 e M4 apresentam os menores resultados, já no ensaio de absorção, representado pela figura 4.7 a seguir, M3 e M4 apresentaram maiores resultados 1,31% e 0,81% respectivamente. Isto se deve a maior porosidade presente nestas amostras, pois atuam como concentradores de tensão atuando portanto na menor resistência mecânica após queima e a elevada porosidade atuou no aumento da absorção de água, o que para uso em louça sanitária já seria um valor elevado, podendo causar problemas no produto final. O valor normatizado pelas indústrias do ramo é 0,5%.

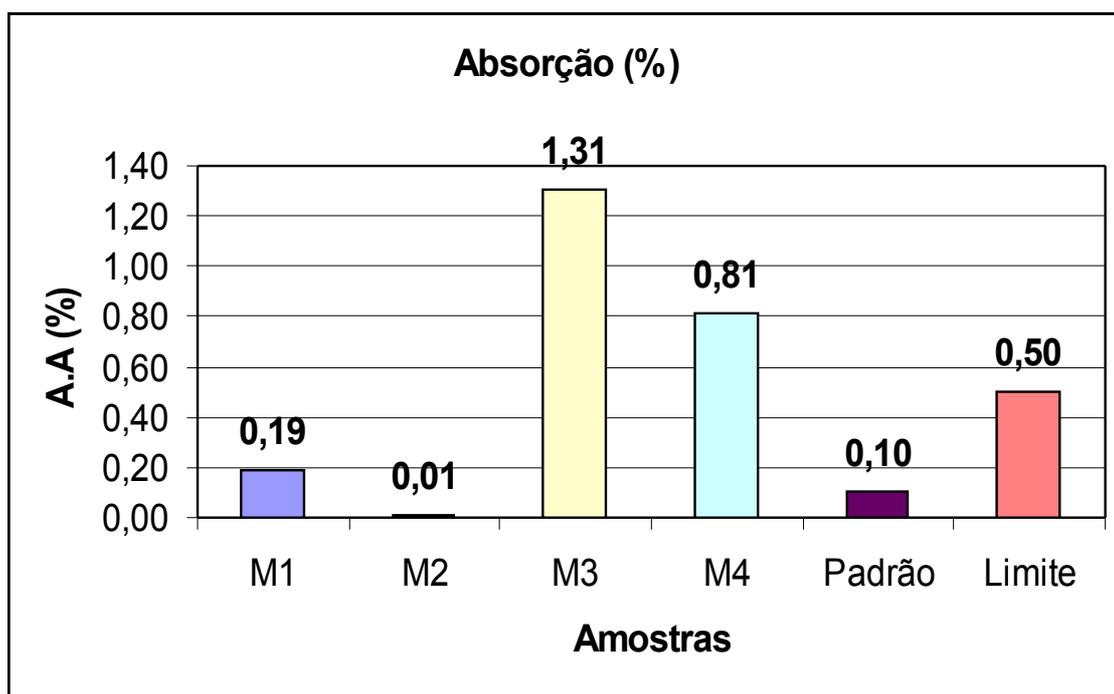


Figura 4.7 – Resultados do ensaio de absorção.

No gráfico de deformação, representado pela figura 4.8 os valores encontrados para os corpos de prova obtidos com as massas M1, M2, M3, M4 e padrão foram respectivamente 11,95; 11,47; 8,45; 9,40 e 8,85. Os corpos de prova M1 e M2 apesar de favorecerem maior estabilidade dimensional foram os que apresentaram maior deformação devido ao alto teor de álcalis em suas formulações e a fase líquida que é formada durante a queima ser maior.

