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

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS CERÂMICOS DA INDÚSTRIA DE LOUÇA SANITÁRIA PARA PRODUÇÃO DE MASSAS PARA REVESTIMENTO CERÂMICO

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

WAGNER FABIANO VIANA CAVALCANTE

Recife, março de 2005

C376a **Cavalcante, Wagner Fabiano Viana**

Aproveitamento de resíduos cerâmicos da indústria de louça sanitária para produção de massas para revestimento cerâmico. - Recife: O Autor, 2005.

viii, 63 f., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Mecânica.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica 2. Resíduos cerâmicos. 3. Revestimento cerâmico. 4. Louça sanitária I. Título.

621 CDD (22. ed.) BCTG/2005-09

"APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS CERÂMICOS DA INDÚSTRIA DE LOUÇAS SANITÁRIAS PARA PRODUÇÃO DE MASSAS PARA REVESTIMENTO CERÂMICO".

WAGNER FABIANO VIANA CAVALCANTE

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

Profa. Dra. ANA ROSA MENDES PRIMO
COORDENADORA DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

Prof. Dr RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE)

Prof. Dr. ARNALDO MANOEL PEREIRA CARNEIRO (UFPE)

DEDICATÓRIA

A minha esposa e filha pela paciência e incentivo na realização deste objetivo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais Lúcia Viana e Olímpio Cavalcante pelo anos de incentivo aos estudos.

A minha esposa Dirciane Torres Barbosa Cavalcante (Princesa) e a minha filha Beatriz Barbosa Cavalcante, pela motivação, paciência e compreensão nestes anos que antecederam esta dissertação.

Ao meu orientador Yogendra Prasad Yadava, pelos ensinamentos e apoio ao longo deste trabalho.

Ao professor Ricardo Sanguinetti pela colaboração.

A todos os professores e funcionários do DEMEC/UFPE pela participação em minha formação profissional e pessoal.

Aos amigos Eduardo Xavier e Jairo Rosa que me incentivaram neste desafio.

Aos meus amigos de trabalho na Roca do Brasil Ltda. Pelas parcelas de contribuição nas análises técnicas e apoio na realização deste trabalho.

Ao amigo e chefe Aristides Ribeiro Junior no fomento desta linha de trabalho.

Ao Técnico de Laboratório Valter Rubens de Moura pelo auxílio na parte operacional da produção da massa e corpos de prova, e realização dos ensaios cerâmicos.

Aos companheiros de trabalho no dia-a-dia da Roca – Recife, Marcos César, Wellington, Juliana, Malaquias e Eduardo pelo apoio e auxílio na realização deste desafio.

Aos companheiros da manutenção da Roca do Brasil Ltda, Josemar dos Santos e Washington Silva pela confecção do molde metálico usado na prensagem dos corpos de prova.

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

RESUMO

A degradação do meio ambiente é, sem dúvida alguma, um dos problemas mais importantes que tem acompanhado a Humanidade nestas últimas décadas. A exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico são fenômenos que, incontrolados, podem provocar desequilíbrios ecológicos com conseqüências dificilmente previsíveis, causados principalmente pela extração indiscriminada dos recursos naturais e pelo descarte dos resíduos industriais.

O reaproveitamento de resíduo industrial em materiais cerâmicos demonstra ser uma das alternativas mais viáveis para a redução dos impactos ambientais e a redução nos custos industriais a serem explorados pelas indústrias no momento atual, haja vista a grande versatilidade na forma de processamento e principalmente pela incorporação dos resíduos industriais na cerâmica ser um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos.

Atualmente o Brasil situa-se entre os quatro maiores produtores de cerâmica tradicional no cenário mundial. Entretanto, a quase totalidade das indústrias de cerâmica, ainda obtém suas matérias-primas exclusivamente da natureza, gerando uma aceleração na degradação dos ecossistemas naturais e a limitação dos estoques de muitas matérias-primas. Na produção de louças sanitárias muitas das matérias-primas utilizadas, na composição da massa de barbotina e esmalte cerâmico, apresentam semelhanças químicas às utilizadas nos revestimentos cerâmicos.

Este trabalho tem um objetivo tecnológico que visa avaliar o potencial da produção de massas cerâmicas para uso em revestimentos cerâmicos mediante a utilização de resíduos do processo da fabricação de louças sanitárias, visando minimizar o impacto do retorno destes resíduos para o meio ambiente, bem como, proporcionar as indústrias de revestimento, possibilidades de reduções nos custos finais dos produtos, com a utilização de matérias-primas pré-processadas. Na realização deste trabalho foram formuladas 04 composições de massas cerâmicas, com o auxílio do programa Reformix 2.0, utilizando: Feldspatos, areia, caulim, argilas, calcita e quatro tipos de resíduos denominados: RLA, REP, RMB e LET, oriundos do processo de produção de uma indústria de louças sanitárias.

As quatro amostras de resíduos foram caracterizadas, visando o melhor conhecimento sobre as suas composições químicas, distribuição granulométricas e ensaios cerâmicos de resistência a flexão, retração linear, absorção de água e perda ao fogo. As massas foram produzidas por diluição e moagem, os corpos de prova conformados por prensagem em laboratório industrial, utilizando 03 variações de pressão e 03 variações de umidade de prensagem, e queimados a 1200°C em forno túnel.

Estas foram caracterizadas quanto as suas composições químicas, distribuição granulométrica e ensaios cerâmicos de resistência à flexão (crua e queimada), retração linear (crua e queimada), absorção de água. Os resultados mostraram que todas as quatro amostras de massas têm considerável potencial de aplicação na produção de revestimentos cerâmicos, entretanto uma das massas (M4) possui potencial de uso em grés porcelânicos.

ABSTRACT

Degradation of the environment, without any doubt is, one of the most important problems that has followed the humanity in these last decades. Exploration of the natural resources and the technological developments are phenomena tha, incontrolled, can provoke ecological disequilibria with hard previsible consequences, caused mainly by the indiscriminate extraction of the natural resources and by discarding of industrial residues.

The recycling of industrial residues in ceramic materials demonstrates to be one of the alternatives most viable for the reduction of the ambiente impacts and the reduction in the industrial costs to be explored for the industries at the current moment. It has seen the great versatility in the form of processing and, mainly for the incorporation of the industrial residues in ceramics to be a method that assures the elimination of the potentially toxic elements.

Currently Brazil is placed ebetweem the four greaters producers of traditional ceramics in the world-wide scene. However, almost all the ceramics industries, still get their raw materials exclusively of the nature, generating an acceleration in the degradation of natural ecosystems and the limitation of the supplies of many raw materials. In the sanitary ware production many of used raw materials, in the composition of the mass of barbotina and ceramic enamel, present chemical similarities to that used in the ceramic coatings.

This work has a technological objective that it aims to evaluate the potential of the production of ceramic masses for use in ceramic coatings by means of the use of residues of the process of the sanitary ware manufacture, aiming to minimize the impact of the return of these residues the environment, as well as, to provide the covering industries possibilities of reductions in the final costs of the products, with the daily pay-processed raw material use.

In the accomplishment of this work 04 compositions of ceramic masses had been formulated, with the aid of the program Reformix 2.0, using: Feldspatos, sand, kaolin, clay, calcitic and three types of called residues industrial:RMB and LET, deriving of the process of production of a sanitary ware industry.

The four samples of residues were characterized, aiming at the best knowledge on their chemical compositions, grain size distribution and ceramic tests of bending strengith linear shrinkage, water absorption. The masses had been produced by dilution and milling, test bodies were conformed by pressing in a industrial laboratory, using 03 variations of pressure and 03 variations of prenssing humidity, and burnt at 1200°C in tunnel furnace.

Test samples were characterized for their chemical compositions, grain size distribution and ceramic tests of bending strength (raw and forest fire), linear shring kage (raw and forest fire), water absorption. The results had shown that all the four samples of masses have considerable potential of application in the ceramic coating production, however one of the masses (M4) possess potential of use in porcelain stonewares.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO 1

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 3

2.1 Materiais Cerâmicos 3
2.1.1 Origem da Cerâmica 3
2.1.2 Características dos Materiais Cerâmicos 3
2.1.3 Matérias-Primas Cerâmicas 4
2.1.4 Processamento dos Materiais Cerâmicos 4
2.1.4.1 Preparação das Matérias-Primas 4
2.1.4.2 Conformação (modelagem) e Fabricação 6
2.1.4.3 Processamento Térmico 6
2.1.5 Classificação dos Materiais Cerâmicos 6
2.2 A Cerâmica Branca 7
2.3 A Louça Sanitária 8
2.3.1 Produção da Massa 10
2.3.1.1 As Matérias-Primas 10
2.3.1.1.1 As Argilas 10
2.3.1.1.2 Os Caulins 10
2.3.1.1.3 Os Feldspatos 11
2.3.1.1.4 O Quartzo 11
2.3.1.1.5 Os Filitos 12
2.3.1.2 O Processamento da Massa 12
2.3.1.3 A Reologia da Massa 13
2.3.2 Produção dos Moldes de Gesso 15
2.3.3 Produção dos Esmaltes Cerâmicos 16
2.3.4 Conformação por Colagem (ou Fundição) 16
2.3.5 Processo de Pintura (ou Esmaltação) 18
2.3.6 Processo de Queima (ou Sinterização) 18
2.4 O Revestimento Cerâmico 22
2.4.1 As Matérias-Primas 27
2.4.2 Processamento dos Revestimentos 28
2.4.2.1 Moagem 28
2.4.2.2 Atomização 28
2.4.2.3 Prensagem (ou Compactação) 29
2.4.2.4 Secagem 30
2.4.2.5 Esmaltação 30
2.4.2.2 Queima (ou Sinterização) 31
3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 32
3.1 Materiais 32
3.2 Metodologia 32
3.2.1 Caracterização dos Resíduos de Louça Sanitária 33
3.2.1.1 Coleta dos Resíduos 34
3.2.1.2 Processamentos dos Resíduos 34

3.2.1.3 Modelagem dos Corpos de Prova 36
3.2.1.4 Queima dos Corpos de Prova Secagem 36
3.2.2 Caracterização das Massas Cerâmicas 36
3.2.2.1 Formulação das Massas 36
3.2.2.2 Produção das Massas 38
3.2.2.3 Modelagem dos Corpos de Prova 39
3.2.2.4 Queima dos Corpos de Prova Secagem 40
3.2.3 Distribuição Granulométrica 41
3.2.4 Análise Química 41
3.2.5 Ensaios Cerâmicos 41
3.2.5.1 Módulo de Ruptura à Flexão (M.R.F.) 41
3.2.5.2 Retração Linear 43
3.2.5.3 Perda ao Fogo (P.F.) 44
3.2.5.4 Absorção de Água (A.A.) 44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 45

4.1 Caracterização dos Resíduos de Louça Sanitária 45
4.2 Caracterização das Massas Cerâmicas 49
5. CONCLUSÕES 54

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 55

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS 56

8. APÊNDICE 63

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos 6
2.2 Principais produtores mundiais de louça sanitárias 8
2.3 Fluxograma do processo de produção de louças sanitárias 9
2.4 Fluxograma da preparação de massa para louças sanitárias 13
2.5 Representação da influência da dispersão e distribuição granulométrica na reologia da massa sanitária 14
2.6 Representação esquemática do processo de conformação em moldes de gesso para louça sanitária 17
2.7 Processo de aplicação do esmalte cerâmico na louça sanitária 18
2.8 Disposição das peças de louça sanitária na vagoneta antes da queima 20
2.9 Disposição das peças de louças sanitárias na vagoneta após a queima 20
2.10 Diferença dimensional das peças: crua x queima 22
2.11 Principais paises produtores de revestimentos cerâmicos 23
2.12 Panorama da produção de azulejo no Brasil 23
2.13 Panorama da produção de piso no Brasil 24
2.14 Fluxograma esquemático da produção de revestimentos cerâmicos (via úmido) 26
3.1 Metodologia da produção e caracterização dos resíduos de louça sanitária 33
3.2 Amostra bruta após homogeneização dos resíduos de louça sanitária 34
3.3 Metodologia da produção e caracterização das massas propostas e padrão 36
3.4 Representação esquemática do molde metálico utilizado na conformação por prensagem para obtenção dos corpos de prova das massas propostas e padrão 38
3.5 Representação esquemática do ensaio de módulo de ruptura à flexão 40
3.6 Representação esquemática da geometria dos corpos de prova utilizados no ensaio de retração linear conformado por colagem para os resíduos de louça sanitária 41
3.7 Representação esquemática da geometria dos corpos de prova utilizados no ensaio de retração linear conformado por prensagem para as massas propostas e padrão 41
4.1 Curvas de distribuição granulométrica dos resíduos de louça sanitária 43
4.2 Módulo de ruptura à flexão a 110 ºC dos resíduos de louça sanitária 45
4.3 Módulo de ruptura à flexão a 1200 ºC dos resíduos de louça sanitária 45
4.4 Retração linear de secagem a 110 ºC dos resíduos de louça sanitária 46
4.5 Retração linear de queima a 1200 ºC dos resíduos de louça sanitária 46
4.6 Absorção de água dos resíduos de louça sanitária 47
4.7 Perda ao fogo dos resíduos de louça sanitária 47
4.8 Distribuição granulométrica das massas propostas e padrão 48
4.9 Retração linear de secagem a 110 ºC das massas propostas e padrão 50
4.10 Retração linear de queima a 1200 º C das massas propostas e padrão 51
4.11 Módulo de ruptura à flexão a 110 ºC das massas propostas e padrão 51
4.12 Módulo de ruptura à flexão a 1200 ºC das massas propostas e padrão 52
4.13 Absorção de água das massas propostas e padrão 53

ÍNDICE DE TABELAS

2.1 Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação dos produtos cerâmicos. 5
2.2 Relação entre a composição química e granulometria do caulim 11
2.3 Influência das etapas de queima nas cerâmicas triaxiais para louça sanitária 19
2.4 Tipologia de placas cerâmicas quanto a absorção de água e módulo de ruptura 25
3.1 Identificação e características das matérias-primas 32
3.2 Composição das massas propostas formuladas no Reformix 2.0 35
3.3 Condições de prensagem das massas propostas e padrão 37
3.4 Número e amostras e parâmetros avaliados nos ensaios cerâmicos 39
3.5 Parâmetros de Ensaio de M.R.F Utilizados para Resíduos e Massas 40
4.1 Análise Química dos Resíduos da Indústria de Louças Sanitárias 44
4.2 Cor de secagem e queima dos resíduos de louça sanitária 44
4.3 Composições Químicas das Massas Propostas e Padrão 49
4.2 Cor das massas propostas e padrão após secagem e queima 49

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico, o número de indústrias no mundo vem crescendo a cada dia e com elas a quantidade de lodos e resíduos industriais. A maior parte destes tem destino incerto e na maioria das vezes ficarão expostos ao ambiente, contaminando-o. Este problema é comum em várias partes do Brasil e do mundo. Hoje, com as novas leis de proteção ao ambiente, e a crescente e progressiva implantação de novas e exigentes diretrizes na gestão de lodos e resíduos para as sociedades industrializadas, na perspectiva de um desenvolvimento sustentável, faz-se necessário desenvolver métodos alternativos e eficazes em substituição ao simples descarte desses em aterros sanitários. Por representar economias nos custos, melhoria no moral dos funcionários, melhoria no rendimento da produção e principalmente a garantia da existência de muitos ecossistemas naturais para as gerações futuras no planeta (Baldo et al 1998).

Em vista disto, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de valorizar lodos e resíduos de diferentes naturezas, utilizando-os como matéria prima para produção de um material utilizável. Nessa perspectiva, a incorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos vem se tornando uma das soluções mais interessantes quer do ponto de vista ambiental (não utilização de aterros, redução do uso dos recursos naturais, etc.), quer do ponto de vista econômico (redução dos custos globais com matéria-prima, custos de transporte e de deposição em aterro, etc.). Uma vantagem adicional da incorporação dos resíduos industriais na cerâmica é ser este um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que existe a sua reação com a matriz cerâmica a alta temperatura (Labrincha et al 2002).

Na literatura muitos trabalhos relatam os resultados de estudos realizados, demonstrando o potencial da técnica de ceramização, para aproveitamento dos mais variados tipos de resíduos e lodos industriais. Souza Santos et al (1962), estudou a potencialidade no emprego de lama vermelha da produção de alumínio como pigmento na fabricação de ladrilhos cerâmicos de piso. Mendes (1998) desenvolveu, em escala laboratorial, agregados leves a partir de lodo da indústria têxtil. Oliveira et al. (2000) avaliaram a viabilidade de utilização do resíduo do processo de fabricação de papel, em massa de revestimento tipo semi-grés. Barcelo et al (1991), Blasco et al (1992) e Monfort et al (1992) relatam estudos sobre as necessidades na caracterização, tratamento e incorporação dos resíduos industriais e efluentes na produção de materiais cerâmicos de revestimento.

Guille (1997) sugere o lodo de estações de tratamento de esgoto urbano para fabricação de materiais cerâmicos porosos; Peracino et al (1997) relata os resultados da obtenção do "ladrilho ecológico", Ferreira et al (1998) propõem o uso do resíduo da serragem de granito para fabricação de materiais cerâmicos, e Neves et al (2001) sugerem o uso dos resíduos da serragem de granito e da lavagem de caulim com matérias-primas cerâmicas. Cavalcante et al (2002), sugerem a redução nos ciclos de queima de louças sanitárias através da utilização de massas cerâmicas utilizando vidro na composição.

Na busca pelos melhores resultados na incorporação dos resíduos industrias e lodos na industria cerâmica, pode-se afirmar que existem alguns requisitos importantes para a incorporação (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;

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 (Labrincha et al 2002) :

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

Arjona et al (1997), Labrincha et al (2002), Hotza et al (2003) sugerem a reciclagem e a reincorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes(ETE) de indústrias cerâmicas na massa final. Cavalcante et al (2003), sugerem a formulação de massas cerâmicas utilizando os resíduos do próprio processo de fabricação de louças sanitárias na sua composição.

Vicenzi et al.(1999), analisaram, em escala laboratorial, a utilização de escórias de aciaria em uma massa de piso cerâmico. Ferrari et al (2001) relatam os resultados preliminares da reutilização dos resíduos das canaletas (massa e esmalte) para a melhoria da qualidade das massas cerâmicas para revestimento. Morais et al. (2001) e Casagrande (2002) avaliaram as propriedades mecânicas de revestimentos cerâmicos contendo adições de resíduos queimados de indústrias cerâmicas. Rosa (2002) estudou a viabilidade de obtenção de placas cerâmicas para revestimentos, a partir de resíduos de diversos setores industriais. Cavalcante et al (2004), sugerem o estudo do potencial de produção de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias.

No processo de fabricação cerâmica, como em muitos outros processos produtivos, resíduos industriais com diferentes características são obtidos em função das etapas do processo na qual são geradas, da tecnologia utilizada e dos produtos fabricados. Deste modo, os principais resíduos obtidos são:

- Restos de matérias-primas, moldes de gesso, massa, aditivos e peças cruas;
- Resíduos da depuração de gases;
- Produtos acabados fora de especificação ou normas (resíduos queimados);
- Lamas provenientes do tratamento da água, geradas nas operações de limpeza, nas etapas de preparação e aplicação de esmaltes;

A fabricação de revestimentos cerâmicos compreende um processo físico-químico, pelo qual as matérias-primas são submetidas a uma seqüência de operações como moagem, prensagem, decoração e queima para adquirem as propriedades requeridas no produto final (Barba et al, 1997; Coelho, 1996). Dependendo dos tipos de matérias-primas utilizadas a moagem pode ser via úmida ou via seca (Coelho, 1996; Barba, et al 1997).

O presente trabalho disserta sobre as possibilidades de redução dos impactos ambientais e as reduções nos custos dos processos de produção de revestimentos cerâmicos mediante a formulação de massas cerâmicas reincorporando percentuais dos resíduos do processo da produção da massa e esmalte e ETE da indústria de louças sanitárias.

Para realização e consolidação dos resultados obtidos neste trabalho foram utilizadas técnicas de Análise Química, Distribuição Granulométrica e Ensaios Cerâmicos (Retração Linear de Secagem e Queima, Absorção de Água, Módulo de Ruptura à Flexão Crua e Queimada) na caracterização das massas cerâmicas formuladas.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – Materiais Cerâmicos

2.1.1 – Origem da Cerâmica

A palavra *"cerâmica"* deriva do termo grego *keramike*, derivação de *keramos*, que significa "feito da terra" ou "terroso", esta vem acompanhando a história do homem, deixando pistas sobre civilizações e culturas que existiram há milhares de anos antes da Era Cristã. Estudos arqueológicos datam sua origem do início do período Neolítico (entre 10000 e 6000 a.C.), fase do desenvolvimento técnico das sociedades humanas, decorrentes da descoberta de meios de controlar e desenvolver os recursos para a sua sedentarização (Padilha 1997).

Somente a pouco mais de duzentos anos o Inglês Josiah Wedgwood comunicou à Royal Society da Inglaterra os primeiros resultados das pesquisas sobre cerâmica, as quais serviram de base à grande indústria cerâmica inglesa atual. Hoje, devido a crescente necessidade da engenharia em desenvolver materiais novos que atendam a condições cada vez mais extremas e específicas, a cerâmica vem tendo um papel cada vez mais decisivo na superação destes limites. (Dale, 1964; Friedberg, 1965; Déri, 1966). A cerâmica hoje é um campo especial da ciência dos materiais (materials science) e possui definições variadas.

McLaren, 1987, definiu as cerâmicas como sendo os materiais inorgânicos não-metálicos geralmente submetidos à temperatura elevada durante a produção ou uso.

Segundo Brodstreet, 1958, cerâmica é definido como sendo o ramo da indústria em que "minerais de composição inconstantes e pureza duvidosa são expostos a temperaturas mal definidas, durante períodos de tempo que fazem reações desconhecidas ocorrerem de forma incompleta, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos, conhecidos com o nome de materiais cerâmicos".

Entre estes dois extremos, situam-se as definições dadas pela American Ceramic Society e American Society for Engineering Education, 1963, cerâmicas ou materiais cerâmicos compreendem todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos inorgânicos, excetuados os metais e suas ligas, que ficam utilizáveis geralmente pelo tratamento em temperaturas elevadas.

A palavra cerâmica pode ser utilizada como substantivo singular, entretanto é mais utilizada com um adjetivo significando "inorgânico e não-metálico". O material cerâmico como é mais conhecido, geralmente, tem como característica ser capaz de resistir à elevada amplitude térmica mantendo sua integridade físico-química (Sousa Santos, 1989).

2.1.2 – Características dos Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos contêm fases que são compostos de elementos metálicos e não-metálicos. Devido as inúmeras combinações possíveis de átomos metálicos e não-metálicos e aos diversos tipos de arranjos estruturais diferentes obtidos para uma mesma combinação de átomos permiti-se que existam diversos tipos de fases cerâmicas. Esta diversidade de fases cerâmicas possibilita aos materiais cerâmicos as mais variadas propriedades possíveis (Van Vlack, 1970).

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas que incluem: matérias-primas naturais; matérias-primas beneficiadas; e matérias-primas sintéticas de características controladas. Por meio de um processamento adequado, as propriedades dessas matérias-primas são alteradas em composição química, em estrutura cristalina e no próprio

arranjo das diversas fases componentes (textura ou microestrutura e na forma externa), geralmente pelo menos uma das etapas do processamento, os materiais são submetidos a temperaturas elevadas para que as propriedades úteis desejadas sejam desenvolvidas (Williamson, 1972).

Em função do arranjo atômico e das ligações químicas presentes, os materiais cerâmicos apresentam elevadas rigidez e dureza mecânica, alta fragilidade, alta temperatura de fusão, alta resistência à abrasão, grande resistência ao calor (Padilha, 1997).

As propriedades químicas e físicas dos materiais cerâmicos são oriundas de características como: identidade das fases constituintes, arranjo das fases componentes (microestrutura) e grau de perfeição das fases componentes em relação com defeitos estruturais, pureza e estequiometria. Requerendo para tal o conhecimento de técnicas sofisticadas e equipamentos modernos (Warrall, 1968, 1969).

Duas das características que diferem os materiais cerâmicos, de um modo geral, das outras classes de materiais são sua alta temperatura de fusão (com exceção da maioria dos vidros) e sua elevada dureza. Essas características são uma conseqüência direta da natureza das ligações químicas primárias de caráter iônico-covalente estabelecidas entre os átomos que constituem os materiais cerâmicos. Por serem bastante fortes e direcionais, essas ligações químicas requerem temperaturas elevadas para serem rompidas e dificultam o deslocamento relativo entre átomos vizinhos, reduzindo drasticamente sua capacidade de deformação plástica (Ohring, 1996).

2.1.3 – Matérias-primas Cerâmicas

Na escolha da matéria-prima para a fabricação dos produtos cerâmicos muitos fatores devem ser considerados, dentre esses: composição química, pureza, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, cor de queima, reatividade, potencialidade de extração e custos (extração e transporte). As matérias-primas mais usadas em cerâmicas estão representadas na Tabela 2.1.3. Onde se pode observar que as matérias-primas estão divididas em dois grupos: Plásticas e Não-Plásticas.

