

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**Estudo de Rejeitos de Galvanoplastia e a sua
Aplicação na Fabricação de Peças Cerâmicas
Rústicas para Fins Decorativos**

Gislaine Aparecida Barana Delbianco

Orientadora: Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Tese de Doutorado elaborada junto ao
Curso de Pós-Graduação em
Geociências, Área de Concentração
em Geologia Regional, para obtenção
do Título de Doutor em Geociências

Rio Claro (SP)
2008

620.112 Delbianco, Gislaine Aparecida Barana
D344e Estudo de rejeitos de galvanoplastia e sua aplicação na
fabricação de peças cerâmicas rústicas para fins decorativos /
Gislaine Aparecida Barana Delbianco. – Rio Claro : [s.n.],
2008
96 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Maria Margarita Torres Moreno

1. Ciência dos materiais. 2. Reciclagem e meio ambiente. 3.
Resíduo galvânico. 4. Cerâmica rústica. 5. Cobre. 6.
Reaproveitamento. I.Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Comissão Examinadora

Prof.^a. Dr.^a. Maria Margarita Torres Moreno

Prof. Dr. Antenor Zanardo

Prof.^a Dr.^a Tamar Milca Bortlozzo Galembeck

Dr. Flavio Machado de Souza Carvalho

Dr. Sérgio R. Christofolletti

Gislaine Ap. Barana Delbianco

- aluno(a) -

Rio Claro, 31 de outubro de 2008

Resultado: Aprovado

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família: à minha filha Laís, ao meu esposo Sérgio, aos meus pais Antonio (*i.m.*) e Genny e ao meu irmão Toninho. Sem vocês eu não teria chegado aonde cheguei.

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível, devido ao apoio de pessoas muito queridas e as Instituições que acreditaram em sonhos.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que nos dá a oportunidade de aprender que quanto maior o desafio, maior o aprendizado.

A Prof. Dr^a. Maria Margarita Torres Moreno amiga de todas as horas, que me mostrou um mundo novo e que nada é impossível, obrigada pela paciência! Você me ensinou a transformar obstáculos em desafios e a fazer ciência orientando na elaboração e desenvolvimento deste trabalho “quando eu crescer eu quero ser igual a você”.

Ao Prof. Dr. Antenor Zanardo pela forma amigável e solícita que sempre me atendeu, dividindo seus conhecimentos e me incentivando.

Aos professores Dr^a. Tamar Milca Bortolozzo Galembeck, Dr. Antonio Carlos Artur que juntamente com os professores Dr. Antenor Zanardo e Dr^a. Maria Margarita Torres Moreno me ensinaram amar Geologia.

Gostaria de agradecer ao Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza pelo apoio financeiro e incentivo ao trabalho desenvolvido.

Ao Centro Cerâmico do Brasil, na pessoa da Dr^a. Ana Paula M. Menegazzo, o qual nos abriu as portas do laboratório, oferecendo as análises e fornecendo informações valiosas no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Sr. Odair Carlos Zambon, proprietário da Empresa Z&Z Folheados e ao Sr. Elias, proprietário da Empresa Galvânica AZ, idealistas que acreditam em projetos audaciosos e numa Limeira melhor.

A empresa Cerâmica Batistella Ltda., na pessoa do Sr. Mauro Batistella, diretor industrial, que nos abriu as portas da empresa fornecendo logística para a produção das peças cerâmicas.

Ao diretor da ETE Trajano Camargo, José Henrique Heydman Jr., a sua equipe administrativa e aos estagiários do curso de química que nunca deixaram de acreditar nos nossos sonhos.

A todo corpo docente e administrativo do Departamento de Geologia Regional e do Departamento de Petrologia e Metalogenia que me ajudaram nesta jornada e em especial aos técnicos Adilson, Vladimir e Júnior que nos auxiliaram na realização dos ensaios e na

disponibilidade dos equipamentos dos laboratórios. A alegria e o alto astral de vocês deixaram nosso trabalho muito mais leve.

Não poderia deixar de fazer um agradecimento especial ao técnico Leandro Marques, companheiro de todas as horas, que nos auxiliou muito nos ensaios cerâmicos. Lembre-se Deus coloca anjos em nossas vidas para que as missões fiquem mais fáceis.

Aos amigos da pós-graduação Carolina Del Roveri, Rogers e Humberto que sempre nos auxiliaram, a simpatia e coleguismo de vocês tornaram nosso caminho suave.

A minha filha “torta” Laís Peixoto Rosado, socorro de todas as horas e a todos os meus alunos que nunca deixaram de me incentivar e acreditar nos meus sonhos, eu não desisti por vocês.

A realização deste trabalho só foi possível devido a três pessoas em especial: a minha filha Laís que nunca me deixou desanimar, sempre me socorreu e incentivou todos os meus passos e ao meu marido Sérgio, amigo de todas as horas, companheiro dos momentos mais difíceis e a minha mãe Genny, mulher guerreira que me ensinou a lutar.

Finalmente, gostaria de agradecer aos amigos que nos ajudaram a segurar todos os problemas. Sem o auxílio de vocês nosso trabalho seria muito mais difícil.

Agradeço em fim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

“Que o meio ambiente não seja visto como mais uma camada de dificuldade para o desenvolvimento, mas como a única forma de desenvolvimento de fato sustentável para todo segmentos da sociedade”

**Ministra Marina Silva
(2006)**

SUMÁRIO

Índicei
Índice de Tabelas	iv
Índice de Figuras.....	vi
Resumo	ix
Abstract.....	x
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	1
2. OBJETIVOS	4
3. ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA.....	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
6. CONCLUSÕES.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
8. ANEXOS	87

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	1
2. OBJETIVOS	4
3. ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA	5
3.1. A Indústria de Folheados e o Meio Ambiente	5
3.2. A Formação Corumbataí e a Indústria Cerâmica por Via Seca (Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes	9
3.3. Matérias-Primas para a Produção de Revestimentos Cerâmicos de Base Vermelha e a Ação dos Metais Presentes no Resíduo	14
3.4. Reciclagem de Resíduos Industriais	15
3.5. Sinterização	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1. Materiais	20
4.2. Métodos	22
4.2.1. Trabalho de Campo e Coleta de Amostras	24
4.2.2. Caracterização Química	26
4.2.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	27
4.2.2.2. Iodometria	27
4.2.3. Caracterização Mineralógica	28
4.2.3.1. Análise por Difração de Raios X	28
4.2.3.2. Análise Petrográfica	29
4.2.4. Preparação de Corpos de Prova de Cerâmica Rústica com Adição do Resíduo por Via Seca	29
4.2.4.1. Preparação de corpos de prova com adição de resíduo de diferentes granulometrias (via seca)	31
4.2.4.2. Preparação de corpos de prova com adição de resíduo calcinado (via seca)	32
4.2.5. Preparação de Corpos de Prova com Homogeneização à Úmido	33
4.2.6. Caracterização Tecnológica	34
4.2.6.1. Determinação da Absorção de Água	34
4.2.6.2. Resistência Mecânica	35
4.2.6.3. Retração Linear de Queima	36
4.2.6.4. Resistência ao Manchamento e ao Ataque Químico	36