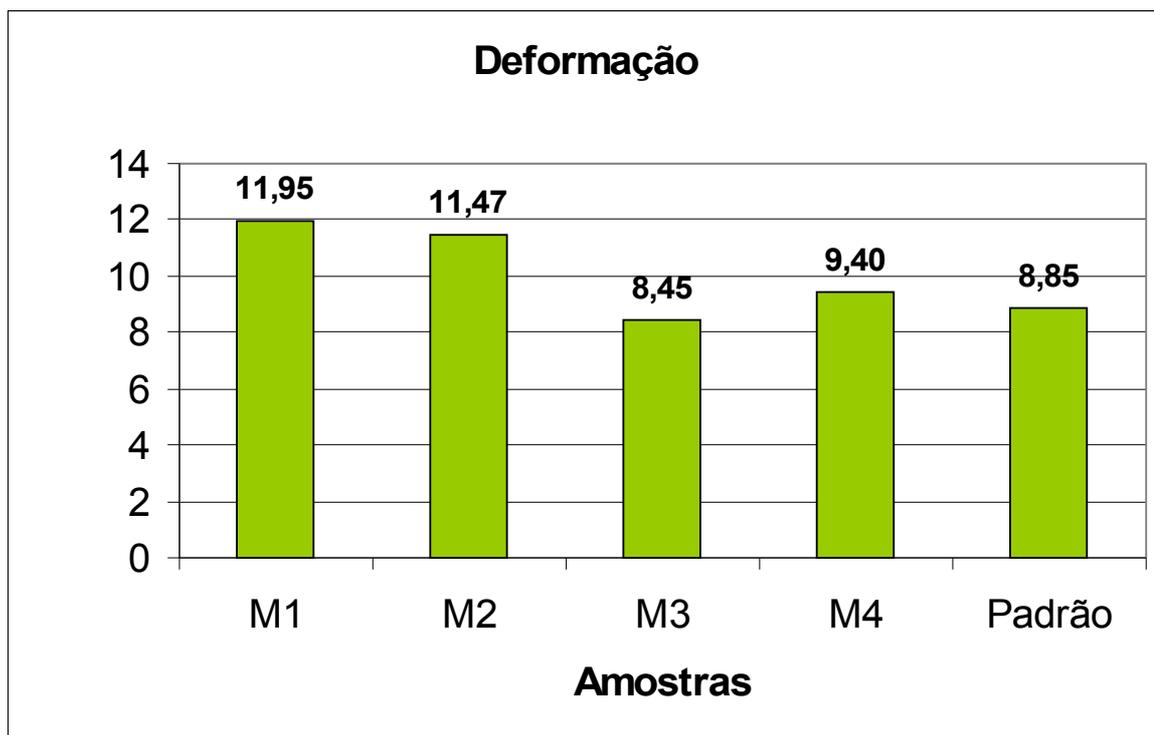


Figura 4.8 – Resultados do ensaio de Deformação.

No gráfico de expansão por umidade, representado pela figura 4.9 as amostras M1 e M2 apresentaram valores mais altos, devido ao maior percentual de álcalis, principalmente sódio e potássio, conforme resultados da análise química, dispostos na tabela 4.1 Estes valores contudo, estão dentro da especificação que é $<0,10$.