2.1.4 – Processamento dos Materiais Cerâmicos

O conhecimento do processo e do comportamento das matérias-primas durante os mesmos, é vital para o desenvolvimento de novos processos e de novos materiais cerâmicos. O fluxograma do processo do processamento geral a frio de materiais cerâmicos está esquematizado na Tabela 2.1.3. Definições de alguns termos empregados nas várias etapas dos processos de fabricação darão uma indicação das operações unitárias que neles estão envolvidas:

2.1.4.1 - Preparação das matérias-primas

No processo de preparação das matérias-primas as três principais etapas realizadas são:

a) Cominuição – redução da granulometria ou dimensões das partículas das matérias-primas por meio mecânicos ou outros. Geralmente moagem a úmido ou moagem a seco (Tabela 2.1.3).

b)Fracionamento granulométrico (sizing) – separação dos materiais fragmentados em frações de dimensões especificadas por elutriação, sedimentação ou peneiramento. A determinação da distribuição granulométrica ou análise granulométrica do material é um acessório óbvio a estas operações.

c)Mistura ou dispersão – dispersão de sólidos em líquidos e gases, e a mistura de líquidos e partículas sólidas de modo a levar ao melhor e mais íntimo contato entre as partículas componentes do sistema.

Tabela 2.1– Principais Setores Cerâmicos, Matérias-Primas Utilizadas e Características do Processo de Fabricação dos Produtos Cerâmicos (Motta et al 2001)

Classificação			Produto	Máteria-Prima										Moagem via Úmida	Moagem via Seca	Processo Conformação				Temperatura Queima (°C)					
				Plástica			Não-Plástica																		
Tipo de Cerâmica	Grupo / Setor			Argila Comum	Argila Plástica	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcita	Quartzo	Outros				Extrusão	Torneamento	Prensagem	Colagem	800	900	1000	1100	1200	>1200
Cerâmica Silicada de Base Argilosa (ou Tradicional)	1	Cerâmica Vermelha	Blocos, lajes	P												P									
			Telha	P				O								P		P							
			Agregado Leve	P								O				P									
	2	Cerâmica Branca	Grés Sanitários		P	S	P		O					P											
			Porcelana Mesa		P	P	P				P			P		S	S		O						
			Porcelana Elétrica		P	P	P				P			P		S	S		O						
			Faiança		P	O	S	S	S	P	S			P					P							
	3	Revestimentos	Pisos Rústicos	P												P									
			Pisos via Seca	P											P			P							
			Azulejo		P	P				S	S			P				P							
			Piso Gresificado	O	P			P			S			P		O		P							
			Grés Porcelânico		P		P				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

2.1.4.2 – Conformação (moldagem) e fabricação

Dentre os processos utilizados na indústria para conformação de materiais cerâmicos os mais utilizados são: prensagem, extrusão, torneamento e colagem (vide tabela 2.1), entretanto a Figura 2.1, representa as principais etapas na conformação existentes para os materiais cerâmicos.

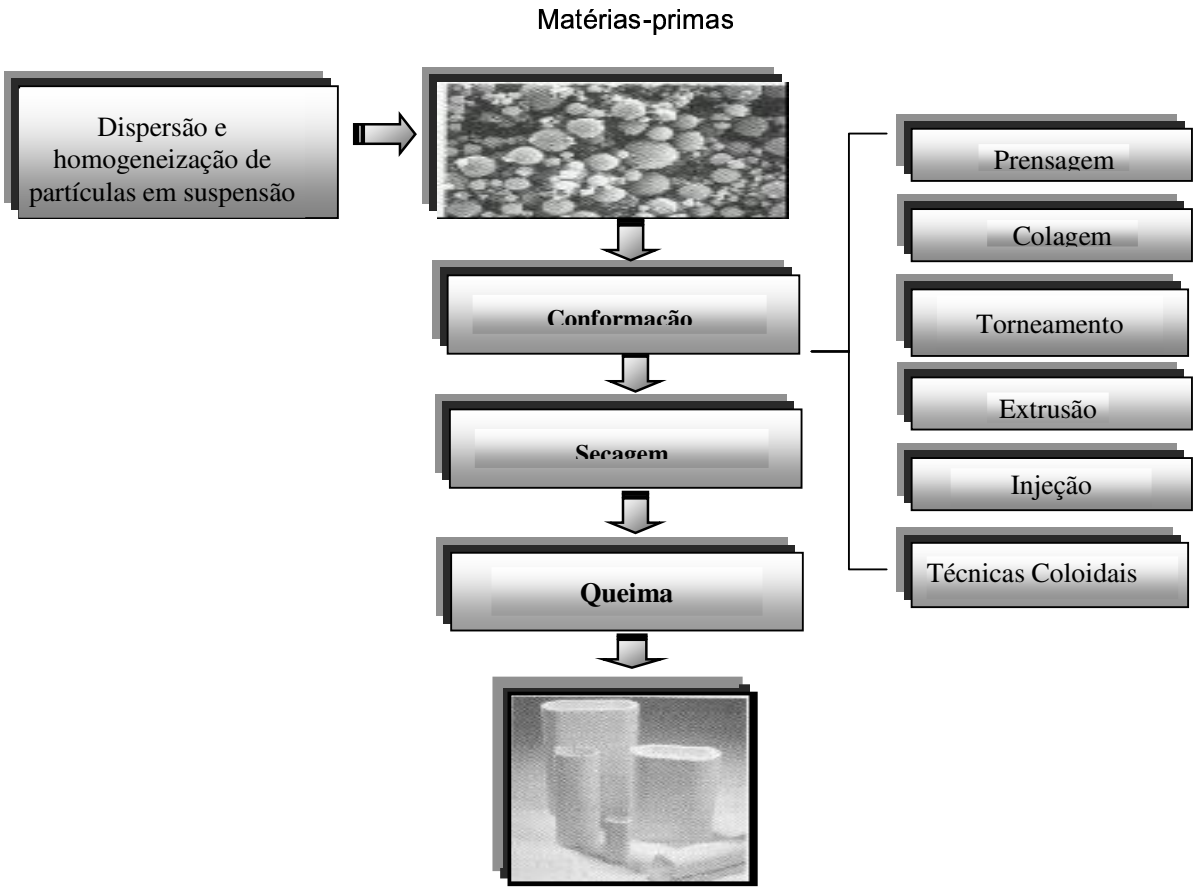


Figura 2.1 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (Pandolfelli, 2000).

2.1.4.3 – Processamento térmico

Nesta etapa são obtidas as transformações desejadas, em estruturas e composição, pela aplicação da energia térmica. O processamento térmico pode ocorrer em diferentes pontos da manufatura desde o pré-tratamento das matérias-primas até um último tratamento térmico da peça cerâmica. O processamento cerâmico pode ser subdividido em um certo número de categorias, tais como secagem, queima (cozimento), recozimento, e fusão (Ford, 1964; Norris, 1964).

2.1.5 – Classificação dos Materiais Cerâmicos

No passado os produtos cerâmicos eram subdivididos em "Heavy Clay Products" e em "Pottery Products", atualmente os produtos cerâmicos costumam ser subdivididos em "Cerâmica Tradicional" (engloba os produtos das indústrias de silicatos) e "Cerâmica Avançada" (engloba os materiais cerâmicos de alto desempenho) (Souza Santos 1989).

Devido ao setor cerâmico ser muito amplo e heterogêneo, torna-se muito necessário dividi-lo em segmentos, em função de fatores como matérias-primas, propriedades e área de utilização. A Associação Brasileira de Cerâmica (ABC) apresenta uma subdivisão muita empregada pelos agentes do setor, compreendendo os seguintes seguimentos:

- *Cerâmica Vermelha:* compreendem os materiais, com colorações avermelhadas, empregadas na construção civis (tijolos, blocos, telha e tubos cerâmicos / manilhas) e também argila expandida (agregado leve), utensílios domésticos e objetos artísticos.
- Cerâmica Branca: este grupo é bastante diversificado. Muitas vezes prefere-se subdividir este grupo em função da utilização dos produtos em: louça sanitária; louça de mesa; isoladores elétricos para linhas de transmissão e de distribuição; utensílios domésticos e adorno; cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico.
- *Revestimentos Cerâmicos:* compreende aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, piso e bancadas tais como azulejos, placas ou ladrilhos.
- *Materiais Refratários:* este grupo compreende uma gama grande de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que envolveram esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações.
- *Abrasivos:* parte da indústria de abrasivos, por utilizarem matérias-primas e processos semelhantes ao da cerâmica, constituem-se num segmento cerâmico. Entre os produtos mais conhecidos podemos citar o óxido de alumínio eletrofundido.
- *Vidro, Cimento e Cal:* são três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.
- Cerâmica Avançada: são materiais obtidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e processos rigorosamente controlados, que podem apresentar os mais diferentes formatos e aplicações diversas. Eles são classificados de acordo com as suas funções em: eletrônicas, magnética, ópticas, químicas, térmicas, mecânicas, biológicas e nucleares. Os produtos deste segmento, são de uso intenso e a cada dia tendem a ampliar-se. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, centrais nucleares, implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (humanidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedores de fogão, etc.

2.2 – A Cerâmica Branca

A expressão "cerâmica branca" é proveniente do fato de que, no passado, devidos os materiais serem constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e que eram assim agrupados pela cor branca de massa e isentas de manchas, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Entretanto, com o advento dos vidrados opacos, muitos dos produtos enquadrados nesse grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma das aplicações, com matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração (São Paulo, 1992).

O setor de cerâmica branca agrupa uma grande variedade de produtos, tais como louças e porcelanas (utilitárias e decorativas), sanitárias e porcelana elétrica, que se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima e pela composição da massa.

A cerâmica branca é agrupada em três principais sub-setores, apesar da profusão de termos e expressões, para designar os seus produtos: *porcelana, grés e faiança.* Entretanto, esta classificação não é apresentada com precisão quanto às suas características, sobretudo ao limite da absorção d'água (São Paulo, 1992).

As porcelanas são fabricadas com massas constituídas a partir de argilominerais (argila plástica e caulim), quartzo e feldspato bastante puro, que são queimados a temperaturas superiores a 1250ºC. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero. Estas são compreendidas por: porcelana domestica e de hotelaria; porcelana elétrica e porcelana técnica.

O grés é feito de matérias-primas menos puras, podendo incluir rochas cerâmicas com granito, pegmatíto e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Os produtos são queimados por volta de 1250°C e apresentam absorção de água reduzida (entre 0,5% e 3%). Os principais produtos são artigos sanitários, também denominados louças sanitárias, que inclui diversas peças de lavatório e higiene.

Os produtos faiança são compostos de massas semelhantes ao grés, mas usualmente podem incorporar fundentes carbonáticos, portadores dos minerais calcita e dolomita. As peças são fabricadas em temperaturas inferiores a 1250°C, e caracterizam-se pela maior porosidade (superior a 3%), e menor resistência que as porcelanas e o grés. Seus produtos incluem aparelhos de jantar, aparelhos de chá, xícaras e peças decorativas (Motta, 2001).

2.3 – A Louça Sanitária

A louça sanitária vitrificada ou grés sanitário é o corpo cerâmico, geralmente moldado por colagem de barbotinas defloculadas em moldes (gesso ou resina microporosa), recoberta com fina camada de vidrado e sinterizada através de monoqueima à temperatura entre 1200ºC à 1350ºC, a qual contém como características: absorção nula ou quase nula e elevada resistência mecânica. A indústria de louça sanitária se destaca pelo elevado volume de peças produzidas e consumo de matérias-primas. No Brasil são 16 plantas industriais, e capacidade instalada superior a 13 milhões de peças/ano, constituindo-se no segundo maior produtor mundial, conforme ilustra Figura 2.2.

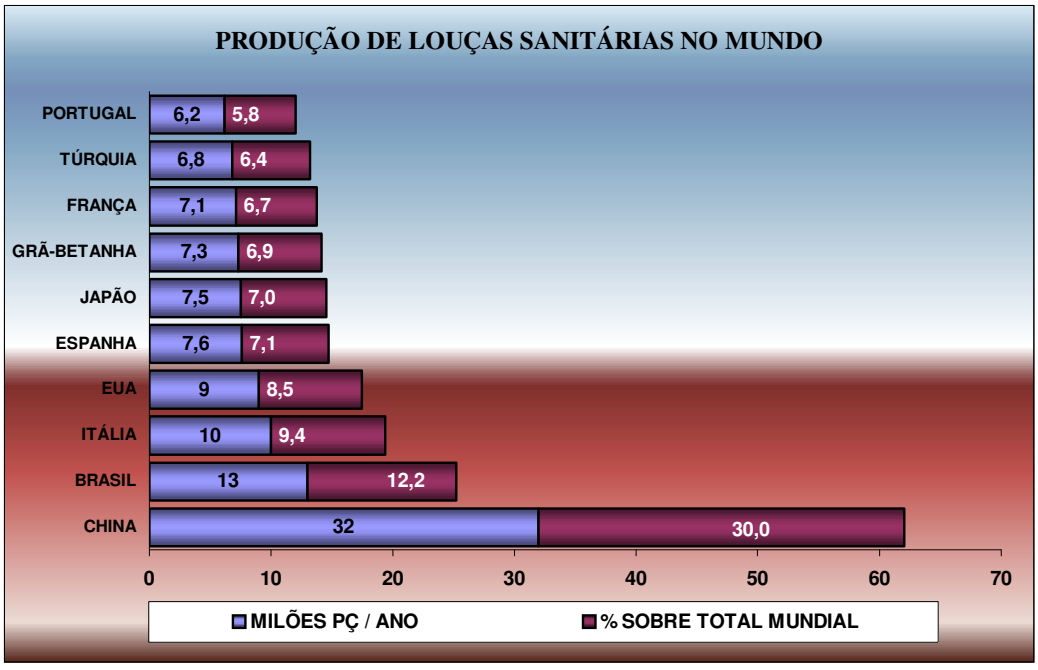
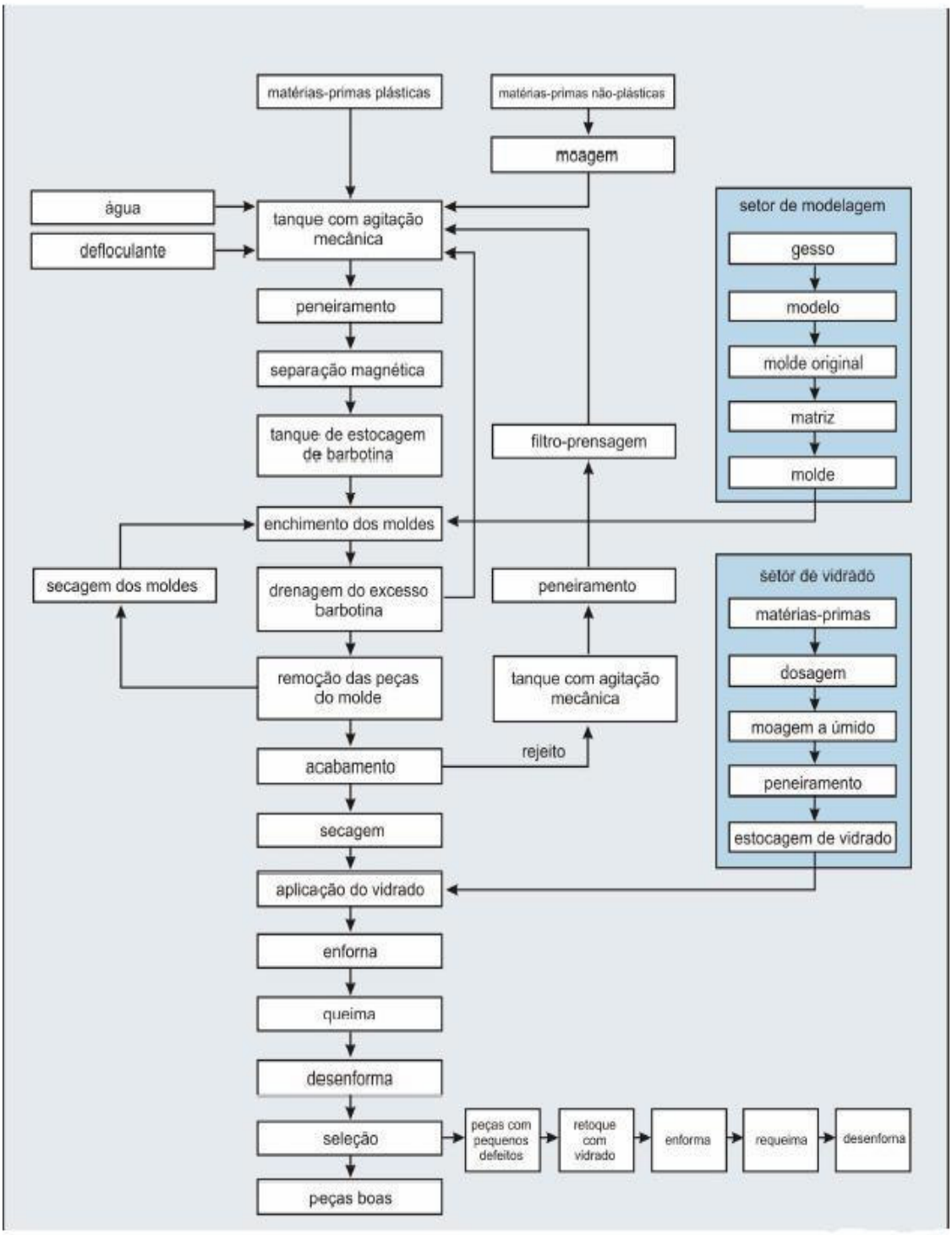


Figura 2.2 – Principais Produtores Mundiais de Louças Sanitárias (Silva, 1999)

A produção da louça sanitária apesar da diversidade de tecnologias existentes no mundo, genericamente representada na figura 2.3, ainda envolve alguns métodos artesanais, com importante participação de mão-de-obra. Dentre as principais etapas da produção de louça sanitária destacam-se: produção da massa, produção do molde, produção do esmalte (ou vidrado), conformação da peça (ou fundição), secagem, aplicação do esmalte e queima (ou sinterização).



2.3– Fluxograma do Processo de Produção da Louça Sanitária

2.3.1 – Produção da Massa

O estágio inicial do processo produtivo é a produção de barbotina, massa da qual se constituem as louças sanitárias. Na produção da massa três fatores são primordiais: as matérias-primas, o processamento da massa e a reologia da massa.

2.3.1.1 - As matérias-primas

Na indústria de louças sanitárias as formulações das massas cerâmicas são geralmente compostas por argilas cauliníticas, quartzo e feldspatos em proporções variadas. Essas massas são chamadas triaxiais e contém pequenas quantidades de metais alcalinos e alcalinos terrosos como fonte de fundência. Estes componentes são subdivididos em dois grupos característicos de matérias-primas: *plásticas* e as *não-plásticas*.

Como pode ser visto na anteriormente na Tabela 2.1, as matérias primas plásticas são compostas basicamente pelas argilas e caulins.

2.3.1.1.1 – As Argilas

As matérias-primas plásticas são compostas basicamente pelas argilas. O termo argila não tem significado genético: é usado para materiais que são o resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Souza Santos, 1989).

As argilas são rochas finamente divididas constituídas essencialmente por caulinitas, ricas em matéria orgânica e ácidos húmicos, podendo também ser utilizados como material refratário, às vezes, contêm outros minerais, como gibsita, mica, quartzo, e argilominerias(Souza Santos, 1989).

Os argilominerais são minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos, quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo outros tipos de elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. O grupo das argilas cauliníticas é composto por três subgrupos: argilas plásticas (ball-clays), caulins e os filitos cerâmicos e/ou materiais fundentes.

Devido às diminutas dimensões dos cristais dos minerais argilosos, as argilas dispersas, em água proporcionam suspensões estáveis ou instáveis (defloculadas ou floculadas). A estabilidade das suspensões é condicionada à grandeza da carga elétrica negativa intrínseca dos cristais, aos seus hábitos cristalinos anisométricos e à natureza e teor de cátions permutáveis adsorvidos à sua superfície. Na argila a dimensão, distribuição dimensional e forma do grão influem diretamente em propriedades como: plasticidade, textura, permeabilidade, resistência mecânica em verde e em seco dos corpos cerâmicos. A densidade de empacotamento das partículas depende não tanto da mineralogia, mas da superfície específica, do teor em partículas superfinas (<0,1μm) e dos íons defloculantes (Gomes, 1986).

As argilas plásticas apresentam granulação fina (inferior a 2μ de diâmetro) e adquirem certa plasticidade quando umidecidos, tornando-se dura após a secagem e queima (Souza Santos, 1989; Gomes, 1988; Elias, 1992). Por plasticidade entende-se de modo amplo a propriedade do material úmido ficar deformado pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. (Souza Santos, 1989).

2.3.1.1.2 – Os Caulins

Os caulins são argilas constituídas principalmente por caulinita e/ou haloisita, que queimam com cores brancas ou claras a 1250ºC. Além da caulinita, no caulim bruto podem

existir também quartzo, feldspato, mica e muitos outros minerais menores ou acessórios. A mineralogia e a composição química do caulim está estreitamente relacionada com a granulometria, fato demonstrado na Tabela 2.2. Os caulins sedimentares possuem, em geral, teores mais elevados de TiO_2 (muitas vezes superior a 1%, sob a forma de anatase e rútilo) e Fe_2O_3 (sob a forma de hematita, goethita e limonita) que os caulins residuais.

Tabela 2.2 – Relação entre a composição química e granulometria do caulim.

Composição Química	Granito Caulinizado	< 38μm	< 10μm	< 2μm
SiO_2	66.60	49.15	47.92	47.01
TiO_2	0.26	0.32	0.36	0.40
Al_2O_3	19.96	34.50	35.80	36.98
Fe_2O_3 + FeO	1.15	0.78	0.77	0.75
MgO	0.30	0.38	0.36	0.35
CaO	0.18	0.15	0.07	0.03
Na_2O	0.38	0.45	0.40	0.38
K_2O	3.90	2.65	1.95	1.48
P.R	4.86	12.25	12.85	13.10
TOTAL	99.89	100.63	100.48	99.48

Dentre as matérias-primas não-plásticas apesar de serem compostas de uma variedade maior, as que mais se destacam são: feldspato, quartzo e filito.

2.3.1.1.3 – Os Feldspatos

O feldspato é um nome genérico que designa um grupo de minerais semelhantes, variando de $NaAlSi_3O_8$ (albita) a $CaAl_2Si_2O_8$ (anortita) em uma série de sóluções sólidas (feldspatos plagioclásicos) e os feldspatos potássicos $KAlSi_3O_8$ (ortoclásio e microclina) (Sousa Santos, 1989).

Os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria cerâmica e na fabricação de vidros. Na escolha de feldspatos devem ser consideradas: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria. O feldspato mais comum é o Ortoclásio, ou Microclina, potássio (K^+) e a Albita, sódio (Na^+), sendo a Anortita, com Ca^{2+}, o tipo menos encontrado. Dependendo da predominância mineralógica, introduzem-se estes álcalis na massa propiciando a formação de materiais vítreos pela reação com a sílica. Os feldspatos potássicos e sódicos atuam como fonte de fundência para a sinterização das massas, onde suas partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, formando um amálgama, diminuindo a porosidade do material e aumentando sua resistência (Fabri; Fiore e Ravaglioli, 1989).

2.3.1.1.4 – O Quartzo

O quartzo é fonte de introdução da sílica, que é o elemento imprescindível em uma massa. O termo sílica refere-se às variedades cristalinas de SiO_2, como quartzo em pegmatítos e granitos, quartzitos, arenitos, areias e seixos.

O quartzo cria uma boa estrutura, dá estabilidade à massa na secagem e na queima, responsável pela resistência mecânica final da peça após a queima, atua diminuindo a plasticidade da massa em virtude das partículas de sílica (SiO_2) e possibilita um aumento na velocidade de deposição das massas nos processos de conformação das peças. Nos processos

normais de queima, parte do quartzo permanece na sua forma cristalina nos produtos, enquanto a parte fina se dissolve na fase líquida desenvolvida aumentando a viscosidade originando vidros no resfriamento. Estes dois efeitos contribuem para o aumento do coeficiente de expansão térmica reversível, o que pode ser adequadamente manipulado para se otimizar o acordo massa e esmalte (Morelli e Baldo, 2003).

2.3.1.1.5 – O Filito

Os filitos cerâmicos são rochas metamórficas, estratificadas ou laminadas, compostas de uma mistura de caulinita, mica moscovita finamente dividida ou sericita e de quartzo em proporções variáveis, com um teor de óxido de potássio e sódio (geralmente superior a 5%). A granulometria é uma característica das argilas que determinam muitas de suas propriedades, como: plasticidade, textura, permeabilidade e a resistência em verde e em seco dos corpos cerâmicos.

2.3.1.2 - O processamento da massa

A tipologia das matérias-primas a serem utilizadas na produção da peça não é o único elemento que determina a qualidade final do produto. O preparo, de fato, está assumindo uma importância crescente dentro do processo produtivo para melhorar o nível qualitativo do produto na saída e também para abrir caminho a uma produção diferenciada. O processo de preparação da massa de barbotina, esta representada na Figura 2.4.

Dentre as etapas que compreendem a preparação da massa, a moagem vem ganhando a cada dia mais atenção e estudos. A etapa de moagem pode ser: moagem via seca ou moagem via úmida.