4.2.6.5. Resistência à Abrasão Profunda	37
4.2.6.6. Resistência ao Choque Térmico	37
4.2.6.7. Expansão por Umidade	37
4.2.6.8. Coeficiente de Atrito	38
4.2.7. Caracterização de Alterabilidade das Placas Cerâmica.....	38
4.2.7.1. Eflorescência	38
4.2.7.2. Lixiviação.....	39
4.2.7.3. Solubilização	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1. Resíduos	41
5.1.1. Composição Química	41
5.1.2. Análise Química Quantitativa do Cobre.....	42
5.1.3. Identificação dos Compostos Cristalinos	42
5.2. Argilas	44
5.2.1. Composição Química	44
5.2.2. Identificação dos Compostos Cristalinos	46
5.3. Produção de Cerâmica Rústica com Adição do Resíduo	48
5.3.1. Corpos de prova com argila da Mina Cruzeiro	48
5.3.2. Corpos de prova com argila da Mina Pieroni.....	49
5.3.3. Corpos de prova em Escala Semi Industrial com argilas da Mina Pieroni	56
5.3.4. Caracterização das Placas Cerâmicas para Revestimento.....	58
5.3.4.1. Resistência ao Manchamento	58
5.3.4.2. Resistência ao Ataque Químico.....	61
5.3.4.3. Resistência à Abrasão Profunda	63
5.3.4.4. Resistência ao Choque Térmico	64
5.3.4.5. Expansão por Umidade	65
5.3.4.6. Coeficiente de Atrito.....	65
5.3.5. Caracterização de Alterabilidade das Placas Cerâmicas	66
5.3.5.1. Eflorescência	66
5.3.5.2. Lixiviação e Solubilização de Resíduos.....	67
5.3.6. Preparação de Corpos de Prova com Adição de Resíduo de Diferentes Granulometrias (Via Seca).....	69
5.3.7. Preparação de Corpos de Prova com a Calcinação do Resíduo (Via Seca)....	71
5.4. Preparação de Corpos de Prova com homogeneização à Úmido	73

6. CONCLUSÕES.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
8.ANEXOS	87
Anexo 8.1. Análise Química Quantitativa do Cobre	87
Anexo 8.2. Determinação da Absorção de Água	87
Anexo 8.3. Determinação da Resistência Mecânica	88
Anexo 8.4. Retração Linear de Queima (RLq).....	88
Anexo 8.5. Determinação da Resistência ao Mancharmento	89
Anexo 8.6. Determinação da Resistência ao Ataque Químico	90
Anexo 8.7. Determinação da Resistência à Abrasão Profunda.....	92
Anexo 8.8. Determinação da Resistência ao Choque Térmico.....	93
Anexo 8.9. Determinação da Expansão por Umidade.....	93
Anexo 8.10. Determinação do Coeficiente de Atrito	93
Anexo 8.11. Eflorescência	94
Anexo 8.12. Lixiviação de Resíduo	95
Anexo 8.13. Solubilização de Resíduo.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais Litofácies Cerâmicas	10
Tabela 3.2. Produtos cerâmicos tipo <i>Cotto</i> , atualmente disponíveis no mercado	13
Tabela 4.1. Valores de Absorção de Água (AA) e Módulo de Resistência à Flexão (MRF), segundo NBR 13818 (1987).....	35
Tabela 5.1. - Concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	41
Tabela 5.2. Comparação Entre os Resultados Obtidos da Concentração (% de Massa) dos Óxidos Presentes no Resíduo, Obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e pelo Método Iodométrico.....	42
Tabela 5.3. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes na argila Pieroni “rejeito”, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	45
Tabela 5.4. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes nas argilas utilizadas para produção de cerâmica vermelha, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	45
Tabela 5.5. Concentração em % em massa, dos óxidos maiores presentes nas argilas Cruzeiro e Pieroni.....	48
Tabela 5.6. Resultados dos ensaios com a argila da Mina Cruzeiro, com e sem a adição de resíduo da empresa Z&Z Folheados	48
Tabela 5.7. Resultados dos ensaios e a classificação de uso, de acordo com a NBR 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas com a argila da Mina Pieroni, com 5% fedspato e com/sem a adição de resíduo, das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.....	50
Tabela 5.8. Resultados dos ensaios das peças cerâmicas produzidas com as argilas da Mina Pieroni, com 5% Fedspato com/sem a adição de resíduo das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ e queimadas na Cerâmica Batistella (Limeira)	57
Tabela 5.9. Resultados do ensaio de Determinação da Resistência ao Manchamento, para os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e clara e com os resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.....	59
Tabela 5.10. Resultados do ensaio de Determinação da Resistência ao Ataque Químico, para os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e clara e com os resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ	61
Tabela 5.11. Resultados dos Ensaios de Abrasão Profunda comparados com os valores estabelecidos pela NBR 13.818 (1987).....	63