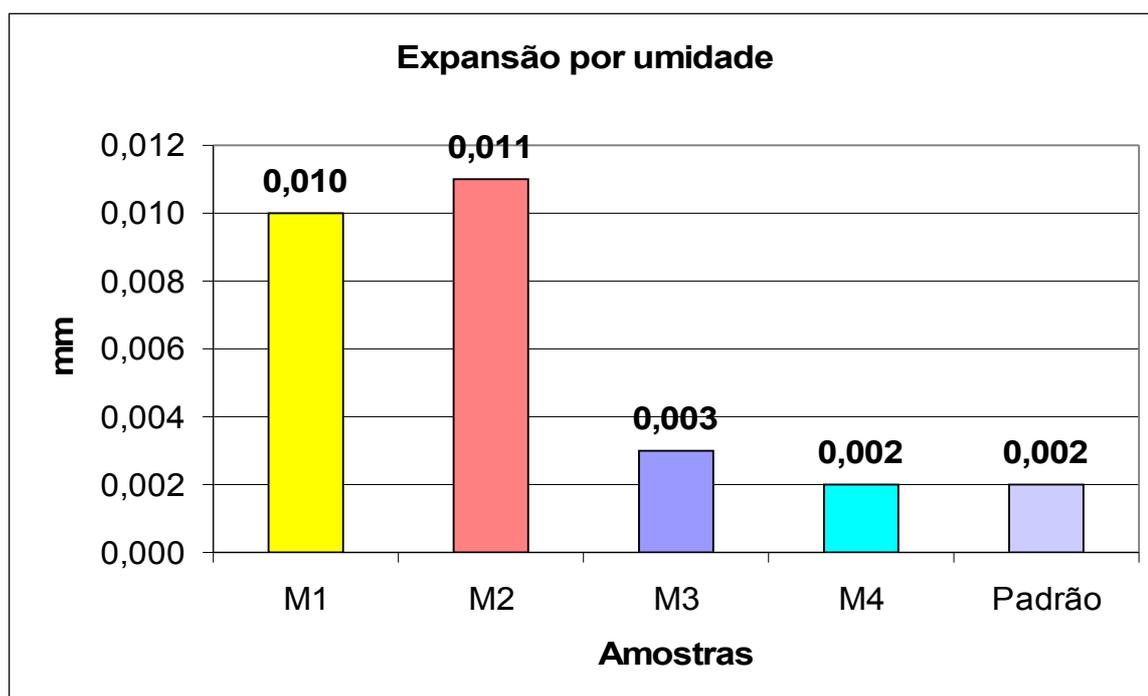


Figura 4.9 Resultados de EPU das amostras e Produção

Nas figuras 4.11 e 4.12 podemos ver os resultados relativos aos ensaios de acoplamento esmalte/suporte

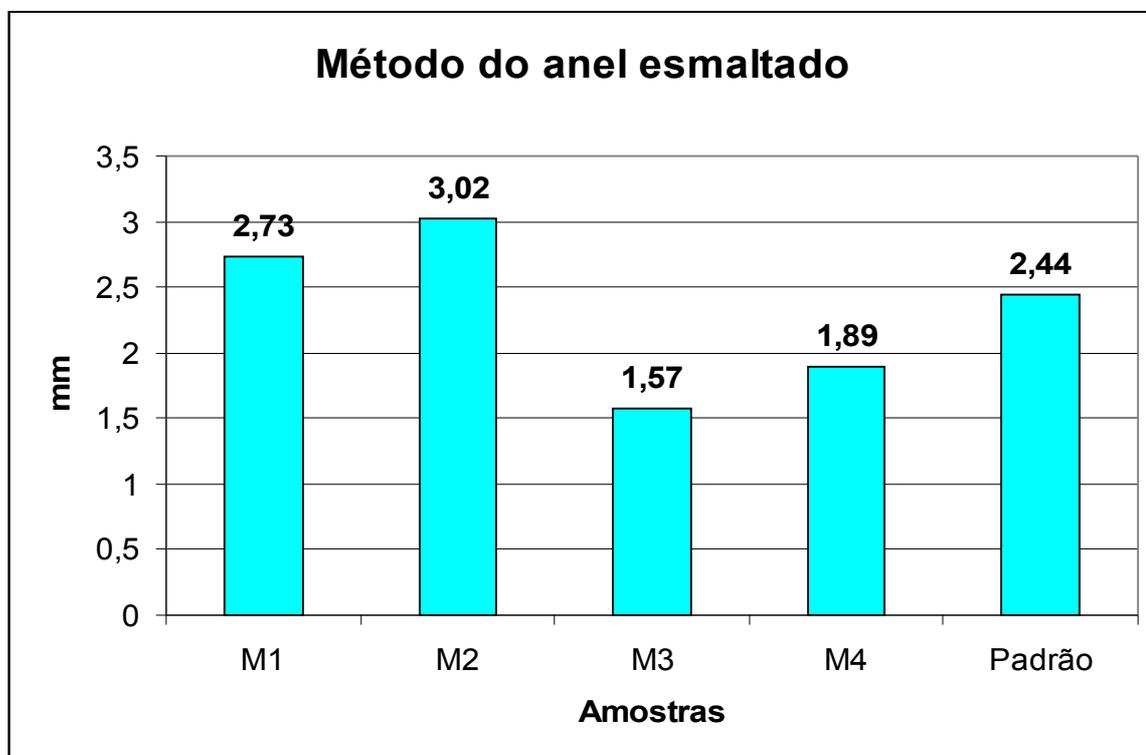


Figura 4.11 - Resultados utilizando o método do anel.