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica. Sabe-se que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo: no comportamento reológico, na conformação, na queima e nas propriedades finais do produto (Almanaque Cerâmico, 1998).

O moinho de bola ou moinho Alsing, é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica, nomeadamente de moagem de massa, ou dos seus componentes duros (principalmente em cerâmica de pavimentos, revestimentos, sanitários, louça utilitária e decorativa). Na indústria de louças sanitárias do Brasil, a fase de moagem, ocorre geralmente de forma descontínua e via úmida (Ribeiro e Abrantes, 2001).

Outra etapa muito importante no processamento da massa é o peneiramento ou beneficiamento, processo responsável pela retenção da fração de partículas de tamanhos superiores aos desejados. O beneficiamento é onde ocorre a classificação granulométrica da massa, permitindo a passagem das partículas de tamanhos desejados e retendo os grosseiros, com isso garantido a maior homogeneidade da suspensão, facilitando os parâmetros de reologia e a etapa de sinterização durante a queima.

A formação ou dosagem das massas consiste na adição volumétrica de três massas (oriundas do processo) para obtenção da massa de barbotina. Geralmente as massas são *massa virgem* (massa do moinho), *massa de retorno* (massa retornada da drenagem dos moldes) e *massa de scrap* ou retalho (massa oriunda da diluição das quebras e retalhos das peças antes da queima). Cada uma dessas três massas apresenta papel de importância na composição da massa de barbotina, principalmente nas propriedades reológicas da massa na produção.

A última etapa da preparação da massa é a fase do acerto reológico, nesta são realizados os ajustes finais na reologia da massa antes do envio para uso na produção.

Mediante os resultados obtidos nos ensaios de laboratório para a reologia da massa de barbotina são feitas as correções com água ou defloculante (usualmente silicato de sódio).

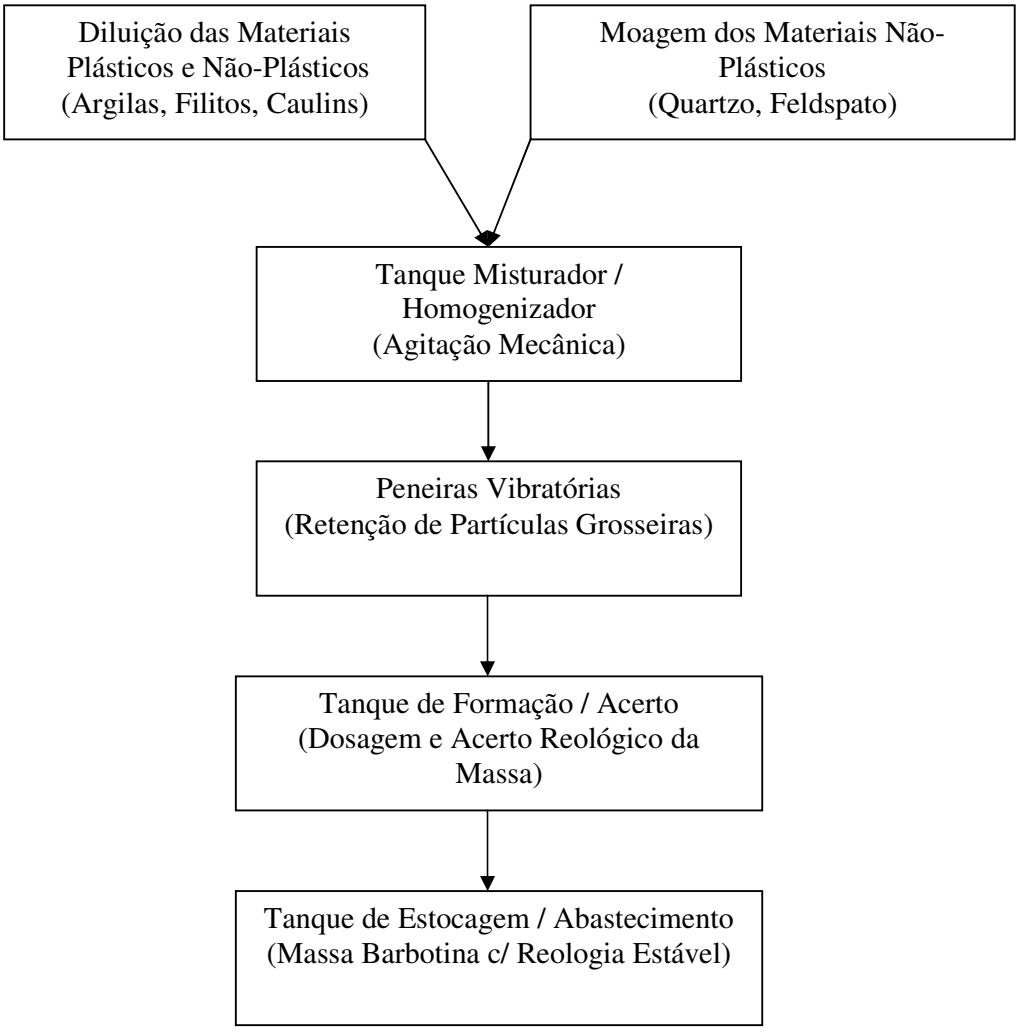


Figura 2.4 – Fluxograma da Preparação de Massa para Louças Sanitárias

2.3.1.3 - A reologia da massa

A reologia de suspensões consiste no estudo da deformação ou fluxo de fluidos viscosos decorrente da aplicação de uma tensão ou pressão externa. O domínio da reologia das suspensões cerâmicas é primordial para a sua eficiente homogeneização e para a minimização de custos de processo, um vez que afeta diretamente o comportamento das suspensões durante a mistura e as suas características de bombeamento e transporte (Oliveira, 2000).

O caráter coloidal das barbotinas é responsável pelas propriedades encontradas pelas medidas de consistência. Uma barbotina é constituída de (a) uma fase lubrificante e (b) uma fase suspendida (ou lubrificada). A fase lubrificante consiste de partículas coloidais (argila, matéria orgânica, sílica coloidal, etc) dispersa em água pela ação de defloculantes eletrolíticos. A estabilidade desse sol coloidal depende do desenvolvimento de uma dupla camada de cargas em cada partícula, vide figura 2.5, que tem a função de evidenciar as forças que atuam sobre as partículas.

O mecanismo de colagem de aparelhos sanitários e outras peças de cerâmica branca podem ser explicado pelo desenvolvimento de uma rede coagulada de partículas coloidais reunidas pela remoção de água através do molde. Quando a força repelente entre as partículas é baixa, isto é o grau de defloculação for baixo, a rede se forma com grande quantidade de água, sendo fracamente estruturada, ou seja, colagem úmida. Mas quando a força repelente for elevada as partículas coloidais estão próximas umas das outras permitindo a formação de agregados, tal colagem será, necessariamente, compacta, seca e rígida (Phelps, 1970).

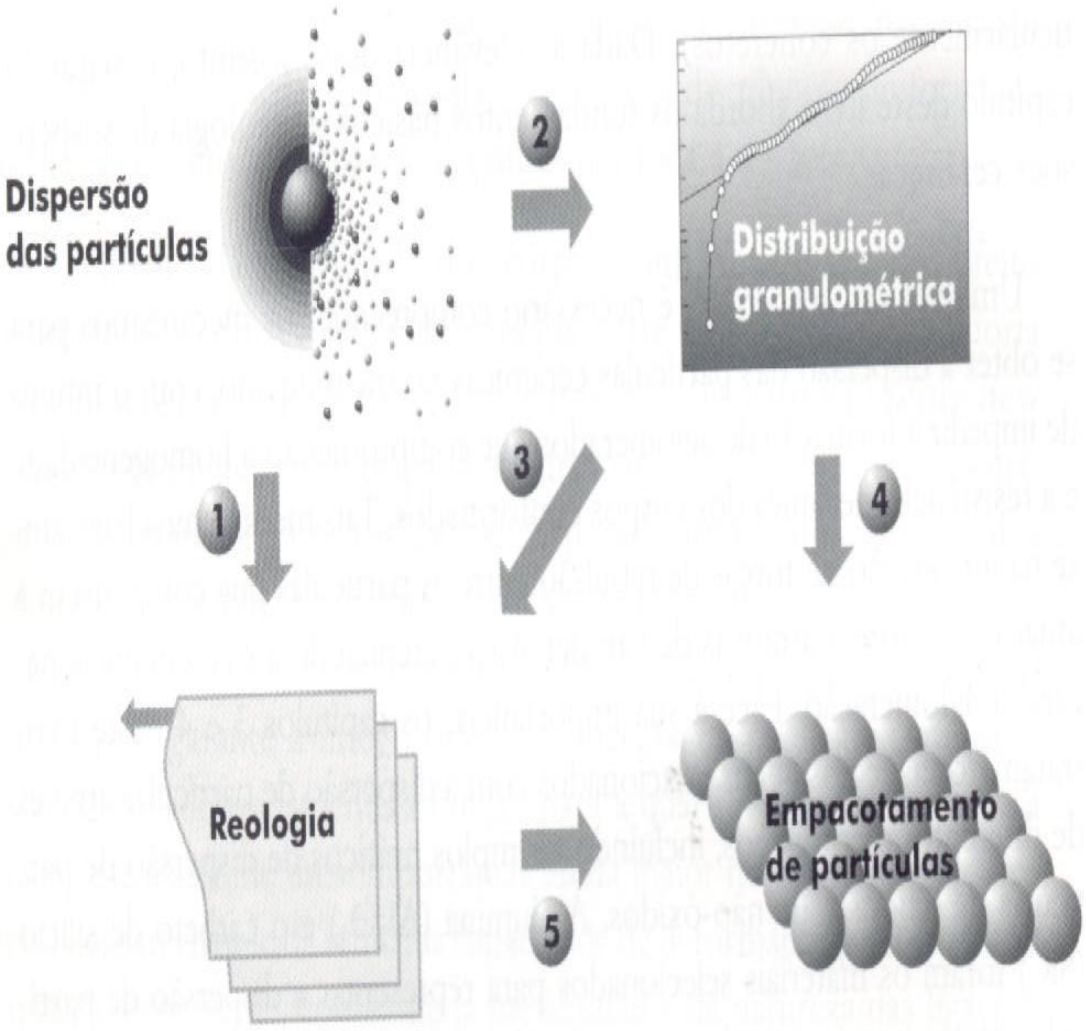


Figura 2.5 – Representação da Influência da Dispersão e Distribuição Granulométrica na Reologia da Massa

O caráter estrutural de uma barbotina pode ser modificado pela (a) alteração granulométrica das argilas, (b) natureza e quantidade dos agentes defloculantes, (c) percentagem e grau de dispersão de matérias orgânicas, (d) valência e quantidade dos floculantes e (e) temperatura da barbotina (Phelps, 1970).

As propriedades reológicas de uma barbotina podem ser amplamente modificadas pela presença de sais que formam compostos, solúveis ou insolúveis, com grupos funcionais das

camadas orgânicas adsorvidas nas partículas de argila. A temperatura da barbotina é muito importante no controle da qualidade da colagem. A medida que aumenta a temperatura da barbotina, sua viscosidade diminui, e a faixa de defloculação se amplia (Roy, 1968).

Dentre as propriedades da barbotina, destacam-se: viscosidade suficientemente baixa para poder ser vertida com facilidade no molde, baixa velocidade de sedimentação quando em repouso, habilidade para drenar uniformemente, estabilidade das propriedades quando armazenadas, com separação rápida do molde, velocidade de colagem adequada para cada operação, baixa retração de secagem após colagem, alta resistência mecânica na forma úmida e seca após a colagem, livre de ar preso e tixotropia adequada.

2.3.2 Produção dos moldes de gesso

Gesso ou gesso Paris é o nome comum do resultado da calcinação parcial da gipsita.

$CaSO_4 . 2\ H_2O \rightarrow CaSO_4 . ½\ H_2O$

Esta calcinação corresponde à remoção de (3/2) três meias partes da água de cristalização. A remoção também pode ser total de acordo com o tratamento empregado.

A reação nos gessos hemi-hidratados com água obedece à equação:

$(CaSO_4)_2 . H_2O + 3\ H_2O \rightarrow 2\ (CaSO_4 . H_2O) + 3900$ cal/g

Os hemi-hidratados apresentam-se de duas formas cristalinas alfas e beta. (West e Sutton, 1954).

Os sucessos da mistura e do uso dos gessos industriais requerem processos e padrões específicos. Uma mistura de gesso ideal é aquela onde as partículas de gesso são completamente dispersas na água obtendo uma mistura homogênea e uniforme. Essa mistura deve ser a meta de toda fabricação de moldes, bem como, o cuidado extremo necessário no controle das variáveis:

- Quantidade da suspensão;
- Design do misturador;
- Tempo de mistura;
- Temperatura e pureza da água;
- Uso de aditivos;

A mistura do gesso é o passo mais importante na produção dos moldes, tendo influência na resistência, absorção, dureza e outras propriedades importantes dos moldes. A resistência do gesso fundido é determinada também pela agitação da mistura.

Para uma mistura de gesso satisfatória para a confecção de moldes uniformes, esta seqüência deve ser seguida:

- Precisão exata nos pesos do gesso e na medida de água para cada mistura, isto é, mantendo a consistência constante de trabalho determinada;
- Adicionar o gesso na água vagarosamente e uniformemente;
- Permitir o tempo de ensopamento do gesso na água;
- Seguir o tempo de agitação da mistura de gesso sempre constante para cada mistura preparada. Usando marcadores de tempos exatos;
- Usar agitador mecânico e balde de mistura de tamanhos e formatos próprios

O molde de gesso é bastante utilizado na indústria de louças sanitárias principalmente devido a facilidade de produção e repetibilidade de modelo das peças pelos moldes e baixo custo da matéria-prima.

2.3.3 – Produção de Esmalte

Os esmaltes ou vidrados cerâmicos para louça sanitária são responsáveis pela fina camada vítrea (após queima) que ficará ligada a superfície da massa argilosa, com o propósito de torná-la impermeável à umidade e aos gases, ou para finalidade de aparência e decoração. Os vidrados são produzidos na grande maioria através do processo de moagem, visando a redução dos tamanhos das partículas presentes na composição, garantindo a homogeneização da mistura. Os esmaltes são formulados a partir das bases (opaca ou transparente) sobre as quais os esmaltes serão pigmentados (corantes minerais) (Abril Filho, 1999).

Na produção do esmalte para atender as características do esmalte após queima, algumas exigências são necessárias: matérias-primas sem contaminações de ferro, controle rigoroso nos parâmetros de moagem e distribuição granulométricas do esmalte, conhecimentos dos radicais presentes nos corantes que pigmentam os esmaltes, controle reológico do esmalte, conhecimento do tipo de atmosfera e curvas de queima nas quais as peças serão submetidas durante a sinterização, etc.

O esmalte cerâmico, geralmente, é produzido por uma mistura de caulim, feldspato, quartzo, corantes e aditivos complementares, com alto controle das variáveis, para permitir repetibilidade de textura, brilho e tonalidade no processo de queima (Zasso, 1997).

2.3.4 – Conformação por Colagem (ou Fundição)

O processo de produção da louça sanitária devido ao mecanismo de capilarização da água da massa através do molde é conhecido como colagem. Devido ao processo se assemelhar bastante ao processo de fundição de metais, onde o molde é preenchido com o material fluído e após determinado tempo resulta na peça, muitas indústrias usam esta designação para identificar o processo de fabricação de louças sanitárias. Outro fator é que algumas indústrias de louças sanitárias no processo de fabricação necessitam unir partes da mesma peça, também chamada de colagem.

Os métodos de colagem da massa de barbotina se dividem em colagem por drenagem (originam peças ocas com a forma exterior do molde) e colagem sólida ou prensagem (originam peças maciças compreendidas entre as partes do molde preenchido com a colagem). A velocidade de colagem depende consideravelmente da camada de argila. Dentre os principais fatores que afetam a colagem, tem-se: relação argila/água da barbotina, tamanho das partículas e a natureza do defloculante.

O processo de conformação por colagem ou fundição consiste no derramamento de uma barbotina em um estampo de gesso seco, até a formação de uma camada firme que deverá ser suficientemente espessa e rígida para suportar-se, ser manuseada (transporte, acabamento, etc.), ser esmaltada e ir ao forno. Este processo possibilita a fabricação de peças complexas e de técnicas relativamente simples para sua obtenção (Figura 2.6).

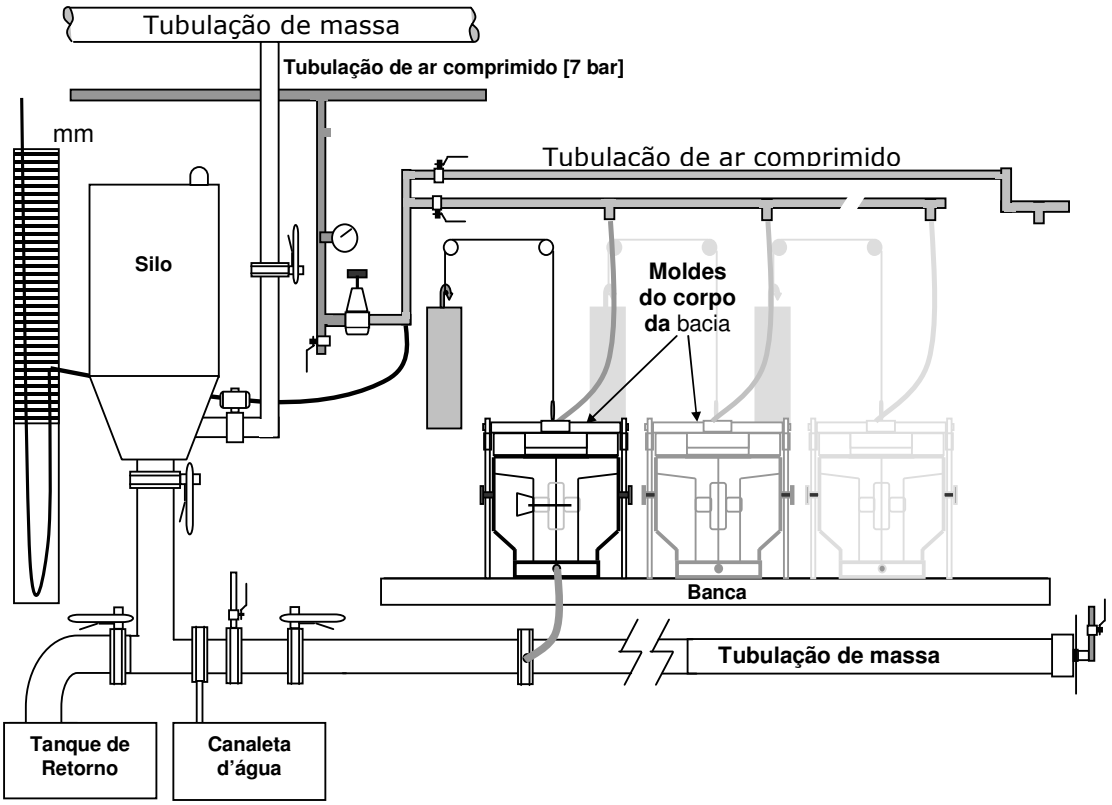


Figura 2.6 – Representação Esquemática do Processo de Conformação em Moldes de Gesso para Louça Sanitária

A fundição das peças ocorre através do envazamento desta barbotina em moldes de gesso ou resina microporosa. Tanto os moldes de gesso como os de resina são fabricados internamente, a partir de matrizes que reproduzem os modelos originais dos produtos.

Os processos de fundição que utilizam moldes de gesso são chamados de baixa pressão, nesse caso, a formação das peças se dá através da absorção da água contida na barbotina, por meio da capilaridade do gesso. Devido a essa absorção, o molde adquire alto teor de umidade, fazendo-se necessária à eliminação dessa umidade adicional para que uma nova peça seja gerada.

Em processos convencionais, essa recuperação se dá através de aquecimento e ventilação e, em processos mecanizados, por injeção de ar comprimido em canais internos pré-confeccionados nos moldes de gesso.

A repetição constante do processo de absorção e eliminação da água, no molde de gesso e, sua baixa dureza, faz com que a vida útil seja de aproximadamente 100 fundições. O tempo médio de uma fundição, em processos que utilizem moldes de gesso, dura cerca de três horas. Os moldes substituídos são destinados para as indústrias de fabricação de cimento.

Os processos de fundição que utilizam moldes de resina são chamados de "alta pressão". A formação das peças se dá através da filtragem sob pressão da água contida na barbotina, através de microporos presentes nos moldes. A eliminação dessa água é feita pela injeção de ar comprimido no interior dos moldes.

O tempo médio de um ciclo para esse processo é de aproximadamente 30 minutos e, esses moldes apresentam vida útil em torno de 30 mil ciclos.

Em geral, os moldes de gesso são utilizados para confecção de peças de geometria mais complexa e/ou baixos volumes e, os moldes de resina, para peças mais simples e alto volume.

Após o processo de fundição, as peças seguem para o processo de secagem em estufas, com controle de umidade e temperatura (máxima 90ºC). O ciclo de secagem é de cerca de sete horas, reduzindo a umidade da peça de 16% para menos de 1%. Em seqüência, dependendo de sua complexidade, as peças são inspecionadas, para detecção de possíveis defeitos, e seguem para a esmaltação.

2.3.5 – Esmaltação

O processo de esmaltação consiste na aplicação manual de esmalte cerâmico nas peças, através de pistolas (ar comprimido + esmalte) em cabines individuais, dotadas de sistemas de exaustão e cortina d´água (Figura 2.7). No processo de esmaltação, a reologia do esmalte, os parâmetros de processo e habilidade do esmaltador são fundamentais para obtenção da uniformidade na camada, espessura da camada, garantia na tonalidade da peça, ausência de defeitos de superfície, etc. Depois de esmaltadas, as peças seguem para o processo de queima.

Figura 2.7 – Processo de Aplicação do Esmalte Cerâmico na Louça Sanitária

2.3.6 - Sinterização

A sinterização é definida como sendo a etapa do processo que utiliza o calor e diversos mecanismos de transporte de material para converter pós-cerâmicos em sólidos policristalinos densos. A diminuição da superfície específica, quando as partículas estão em contato a altas temperaturas, ocorre através da formação de uma ponte entre elas (pescoço), pelo crescimento dos grãos e pelo fechamento dos poros. A sinterização pode ocorrer segundo os quatro mecanismos: sinterização por fase vapor, sinterização no estado sólido, sinterização fase líquida e sinterização por líquido reativo. Estes processos podem ocorrer individualmente ou em combinação com outros mecanismos para se atingir a densificação do corpo cerâmico.
Na sinterização devido à ação do fogo, as matérias-primas sofrem várias transformações, tais como: transformações físico-químicas(variações da estrutura química e cristalina) e transformações mecânicas (dilatação, porosidade, resistência mecânicas, etc.) estas diferenças estão representadas nas Figuras 2.8 e 2.9., onde se pode observar o efeito da sinterização na superfície da peça. Geralmente durante esta etapa, as massas cerâmicas triaxiais de louças sanitárias obedecem às seqüências estabelecidas pela Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Influência das Etapas de Queima nas Cerâmicas Triaxiais para Louça Sanitária

ETAPA	TEMPERATURA	RESULTADOS
Eliminação da umidade total	60 ºC Á 200ºC	Eliminação da água
Decomposição	200ºC Á 500ºC	Decomposição da pirita e eliminação dos voláteis
Inversão do quartzo	540ºC à 640ºC	Desidratação da caulinita
Início de queima	640ºC à 1000ºC	Início da formação de mulita e de fase vítrea (início da contração)
Queima	1100ºC	Formação de mais vidro pela dissolução dos feldspatos (poros decresce e adquirem formação esférica)
Patamar de queima	1100 à 1250ºC	O corpo cerâmico está sinterizado, tendo porosidade nula. Nos grãos de feldspatos podem ser vistas grandes agulhas de mulita formada pela difusão de alumina proveniente dos argilominerais. Responsável pela formação de fase vítrea, resistência mecânica, cor do produto
Resfriamento rápido	1000ºC á 640ºC	
Inversão do quartzo	640ºC à 540ºC	
Resfriamento	500ºC à 100ºC	

Em temperaturas abaixo de 1000ºC, cada matéria-prima sofre suas reações, em um sistema independente dos outros materiais presentes na amostra. A caulinita entre 500-600ºC perde a água estrutural, formando a metacaolinita. A 950ºC, a estrutura cristalina é rompida liberando sílica e formando o espinélio que a cerca de 1150ºC muda para mulita, a mesma é denominada primária e tem forma de escama, ficando estável até temperaturas bem mais altas. O quartzo apresenta variação polimórfica, com a transformação de inversão de quartzo de baixa (α) para quartzo de alta temperatura(β), que ocorre a 573ºC, com uma variação de volume de 0,8% (Lundin 1959).

A formação da primeira fase líquida dá-se teoricamente a 985ºC, que é o ponto eutético do diagrama do quartzo com o feldspato potássico. A sílica eliminada da decomposição do caulim é o que primeiro reage com o feldspato, enquanto que o quartzo como cristal não reage, sendo, no entanto, dissolvido pela fase vítrea. Porém, a taxa de reação (ou dissolução) só é significativa em temperaturas mais elevadas. A formação de fase líquida praticamente encerra-se com a fundição completa do feldspato potássico, temperatura de fusão do mineral a 1150ºC. Já o feldspato sódico apresenta o eutético com a sílica a 1065ºC, mas a fusão da albita pura é um pouco mais baixa, a cerca de 1118ºC (Shüller 1967).