Tabela 5.12. Resultados do ensaio de expansão por umidade.....	65
Tabela 5.13. Resultados do Ensaio de Coeficiente de Atrito, para os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e clara e com os resíduos das empresas Z&Z folheados e Galvânica AZ.....	66
Tabela 5.14. Resultado do ensaio de lixiviação de amostras das placas cerâmicas com diferentes concentrações de resíduo.....	68
Tabela 5.15. Resultado do ensaio de solubilização de amostras das placas cerâmicas com diferentes concentrações de resíduo.....	68
Tabela 5.16. Resultados em porcentagem em massa da separação granulométrica do Resíduo da Empresa Z&Z Folheados.....	69
Tabela 5.17. Resultados dos ensaios e classificação de uso, de acordo com a nbr 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas por via seca com o resíduo com e sem separação granulometria.....	70
Tabela 5.18. Resultados dos ensaios e classificação de uso, de acordo com a NBR 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas por via seca com o resíduo calcinado.....	72
Tabela 5.19. Resultados dos ensaios e a classificação de uso, de acordo com a nbr 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas por via úmida.....	73
Tabela 8.1. Soluções utilizadas como agentes manchantes.....	89
Tabela 8.2. Reagentes químicos usados no ensaio de ataque químico	91
Tabela 8.3. Classificação do coeficiente de atrito de pavimentos	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Fluxograma das etapas de fabricação de bijuterias folheadas	7
Figura 3.2. Mapa de Distribuição Superficial da Formação Corumbataí no Estado de São Paulo.....	9
Figura 3.3. Fluxograma do processo de produção de revestimentos prensados por via seca no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes	11
Figura 3.4. Produção de revestimentos cerâmicos.....	12
Figura 3.5. Cerâmica Rústica (Catálogo Lepri).....	13
Figura 3.6. Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) escoamento viscoso ou plástico; (b) difusão; (c) vaporização e condensação; (d) solução e precipitação	18
Figura 3.7. Mecanismo de sinterização.....	19
Figura 4.1. Seção colunar de Jazida Pieroni.....	21
Figura 4.2. Mina Pieroni Área de Extração.....	22
Figura 4.3. Diagrama de fluxo da metodologia desenvolvida.....	23
Figura 4.4. Resíduo galvânico da indústria Galvânica AZ “ <i>in natura</i> ”	24
Figura 4.5. Resíduo galvânico da indústria Z&Z Folheados “ <i>in natura</i> ”	24
Figura 4.6. Pátio de coleta das Argilas “rejeito” roxa e clara na mina Pieroni	25
Figura 4.7. Argilas “rejeito” roxa e clara na mina Pieroni	26
Figura 4.8. Fluxograma de preparação dos corpos prova, em escala de laboratório.....	30
Figura 4.9. Fluxograma de preparação dos corpos prova, em escala semi-industrial.	31
Figura 4.10. Fluxograma de preparação dos corpos prova com diferentes granulometrias do Resíduo.....	32
Figura 4.11. Fluxograma de preparação dos corpos prova com resíduo calcinado.....	33
Figura 4.12. Fluxograma de preparação dos corpos prova, com homogeneização à úmido...	34
Figura 5.1. Resíduo galvânico da indústria Z&Z Folheados “seco e micronizado”	40
Figura 5.2. Resíduo galvânico da Indústria Galvânica AZ “seco e micronizado”	40
Figura 5.3. Difratoograma do resíduo da Empresa Z&Z Folheados: M - Montmorilonita [Na _{0,3} (AlMg) ₂ Si ₄ O ₁₀ H ₂ .6H ₂ O]; S – Singenita [K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .H ₂ O]; P - Portlandita [Ca(OH) ₂]; Ca - Calcita [CaCO ₃]	43
Figura 5.4. Difratoograma do resíduo da Empresa Galvânica AZ: M – Montmorilonita [Na _{0,3} (AlMg) ₂ Si ₄ O ₁₀ H ₂ .6H ₂ O]; A – Albita [NaAlSi ₃ O ₈]; Ca – Calcita [CaCO ₃]; Q – Quartzo [SiO ₂]; F - Feldspato.	44

Figura 5.5. Difratograma das Argilas Cruzeiro e Pieroni Roxa e clara: A – Albita Calciana [(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈]; Ca – Calcita [CaCO ₃]; Q – Quartzo [SiO ₂]; I – Ilita [KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂]; He – Hematita [Fe ₂ O ₃]; C – Clorita [Mg ₂ Al ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ O ₈]; K – Caulinita [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]; F – Feldspato	47
Figura 5.6. Corpos de prova com Aargila Mina Cruzeiro com (A) 0% de resíduo, (B) 7,5% de resíduo e (C) 15% de resíduo e 3% de Feldspato	49
Figura 5.7. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Z&Z Folheados preparada à seco	51
Figura 5.8. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Galvânica AZ preparada à seco	51
Figura 5.9 Lâmina Pieroni Roxa com 10% de resíduo Z&Z Folheados preparada à seco.	52
Figura 5.10. Lâmina Pieroni roxa com 10% de resíduo Galvânica AZ preparada à seco.....	52
Figura 5.11. Resultados de Absorção de Água (%) das argilas da Mina Pieroni Roxa e Clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.....	54
Figura 5.12. Resultados de Módulo de Resistência à Flexão (MPa) das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.....	54
Figura 5.13. Resultados de Retração Linear de Queima (%) das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.....	55
Figura 5.14. Corpos de prova com diferentes concentrações dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ e das Argilas da Mina Pieroni roxa e clara.....	56
Figura 5.15. Corpos de prova 7X14cm queimados na Cerâmica Batistella, com (A)0%, (B) 5% e (C)10% dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ e as argilas Pieroni roxa e Pieroni clara	58
Figura 5.16. Amostras sem (A) e com (B) Resíduo, Dois Dias após o Término do Ensaio... 60	
Figura 5.17. Amostras sem (A) e com (B) Resíduo, Expostas ao Óleo (Formação de Película).....	60
Figura 5.18. Amostra Pieroni clara com 10% de resíduo em ácido cítrico (100g/L).....	62
Figura 5.19. Amostra Pieroni clara com 10% de resíduo em ácido clorídrico (18%).....	62
Figura 5.20. Resultados das peças expostas ao ensaio de Eflorescência	67
Figura 5.21. Lâmina Pieroni clara com 5% de resíduo Z&Z Folheados separado com granulometria de 325 mesh, preparada à seco.....	70
Figura 5.22. Corpos de Prova preparados com argila da Mina Pieroni clara com o resíduo da Empresa Z&Z Folheados por via seca com as diferentes granulometrias A > 270, B > 325, C > 500 e D < 500 mesh	71
Figura 5.23. Lâmina Pieroni clara com 5% de resíduo calcinado da empresa Z&Z Folheados, preparada à seco.....	72

Figura 5.24. Comparação dos resultados de Absorção de Água (%) das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ, pelos processos por via seca, com homogeneização à úmido	73
Figura 5.25. Comparação dos resultados de Módulo de Resistência à Flexão (MPa) das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ, pelos processos por via seca e com homogeneização à úmido.....	74
Figura 5.26. Corpos de prova argilas da Mina Pieroni clara (A) e roxa (B) preparados com o resíduo da empresa Z&Z Folheados com homogeneização à úmido	74
Figura 5.27. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Galvânica AZ preparada com homogeneização à úmido	75
Figura 5.28. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Z&Z Folheados preparada com homogeneização à úmido	76
Figura 8.1. Metodologia de classificação dos resultados do teste de resistência ao manchamento.....	90
Figura 8.2. Metodologia de classificação dos resultados do teste de resistência ao ataque químico.....	91
Figura 8.3. Equipamento utilizado para ensaio de Abrasão Profunda (CCB Centro Cerâmico do Brasil)	92
Figura 8.4. Equipamento Tortus utilizado para ensaio de Coeficiente de Atrito (CCB Centro Cerâmico do Brasil)	94
Figura 8.5. Ensaio de Eflorescência.....	95