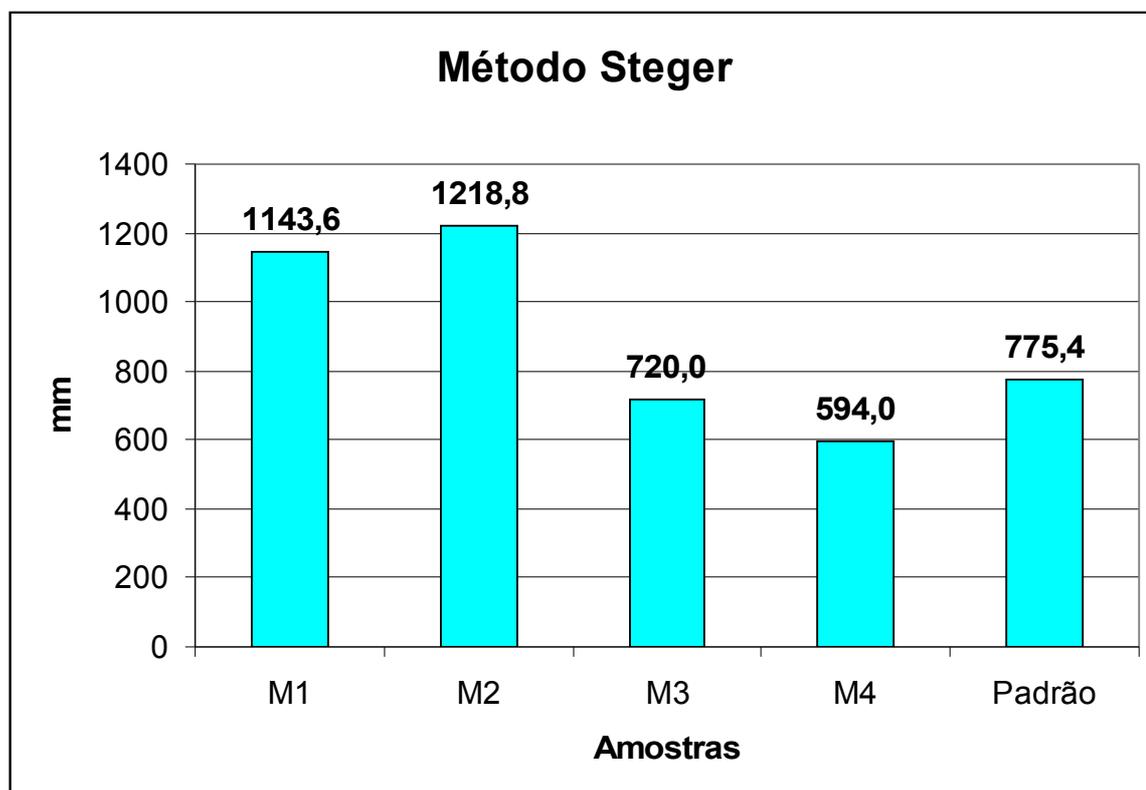


Figura 4.12 – Resultados do ensaio de Steger.

De acordo com os resultados do método do anel, as amostras M1 e M2 estariam fora da especificação e M2 muito, uma vez que a especificação para o esmalte é de 1,5 – 2,5 mm, pelos resultados com a análise do Steger podemos concluir que M1 e M2 estariam em compressão o que poderia causar danos ao produto final.