Figura 2.8 – Disposição das Peças na Vagoneta Antes da Queima

Figura 2.9 – Disposição das Peças na Vagoneta Após a Queima

A 1075ºC ocorre à formação da mulita primária, enquanto que a formação de mulita secundária dá-se a aproximadamente 1200ºC, formada pela reação entre o feldspato e a argila. A viscosidade mais alta na fase vítrea da argila do que no feldspato favorece o crescimento dos cristais de mulita da argila para o feldspato. A mulita primária apresenta cristais pequenos (<0,5μm) com forma de escama na microestrutura, enquanto os cristais da secundária, são finos e aciculares (>1μm comprimento). Quanto menor for o diâmetro de grãos de fases cristalinas, mais rapidamente serão dissolvidos (Bergmann et al 2001).

A dissolução do quartzo é de grande importância para a qualidade de uma porcelana, bem como para a adequação do ciclo de queima. A sílica aumenta a viscosidade da fase líquida, aumentando a tenacidade desta. À medida que a temperatura aumenta a viscosidade do quartzo dissolvido decresce, mas isto é compensado pelo acréscimo de sílica dissolvida, permitindo que a porcelana tenha um intervalo de queima menos restrito e que as peças não deformem facilmente. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro de partícula, a temperatura e a composição química da fase vítrea. Na análise da resistência mecânica constata-se que grãos de quartzo maiores que 30μm trincam devido às transformações cristalinas, enfraquecendo a porcelana, e que a resistência mecânica atinge o máximo, quando o raio de grão de quartzo é aproximadamente três vezes a espessura da camada de sílica dissolvida que o envolve. No estudo da mecânica da fratura, sabe-se que o quartzo, ou outra partícula refratária como a alumina, aumenta a resistência mecânica, devido a capacidade de reter a propagação da trinca ou de dividir a propagação, aumentando o caminho a ser percorrido pela mesma (Mattyasovsky-Zsolnay 1957).

A queima confere a peça esmaltada a cor e o aspecto vítreo que é próprio das louças sanitárias. A característica de baixa absorção de água (inferior a 1%) também decorre desse processo. Desde a geração inicial na fundição até o produto queimado, a peça sofre uma redução em volume da ordem de 12% (Bergmann et al 2001).

Após a queima, todas as peças passam por uma inspeção final, onde são verificados aspectos dimensionais e estéticos, antes de receber a sua fita protetora e/ou embalagem, dependendo do segmento ou características do produto. Particularmente no caso das bacias sanitárias, todas as peças são testadas funcionalmente, em equipamentos apropriados, antes de sua liberação final. No processo de inspeção final, produtos detectados com pequenos defeitos ou reparáveis são retrabalhados, com inserção do próprio esmalte e direcionados para um processo de requeima, em fornos intermitentes, em ciclos de aproximadamente 20 horas e temperatura próximas a 1.200ºC. Quando os defeitos não podem ser consertados estas peças são descartadas da produção, sendo quebrada e destinadas para uso em outras aplicações (indústria de cimento, aterros , etc.).

Desde a etapa de fundição até o produto disponibilizado no armazém, para expedição, as perdas correspondem de 10 a 14% do volume, com um tempo médio de 4,5 dias. A média internacional de perdas ao longo do processo produtivo gira em torno de 12%, a significância da redução do volume no corpo cerâmico pode ser observado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Diferença de Dimensões: Pç Queimada (Esquerda) x Pç Crua (Direita)

2.4 - Revestimento Cerâmico

Na definição de Zandonadi (Zandonadi,1988), este grupo engloba azulejos, ladrilhos e pastilhas, produtos de formato retangular, que permitem o maior nível de automação.

A indústria de cerâmica para revestimento no Brasil surgiu a partir das antigas fábricas de tijolos, blocos e telhas de cerâmica vermelha, que no início do século XX começaram a produzir ladrilhos hidráulicos e mais tarde, azulejos e pastilhas cerâmicas e de vidro.

Os principais fabricantes mundiais de revestimentos cerâmicos, em nível de volume de produção, são, respectivamente, China, Itália, Espanha e Brasil (Figura 2.11). Quanto às exportações, o desempenho do Brasil diante da performance dos demais líderes mundiais, tem sido bastante modesto (Figura 2.12 e 2.13).

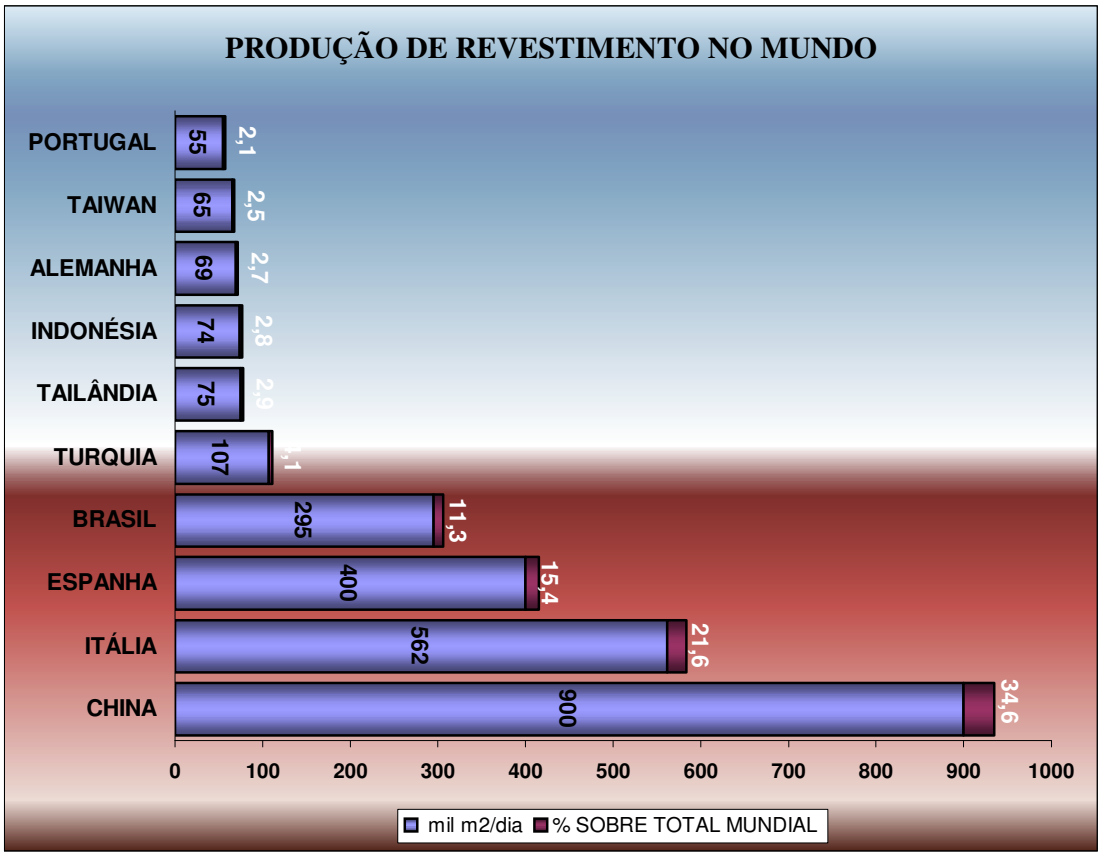


Figura 2.11 - Principais países produtores de revestimentos cerâmicos – 1995
FONTE: ANFACER, 1995.

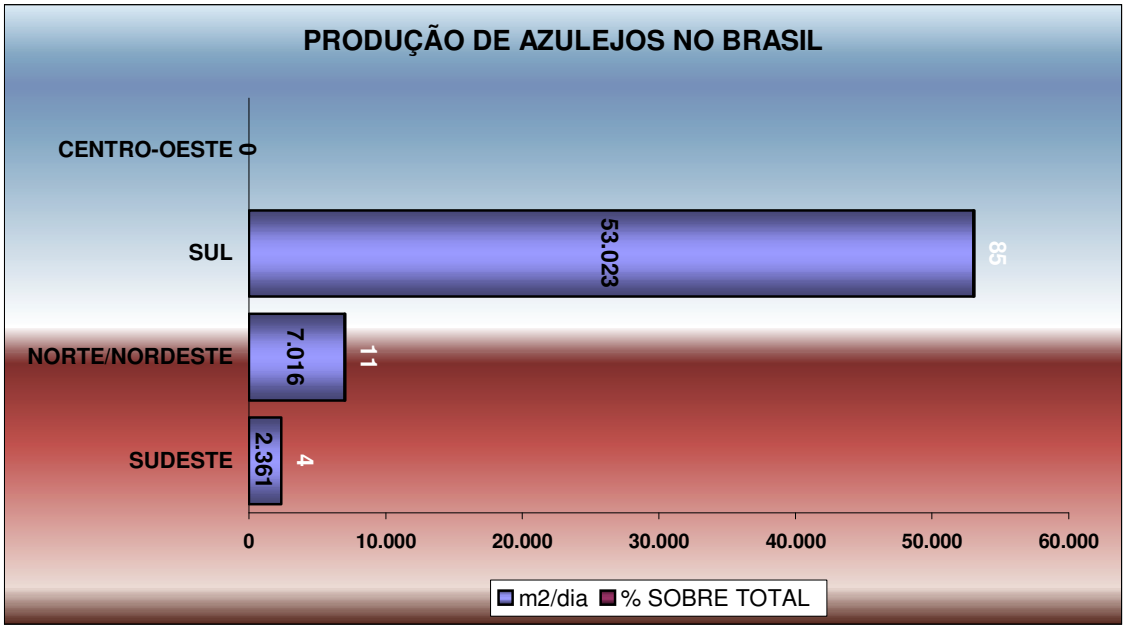


Figura 2.12 – Panorama da Produção de Azulejo no Brasil – 1991
FONTE: ANFACER, 1991.

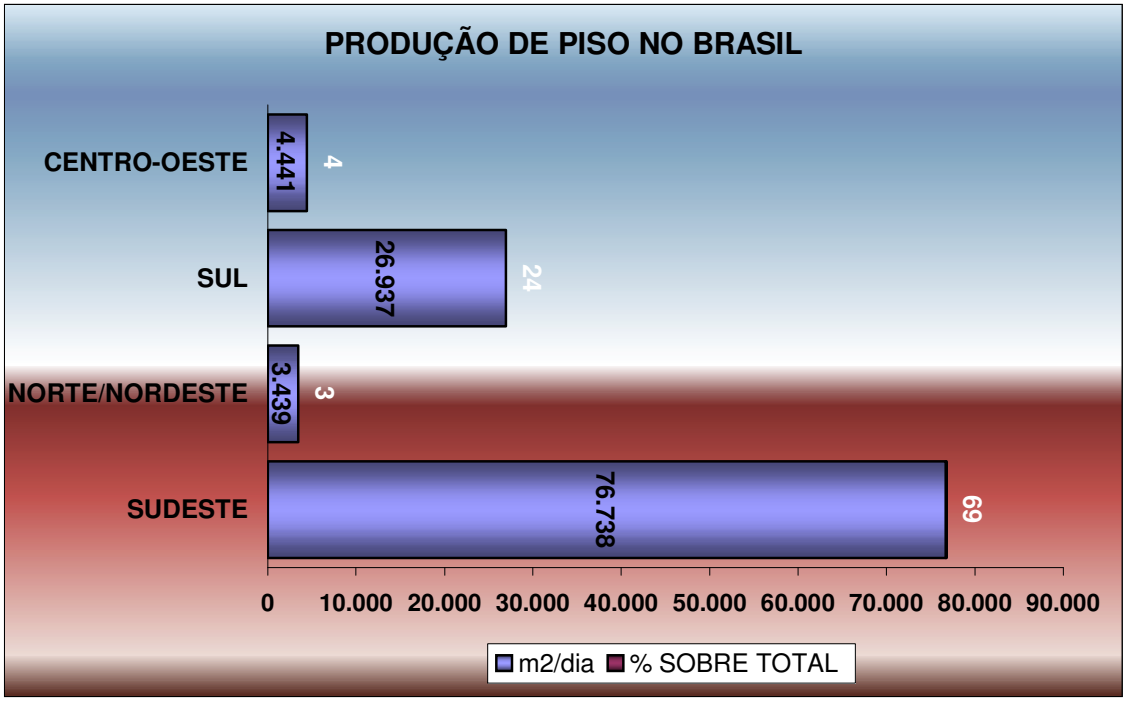


Figura 2.13 – Panorama Produção de Piso no Brasil – 1991
FONTE: ANFACER, 1991.

Atualmente o Brasil é o quarto produtor mundial de revestimento cerâmico (pisos e azulejos), competindo mundialmente, com a China, Itália e Espanha (ANFACER, 2001). O crescimento desse setor e o aumento da competitividade, exigindo aos produtores nacionais a busca de novas tecnologias, aprimorando a qualidade e reduzindo o custo dos seus produtos. Novas matérias-primas, processos de produção otimizados e técnicas mais abrangentes de caracterização têm sido empregados na busca da qualidade total. Além disso, novos formatos e acabamentos, peças especiais, esmaltes, cores e desenhos são utilizados na disputa de mercado (VIVONA, 2000).

Tecnicamente, vários tipos de placas cerâmicas podem ser produzidos, através de distintas combinações de matérias-primas e processos de produção. Os principais produtos, classificados de acordo com a absorção de água e resistência mecânica são apresentados na Tabela 2.4.

O processo de produção em geral é bastante automatizado, vide Figura 2.14, utilizando equipamentos de última geração. O desenvolvimento tecnológico tem procurado alcançar melhores indicadores quanto à absorção, resistência a ataques químicos e físicos e beleza do desenho. O conhecimento que sustenta e impulsiona este desenvolvimento tecnológico é baseado na combinação de disciplinas, como química, a mineralogia e a engenharia de materiais.

Tabela 2.4 – Tipologia de placas cerâmicas quanto a Absorção de Água e Módulo de Ruptura (ABNT, 1997)

TIPOLOGIA CERÂMICA	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	GRUPO ISO	CARGA DE RUPTURA E> 7,5 MM(N)	MÓDULO DE RUPTURA (N/MM^2)
Grés Porcelânico	0,0 – 0,5	Ia	>1300	>35
Grés	0,5 – 3,0	Ib	>1100	>30
Semi-Grés	3,0 – 6,0	Iia	>1000	>22
Semi-Poroso	6,0 – 10	Iib	>900	>18
Piso-Poroso	10 – 20	III	>600	>15
Azulejo	10 – 20	III	>400	>15
Azulejo Fino	10 – 20	III	>200	>12

As placas de cerâmica para revestimentos apresentam grande diversidade de produtos, em conseqüência de uma série de possibilidades de combinações, destacando-se a escolha da massa (combinação balanceada de várias matérias-primas para que ela apresente comportamento adequado em cada uma das etapas do processo de fabricação e o produto final possua propriedades desejadas), a forma de preparo, o tipo de conformação da peça, o tipo de acabamento da susperfície, o processo térmico e as caracteísticas técnicas do produto (Gorini e Correa,2001)

A grande produção de cerâmica para revestimentos no Brasil pode ser classificada de acordo com o processo de preparação da sua massa, ou seja, via úmida e via seca. Segundo a Anfacer, 60% da produção brasileira são realizadas pelo processo de via úmida e 40% via seca.

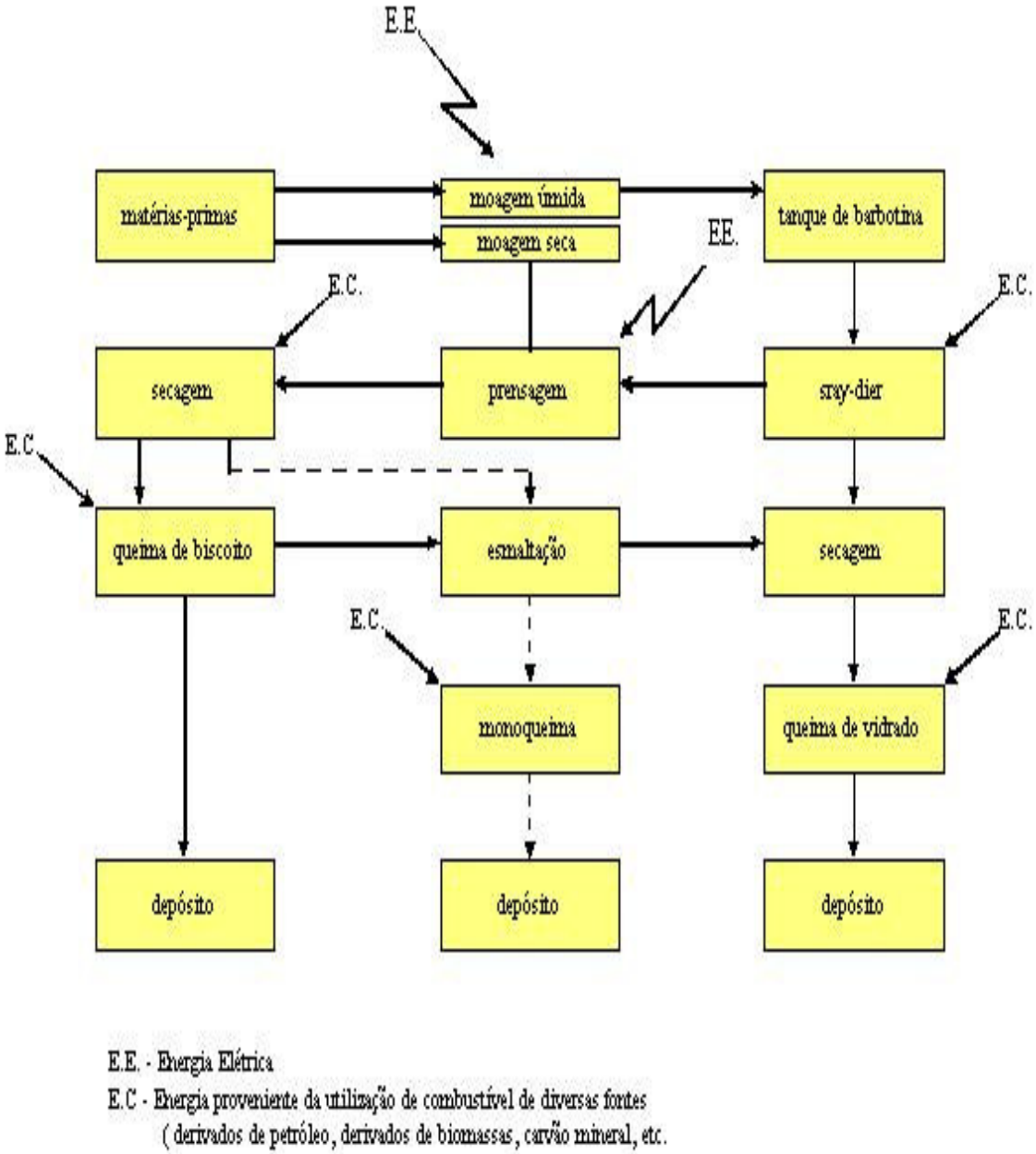


Figura 2.14 – Fluxograma Esquemático da Produção de Revestimentos Cerâmicos Via Úmido

Na produção dos revestimentos cerâmicos dois fatores são determinantes: *as matérias-primas* e *o processamento do revestimento*.

2.4.1 - As matérias-primas

As matérias-primas são identificadas fundamentalmente como : matérias-pimas argilosas e matérias-primas complementares (feldspato, areias felspaticas, quartzo, carbonatos, talco);

As matérias-primas argilosas são subdivididas em argilas fundentes, argilas plásticas e caulins.

As argilas fundentes são compostas por uma mistura de argilominerais que incluem a ilita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não-plásticos e presença de óxidos fundentes. Trata-se de rochas sedimentares antigas, tais como siltitos e argilitos, usualmente denominados de " tágua" no meio cerâmico. Geralmente representam de 10 a 20% da composição da massa.

Argilas plásticas são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria-orgânica. Na composição da massa fornecem plasticidade, trabalhabilidade, resistência mecânica e refratariedade. A cor de queima é branca devido aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, característica rara, tornando-as escassa.

O caulim é composto essencialmente pelo argilomineral caulinita e pode ser utilizado para a adição ou substituição das argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores a essas argilas, mas comportamento de queima semelhante ou superior, além de menor conteúdo de matéria-orgânica, que deve ser controlada na queima rápida. A produção pode ser feita a partir de diferentes rochas e diversos portes de depósitos, o que favorece a constância na oferta, mas para determinadas regiões o frete é muito elevado.

As matérias-primas fundentes, são compostos basicamente por: feldspatos, quartzo, filito, talco e carbonatos.

Os minerais do grupo do feldspato (alumínio silicatos potássio, sódio ou cálcio), puros e isentos de contaminantes, são extraídos de pequenas minas, distantes dos centros ceramistas. A utilização do feldspato contribui para a redução no coeficiente de expansão térmica global da massa cerâmica.

O quartzo é introduzido na composição como matéria-prima inerte ou refratária, auxiliando na eliminação de voláteis. O quartzo também é uma matéria-prima fundamental na função de ajustar o coeficiente de expansão térmica, o qual aumenta proporcionalmente a quantidade com o aumento do quartzo. A reatividade do quartzo livre com relação aos outros óxidos é considerada modesta devido a granulometria geralmente ser grossa e os ciclos de queima rápidos.

O filito, ou leucofilito é uma rocha metassedimentar muito fina, constituída basicamente de sericita, caulinita e quartzo. Devido à sua natureza química e mineralógica, pode compor até 50% das massas cerâmicas.

O talco é um mineral derivado do magnésio, o qual adicionado em composições de massas de cerâmica branca, influencia propriedades térmicas aumentando a resistência ao choque térmico devido à formação de cordierita ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) na queima. O talco pode propiciar a um ganho de resistência mecânica por sinterização, pois o MgO dessa matéria-prima, em presença de álcalis (K_2O e Na_2O), sílica e alumina, desenvolve eutéticos de ponto de fusão muito baixos. Ele também contribui para o aumento do coeficiente de dilatação das massas, embora contribua de modo negativo para o comportamento reológico, pois fornece íons floculante ao meio (Morelli e Baldo, 2003).

Os carbonatos (calcário, calcita e dolomita) são matérias-primas fundamentais para nas massas de revestimento cerâmico atingindo até 20% da composição. A dolomita é um

carbonato duplo de cálcio e magnésio, utilizado não só para branquear a massa, mas também para favorecer condições de colagem através do fornecimento de Ca^{+2} e Mg^{+2}, que contribuem para o controle da tixotropia em barbotinas. Estes minerais auxiliam na diminuição da retração de queima pela formação de neofases (sílico aluminatos de cálcio e magnésio) expansivas, porém favorecem um aumento sensível na porosidade destes materiais. Se a massa não for bem queimada os óxidos de CaO e MgO provenientes da decomposição da dolomita e calcita podem se hidratar e desintegrar as peças e/ou afetar os esmaltes (Morelli e Baldo, 2003).

2.4.2 – Processamento dos revestimentos

Além da natureza química e das associações mineralógicas das matérias-primas, as características finais de um produto dependem fortemente dos parâmetros tecnológicos adotados durante o processo produtivo. Ao se definir, portanto, a condição ideal de trabalho de um determinado processo é muito importante avaliar as interações entre os aspectos tecnológicos de natureza físico-química e os parâmetros de processo nas várias fases do processo.

2.4.2.1 - Moagem

A moagem tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. O grau de moagem depende diretamente do processo de queima na qual o revestimento será exposto. Haja visto que o fatores de ordem físico-químicas ocorridas durante a etapa de moagem podem influenciar na velocidade de decomposição dos carbonatos, durante a queima e portanto, condicionar sensivelmente a temperatura em que não se verificam mais emissões de gás (CO2) proveniente do suporte cerâmico. Outro fator é a granulometria das partículas que são diretamente influências pelo grau de moagem a qual a massa foi submetida, resultando na maior reatividade entre os vários componentes durante a sinterização. (Emiliani e Corbara,1999). Na etapa de moagem existem dois principais processos que são via seca e via úmida.

O processo via seca é utilizada para massa simples ou tradicional, conforme definido por Emiliani e Corbara(1999). A massa é formada de argila de queima avermelhada, que é seca abaixo de 5% de umidade, cominuída em moinhos de martelo e/ou pendulares.

O processamento a úmido representa a evolução do preparo, seja pelo resultado qualitativo, seja pela facilidade de controle e gestão do processo. As indústrias que utilizam o processo de via úmida produzem revestimentos de colorações brancas ou claras nos produtos (biscouto ou suporte), formuladas com massa composta ou artificial, que é constituída de argilas, caulim, filito, rochas feldspáticas, talco, carbonatos e quartzo, que reúnem os materiais fundentes, inertes e formadores de vidro. Essa mistura é moída e homogeneizada em moinhos de bola, em meio aquoso.(Emiliani e Corbara,1999).