RESUMO

O encapsulamento de resíduos em massas cerâmicas tem sido uma solução extremamente interessante porque permite a imobilização de resíduos tóxicos. O objetivo deste trabalho é estudar a aplicação de rejeitos de galvanoplastia às massas cerâmicas, sem o comprometimento das propriedades físico-químicas do produto final, possibilitando assim o desenvolvimento de uma cerâmica rústica, com variação de cores e boas propriedades tecnológicas. Os ensaios de caracterização das matérias primas foram a Fluorescência de Raios X, Iodometria e Difração de Raios X. Corpos de prova foram preparados por via seca, em formulações de massa variando o tipo de argila, a concentração do resíduo e o tipo de processo, foram realizados ensaios para controle das propriedades físico-químicas e para classificação de uso, de acordo com a NBR 13818/97. A análise petrográfica permitiu observar o comportamento do resíduo nos diferentes processos de preparação e os ensaios de efluorescência, lixiviação e solubilização comprovaram a inertização do resíduo. A utilização dos resíduos como aditivo apresentaram resultados bastante satisfatórios e indicam a viabilidade comercial da cerâmica rústica, pois a presença de CuO e NiO possibilitaram o aumento da vitrificação das massas cerâmicas e permitiu utilizar a argila considerada “rejeito” pelos ceramistas do Pólo de Santa Gertrudes-SP.

Palavra-chave: resíduo galvânico, cerâmica rústica, cobre, rejeito, reaproveitamento.

ABSTRACT

The encapsulating of residues in ceramic masses has been an extremely interesting solution because it allows the immobilization of toxic residues. The objective of this paper is to study the application of wastes of galvanoplasty to the ceramic masses, without compromising the physico-chemical properties of the final product, thus making possible the development of rustic ceramics, with variation of colors and good technological properties. The assays of characterization of the raw materials were the X Rays Fluorescence, Iodometry and X Ray Diffraction. Samples were prepared by dry process method, in mass formulations varying the type of clay, the concentration of the residue and the type of process, assays were carried out to know the control of physico-chemical properties and classification of use, according to NBR 13818/97. The petrographic analysis allowed to observe the behavior of the residue in different processes of preparation and the assays of efflorescence, leaching and solubilization had proven the inertness of the residue. The use of the residues as additive presented sufficiently satisfactory results and indicates the commercial viability of rustic ceramics; therefore the presence of CuO and NiO makes possible the increase of the vitrification of the ceramic masses and allowed to use the considered clay "waste" for the ceramists of the pole of Santa Gertrudes-SP.

Word-key: galvanic residue, rustic ceramic, copper, waste, reusing.

1

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A Galvanoplastia é o processo que reveste eletroliticamente um objeto metálico com uma fina camada de metal, cuja finalidade é a proteção das peças pela ação corrosiva, conferindo-lhes maior dureza e bonito aspecto estético.

O tratamento físico-químico da água do processo de galvanoplastia produz um resíduo úmido, denominado de lodo. Este é proveniente da precipitação dos cátions presentes nos banhos eletrolíticos, geralmente com elevado teor de metais pesados, na forma de hidróxidos. Tratando-se de um resíduo da classe I - perigoso. O destino deste lodo é a estocagem em recipientes de polipropileno, que são armazenados na própria indústria ou em terrenos especificamente preparados para tal, sendo que, o destino final é de inteira responsabilidade dos empresários e gera custos para as indústrias. Também não é uma solução definitiva, visto que o isolamento dentro destes recipientes não elimina a toxicidade.

Assim sendo, a sinterização destes resíduos em produtos cerâmicos é uma das opções tecnologicamente promissora, pois o resíduo passa atuar como aditivo da massa cerâmica, a peça produzida apresenta boas propriedades tecnológicas e na ocasião de descarte pode ser depositado em um aterro sanitário, pois os metais pesados estão inertizados.

Trabalhos realizados apresentam resultados satisfatórios na calcinação de resíduos industriais com a temperatura em torno de 1000°C (BARBIERI, 2000; PUREZA, 2007 entre outros). As altas temperaturas envolvidas no processo conduzem a uma completa inertização dos metais pesados transformando esses metais tóxicos em óxidos, que podem então, serem incorporados na massa cerâmica.

Outro aspecto que motivou o trabalho é a contínua procura, por parte do mercado, de novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais sempre melhores, tem notadamente estimulado a pesquisa e a aplicação de materiais de baixo custo. Como resultado, nos últimos anos, muitos foram os estudos que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais. A maior parte das pesquisas demonstrou a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico (GOMES, *et al* 2002).

De acordo com Ikeda (2006), a produção de cerâmicas rústicas está cada vez mais valorizada no mercado mundial, mercado a ser explorado. As peças especiais, do tipo *cotto*, estão ganhando espaço nas áreas residenciais, para compor ambientes rústicos e elegantes, com peças diferenciadas que tornam interessante o investimento no segmento, principalmente para as empresas que utilizam extrusoras na fabricação de tijolos e telhas, portanto atualmente o volume de vendas de peças de revestimento é pequeno, em relação aos produtos prensados, devido ao custo elevado de produção.

A introdução de resíduos galvânicos na composição de peças cerâmicas rústicas, produzidas por prensagem, ao invés de extrusão, pode reduzir os custos de produção, uma vez que seria possível utilizar os mesmos equipamentos, existentes nas indústrias cerâmicas do pólo de Santa Gertrudes e a mesma fonte de argilas pode continuar sendo utilizado em processos semelhantes à produção cerâmica tradicional, o que vem a ser um fator interessante para o setor de revestimentos cerâmicos.

Outro aspecto da pesquisa é a utilização das argilas da região, que são consideradas “rejeitos” pelas cerâmicas de massa vermelha do pólo de Santa Gertrudes, uma vez que, essas argilas apresentam propriedades de menor fundência, consideradas como uma deficiência, além de transmitir um aspecto decorativo diferenciado, para as peças produzidas pela influência da cor e das características físicas do resíduo, contribuindo assim, para solucionar problemas ambientais da região.

Os aspectos mencionados acima propõem uma associação de dois setores industriais diferentes, a aplicação do resíduo da indústria de galvanoplastia no setor cerâmico como aditivo em argilas consideradas refratárias para a produção cerâmica rústica e artesanal. Esta tecnologia de transformação e melhoria de qualidade, se faz com o uso de processos físicos simples e baratos.