5. CONCLUSÕES

- Todas as massas estudadas apresentam coloração após queima aceitáveis para uso na produção de louça sanitária;
- Os corpos de prova obtidos com as massas M1 e M2 por apresentar menor percentual de lodo em suas formulações, apresentaram melhor desempenho em relação as análises após queima do que em relação aos corpos de prova das amostras M3 e M4, estes por sua vez, nos ensaios de esmalte acoplamento/suporte estariam com padrões mais aceitáveis;
- Em relação a análise do módulo de ruptura à 110⁰C, os corpos de prova referentes a amostra M4 que possui maior teor de lodo em sua formulação, apresentou maior resistência mecânica;
- No ensaio de absorção, os corpos de prova obtidos com as massas que continham menor teor de fundente (M3 e M4) apresentaram uma maior porosidade, favorecendo menor resistência mecânica após queima a 1250⁰C e maior absorção;
- Podemos concluir que as massas M1 e M2 podem ser utilizadas na produção de louça sanitária, porém antes um ajuste deveria ser feito no esmalte para uso com esta massa. As massas M3 e M4 se adequariam a produção de revestimento cerâmico isto é, o lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de louça sanitária, pode ser incorporado em massas cerâmicas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a aplicabilidade destas massas em escala industrial e avaliar os benefícios alcançados;
- Submeter as massas, a ensaios mais específicos como: MEV, Difração de Raios-X, análises granulométrica e térmica com a finalidade de avaliar a microestrutura destas massas comparada com a massa padrão;
- Ajustar os esmaltes para as massas M1 e M2 e ensaiar na produção;
- Avaliação de pontos importantes como os valores de redução de custo das matérias-primas, do processo, equipamentos e mão- de – obra com o uso destas massas;
- Realização de experiências, utilizando as mesmas formulações, porém com um tratamento prévio do lodo, com a finalidade de se retirar impurezas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas cerâmicas para revestimento, critérios de classificação: NBR ISO 13817. Rio de Janeiro, 1997.

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica – disponível em <http://www.abceram.org.br/asp/abc>.

AMORÓS, J. L. A. BLASCO, F. NEGRE Y M. J. IBANEZ. **Determinación del acoplamiento esmalte-soporte por métodos experimentales**. Técnica Cerâmica, 182, 228-233,1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15.099: Dimensões Padronizadas. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio: NBR 13.818 – Absorção de Água – Anexo B – Rio de Janeiro, 1997.

BATES, R. L. (1969) **Industrial Minerals and Rocks**. Dover Publications Inc., Toronto, Canadá, p242-243.

CALLISTER, William.D.Jr. Estruturas e Propriedades das cerâmicas.**Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução**. 5.ed., Rio de Janeiro: LTC,1999. p. 297-299.

COSTA, M. G.; RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. **Reutilização in situ das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica**, *Cerâmica Industrial*, Vol. 7 (5), pp. 44-50, 2002.

EMILIANI, G.P., Corbara, F. **Tecnologia cerâmica**. Faenza: Editoriale Faenza Editrice,1999. v.1.198p.

EIPPCB – European Integrated Pollution Prevention and Control – Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry – disponível em <http://eippbc.jrc.es>

FUMAGOLA, G. “ **Utilizzo dei residui nell’industria dei “ laterizi: il quadro politico e legislativo**”, *L’industria dei Laterizi*, v. 35, p. 361-365, 1995

GRUPPO EDITORIALE FAENZA EDITRICE. **Tecnologia ceramica lê piastrelle**. Cap. 8: Produzione. 2004/ 2005.

GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CERÂMICAS BRANCA E DE REVESTIMENTOS –SÉRIE P+L / Maria Cecília Oliveira [e] Martha Faria Bernils Maganha São Paulo : CETESB, 2006, 90p.

NEVES, G. A. **Processamento de materiais cerâmicos, Módulo II**, curso de treinamento em Grés Sanitário, 1999.

HECK, C. **Gres porcelanato**. Revista Cerâmica Industrial, v. 1, n. 4/5, ago/dez, 1996.

AMARÓS J.L, NEGRE , F. A, BELDA E E. SANCHEZ. **Acordo Esmalte-Suporte (I): A falta de Acordo como causa do empenamento**: Cerâmica Industrial, Vol. 7, Agosto/dezembro, 1996

LAUCHNER, J. H. COOK, R. L. ANDREWS, A. I.; Am. Ceram. Soc. Bull: 34(4), 105-108, 1955.