2.4.2.2 – Atomização

É o processo de retirada da água da massa concomitantemente com a formação de aglomerados esféricos. Esta fase que determina a granulometria e o grau de umidade do produto obtido que são fundamentais para a qualidade do pó atomizado. Esta etapa é realizada no spray dryer. O pó atomizado pode ter umidade que oscila entre 5 e 6,9% segundo as requisições do cliente. A distribuição granulométrica das partículas obedece a uma curva ótima estudada segundo as necessidades do cliente, que garanta características do produto final visando melhorar a prensagem. O processo de atomização esta ganhando a cada dia mais importância, devido as suas influências diretas no enchimento e homogêneo do estampo

durante a fase de prensagem. E geralmente a concentração de partículas, aproximadamente 70 a 80%, na faixa de granulometria compreendida entre 425 e 180microns (Fiandri, 1995).

2.4.2.3 – Prensagem (compactação)

É um importante método de conformação de produtos cerâmico, onde as partículas das matérias-primas na forma de pó são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, na obtenção do melhor empacotamento e agregação das partículas. No processo de prensagem, a preparação do pó e os aditivos utilizados (lubrificantes, plastificantes e ligantes) merecem os primeiros destaques. A seguir são os fenômenos e processos que ocorrem nas distintas etapas de prensagem: preenchimento do molde, compactação e extração das peças prensadas.

A compacidade(razão entre o volume do sólido e o volume aparente do grânulo) e a estrutura porosa da massa durante a operação de prensagem, assim como a microestrutura resultante da peça, dependem fundamentalmente do comportamento mecânico dos grânulos e das características estruturais das partículas (forma, tamanho e distribuição). As características dos grânulos, tais como natureza e proporção de ligantes e plastificantes, conteúdo em umidade, estrutura (ocos ou maciços), e compacidade, exercem influência sobre o comportamento mecânico do aglomerado afetando também o processo de compactação da massa.

O parâmetro mais utilizado para caracterizar o comportamento mecânico dos grânulos é a *pressão aparente de fluência* dos grânulos(ou aglomerados), que é definida como sendo o valor de pressão ($\mathbf{P_f}$) em que os aglomerados começam a se romperem ou deformarem-se plasticamente durante a compactação. Esta pode ser descrita pela equação (2. 1)

$$P_f = \left[\frac{\rho_G}{1-\rho_G}\right]\left[\frac{V_l}{V_s}\right] S_o \qquad (2.1)$$

sendo:

ρ_G : a compacidade do grânulo;

$\frac{V_l}{V_s}$: a relação volume da fase ligante / volume do sólido

S_0 : resistência mecânica da fase ligante (MPa)

A resistência mecânica da fase ligante, o seu comportamento mecânico (frágil/dúctil), e o valor máximo de deformação plástica antes da ruptura dependem ainda da natureza do ligante, da natureza e quantidade do plastificante (Albaro, 2001).

No caso de produtos porosos a variação da densidade a verde não compreende variações substanciais de contração já que os valores de retração para estes produtos são muito baixos (inferior a 1%). Valores de densidade aparente elevados(superiores a 2,1 – 2,2 g/cm3) podem dificultar a expulsão dos gases do suporte durante a queima e causar problemas de porosidade no esmalte, em conseqüência da formação de bolhas, oriundas das saídas dos gases (monoporosas). Ao mesmo tempo, diferenças de densidade aparente na mesma peça cerâmica prensada (em conseqüência de problemas de preenchimento da matriz de compactação) podem levar a retenção de ar e consequentemente dar origem a gradientes de porosidade que causam problemas de extensão e absorção dos esmaltes aplicados. Geralmente a pressão específica de compactação para massas de revestimento é da ordem de 200 – 250 kgf / cm^2, para massas vermelhas, tradicionalmente mais plásticas, a pressão pode ser inferior (até 150 kgf / cm^2) (Oliveira, 2000).

2.4.2.4 – Secagem

Durante a etapa de prensagem, geralmente pequena quantidade de líquido ou lubrificantes e ligantes, devem ser eliminados. A secagem é um processo de engenharia, com isso deve ser rápida para se tornar econômica. Ao mesmo tempo, ela não deve ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume. O processo de secagem eficiente exige conhecimento da distribuição do líquido no interior do produto e, também, da cinética que rege a movimentação dos líquidos. A água é o principal líquido utilizado nos processos de fabricação de produtos cerâmicos, está pode ser considerada um veículo fugitivo, pois é utilizada para conferir plasticidade e é eliminável por evaporação devido à sua alta pressão de vapor.

A distribuição da água pode ser dividida em seis tipos nos produtos cerâmicos: (1) água de suspensão, (2) água interpartículas ou intercamadas, (3) água dos poros, (4) água adsorvida, (5) água do retículo e (6) água de hidratação.

O processo de secagem necessita de um movimento do líquido do interior para a superfície do produto conformado, onde ocorre a volatilização. Enquanto a secagem está limitada pela movimentação do líquido no interior do produto, a velocidade do volume de água dV/dt diminui e pode ser expressa pela Equação 2.2.

$$\left(\frac{dV}{dt}\right) \qquad \frac{A\,K\,(C_d - C_w)}{\eta L} \tag{2.2}$$

onde,

K é o coeficiente de permeabilidade (dependente da distribuição granulométrica);

A é uma constante, η é viscosidade, L é a média da espessura do produto, e C_d e C_w são atividades relacionadas com as concentrações do líquido, nas zonas de maior secagem e maior umidade respectivamente (Van Vlack, 1973).

Atualmente, através do maior conhecimento adquirido dos fenômenos físicos que se verificam durante a evaporação da umidade residual da massa (4-7%), vem permitindo melhores controles para esta operação. Nesta fase, concomitantemente a evaporação da água residual, verifica-se um aumento de resistência mecânica da peça cerâmica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumentam as forças de ligação entre as mesmas. Estes valores deverão ser suficientemente altos no caso da monoqueima. Para suportar as solicitações mecânicas da fase de impressão serigráfica (Vandini, 1996).

2.4.2.5 – Esmaltação

No caso de materiais de revestimento cerâmico as tipologias de produtos mais comercializadas são direcionadas as seguintes famílias de esmaltes contendo fritas brilhantes: " cristalinas" transparentes e brancas lisas opacificadas. Estes esmalte são formulados a partir de fritas dos mais variados tipos dependendo da técnica de queima a ser utilizada, isto é, biqueima tradicional, biqueima rápida ou mono porosas.

Atualmente, assiste-se a comercialização de produtos com superfícies diversas, com efeitos, rústicos e envelhecidos. Esta tendência, bastante usual no setor de pavimentos, está interessando também o mercado de revestimentos. Os dispositivos mais freqüentemente utilizados para a aplicação de esmalte de revestimento são os grupos a campana. Estes dispositivos permitem a obtenção de superfícies lisas e especulares através da aplicação de um

véu contínuo de esmalte com espessura e velocidade de queda constantes sobre o suporte verde (cru) ou queimado (biscoitado).

Atualmente, para otimizar a aplicação e para inibir as problemáticas relativas a esmaltação dos suportes crus (monoporosa) tende-se a reduzir ao máximo a quantidade de água na suspensão de esmalte. O comportamento reológico de tais esmaltes se distancia daquela ideal para assumir características tendencialmente plásticas e freqüentemente tixotrópicas. As características reológicas ótimas de um esmalte padrão tradicional, para aplicação a campana são: densidade elevada, limite de escoamento ou escorrimento mínimo, viscosidade constante e valores tixotrópicos muito baixos.

Durante a esmaltação de suportes biscoitados a difusão (migração) da água do esmalte para o suporte depende da capilaridade do mesmo. Isso permite a absorção, facilita a aderência do suporte e condiciona a extensão do esmalte, assim com o seu tempo de secagem. Isto implica na necessidade de controle da velocidade de absorção do biscoito, propriedade que depende da composição de base do suporte, do grau de sinterização ou queima do biscoito, da densidade e viscosidade do próprio esmalte.

Na esmaltação de monoporosa as variáveis de processo a serem controladas são numerosas e em particular :

- às características reológicas do esmalte;
- o correto funcionamento dos dispositivos de aplicação;
- às características das peças após secagem (resistência mecânica, umidade residual e temperatura das peças);

2.4.2.6 – Queima (sinterização)

Uma etapa importante na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos é a queima, cuja finalidade é aglomerar as partículas formando uma massa coerente pela sinterização. As operações de sinterização trazem bastante significância ao produto cerâmico: (1) redução na área específica, (2) redução no volume aparente total e (3) aumento na resistência mecânica.

Na produção de revestimentos cerâmicos a sinterização pode ocorrer por monoqueima ou biqueima. Na monoqueima, ou monoqueima gresificada, são queimados simultaneamente a massa argilosa, que constitui o suporte, e o esmalte, em temperaturas elevadas (normalmente acima de 1000 ºC). Este processo determina maior ligação do esmalte com o suporte (base), conferindo-lhe melhor resistência à abrasão superficial, além de alta resistência mecânica e química e uma absorção de água relativamente baixa.

A tecnologia utilizada na monoqueima, que representa um salto tecnológico em relação à biqueima, permite atualmente produzir materiais de elevado conteúdo estético, com excelentes características de resistências. Devido as suas propriedades, esses materiais são indicados para a utilização como revestimentos de pisos interiores e exteriores, locais de tráfego intenso e hospitais(Oliveira, 1999)

A biqueima, processo de fabricação mais obsoleto, no qual o tratamento térmico é dado apenas para o esmalte, pois a base ou suporte(biscoito) já sofreu processo de queima anterior , tem muitas desvantagens em relação à monoqueima, entre as quais: maior consumo de energia, maior ciclo de produção e mão-de-obra mais intensiva.

3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.1– Materiais

Na realização deste trabalho as matérias-primas utilizadas, assim como as amostras dos resíduos, foram obtidas junto a uma indústria de Louças Sanitárias, localizada na cidade do Recife-PE. As matérias-primas eram compostas por: argilas, caulim, feldspatos, areia e calcita. A identificação das matérias-primas está representada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1.- Identificação e Características das Matérias-Primas

Identificação	Características
Argila 01	Argila Plástica
Argila 02	Argila Plástica
Argila 03	Argila Pseudoplástica
Argila 04	Argila Pseudoplástica
Caulim	Caulim Lavado (#200 meshas ABNT)
Feldspato 01	Feldspato rico em Sódio
Feldspato 02	Feldspato rico em Potássio
Areia Quartzosa	Areia Lavada (#24 meshas ABNT)
Calcita	Calcita Moída (#200 meshas ABNT)

Foram utilizadas quatro amostras de resíduos provenientes dos processos de fabricação da louça sanitária, denominados: LET, RLA, REP e RMB. Todas as matérias-primas constituintes deste trabalho são provenientes de 03 estados da região nordeste (Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte). Todos os equipamentos utilizados para processamento da massa e resíduos, assim como, os moldes e equipamentos para ensaios de resistências mecânicas foram fornecidos pela Indústria de Louças Sanitárias, que serviu de laboratório para realização deste trabalho. Utilizou-se, para um melhor parâmetro comparativo, uma massa industrial destinada a fabricação de revestimentos cerâmicos, denominada padrão.

3.2 – Metodologia

Na busca dos melhores resultados nas propriedades das massas propostas para fabricação de revestimento cerâmico utilizando frações dos resíduos do processo de produção de louças sanitárias, o presente trabalho foi desenvolvido em duas fases:

1) Caracterização dos Resíduos;
2) Caracterização das Massas Propostas;

3.2.1 – Caracterização dos Resíduos

Na busca do melhor entendimento das propriedades e aplicações das quatro amostras de resíduos (LET, RLA, REP e RMB), bem como, o grau de homogeneidade e a repetibilidade das propriedades encontradas. Fez-se uso para todas as quatro amostras da metodologia representadas na Figura 3.1. Foram realizados nas quatro amostras de resíduos, testes de distribuição granulométrica e análise química, além dos ensaios cerâmicos*:* retração linear de secagem e queima, absorção de água, tensão de ruptura à flexão crua e queimada, cor após secagem e após queima. Estes ensaios foram realizados segundo métodos propostos por Souza Santos (1989). Os resultados dos ensaios cerâmicos foram obtidos de médias aritméticas de três determinações.

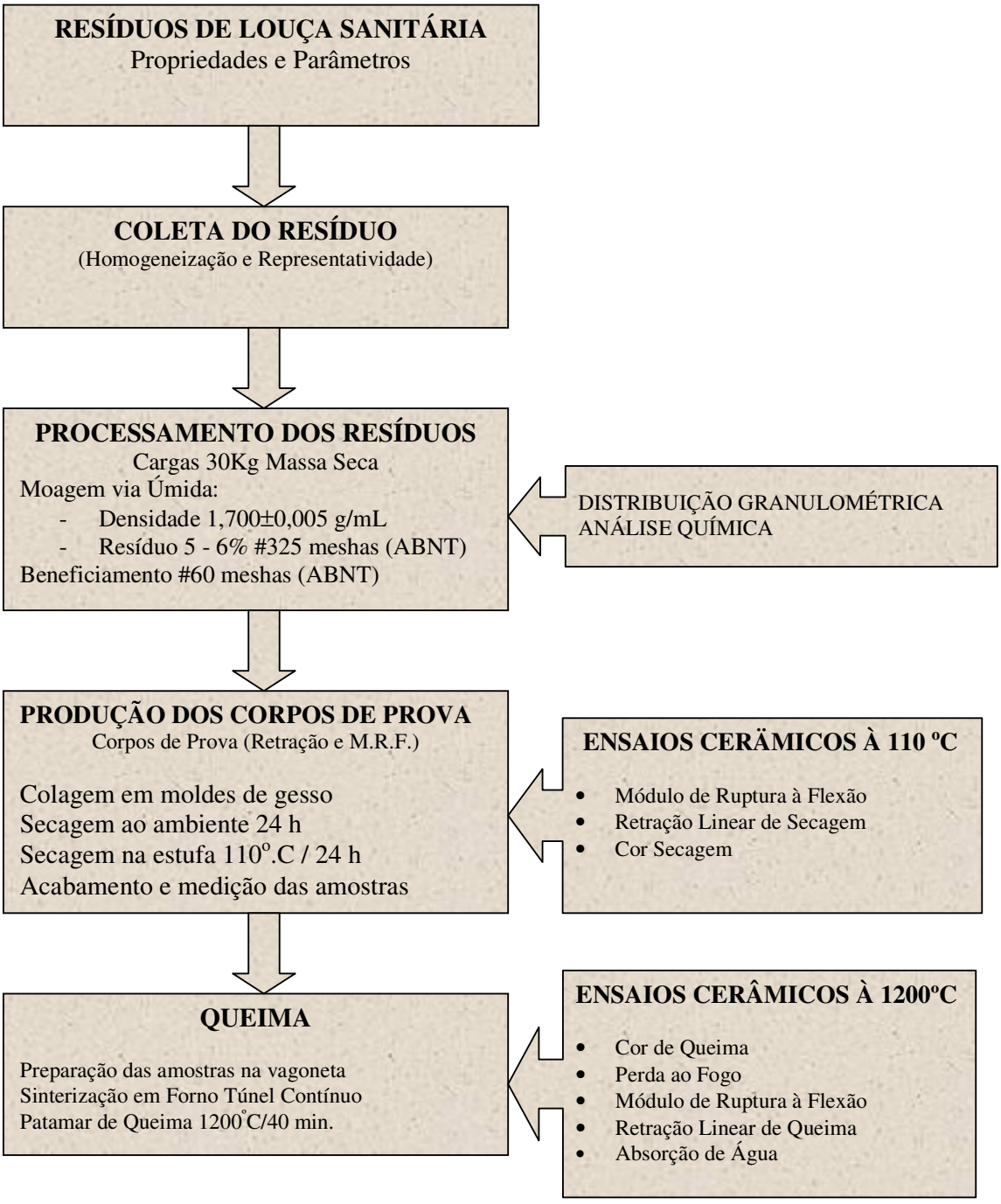


Figura 3.1 – Fluxograma da Metodologia de Produção e Caracterização dos Resíduos

3.2.1.1 – Coleta do Resíduo

Foram coletadas 03 amostras de aproximadamente 20 kg de material bruto (umidade variada, diferença de granulometria, etc.), em semanas diferentes, diretamente no processo de fabricação da louça sanitária. Estas foram homogeneizadas manualmente com o auxílio de pá e acondicionadas em sacos plásticos de 50 kg, na Figura 3.2 encontra-se representado o aspecto visual das quatro amostras de resíduo.

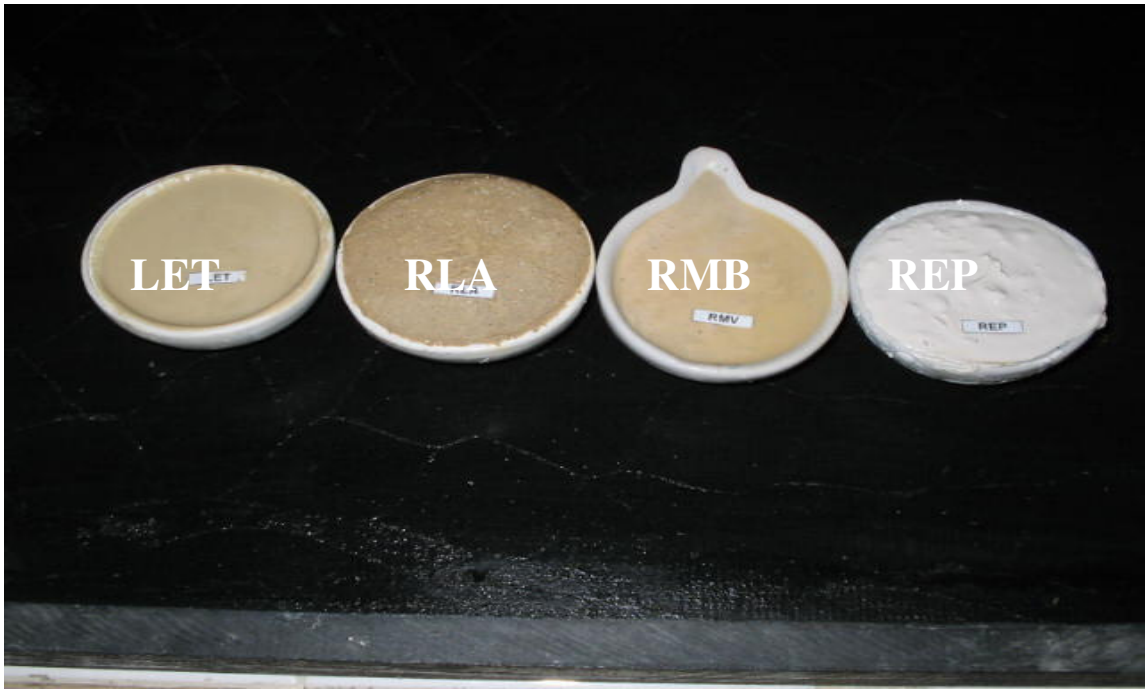


Figura 3.2 – Amostra Bruta Após Homogeneização dos Resíduos de Louça Sanitária

3.2.1.2 – Processamento do Resíduo

Cada amostra foi submetida ao ciclo de moagem em moinhos de bola, para garantir a homogeneidade das amostras e a padronização nos tamanhos (máximos) das partículas, todas foram submetidas ao mesmo processo de moagem. Utilizou-se um moinho de capacidade de 50 kg (material seco), revestido internamente com granito e com corpo moedor de alta alumina. As amostras foram moídas utilizando a água como meio líquido para valores de densidade de 1,700 · 0,005 g/ml e resíduos na faixa de 5,0 a 6,0 % na malha #325 meshas (ABNT).

Após moagem todas as amostras de resíduos foram submetidas ao processo de beneficiamento em peneira vibratória com malha #60 meshas (ABNT). Visando padronizar o tamanho máximo das partículas presentes na suspensão.

Em seguida foram coletadas amostras, de cada um dos quatro tipos de resíduos, para realização de testes de distribuição granulométricas e análise química.

3.2.1.3 – Modelagem dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos através do processo de colagem (ou fundição) em moldes de gesso, durante tempo necessário para a formação de parede de cada tipo de resíduo. Após fundição os mesmos foram destacados e colocados sobre placa de madeira para secagem ambiente por 24 horas, e em seguida secos em estufa a 110 ºC/24 h.

3.2.1.4 – Queima dos Corpos de Prova

As amostras foram submetidas ao processo de sinterização (ou queima) em forno túnel industrial com combustão a gás natural com patamar de queima de 1200 ºC / 40 min. Estas amostras foram acondicionadas na mesma vagoneta e submetidas à mesma condição de queima.

3.2.2 – Caracterização das Massas Cerâmicas

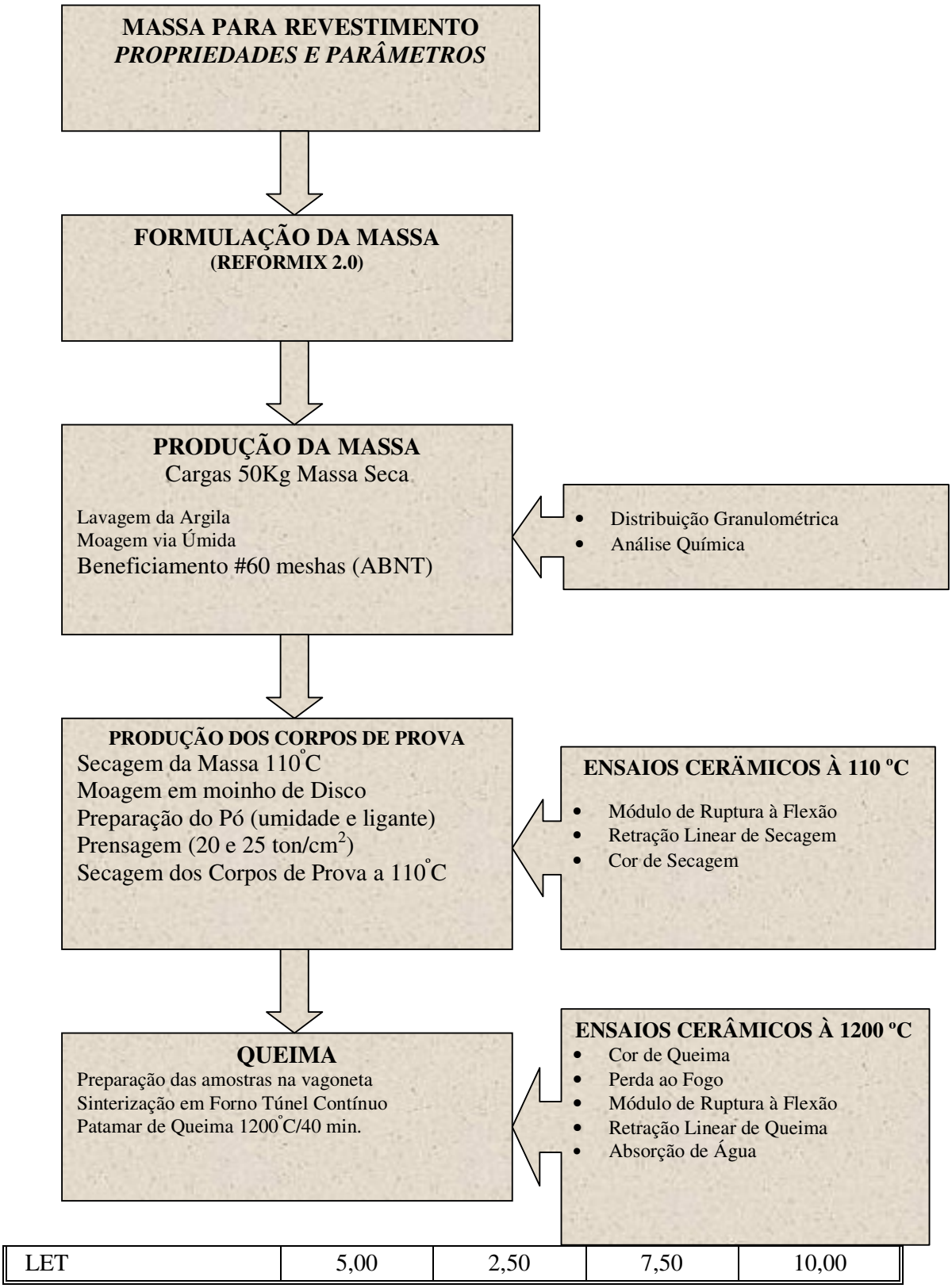
Visando o melhor entendimento das propriedades e aplicações das quatro massas propostas e massa padrão fez-se uso da mesma metodologia para todas as amostras, a qual esta representada na Figura 3.4. Foram realizados nas cinco amostras de massa, testes de distribuição granulométrica e análise química, além dos ensaios cerâmicos*:* retração linear de secagem e queima, absorção de água, tensão de ruptura à flexão crua e queimada, cor após secagem e após queima. Estes ensaios foram realizados segundo métodos propostos por Souza Santos (1989). Os resultados dos ensaios cerâmicos foram obtidos de médias aritméticas de três determinações.

3.2.2.1 – Formulação das Massas:

Foram formuladas quatro massas cerâmicas, utilizando composições de percentuais variadas dos quatro resíduos. As massas foram formuladas através da utilização do programa Reformix 2.0 e estão representados na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Composições das Massas Propostas Formuladas no Reformix 2.0.