Com a aprovação da Lei de Crimes Ambientais, no início de 1998, que estabelece pesadas sanções para os responsáveis, em caso de disposição inadequada dos resíduos e com a promulgação de Lei Estadual em março de 2006 que institui a Política de Resíduos Sólidos,

propiciando benefícios às empresas que investirem em tecnologia e instalações para tratamento e disposição de resíduos industriais, o gerenciamento ou destinação de resíduos traz vantagens competitivas em relação a produtos similares feito em outros países, pois novos mercados estão preocupados com a forma como o produto esta sendo feito e exigindo uma política clara de meio ambiente.

A soma das ações de controle, que envolve a geração, manipulação, transporte, tratamento e reutilização de resíduos, traduz-se em grandes benefícios para as gerações futuras, entre as quais destaca-se:

- ✓ Minimização dos riscos de acidentes na manipulação de resíduos perigosos;
- ✓ Proteção à saúde da população, reduzindo os riscos potenciais oriundos da manipulação, tratamento e disposição final inadequada;
- ✓ Intensificação do reaproveitamento de resíduos industriais;
- ✓ Proteção dos recursos não renováveis, e o uso racional das fontes de matérias-primas;
- ✓ Diminuição da quantidade de resíduos e dos elevados e crescentes custos de sua destinação final;
- ✓ Minimização dos impactos adversos, provocados pelos resíduos no meio ambiente, protegendo da contaminação o solo, o ar, as águas superficiais e subterrâneas e a saúde humana.

2

OBJETIVOS

A presente tese propõe alternativas para minimizar o problema da deposição de resíduos galvânicos das indústrias de bijuterias do Arranjo Produtivo Local (APL) de Limeira, incorporando-o em massas cerâmicas prensadas à seco, visando a utilização da estrutura básica existente nas cerâmicas da região e das argilas de menor porte.

Este estudo busca uma fonte alternativa para os ceramistas do Pólo de Santa Gertrudes, pois sem realizar grande alteração no processo produtivo propõe o aproveitamento das argilas da Formação Corumbataí atualmente consideradas “rejeito” pelo setor. A cerâmica rústica, também chamada de *cotto-fioretino* faz grande sucesso na Itália e no exterior assim como, outros produtos desta categoria, que se caracterizam pela cor vermelho-vivo, sem manchas escuras com valores baixos de absorção de água e porosidade aparente, geralmente abaixo de 5%.

Finalmente, fazer a comparação das peças produzidas com produtos semelhantes do mercado, direcionando as pesquisas através de ensaios de caracterização mineralógica, química e física dos materiais utilizados e das peças rústicas produzidas com e sem rejeito.

3

ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA

3.1. A INDÚSTRIA DE FOLHEADOS E O MEIO AMBIENTE

A cidade de Limeira, município localizado a 154 km da capital paulista, constitui o principal Pólo de Jóias Folheadas do país, sendo responsável por cerca de 60% da produção brasileira. O SINDIJÓIAS/SP e a ALJ - Associação Limeirense de Jóias, tem 400 empresas cadastradas, produtoras de jóias folheadas e bijuterias, existindo, ainda, no arranjo produtivo Local (APL), aproximadamente 200 microempresas informais, que operam em “fundo de quintal” (HENRIQUE e SOARES, 2005).

Segundo informações dos órgãos que representam o setor, aproximadamente 10% da população do município está envolvida na atividade de produção e comercialização de jóias folheadas, empregando cerca de 20 mil pessoas diretamente e 10 mil indiretamente.

A cadeia produtiva de Limeira está estruturada em diversos elos principais, que abrangem desde a fabricação de componentes e acessórios, passando pela etapa de fabricação de “brutos” (bijuterias de latão antes de receber o tratamento de superfície) e galvanoplastia, até a comercialização dos produtos.

O arranjo produtivo se consolidou na cidade ao longo das duas últimas décadas e seu maior crescimento ocorreu a partir de 1995 quando empresas de Guaporé (RS) e de São Paulo (SP) instalaram-se na cidade, atualmente produtos importados, principalmente da China, concorrem com os produzidos no município.

Segundo os empresários entrevistados por Henriques e Soares (2005), o segmento de jóias folheadas é bastante competitivo e encontra-se saturado. Os diversos produtores concorrem praticamente com as mesmas linhas, tornando acirrada a concorrência entre eles. Em conseqüência, as oportunidades de realização de trabalhos conjuntos e ações cooperadas de interesse comum têm sido pouco exploradas, necessitando de trabalhos de conscientização para quebrar as resistências, provocadas pela forte concorrência entre os empresários locais.

Atualmente o empresariado trabalha para consolidar Limeira como o maior pólo de fabricação de jóias folheadas do Brasil e para isto, realizam anualmente a ALJÓIAS, maior feira da América latina da cadeia produtiva de folheados, que divulga e gera negociações que trazem compradores do mundo todo. A última feira ocorreu no final de agosto de 2008 e a participação das empresas limeirenses foi de 40%.

As necessidades do setor fizeram com que aparecessem pequenos comerciantes deste produto, lojas de fábrica para atender o público de pequeno atacado e até varejo, além de uma grande gama de fornecedores de produtos químicos e prestadores de serviços (tais como análises químicas, correções de banho e tratamento de águas).

A galvanoplastia, processo químico muito utilizado na cidade de forma legal e clandestina gera muita preocupação por parte dos órgãos de vigilância, pois necessita de uma série de operações envolvendo uma grande quantidade de substâncias químicas que oferecem sérios riscos à população, tais como ácidos, peróxidos, sais de cianeto e álcalis fortes, exigindo assim, tratamento das águas residuais.

A série de operações executada na galvanoplastia ocorre em tanques manuais ou rotativos:

✓ Os tanques manuais têm capacidade volumétrica que variam de 50 a 10.000 litros, dependendo das peças a serem trabalhadas. Nestes, são fixados dois barramentos que atuam como ânodos e se localizam ao longo do comprimento dos tanques e junto às paredes internas, já o cátodo é um terceiro barramento localizado na região central. Neste tipo de instalação, as peças são penduradas em gancheiras que são acopladas ao cátodo.

✓ Tanques rotativos são reservatórios quadrados, com capacidade volumétrica entre 50 e 2.000 litros, cujo cátodo é um cesto rotativo onde as peças são acondicionadas, enquanto que os ânodos estão dispostos de maneira semelhante ao tanque manual.

O processo de eletrodeposição tem início com o desengraxamento das peças a serem tratadas, seguidas da passagem destas peças por diversos eletrólitos, recebendo camadas de metais até uma espessura pré-determinada, obedecendo a critérios técnicos e estéticos.

À medida que o processo se desenvolve, as peças são lavadas ao passarem de um tanque para outro, para que não ocorra o arraste de impurezas e contaminação do eletrólito seguinte, conforme mostrado na Figura 3.1.