MARTIN, F. W. J. Am. Ceram. Soc: 33(7), 224-229, 1950.

FONSECA, M.G; DE PAULA, G. R; TEIXEIRA, R. A; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. **Estudo de Matérias primas fundentes**. Anais do 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 1999.

MENEZES, R.R; CAMPOS, L. F; NEVES, G. de A; FERREIRA, H. C. **Aspectos fundamentais da expansão por umidade: revisão. Parte II: Cinética de expansão e sua determinação**. 2006.

MORELLI, A.C; BALDO, J.B. **Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura**: Cerâmica Industrial, São Paulo, v.8, n.3, Maio/Junho, 2003.

MOTTA, J.F.M.;CABRAL,M.J.;TANNO,L.C. **Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, (4-6) Julho/Dezembro, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n, 6, p. 37-47, nov/dez, 2000.

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. *Fazendo arte*. São Paulo, 2000, 224p.

PETERSON,M. **Avaliação do método Steger na determinação do acoplamento esmalte/suporte cerâmico**. Florianópolis, 2002. Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

PETRUCCI, Eládio G.R. **Materiais de construção**. Porto Alegre: Ed Globo, 1976. p. 2 – 20.

RADFORD, C. **A New Instrument for Assessing Body/Glaze Fit**. *Trans. Brit. Ceramic Society*: 76(3), 20-25, 1977.

RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering**. Marcel Dekker, inc. New York, 1982.

ROCHA ,R.R; ZANARDO .A; MORENO, M..M.T.**Comportamento Reológico de Barbotinas preparadas com argilas da formação corumbataí**. In: 510 Congresso Brasileiro de Cerâmica,Salvador, BA, 2007.

ROSSI, Maria Alice Porto. **As argilas** Disponível em http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm>. Acesso em 13 dez. 2003.

SABOS, A. D ., VANDERLEY, M. J. **Reciclagem do lodo de esgoto da região metropolitana de São paulo- RMSP**, São Paulo: EPUSP, 2007.

SANTOS, P. S. 1975. **Tecnologia de Argilas**. Edgard Blucher Ltda & Editora da Universidade de São Paulo, Vol. 1 e 2. 600p.

SILVA, F. R. 1999. **A indústria sanitária no Brasil**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, Florianópolis *Anais...* Florianópolis: ABC.

SILVA, A. G. P.; ALVES, C. J. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**. Revista Cerâmica, v.44, n.290, p. 225-232, nov/dez, 1998.

SOUZA SANTOS, P., PUCCI, J. R., **Estudos Preliminares sobre o Emprego de Lama Vermelha como Pigmento na Fabricação de Ladrilhos Cerâmicos de Piso**, Enga. Miner. Metal, 1962.

STEGER, W. **Spannungen in Glasierten Waren und ihr Nachweis**. Ber.Deut.Keram.Ges: 9(4), 203, 1928.

S. R. TEIXEIRA; S. A. DE SOUZA; N. R. DE SOUZA; P. ALÉSSIO; G. T. A. SANTOS. **Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural**. Cerâmica vol.52 no.323 São Paulo July/Sept. 2006.

VAN VLACK, Lawrence H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Ed Edgard Blucher Ltda, 1973. p. 100 – 228.

WALTON, J. D. J. Am. Ceram. Soc: 37(3), 153-160, 1954.

WALTON, J. D. SWEQ, B. J. J. Am. Ceram. Soc: 36(10), 335-341, 1953.

WALTON, J. D. SWEQ, B. J. **Determination of Strains Between Enamel and Iron by means of Split Rings**. Journal of the American Ceramic Society: 36(10), 335-341, 1953.

WALTON, J. D. **Study of Strains Between Enamel and Iron as Related to Physical Properties of Each**. Journal of the American Ceramic Society: 37(3), 153-160, 1954.

8. APÊNDICE

Trabalhos Completos Publicados em Eventos

SILVA, J.C, SANGUINETTI, R. A. F. e YADAVA, Y. P
Uso de Granito como matéria-prima alternativa na fabricação de louça sanitária. Anais do 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA , 2007.