MATÉRIAS-PRIMAS	**COMPOSIÇÕES (%)**			
	Massa 01	**Massa 02**	**Massa 03**	**Massa 04**
Argila 01	12,50	10,00	7,50	7,50
Argila 02	7,80	8,59	6,25	6,25
Argila 03	3,17	3,49	2,54	2,54
Caulim	5,00	5,00	5,00	---
Feldspato 01	13,66	15,03	10,93	10,93
Feldspato02	9,27	10,19	7,40	7,40
Quartzo	28,6	27,70	17,88	17,88
Calcita	---	----	2,50	5,00
RLA	5,00	5,00	10,00	2,50
REP	5,00	7,50	2,50	10,00
RMB	5,00	5,00	20,00	20,00



LET	5,00	2,50	7,50	10,00

Figura 3.3 – Metodologia da Produção e Ensaios das Massas Padrão e Teste

3.2.2.2 – Produção da Massa

As quatro formulações de massa propostas e a massa padrão, foram produzidas em cargas de 50Kg (base seca), em duas etapas: lavagem das argilas (diluição das argilas em água com silicato de sódio por meio de agitação mecânica e beneficiamento em peneira ABNT 60 meshas) e pela moagem das matérias-primas não-plásticas utilizando as argilas lavadas como via úmida em moinhos de bolas com alta alumina até resíduo 5 – 6 % de retenção na peneira #325 meshas ABNT.

Após moagem todas as massas foram beneficiadas em peneira vibratória #60 meshas ABNT, visando padronizar os tamanhos máximos das partículas presentes nas massas. Destes foram coletadas amostras para teste de distribuição granulométrica e análise química.

Todas as massas foram secas na estufa a 110 ^{o}C / 24 h para perda total da umidade e em seguida foram desagregadas em moinho de disco, tornando-as pó fino. As cinco amostras das massas foram produzidas no laboratório de uma indústria cerâmica de louças sanitárias, a qual disponibilizou os equipamentos que facilitaram a produção das mesmas, bem como, as suas respectivas análises mecânicas.

3.2.2.3 – Modelagem dos Corpos de Prova

Na produção dos corpos de prova foi utilizado um molde metálico com duas cavidades, com dimensões em mm de 153 x 30 x 15, representado esquematicamente na Figura 3.6. Para conformação das quatro massas propostas e padrão foram utilizadas três variações de umidades e três pressões prensagem, representadas na tabela 3.5. As massas após serem umidecidas e homogeneizadas foram previamente beneficiadas em peneira ABNT 30 meshas, visando garantir a uniformidade dos tamanhos máximos das partículas das massas. Para a prensagem utilizou-se uma prensa hidráulica de 100 ton de capacidade. Os corpos de prova confeccionados foram os mesmos utilizados para todos os ensaios em cru e queimados.

Tabela 3.3– Condições de Prensagem das Massas Propostas e Padrão

AMOSTRAS	UMIDADE MASSA X PRESSÃO PRENSAGEM		
	Condição 1	Condição 2	Condição 3
M01	5% / 18ton/cm²	7% / 20ton/cm²	10% / 22ton/cm²
M02	5% / 18ton/cm²	7% / 20ton/cm²	10% / 22ton/cm²
M03	5% / 18ton/cm²	7% / 20ton/cm²	10% / 22ton/cm²
M04	5% / 18ton/cm²	7% / 20ton/cm²	10% / 22ton/cm²
Padrão	5% / 18ton/cm²	7% / 20ton/cm²	10% / 22ton/cm²

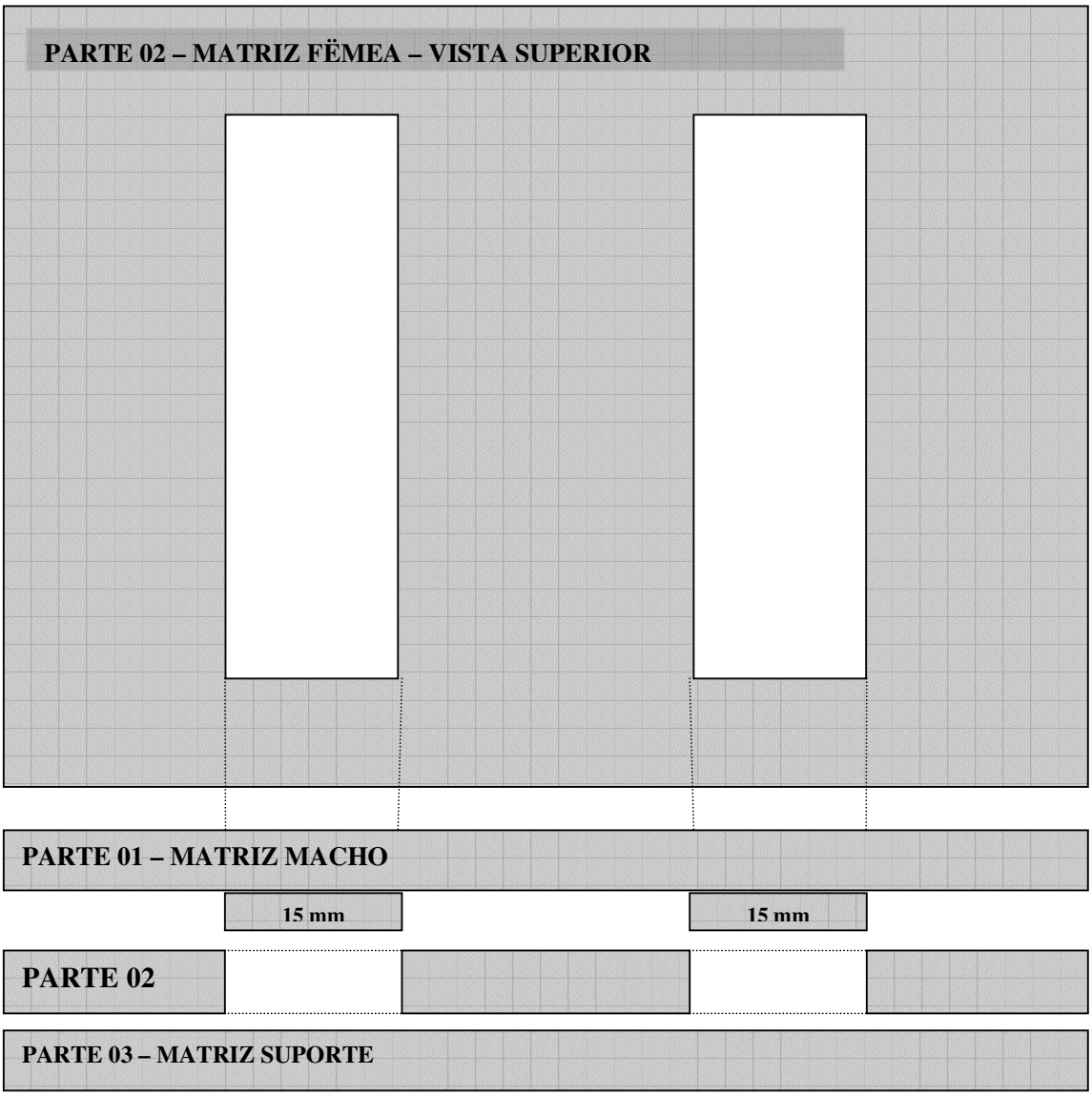


Figura 3.4– Representação Esquemática do Molde Metálico Usada para Prensagem das Massas Propostas e Padrão

3.2.2.4 – Queima dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram sinterizados em forno túnel contínuo de produção com combustão a gás natural de uma indústria de louças sanitárias com patamar de queima de 1200ºC / 40minutos. Todas as amostras foram submetidas a mesma condição de queima.

3.2.3 – Distribuição Granulométrica

Determinou-se a distribuição granulométrica das suspensões de resíduo e massas por dispersão de raios-X, com uso do SediGraph 5100 V3.2, da Micrometies realizadas no laboratório da indústria de louças sanitárias em Jundiaí – SP.

Os resultados encontram-se expressos na Figura 3.2 (Resíduos) e Figura 3.5 (Massas Propostas e Padrão).

3.2.4 – Análise Química

As análises químicas dos resíduos e das massas foram realizadas por fluorescência de Raios-X, no laboratório da Mineradora Armil em Parelhas-RN, os resultados encontram-se expressos na Tabela 3.1(Resíduos) e Tabela 3.2 (Massas Propostas e Padrão).

3.2.5 – Ensaios Cerâmicos

Tanto na caracterização dos resíduos quanto na caracterização das massas propostas e padrão, todos os corpos de prova foram submetidos a mesma metodologia de ensaios cerâmicos: módulo de ruptura à flexão crua e queimada, retração linear de secagem e queima, perda ao fogo, cor de secagem e queima e absorção de água. Estes foram realizados seguindo metodologia sugerida por Souza Santos(1989) e descritas abaixo. A representação esquemática do número de amostras e os parâmetros analisados nos ensaios cerâmicos tanto para os resíduos quanto para as massas encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.4 – Número de Amostras e Parâmetros Avaliados nos Ensaios dos Resíduos

<table>
<tr><th>Tipo de Ensaio</th><th>Parâmetros Avaliados</th><th>Temperatura*</th><th>Nº Amostras</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Módulo de Ruptura à Flexão</td><td>Resistência em Crú</td><td>110</td><td>5</td></tr>
<tr><td>Resistência Queimada</td><td>1200</td><td>5</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Retração Linear</td><td>Retração de Secagem</td><td rowspan="2">110</td><td rowspan="6">5</td></tr>
<tr><td>Cor de Secagem</td></tr>
<tr><td>Retração de Queima</td><td rowspan="4">1200</td></tr>
<tr><td>Perda ao Fogo</td></tr>
<tr><td>Cor de Queima</td></tr>
<tr><td>Absorção de Água</td></tr>
</table>

* Temperatura em que os corpos de prova foram submetidos antes dos ensaios

3.2.5.1 – Módulo de Ruptura à Flexão (M.R.F.)

Apesar da geometria diferente para os corpos de prova dos resíduos (conformados por colagem em molde de gesso – tarugo cilíndrico) comparada aos corpos de prova das massas (conformadas por prensagem em molde metálico – barras retangulares), ambas as amostras foram ensaiadas no mesmo equipamento

As amostras foram colocadas no equipamento de ruptura, seguindo parâmetros peculiares (crua e queimada), representados na Tabela 3.7. Após a ruptura de cada amostra foram medidas as dimensões das seções transversais de cada amostra nos pontos da ruptura e as cargas necessárias para rompe-los. A Figura 3.5 ilustra a representação esquemática do ensaio de M.R.F.

Tabela 3.5 – Parâmetros de Ensaio de M.R.F Utilizados para Resíduos e Massas

Condição das Amostras	Perfil Transversal Amostra	Distância Cutelos **L**	Escala Carga **P**	Temperatura Amostra
Cru (110 ºC)	Circular	10 cm	75 N	110 ºC
Queimado (1200 ºC)		15 cm	600 N	Ambiente
Cru (110 ºC)	Retangular	08 cm	75 N	110 ºC
Queimado (1200 ºC)		10 cm	600 N	Ambiente

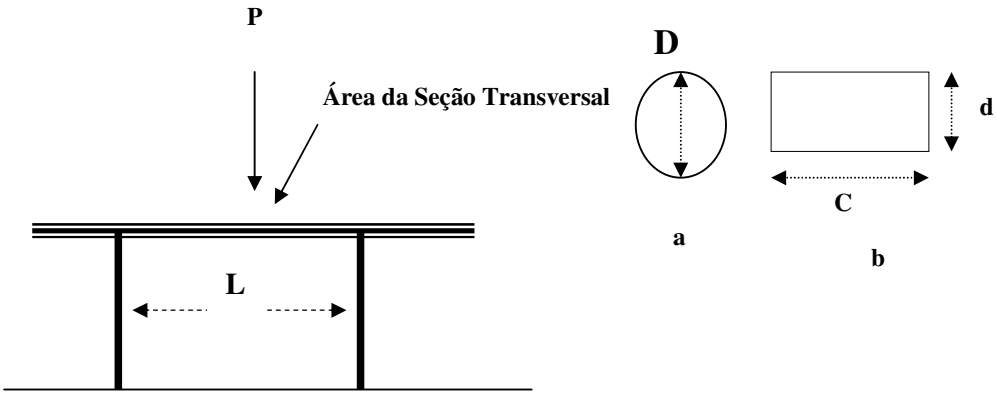


Figura 3.5 – Representação Esquemática do Ensaio de M.R.F. (a) Perfil (Resíduos) e (b) Perfil Retangular (Massas)

Os valores foram lançados na Equação 3.1 e Equação 3.2 e calculados os módulos de ruptura crua e queimada para cada amostra, os valores apresentam-se representados:

- Resíduos da Louça Sanitária : Crú –110^{o}C(Figura 4.1) e Queimado – 1200^{o}C(Figura 4.2);
- Massas Propostas e Padrão: Crú –110^{o}C(Figura 4.9) e Queimado –1200^{o}C(Figura 4.10);

A Equação 3.1 é usada para perfis de seção transversal circular:

$$\mathbf{M.R.F.} = \frac{\mathbf{8 \times P \times L}}{\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{D}^3} \qquad \mathbf{(3.1)}$$

Onde,

P : É a carga necessária para ruptura;
L : É a distância entre os cutelos;
D : É o diâmetro do corpo de prova no ponta da ruptura;

A equação 3.2 é usada para perfis de seção transversal retangular:

$$\mathbf{M.R.F.} = \frac{\mathbf{3 \times P \times L}}{\mathbf{2 \times C \times d}^2} \qquad \mathbf{(3.2)}$$

Onde,

P : É a carga necessária para ruptura;
L : É a distância entre os cutelos;
d : É a altura do corpo de prova no ponta da ruptura;
C : É a largura do corpo de prova no ponta da ruptura;

3.2.5.2 – Retração Linear (RL)

O ensaio de retração linear de secagem e queima consiste em avaliar o percentual de redução de comprimento linear do corpo de prova mediante a condição de temperatura no qual a amostra foi submetida. Apesar da condição de conformação e geometria dos corpos de prova obtidos para os testes dos resíduos e das massas propostas serem diferentes os mesmos obedecem ao mesmo fenômeno durante a exposição ao calor. A Figura 3.8 ilustra a representação esquemática do corpo de prova obtido por colagem em molde de gesso (testes de retração linear dos resíduos da louça sanitária) enquanto a Figura 3.9 ilustra a representação esquemática dos corpos de prova obtidos por prensagem em molde metálico para as massas propostas e padrão. Neste ensaio a amostra é medida logo após o destacamento ($\mathbf{L_U}$), após secagem da estufa ($\mathbf{L_S}$) e após queima ($\mathbf{L_Q}$). Os resultados foram lançados na Equação 3.3 e Equação 3.4., e determinados os valores de retração linear que encontram-se expressos:

- Resíduos da Louça Sanitária: **RLS**(Figura 4.3) e **RLQ**(Figura 4.4);
- Massas Propostas e Padrão: **RLS**(Figura 4.7) e **RLQ**(Figura 4.8);

A Equação 3.3 determina a Retração Linear de Secagem:

$$\mathbf{RLS\ (\%) = 100 \times \frac{L_U - L_S}{L_U}} \qquad \mathbf{(3.3)}$$

A Equação 3.4 determina a Retração Linear de Queima :

$$\mathbf{RLQ\ (\%) = 100 \times \frac{L_S - L_Q}{L_S}} \qquad \mathbf{(3.4)}$$

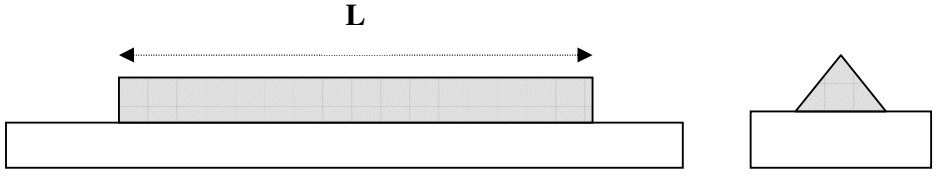


Figura 3.6 – Corpo de Prova de Retração Linear Conformado por Colagem (Resíduos)

Figura 3.7 – Corpo de Prova de Retração Linear Conformado por Prensagem (Massas)

3.2.5.3 – Perda ao Fogo (PF)

Consiste em avaliar o percentual de material (água e matéria orgânica) que foi perdido da amostra durante a etapa de queima. Este ensaio é realizado com o mesmo corpo de prova da retração linear, através da pesagem após estufa (P_S) e após queima (P_Q). Os resultados foram lançados na Equação 3.5 e determinados os valores de PF, para os resíduos da louça sanitária expressos na Figura 4.6.

$$\mathbf{PF = \frac{P_S - P_Q}{P_S}} \qquad \mathbf{(3.5)}$$

3.2.5.4 – Absorção de Água (AA)

Consiste em avaliar o nível de sinterização do material (ausências de poros e vazios na amostra) através do percentual de água absorvida pelo corpo cerâmico queimado. Neste ensaio utiliza-se o mesmo corpo de prova da retração linear queimado, pesa-se a amostra seca ($\mathbf{P_S}$), submetendo-o a 02 horas de cozedura em água e repouso na mesma por 24horas, em seguida, remove-se a água excedente da superfície e pesa-se novamente ($\mathbf{P_U}$). Aplica-se a Equação 3.6 e encontra-se o valor para AA da amostra, os valores encontram-se expressos:

- Resíduos da Louça Sanitária: **AA**(Figura 4.5);
- Massas Propostas e Padrão: **AA**(Figura 4.11);.

$$\mathbf{AA = \frac{P_U - P_S}{P_S}} \qquad \mathbf{(3.6)}$$

3.2.5..5 – Cor de Secagem e Queima

Consistem em avaliar a tonalidade do corpo cerâmico após as etapas de secagem na estufa (110 ^{o} C / 24h) e após queima no forno túnel a 1200 ºC / patamar 40 min. Os resultados encontrados encontram-se representados na Tabela 4.1 (Resíduos de Louça Sanitária) e Tabela 4.2 (Massas Propostas e Padrão).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 .1 – Caracterização dos Resíduos de Louça Sanitária

Distribuição Granulométrica

Pelas curvas de distribuição granulométricas presentes na Figura 4.1, observa-se que as amostras de resíduos RMB e RLA apresentam-se bastante próximas com percentuais de 83% de retenção entre as frações de 2 a 50 µm, enquanto as outras amostras limitaram-se a 55 % (REP) e 27,3% (LET). Em virtude deste maior percentual na fração superior a 5 µm, conclui-se a maior concentração de partículas não-plásticas (quartzo e feldspato) presentes na produção massa. Ao contrário do resíduo LET que apresentou aproximadamente 73% dos seus tamanhos de grãos inferiores a 2 µm, demonstrando uma característica de material plástico rico em colóides argilosos.

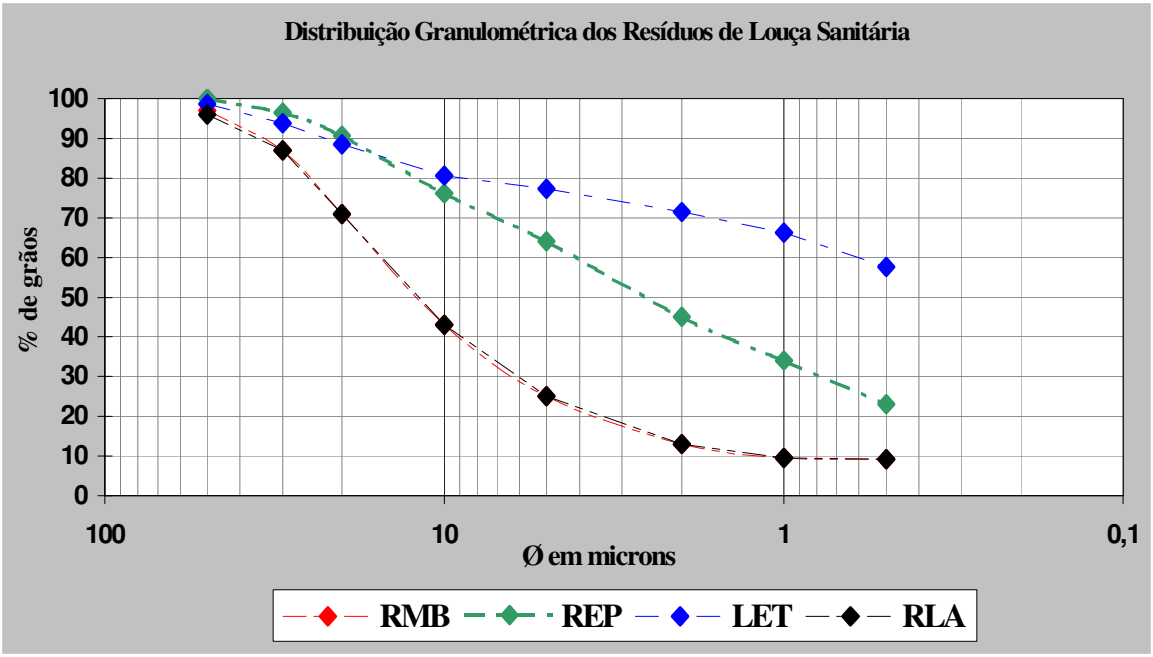


Figura 4.1 – Curvas de Distribuição Granulométrica dos Resíduos de Louça Sanitária

Análise Química

Observando aos resultados das análises químicas presentes na Tabela 4.1, evidencia-se que as quatro amostras de resíduos apresentam elevados percentuais de óxidos refratários Al_2O_3/SiO_2 64,96% (REP), 87,6% (RMB), 85,9% (LET) e 80,2% (RLA). O resíduo RLA apresentou características favoráveis a obtenção de cor escura após queima, em virtude do elevado percentual dos óxido de Fe_2O_3/TiO_2 presentes na composição (9,39% - RLA), a medida em que as outras, limitaram-se a 0,59% (LET), 0,64%(RMB) e 0,2% (REP). O resíduo REP mostra-se extremamente susceptível a queima em virtude do seu elevado percentual de óxidos fundentes (CaO / MgO / K_2O / Na_2O), representando 13,79% da composição química do material, ao passo que as amostras RMB (8,58%), LET (9,36%) e RLA(1,02%), salientado neste ponto que amostra RLA é que apresenta dificuldade de queima. Observa-se também que a amostra de resíduo REP foi a única que apresentou traços de ZnO (4,92%) que extremamente fundente e ZrO_2 (7,01%) que é um óxido refratário e fonte de cor branca (ou creme) , ambos provenientes dos componentes dos esmaltes cerâmicos utilizados na pintura das peças.

Tabela 4.1 – Análise Química dos Resíduos da Indústria de Louças Sanitária

Composição Química (%)	**RLA**	**LET**	**REP**	**RMB**
P F	11,02	3,28	9,46	1,68
SiO_2	59,7	71	56,75	72,7
Al_2O_3	20,5	14,9	8,21	14,9
Fe_2O_3	9	0,13	0,1	0,14
TiO_2	0,39	0,46	0,1	0,5
CaO	0,09	0,66	9,46	0,65
MgO	0,46	1,7	0,16	0,23
K_2O	0,26	5	3,15	5,5
Na_2O	0,21	2	1,02	2,2
ZnO	----	----	4,92	----
ZrO_2	----	----	7,01	----

Ensaios Cerâmicos

Na Tabela 4.2 observam-se os resultados de cor de secagem e queima para as amostras dos resíduos, evidenciando a cor mais escura resultante da cor do resíduo RLA proveniente da alta concentração de óxidos de ferro (Fe_2O_3). Na Figura 4.1 para o ensaio de resistência mecânica a 110ºC observou-se que os valores de MRF do resíduo LET apresentou-se superior aos demais resíduos 37,25% (RLA), 70,59% (REP) e 51,96% (RMB), resultado da menor granulometria e fração argilosa presente na mesma.

Tabela 4.2 – Cor de Secagem e Queima dos Resíduos de Louça Sanitária

CONDIÇÕES TEMPERATURA	**COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA**			
	LET	**RLA**	**REP**	**RMB**
Cor Após Secar à 110ºC	Branco	Cinza Claro	Branco	Creme
Cor Após Queima à 1200ºC	Creme Escuro	Marron Claro	Branco	Cinza Claro

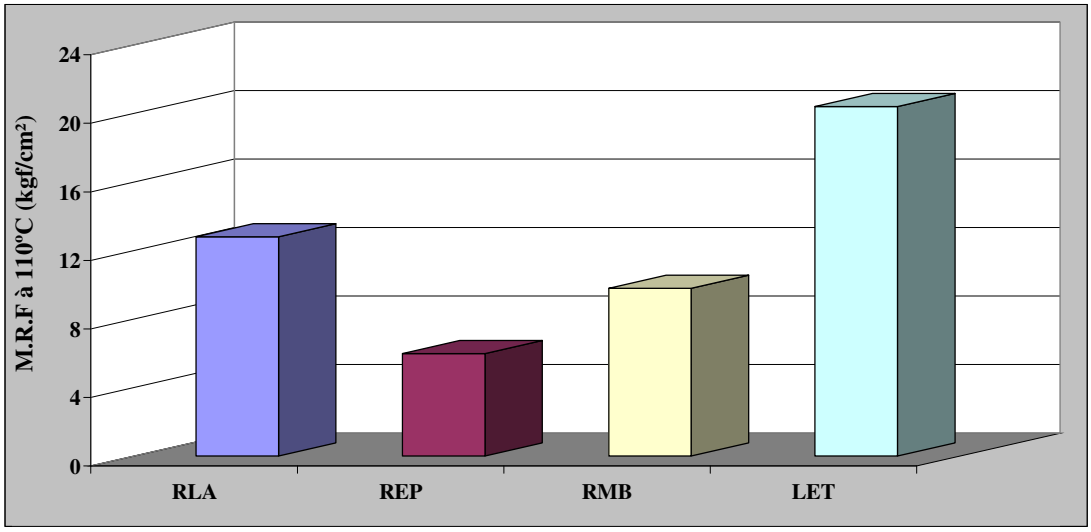


Figura 4.2 – Módulo de Ruptura à Flexão a 110ºC dos Resíduos de Louça Sanitária

Na Figura 4.3 observa-se que o resíduo RMB apresentou o maior valor de MRF após queima a 1200 ºC (570 kgf/cm²) sendo 12,33 % (RLA) e 14,05% (LET) superior aos outros resíduos. Não foram obtidos valores para o resíduo REP em virtude da sua elevada fusibilidade não preservar as dimensões mínimas para o ensaio de MRF.