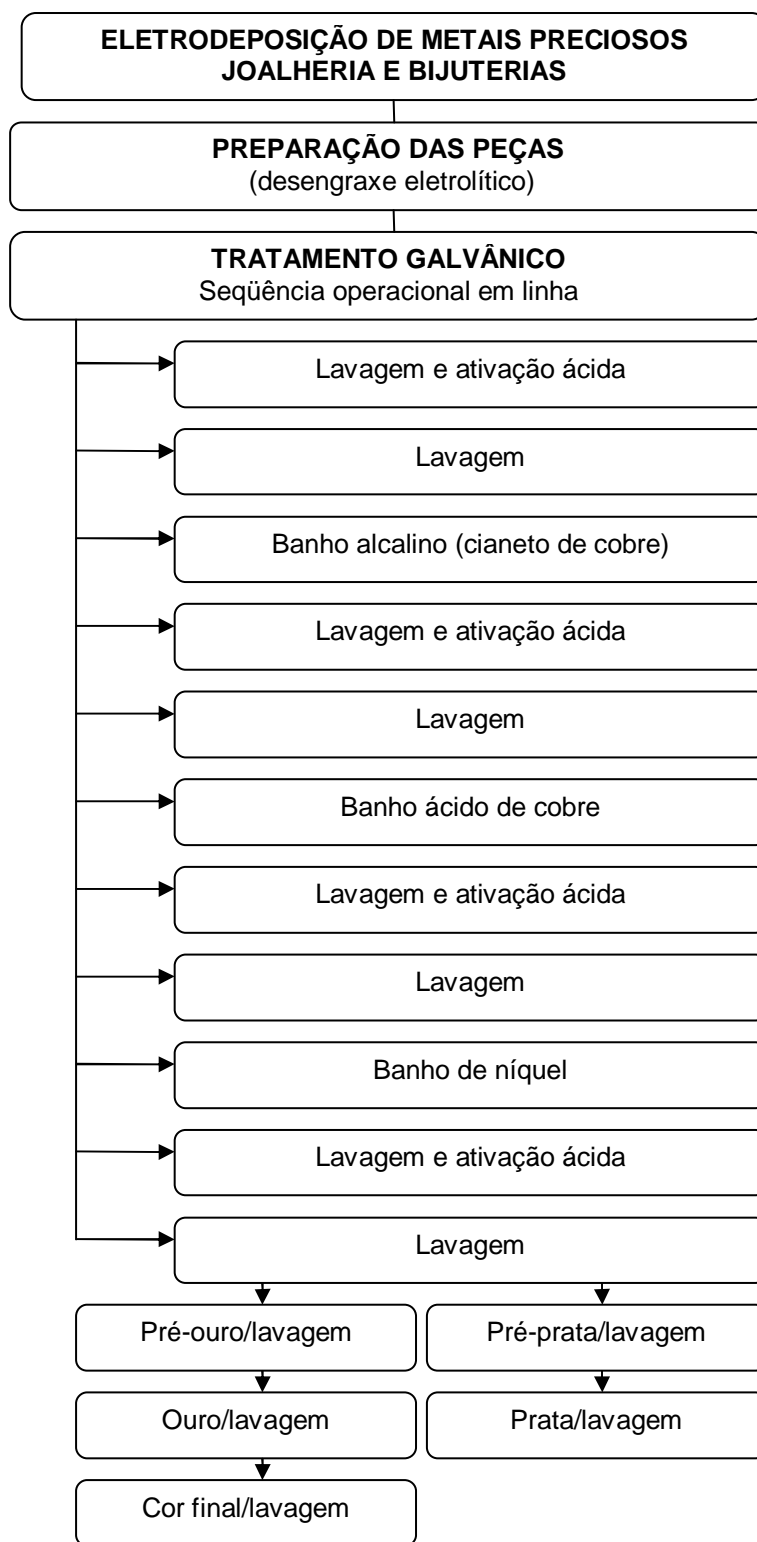


Figura 3.1. Fluxograma das etapas de fabricação de bijuterias folheadas.

A água utilizada na lavagem das peças fica contaminada com íons metálicos e não-metálicos, ácidos, hidróxidos, e demais produtos auxiliares. Esta água contaminada precisa, portanto, ser tratada para que possa ser despejada na rede de esgoto ou, reaproveitada na própria linha produtiva. O lodo proveniente da precipitação dos contaminantes, normalmente com elevado teor de sais de metais pesados, é classificado como sendo de Classe I (perigoso), de acordo com norma da ABNT (NBR 10004-Resíduos Sólidos, 1987).

A cidade de Limeira não dispõe de local apropriado para depositar tais resíduos, sendo o destino de total responsabilidade dos empresários do setor que só podem retirá-lo da indústria através de autorização prévia da Cetesb. Atualmente, o volume destes resíduos estocados nas empresas é muito grande, ocupando muito espaço.

Cavazzin (2008), afirma que o resíduo representa ônus para a indústria geradora, pois as empresas autorizadas a receberem este resíduo cobram em torno de R\$ 400,00 por tonelada retirada e levam de 06 meses a 1 ano para conseguir as licenças de autorização para retirar o material, incentivando assim a atuação de forma clandestina das empresas (informação verbal).

Trabalho realizado por Ferreira (2005), afirma que, quem mais sofre com esta situação é o meio ambiente, pois os riscos ambientais ocorridos no processo galvanostégico, implicam na existência de metais pesados no esgoto urbano de Limeira, apresentando índices elevados de metais pesados em diversas bacias hidrográficas.

Ribeirões que atravessam a cidade de Limeira apresentam alta concentração de metais, com suas águas comprometidas, sendo possível afirmar que os efluentes de galvanoplastia estão sendo lançados na rede coletora de esgoto urbana.

Nas análises químicas, o elemento cobre foi encontrado em todas as bacias hidrográficas da área urbana de Limeira, em quantidades muito elevadas, variando entre 117 e 135 vezes mais que amostra de esgoto do município de Piracicaba (amostra de referência), indicando que há grande possibilidade de seu despejo “in natura”.

O elemento zinco também foi encontrado em todas as bacias hidrográficas e a concentração de ouro em algumas bacias supera entre 7 a 10 vezes a quantidade do metal presente na amostra de referência, o que segundo ele, caracteriza desinteresse ou incapacidade de reter esse e outros elementos químicos no tratamento de efluentes realizados nas empresas de galvanotécnica (FERREIRA 2005).

3.2. A FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E A INDÚSTRIA CERÂMICA POR VIA SECA (PÓLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES)

A Formação Corumbataí de idade Neo-Permiana apresenta uma unidade litoestratigráfica diferenciada na Bacia do Paraná constituindo uma importante fonte de matéria-prima para indústria de revestimento cerâmico, principalmente na porção central do Estado de São Paulo, na região conhecida como Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, Figura 3.2.

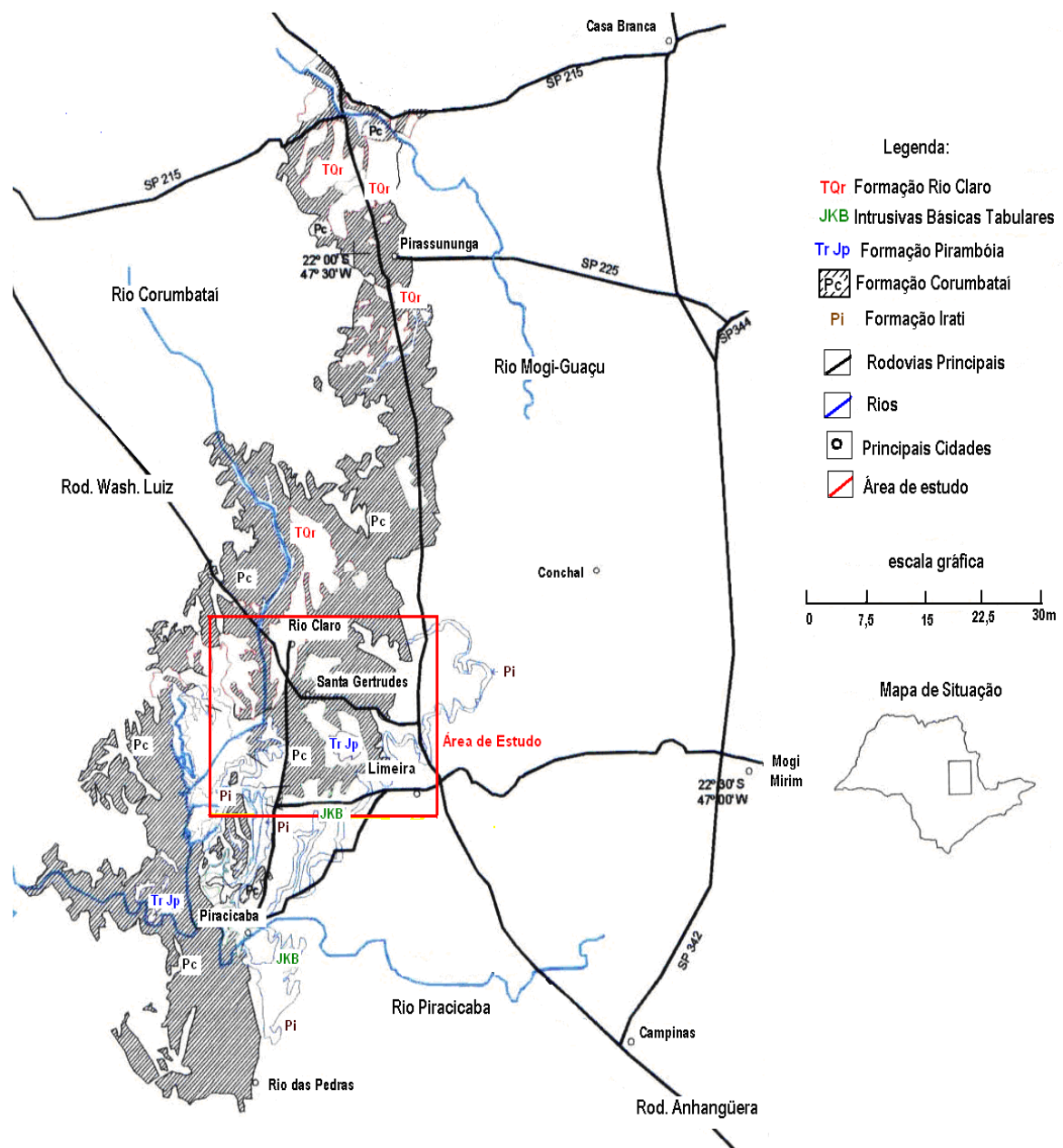


Figura 3.2. Mapa de distribuição superficial da Formação Corumbataí no Estado de São Paulo. (PRADO, 2003).

Na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes esta unidade é constituída principalmente por siltitos (maciços, laminados ou intercalados), argilitos, folhelhos e arenitos finos a médios, de cores variadas, intercalados com siltitos arenosos ou argilosos. De acordo com critérios de reconhecimento de fácies, baseados na descrição de afloramentos e seções nas minas estudadas, as argilas da Formação Corumbataí na área do Pólo Cerâmico foram classificadas em cinco litofácies: Maciça, Laminada, Intercalada I, Intercalada II e Alterada e numa classificação mais abrangente agrupa estas litofácies em siltitos argilosos e siltitos arenosos conforme a similaridade das características geológicas (Tabela 3.1) (CHRISTOFOLETTI 2003).

Tabela 3.1- Principais litofácies cerâmicas (CHRISTOFOLETTI 2003).

Litofácies Cerâmica	litologia		Características	
	Associação	Siltito	granulometria	estrutura
Maciço	Siltito	Arroxeadado,vermelho verde, amarelo acinzentado	Argiloso a médio	Maciço
Laminado	Siltito	Arroxeadado,Vermelho, verde,Amarelo, acinzentado	Argila a médio	Laminação plano-paralela
Alterado	Siltito	Esbranquiçado, avermelhado, arroxeadado,acinzentado	Argiloso	Sem estrutura
	Associação	Siltito	Arenoso	
Intercalado	Siltito	Arroxeadado e vermelho	Arenoso a médio	Ritmito
I	Siltito	Arroxeadado e vermelho	Argiloso	
Intercalado	Siltito	Arroxeadado e vermelho	Argiloso, Arenoso ou médio	Ritmito
II	Arenito	Branco	Muito fino, médio e grosso	

Estas litofácies por apresentarem características similares, foram agrupadas em duas associações de fácies (associação siltito argilosos e associação siltito arenoso).

O primeiro passo na obtenção de revestimento cerâmico, no Pólo consiste na extração de matéria prima, que se inicia com a supressão da vegetação, a lavra se processa a céu aberto na forma de bancadas que variam de 5 a 10 metros de altura. A retirada de matéria prima é feita

com auxílio de retroscavadeira nas porções mais moles (superiores) e com auxílio de explosivos nas porções inferiores.

Após os processos de extração, estas argilas são pré-beneficiadas através do trabalho de secagem (pátio) e homogeneização (pilhas de descanso – sazonalidade). Após estas etapas a argila é encaminhada para uma britagem primária e posteriormente conduzido por caminhões para o processo de moagem por via seca.