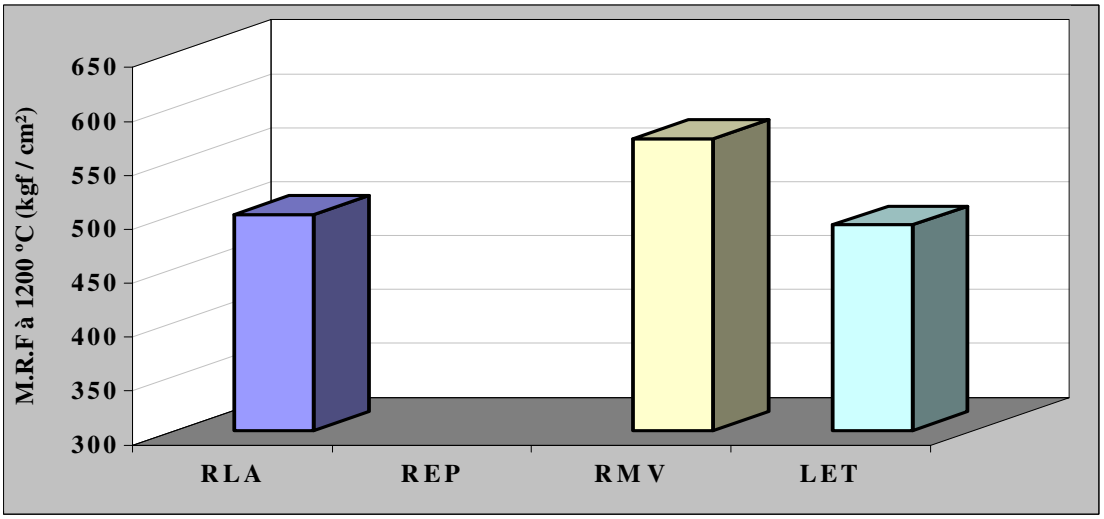


Figura 4.3 – Módulo de Ruptura à Flexão a 1200ºC dos Resíduos de Louça Sanitária

Na Figura 4.4 observa-se que a retração linear de secagem (RLS) é extremamente dependente da granulometria do material fator este que justifica os elevados valores obtidos para amostra LET, chegando a ser respectivamente 50% (RLA), 22,92%(REP) e 33,33% (RMB) superiores aos valores das outras amostras. Observa-se na Figura 4.5 que a retração linear de queima que a amostra do resíduo LET apresentou valores superiores aos demais, 39,8% (RLA) e 8,16% (RMB), em virtude principalmente da sua granulometria fina e elevada concentração de óxidos fundentes.

Neste ensaio não foram realizadas as medições de RLQ para a amostra REP em virtude da mesma não preservar as dimensões mínimas para medição.

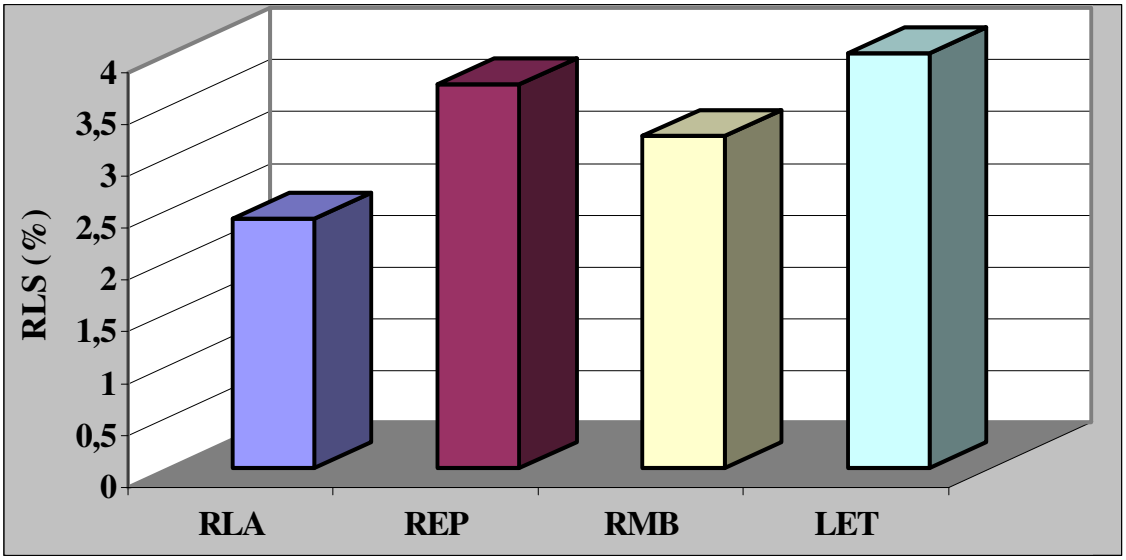


Figura 4. 4 – Retração Linear de Secagem a 110ºC dos Resíduos de Louça Sanitária

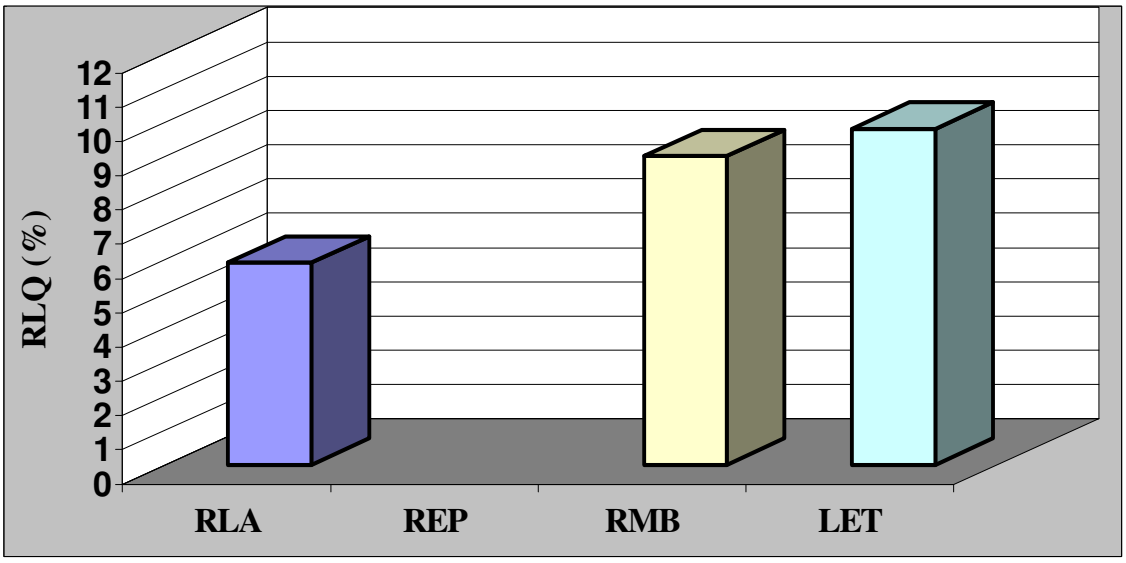


Figura 4.5 – Retração Linear de Queima dos Resíduos de Louça Sanitária

Os valores de absorção de água (AA) , representada na Figura 4.6, mostram que a amostra REP em virtude da sua elevada concentração de óxidos fundentes na composição resultaram em valores próximos de 0% de AA, ao passo que as outras amostra apesar de apresentarem valores superiores mostraram bastante sinterizadas.

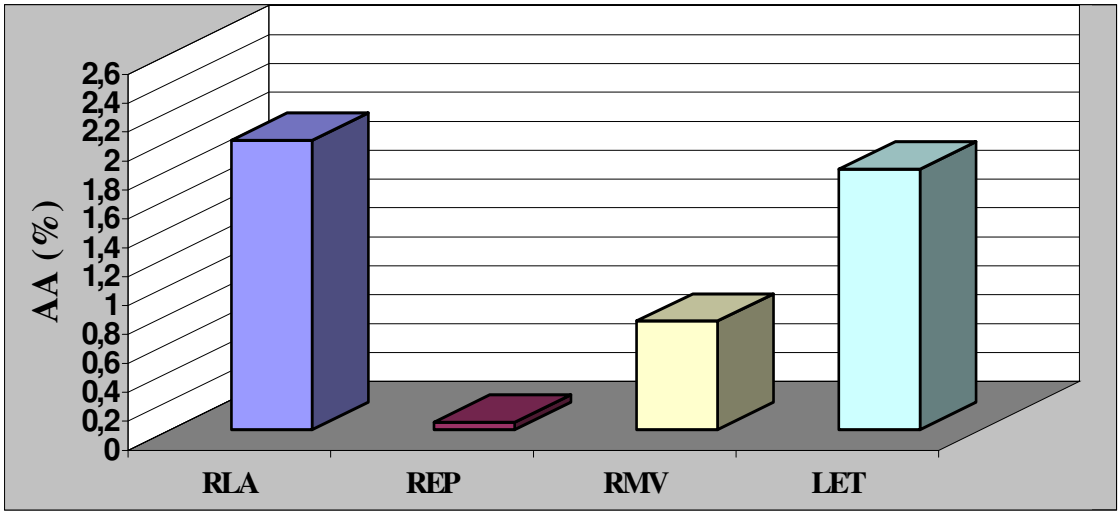


Figura 4.6– Absorção de Água dos Resíduos de Louça Sanitária

A representação do ensaio de perda ao fogo (PF), está representado na Figura 4.7, onde as amostra de resíduo apresentaram valores próximos aos obtidos nos testes de análise química. Neste pode-se avaliar que em virtude de comportamentos distintos os resíduos REP (11,2%) e RLA (13,4%) apresentaram maiores valores. Para o resíduo REP pode-se justificar os elevados teores de $CaCO_3$ e/ou $MgCO_3$ sendo oriundos dos esmaltes. Ao passo que o resíduo RLA é rico em compostos voláteis, oriundos da decomposição da matéria orgânica.

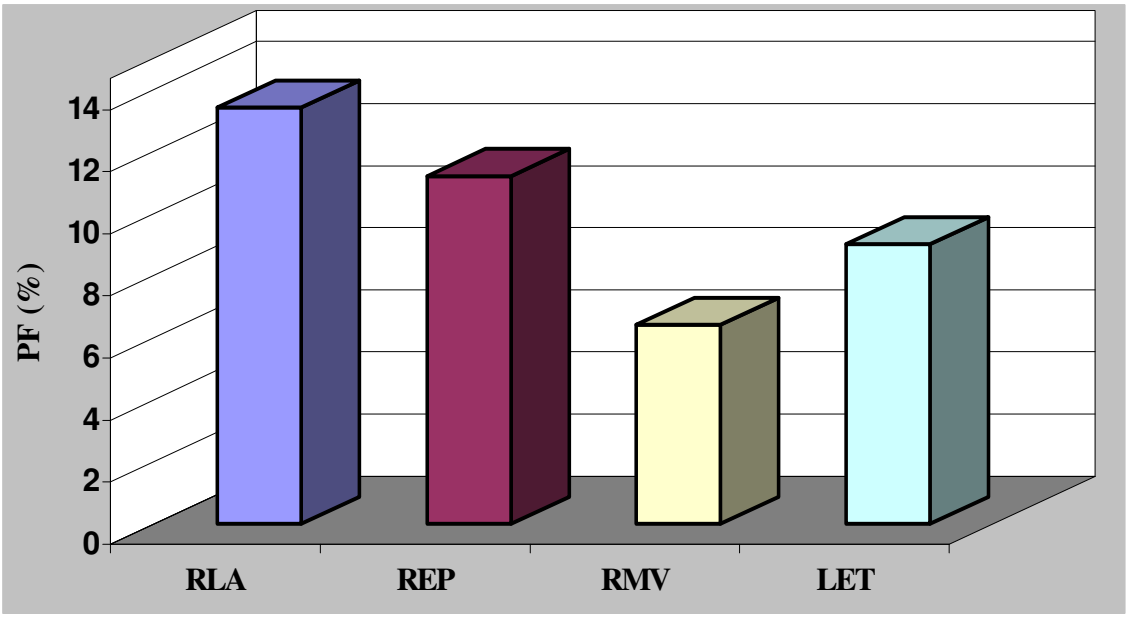


Figura 4.7– Perda ao Fogo dos Resíduos de Louça Sanitária

4 .2 – Caracterização das Massas Cerâmicas Propostas e Padrão

Distribuição Granulométrica

Pelas curvas de distribuição granulométricas presentes na Figura 4.8, observa-se que as massas propostas encontraram-se bastante próximas a massa padrão analisada. Em virtude das massas propostas terem sido obtidas das combinações das mesmas matérias-primas e terem sido processadas da utilizando a metodologia igual.

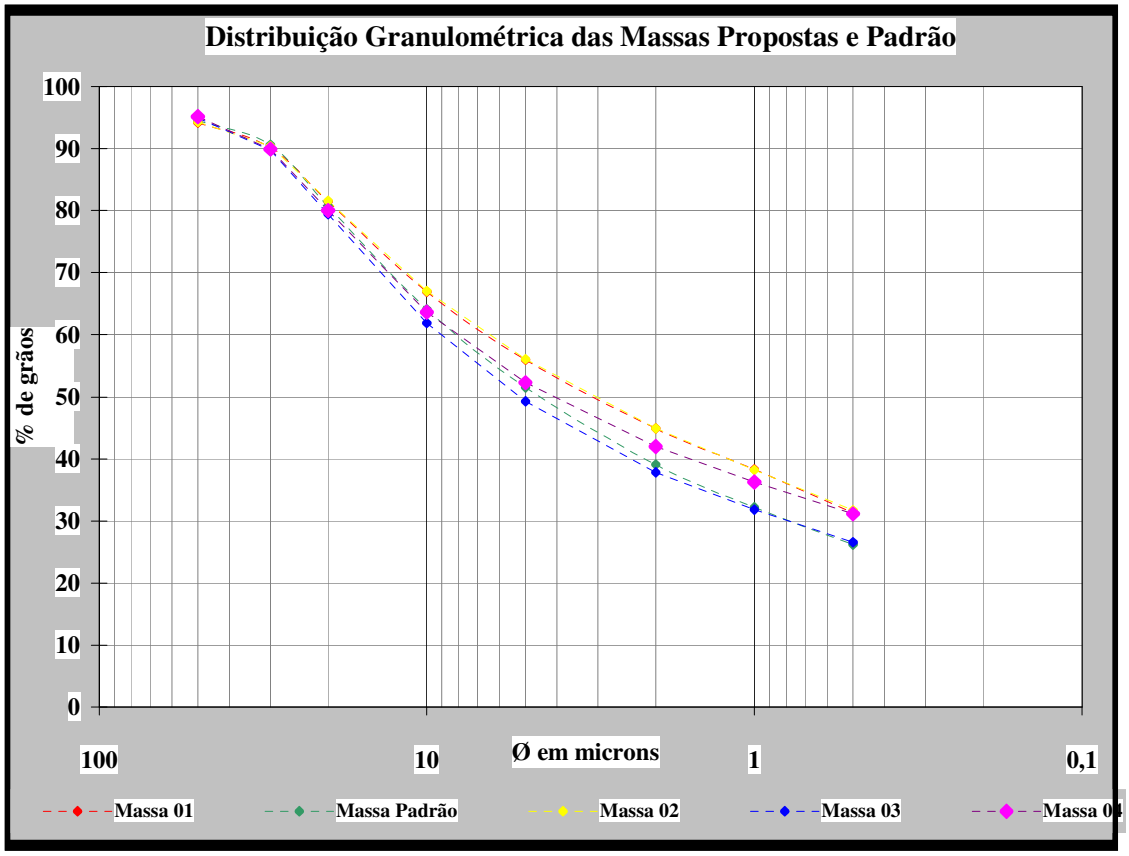


Figura 4.8 – Distribuição Granulométrica das Massas Proposta e Massa Padrão.

Análise Química

Na tabela 4.3 são apresentadas às composições químicas das massas propostas M01, M02, M03 e M04 e da massa padrão. Através dos resultados observam-se que as composições químicas das massas propostas são bastante próximas a da massa padrão. Todavia a massa M04 apresenta indícios de ter melhores características de fusibilidade que as outras três massas propostas, em virtude de apresentar menores percentuais de óxidos refratários (-1,45% de SiO_2 / Al_2O_3) e maiores percentuais de óxidos fundentes (9,54% de K_2O / Na_2O / ZnO) quando comparadas com a massa padrão. Observa-se também que em três das massas propostas os níveis de Fe_2O_3 apresentaram-se bastante baixos respectivamente M04 - -4,76% e M03 -1,9% o que resulta na obtenção de massas de cores claras após a etapa de queima comparando-se com a massa padrão. Nesta Tabela 4.3 observa-se também que as massas M3 e M4 são as que apresentam os maiores percentuais de óxidos de CaO / MgO oriundos dos

carbonatos com valores 73,53% (M3) e 86,76% (M4) quando comparados com a massa padrão que favorece a obtenção de melhor sinterização durante a queima das mesmas.

Tabela 4.3 – Composições Químicas das Massas Propostas e Padrão

DETERMINAÇÕES (%)	AMOSTRA DA MASSA				
	Massa Padrão	Massa 01	Massa 02	Massa 03	Massa 04
P F	5,23	6,08	5,82	6,01	5,53
SiO_2	70	68,56	68,39	66,93	67,87
Al_2O_3	15,79	18,38	18,57	17,76	16,68
Fe_2O_3	0,78	0,97	0,76	0,6	0,58
TiO_2	0,27	0,41	0,4	0,43	0,42
CaO	1,3	0,7	0,71	2,06	2,1
MgO	0,06	0,26	0,26	0,3	0,44
K_2O	2,85	2,59	2,87	3,47	3,68
Na_2O	1,44	1,22	1,35	1,51	1,63
ZnO	0,74	0,25	0,25	0,2	0,2
MnO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
P_2O_5	0,08	0,07	0,07	0,05	0,05
ZrO_2	1,05	0,35	0,35	0,28	0,28

Ensaios Cerâmicos

Na Tabela 4.4, encontram-se os resultados para as tonalidades das massas M01, M02, M03 e M04 propostas e padrão após secagem em estufa à 110ºC e queima à 1200ºC, nesta observa-se que em ambas as situações as massas propostas apresentaram tonalidades bastante claras comparadas com a massa padrão, com exceção da massa proposta M01 que apresentou tonalidade mais escura, as outras três estariam qualificadas para aplicações em massas de revestimentos cerâmicos para alto padrão de qualidade, principalmente a massa M4 que resultou após queima em uma massa de cor branca.

Tabela 4.4 – Cor das Massas Propostas e Padrão Após Secagem e Queima

CONDIÇÕES TEMPERATURA	**CONDIÇAO**	**MASSA 01**	**MASSA 02**	**MASSA 03**	**MASSA 04**	**PADÃO**
Cor Após Secar à 110ºC	**1**	Creme	Cinza Claro	Creme	Cinza Escuro	Creme
	2	Creme	Cinza Claro	Creme	Cinza Escuro	Creme
	3	Creme	Cinza Claro	Creme	Cinza Escuro	Creme
Cor Após Queima à 1200ºC	**1**	Cinza Escuro	Grafite Claro	Creme	Branco Gelo	Creme
	2	Cinza Escuro	Grafite Claro	Creme	Branco Gelo	Creme
	3	Cinza Escuro	Grafite Claro	Creme	Branco Gelo	Creme

Os resultados de retração linear de secagem e queima, tensão de ruptura à flexão (110ºC e 1200°C) e absorção de água das massas propostas e padrão são apresentados nas Figuras abaixo.

Analisando a Figura 4.9 abaixo, observa-se que a condição de prensagem (teor de umidade da massa versus pressão de prensagem) obedece a uma razão direta de quanto maior o percentual de umidade e pressão de prensagem maior será a retração linear de secagem. Nesta também se pode visualizar que a massa M2 foi a que apresentou menores variações de retração, condição 01 –5,26%, condição 02 – 50,0% e condição 03 – 4,0%, quando comparadas com a massa padrão.

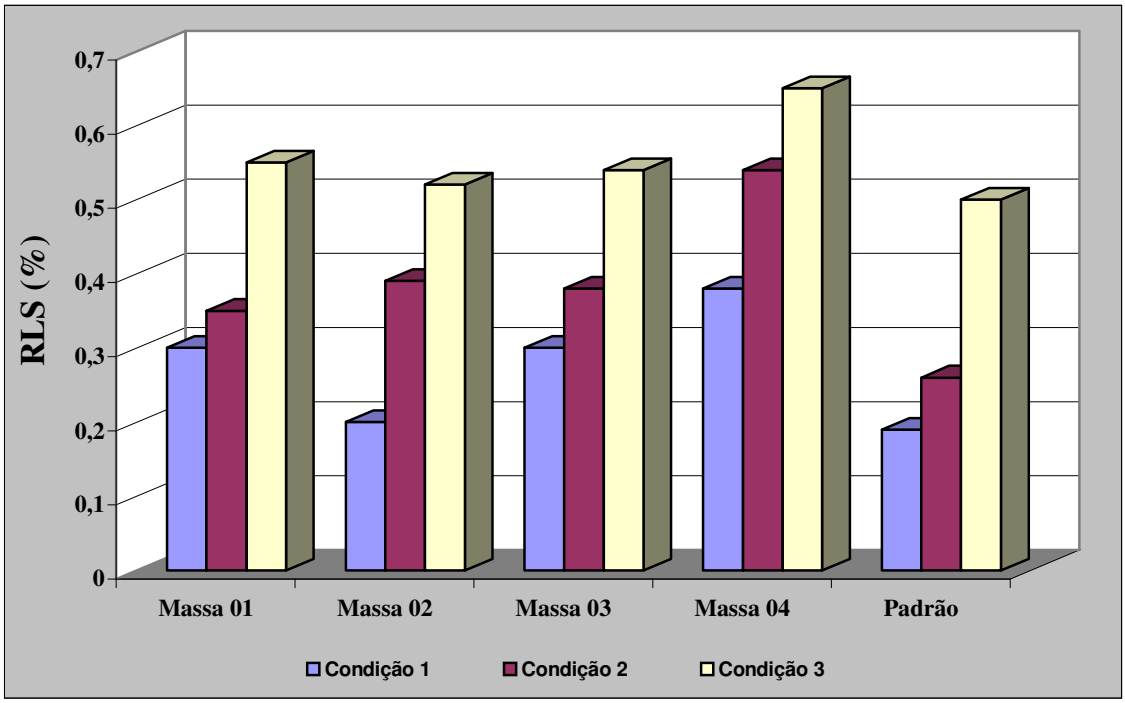


Figura 4.9 – Retração Linear de Secagem das Massas Propostas e Padrão

A retração linear de queima, representada na Figura 4.10, demonstra que as massas propostas M01 e M04, respectivamente, (condição 01: - 9,71% e - 9,21%; condição 02: - 9,67% e -8,89%; e condição 03: -6,13% e -3,17%) apresentaram menores variações de retração linear de queima quando comparadas com a massa padrão à medida que o fator de compactação foi aumentado. Este fato se deve primeiramente devido à massa M1 apresentar menor quantidade de compostos voláteis (-23,98% CaO/MgO) e maiores percentuais de óxidos refratários (2,83% SiO_2/Al_2O_3) comparados com a massa padrão, enquanto a massa M4 por apresentar uma maior presença de óxidos fundentes (13,57% K_2O/Na_2O) comparados com a massa padrão resultam na maior formação, possivelmente, de fase líquida, que aumenta o grau de densificação da massa, causando uma tendência contrária à retração do corpo na direção medida no ensaio.

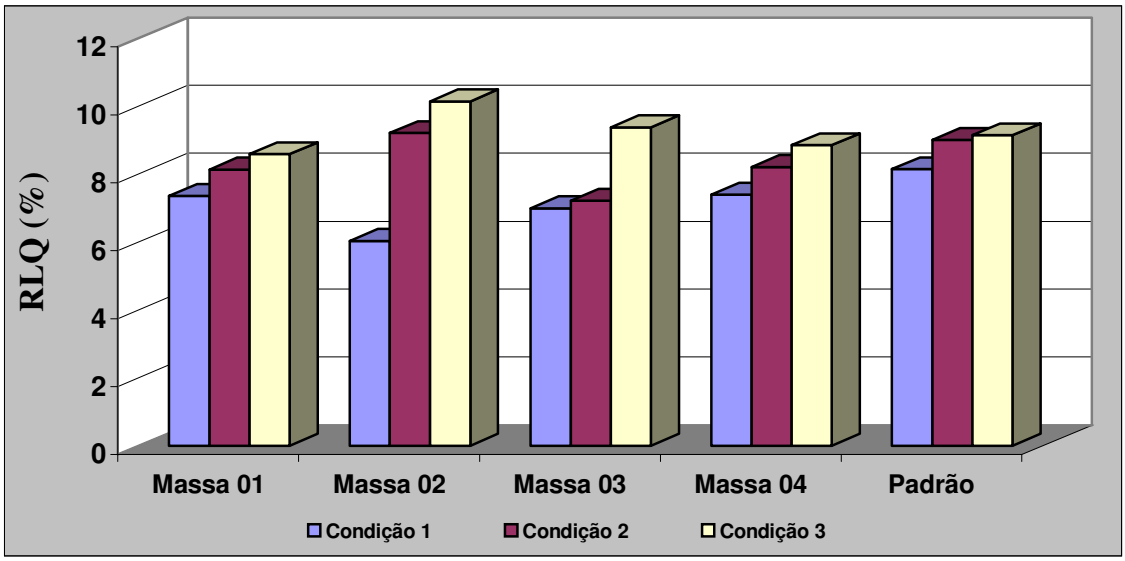


Figura 4.10– Retração Linear de Queima das Massas Propostas e Padrão

Na Figura 4.11, observa-se a influência direta da condição de prensagem na resistência mecânica final das peças prensadas, nesta pode-se evidenciar que a massas M01, M02 e M03, apresentaram respectivamente valores inferiores de resistência à flexão para todas as condições de prensagem (condição 01: -6,31% , –4,4% e -24,67%; condição 02: -10,92%, –10,03% e -13,43%; e condição 03: -29,62%, –32,44% e -0,07%) quando comparadas com a massa padrão. Em quanto à massa M04 (condição 01: –4,59%; condição 02: 11,46%; e condição 03: 10,79%) apresentou um aumento direto da resistência mecânica em crú à medida que a condição de prensagem foi aumentada quando comparados às mesmas condições para a massa padrão. Este se deve principalmente ao fato da massa M04 ter possivelmente obtido um maior fator de empacotamento que resulta em peças mais coesas e conseqüentemente mais resistentes.

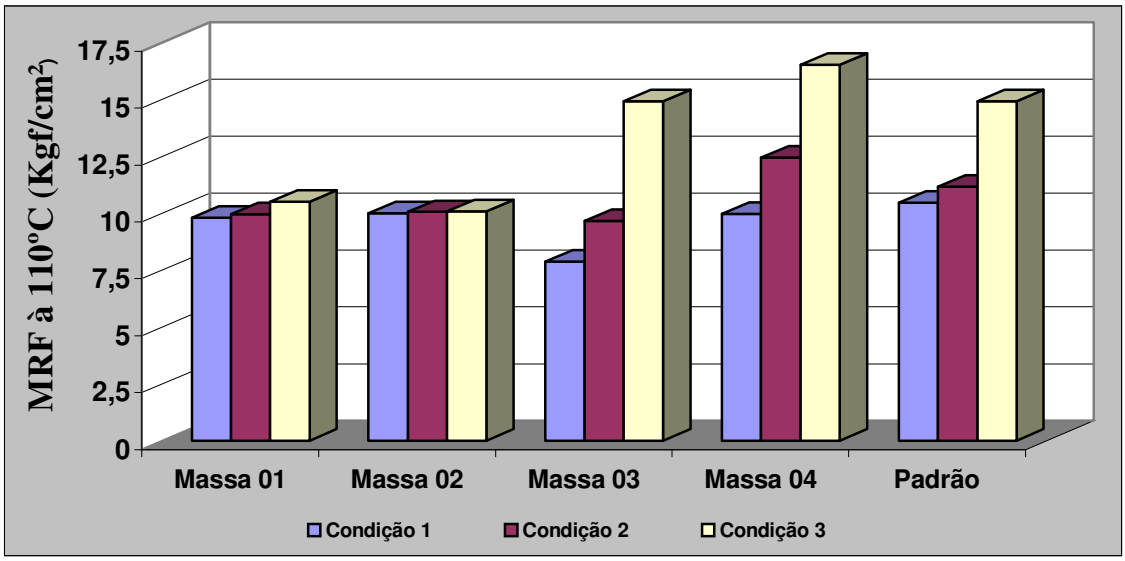


Figura 4.11 – Módulo de Ruptura à Flexão a 110ºC das Massas Propostas e Padrão

As resistências mecânicas queimadas das massas propostas M01, M02, M03 e M04 e padrão, encontram-se representadas na Figura 4.12, onde se observam que apesar das massas M01, M02 e M03 terem apresentado valores inferiores encontram-se para as condições 02 e 03 toleráveis para o produto queimado (> 250kgf/cm²). A massa M04 obteve valores superiores de resistência à ruptura queimada à 1200ºC comparada a massa padrão em todas as condições de prensagem (condição 01: 15,11%, condição 02: 5,02% e condição 03: 5,38%) o que comprova a maior compactação de prensagem obtida para esta massa, além da sua maior densificação durante o processo de queima, resultado da maior fusibilidade proporcionada por sua formulação.

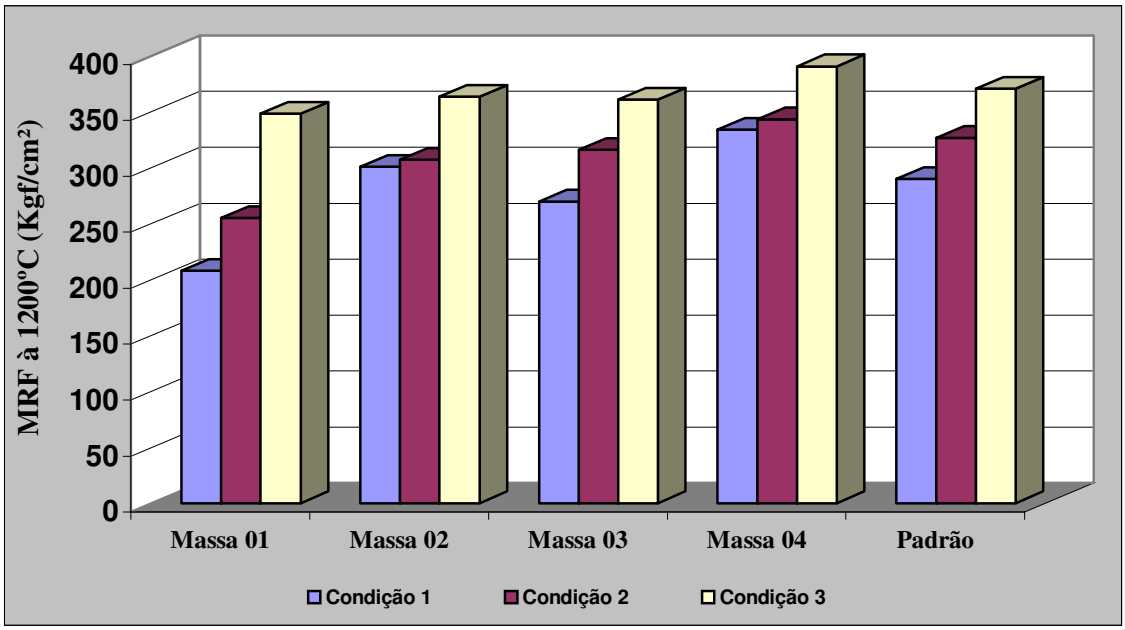


Figura 4.12 – Módulo de Ruptura à Flexão à 1200ºC das Massas Propostas e Padrão.

Na Figura 4.13, observa-se mais diretamente a influência do nível de densificação das amostras das massas propostas comparadas com a padrão. Nesta encontra-se de forma bastante notória a menor capacidade de sinterização para a massa M01, anteriormente evidenciada na Tabela 3.4, tendo em vista o seu menor teor de óxidos fundentes e aos maiores níveis de óxidos refratários. A Figura 4.11 também mostra que apesar dos menores valores de apresentados nos testes de queimas anteriormente (Figuras 4.8 e Figura 4.10) discutidos as massas M02 e M03 apresentaram valores bastante baixos de absorção de água, resultados principalmente do maior percentual de óxidos fundentes comparados com a massa padrão. A confirmação da maior fusibilidade da massa M04 discutida ao longo de todos os teste de queima anteriores quando comparados com as outras massas propostas e a padrão.

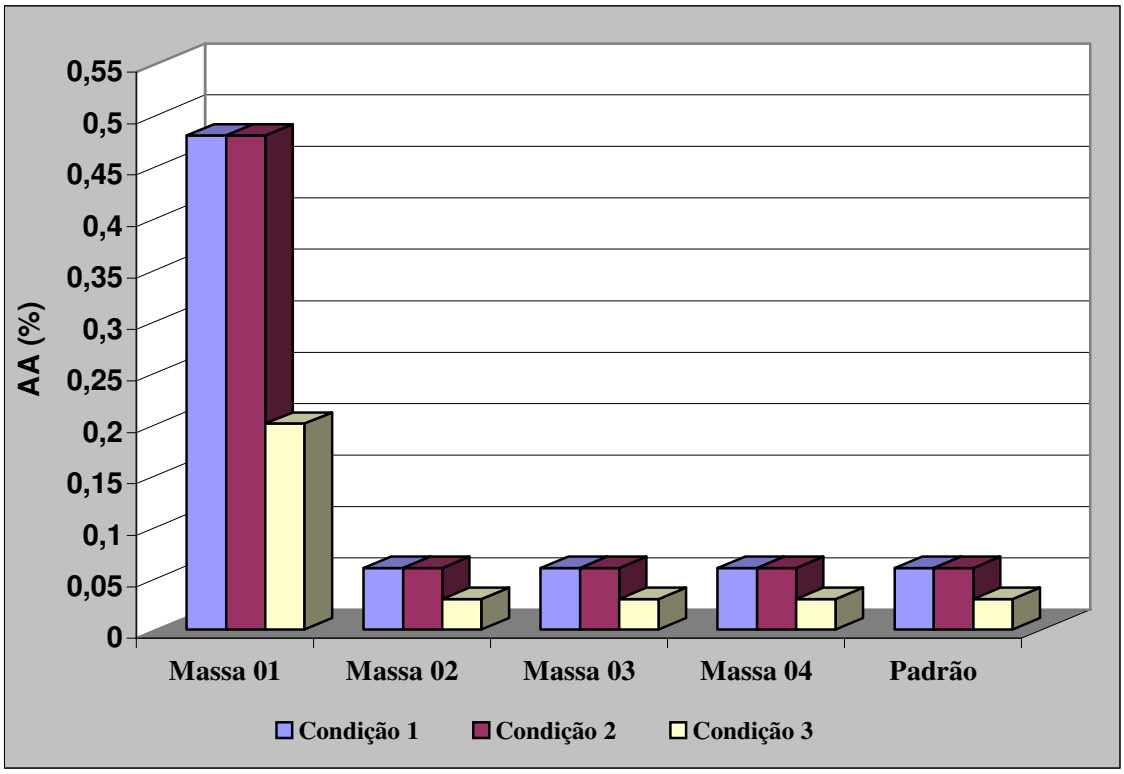


Figura 4.11 – Absorção de Água das Massas Propostas e Padrão

5. CONCLUSÕES

❖ Todas as quatro massas propostas demonstraram propriedades bastante aceitáveis para a produção de revestimentos cerâmicos.

❖ Todas as massas propostas apresentaram padrões de tonalidades e coloração queimados aceitáveis para a produção de revestimentos cerâmicos de qualidade (grés porcelanato).

❖ A massa proposta M04 apresentou-se superior a todas as outras comparadas com a massa padrão, demonstrando um elevado padrão de qualidade (cor de queima branca) e propriedades cruas e queimadas para massas requeridas para fabricação de grés porcelanato.

❖ O grande potencial de redução de custos de produção com a incorporação destes resíduos (20 – 42,5%) em substituição a matérias-primas a serem processadas e nos tempos de moagem.

❖ Em virtude dos tamanhos dos grãos obtidos evidencia-se que as amostras de resíduo LET, REP e RMV já são previamente processadas resultando em menores custos com processo de moagem das massas.

❖ As amostras dos resíduos REP, LET e RMV são extremamente fusíveis o que favorece a melhor sinterização das massas que contém tais resíduos.

❖ A amostra de resíduos LET favorece a obtenção de peças com maiores valores de resistência em cru, ao passo que a amostra RMV favorece a obtenção de peças com maior resistência após ser submetida a queima à 1200 ºC.

❖ A indústria de revestimentos cerâmicos pode ser uma possível fonte de absorção para os resíduos gerados pelas indústrias de louças sanitárias que atualmente são jogados à poluição do meio ambiente.

❖ As condições de prensagem (pressão x umidade) para as quatro amostras de massas sugeridas quando comparadas a massa padrão apresentaram propriedades bastante desejáveis nas condições de prensagem 2 e 3.

❖ As massas propostas utilizando os resíduos do processo de produção de louça sanitária resultaram em peças com retração linear queimada, a 1200 ºC, variando entre 5 a 10%, o que representa a obtenção de peças com variação dimensional pequena.

6 . SUSGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

- Submeter as amostras de massa a ensaios científicos mais detalhados como: Difração de Raios-X, MEV, ATD/ATG, para conhecimento estrutural e microestrutural das massas obtidas comparadas com a massa padrão.

- Produção de peças prensadas com as massas cerâmicas propostas e padrão sendo recobertas com esmalte para avaliar os comportamentos de acordo massa esmalte.

- Desenvolver os esmalte que melhor se adaptem a condição esmaltação com as massas propostas.

- Estudar novas formulações para as massas variando os percentuais dos resíduos mais fundentes na composição.

- Avaliar os valores das reduções dos custos de processamento, matérias-primas, mão-de-obra e equipamentos com a utilização das quatro formulações de massa propostas.

- Montar projeto piloto para simular as necessidades de estoque mínimo e consumo real para uma indústria de revestimento cerâmico que utiliza os quatro resíduos do processo de fabricação da louça sanitária como matéria-prima fundamental das massas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIL FILHO, O., Esmaltes, Esmaltação e Variação de Tonalidade, Cerâmica Industrial, Vol. 4 (1-6), pp. 40-49, 1999.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento, Critérios de Classificação: NBR ISO 13817, Rio de Janeiro, 1997.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Resíduos Sólidos, Classificação: NBR ISO 10004, Rio de Janeiro, 1997.

ALBARO, J. L. A., A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial, Parte III: Variáveis do Processo de Compactação, Cerâmica Industrial, Vol. 6 (1), pp. 15-23, 2001.

ALVES, W. A., BALDO, J. B., O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico, Parte II, Cerâmica Industrial, Vol. 3 (1/2), pp. 34-36, 1998.

AMERICAN CERAMIC SOCIETY., Objective Criteria in Ceramic Engineering, Amer. Soc. Eng. Educ., Urbana, 1963.

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos : Conquistando O Crescimento Sutentável, [online] disponível na internet via www. url: http://anfacer.org.br., 2001.

ARJONA, B. T., CORONA, M. C. R. M., Minimización y Recuperación de Esmalte en Aguas Residuales de La Industria de Recubrimientos Cerâmicos, Centro de Calidad Ambiental, ITESM, 1997.

BARBA, A. et al: Materias Primas para la Fabricacion de Soporte de Baldosas Cerâmicas, INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERÁMICA, Castellón, pp. 291, 1997.

BRAGANÇA, S. R.; LENGLER, H. C. M.; BERGMANN, C. P., Análise da Reação Sílica-Feldspato e sua Infuência nas Propriedades de Materiais Cerâmicos, Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001.

BRODSTREET, S. W. – Ceramics, Bull American Ceramic Society, Vol. 37, pp. 510, 1958.

CARDOSO, S. R. F., ANGILERI, F. B., "Métodos Utilizados no Cálculo das Formulações e Reformulações de Barbotinas de Sanitário – Fixação de Parâmetros para Cerâmicas Fundamentais", Cerâmica 27 (139), pp. 269-288, 1981.

CHIARI, L. C., BOSCHI, A. O., Correlações entre as Características Físicas das Matérias-Primas e as Características da Massa de Revestimentos Cerâmicos (via seca) Formulada a Partir Delas, Anais do 44° Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, 2000.

CINO, F., BRÖTZ, F. J., Tecnologias Modernas para a Produção de Louça Sanitária, Cerâmica Industrial, 01 (03), pp. 23 – 26, 1996.

COELHO, J. M., A importância das Matérias-Primas Minerais na Competitividade de Segmentos Cerâmicos, Campinas, SP : 1996. Dissertação (Mestrado) – Univ. Estadual de Campinas.

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.

DALE, A. J., Modern Cermic Practice, Elsevier, Amsterdan, Holanda, 1964.

DÉRI, M. Ferroelectric Ceramics, MacLaren, Londres, 1966.

EMILIANI, G. P.; CORBARA, F., Tecnologia Cerâmica, Faenza: Editoriale Faenza Editrice, Vol 1, 1999.

FERNANDES, P. F., OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D., Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaios Laboratoriais, Cerâmica Industrial, Vol. 8 (2), pp. 26-33, 2003.

FERRARI, K. R., SILVA, L. L., ZANON, L. C., FIGUEIREDO FILHO, P. M., Uso de "Raspas" na Melhoria da Qualidade das Massas Cerâmicas – Resultados Preliminares – , Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001.

FORD, W. F., Drying: Action of Heat on Clays, Institute of Ceramica Textbook Series, Elsevier, Amsterdan, Holanda, 1964.

FRIEDBERG, A. L., "A Pesquisa Cerâmica nos Últimos Dez anos", Cerâmica 11 (44), pp. 10 1956.

GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R., CERÂMICA: Cerâmica para Revestimentos, BNDS Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, pp. 201-252, 1999.

GUILLE, M. D, "Nuevos materiales cerámicos para la construcción mediante revalorización de lodos de aguas residuales urbanas: Poryecto Ecobrick". Tese de Doutorado, Departamento de Física; Enginyeria Nuclear, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha (1997).

JACKSON, M. J, MILLS, M., J. Am. Ceram. Soc., 32, 1997, 5295.

KOBAYASHI, Y.ET AL., J. Am. Ceram. Soc., 75,7, 1992, 1801.

LIU, V.W., PHELPS, G. W., "Influência da Distribuição Granulométrica nas Propriedades Reológicas de Argilo-Minerais com Altas Concentrações de Sólidos", Cerâmica 22 (90), pp. 231-243, 1976.

LUDIN, S. T., Studies on Triaxial Whitewere Bodies, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 1959.

MATTYASOVSZKY-ZSOLNAY, L., J. Mat. Sc., 40,9, pp 299, 1957.

McLAREN, M. G., WACHTMAN, J. B., The Oportunity in Advanced Ceramics and the Potential Market, Anais do 31° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, DF, 1987.

McLAREN., M. G., PHELPS, G. W., "Parâmetros de Controle de Barbotina para Louça Sanitária", Cerâmica 23 (92), pp. 66-78, 1976.

MONFORT, E., ENRIQUE, J. E., GAZULLA, M. F., BLASCO, A.., Caracterización de Residuos de La Industria Azulejera, Técnica Cerámica, 195, pp. 238-246, 1992.

MORAIS, R. M., SICHIERI, E. P., PAWLICKA, A., Identificação e Classificação de Amostras de Resíduos Sólidos das Indústrias de Revestimentos Cerâmicos do Pólo de Santa Gertrudes – SP, Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001.

MORELLI, A. C., BALDO, J. B., Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vodro Soda Cal para Maturação em Baixa Temperatura, Cerâmica Industrial, Vol. 8 (3), pp. 42-46, 2003.

MORRIS, A. W., Properties of Fired Materials, Institute of Ceramica Textbook Series, Elsevier, Amsterdan, Holanda, 1964.

MOTTA, J. F., ZANARDO, A., JUNIOR, M. C., As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I : O Perfil das Principais Cerâmicas e Seus Produtos, Cerâmica Industrial Vol. 6 (2), pp. 28-39, 2001.

NERIS, G. A., MIRANDA, E. A. P., LIRA, H. L., Reciclagem de Resíduos de Caulim e Granito para Uso como Matérias-Primas, Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2001.

NORTON, F. H., Introdução à Tecnologia Cerâmica, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1973.

OHRING, M. Engineering Materials Science, 1nd ed., capitulo 6, Editora Acedemic Press, ed., London, San Diego, 1992, cap.6, 857.

OHRING, M., Engineering Materials Science, Editora Acedemic Press, 1nd ed., London, San Diego, 1992, cap. 3, pp. 287-288.

OLIVEIRA, A.P.N. “Revestimentos Cerâmicos: Fundamentos Tecnológicos”; Cerâmica Informação Vol. 5, pp. 29-39, 1999.

OLIVEIRA, A.P.N. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos; Cerâmica Industrial Vol. 5 (6), pp. 37-47, 2000.

PADILHA, A.F. Materiais e Engenharia - Microestrutura e Propriedades, Editora Hemus, 1nd ed., São Paulo, 1997, pp. 16-18, 23, 259 e 260.

PERACINO, C.V.; HINAT, J. “Ecoladrilhos: o Ladrilho Ecológico”, Kéramica , Vol. 245, pp. 22-32, 1997.

PHELPS, G. W., Medidas das Propriedades de Barbotinas para Colagem; Cerâmica 18, pp.400 - 410, 1972.

PINCUS, A. G., A Critical Compilation of Ceramic Forming Methods I to VII, Amer. Ceram. Soc. Bull. 43, 827, 1964.

PINCUS, A. G., A Critical Compilation of Ceramic Forming Methods I to VII, Amer. Ceram. Soc. Bull. 44, 827, 1965.

POZZI, P., GALASSI, C., La reologia dei materiali ceramici tradizionali, Grupo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., 1994.

RAVAGLIOLI, A., FIORI, C., FABBRI, B., Materie prime ceramiche, Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti, Grupo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., 1989.

REED, J. S., Principles of ceramic processing, John Wiley, Sons. Inc. 2nd edition, New York, 1992.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, E. U. C., DURAZZO, M., Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas, Cerâmica Industrial, Vol. 7 (3), pp. 33-36, 2002.

SÁNCHEZ, E., Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura, Parte I, Cerâmica Industrial, 08 (02), pp. 7 – 16, 2003.

SÃO PAULO. SECRETARIA DE ESTADO DA FAZENDA . Cerâmica: Manual de Conhecimentos, São Paulo, pp.57, 1992.

SCHILLING, G. E. M., ZENY, A. S, BAPTISTA, M. V. S., Auditorias de Redução de Resíduos, 20° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

SHÜLLER, K. H., Trans. Br Ceram. Soc., Vol.63 (2), pp 103, 1967.

SILVA, F.R.: A INDÚSTRIA SANITÁRIA NO BRASIL IN, .Anais 43° Congresso Brasilerio de Cerâmica, Florianópolis, 1999.

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.

VAN VLACK, L. H., Princípios de Ciências dos Materiais, Ed. Edgard Blücher, São Paulo,1970.

Vandini, s. TESI DE LAURCA: " Impasti per Bicollura Rapida e Monoporosa com Materie Prime Nazionali Macinati a Secco". Dipartamento Di Chimica, Facoltà De Ingegneria, Università Di Modena – ITALIA, 1996.

VIVONA, D.; Visão, Desafios e Novos Rumos da Cerâmica de Revestimentos, Cerâmica Industrial, Vol. 5 (2), pp. 17-22, 2000.

WORRALL, W.E. Clays, MacLaren, Londres, 1968

WORRALL, W.E. Raw Materials, Institute of Ceramics Textbook Series, Elsevier, Amsterdan, Holanda 1968.

ZANDONADI, A. R. Fundamentos da Tecnologia Cerâmica: Programa de Treinamentos para Terceiros Países, São Paulo:IPT/JICA, 1988.

ZASSO, C. F., A influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores, Cerâmica Industrial, Vol. 2 (3/4), pp. 41-50, 1997.

ZETA POTENTIAL: a complete course in 5 Minutes. 8p. Catálogo do Equipamento Zeta-Meter.

8. APÊNDICE

Trabalhos Completos Publicados em Anais de Eventos

CAVALCANTE, W. F. V., SANGUINETTI, R. A. F. e YADAVA, Y. P. **Redução nos Ciclos de Queima de Louças Sanitárias Através da Utilização de Massas Cerâmicas Ricas em Álcalis na Composição**, Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal, RN, 2002.

CAVALCANTE, W.F.V., LAPA, C.M. **,**SANGUINETTI, R. A. F. e YADAVA, Y.P. **Avaliação do Potencial da Produção de Massas Cerâmicas Utilizando Resíduos do Processo de Fabricação de Louças Sanitárias Na Composição**, Anais do 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, PB, 2003.

CAVALCANTE, W. F. V., LAPA, C. M., SANGUINETTI, R. A. F. e YADAVA, Y. P. **Estudo do Potencial de Produção de Massas para Revestimento Cerâmico Utilizando Resíduos do Processo de Fabricação de Louças Sanitárias**, Anais do 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2004.