Após a moagem a argila é conduzida ao processo cerâmico que consiste de secagem, prensagem, esmaltação e queima. Estas etapas representam os principais passos na obtenção de revestimentos cerâmicos (Figura 3.3).

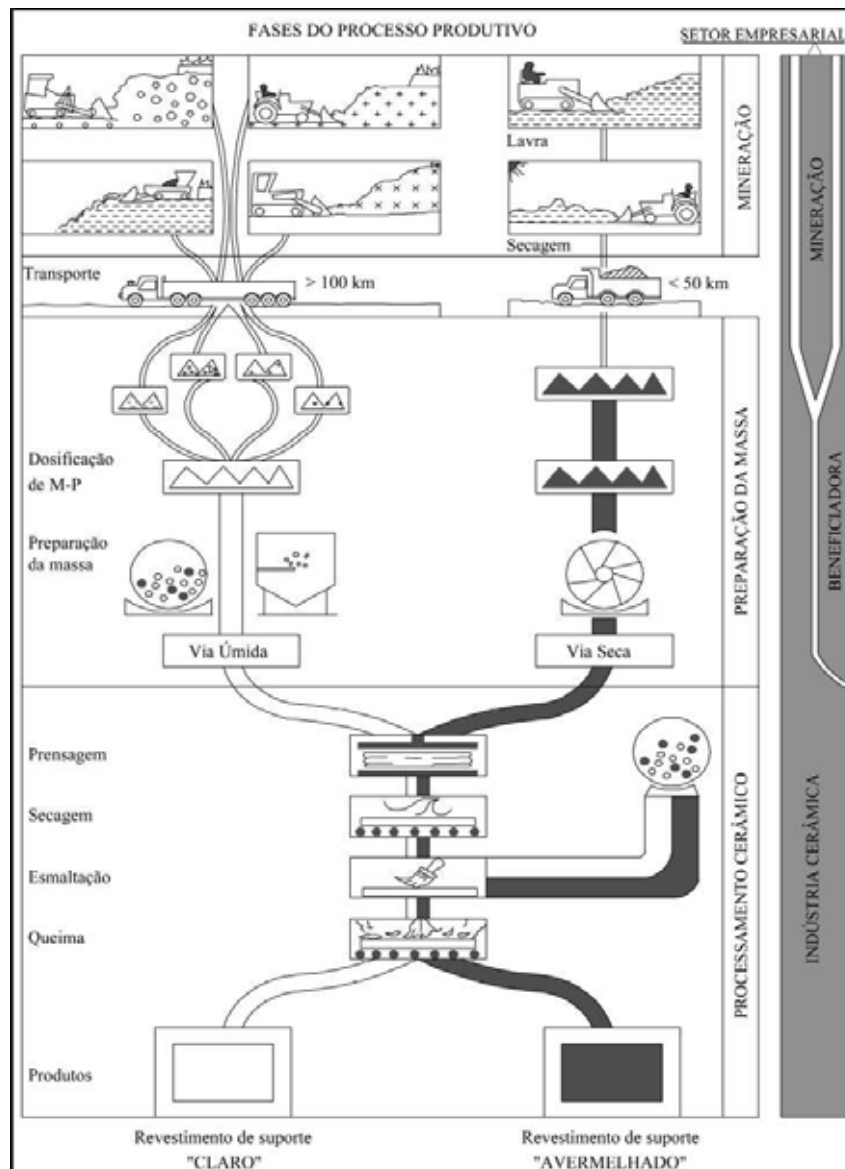


Figura 3.3. Fluxograma do processo de produção de revestimentos prensados por via seca no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (MOTTA, 2004).

O Pólo se caracteriza pela produção de revestimento cerâmico por via seca e segundo a ASPACER (2007) a região é o maior pólo produtor de revestimentos da América e o segundo maior do mundo. Este Pólo é responsável por 86% da produção estadual e 56% da produção brasileira. Em 2006 o Brasil produziu 594 milhões de m² de revestimentos, São Paulo 388 milhões m² e o pólo de Santa Gertrudes 327 milhões de m² (Figura 3.4).

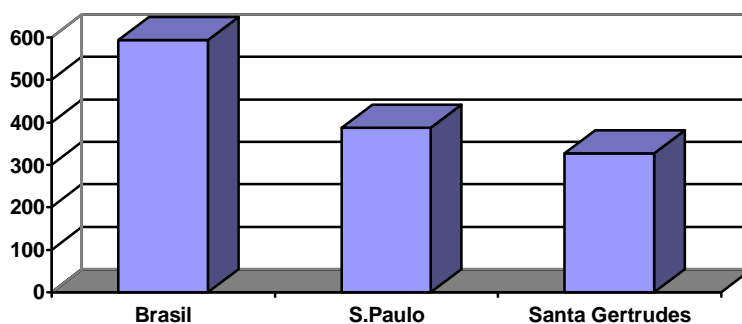


Figura 3.4. Produção de revestimentos cerâmicos. (Fonte ASPACER).

Em 2006 o pólo representou 86% das exportações do Estado, 43% das exportações do País e para o ano de 2007 a previsão de crescimento é de 5% para o Brasil, 11% para o Estado e 13% para o Pólo de Santa Gertrudes.

O Pólo de Santa Gertrudes/SP produz a cerâmica rústica em pequena quantidade, essa cerâmica faz parte de um grupo particular de revestimento, sendo um produto específico constituído de material argiloso plástico misturado com materiais duros finamente moídos, para se obter grande resistência à abrasão.

Ladrilhos, lajotas de terracota, tijolos de acabamento (chamados de tijolos à vista) e *Cotto-fioretino* são algumas das denominações do produto rústico obtido por extrusão com absorção de água de 3% a 6%, esses nomes antigos são utilizados até hoje para designar o tipo de cerâmica rústica. Esta categoria de produtos inclui grande variedade de materiais a base de argila, queimados em temperatura tais que a coerência intergranular proporciona uma resistência mecânica elevada e busca a conservação das especificações dimensionais (Figura 3.5).



Figura 3.5. Cerâmica Rústica (catálogo Lepri).

Na Tabela 3.2, são apresentadas as características técnicas, resultado da pesquisa realizada com produtos similares existentes no mercado atualmente, para comparação das peças cerâmicas produzidas nesta pesquisa (HOMEPAGE, 2008)

Tabela 3.2. Produtos cerâmicos tipo *Cotto*, atualmente disponíveis no mercado HOMEPAGE (2008).

Produto (empresa)	Absorção água	Expansão umidade	MRF ⁽¹⁾	Resistência			obs
				mancha	Ataque químico	PEI ⁽⁴⁾	
Cejatel (rústico)	6 a 10%	0,6	19	3	GLA ⁽²⁾	4	material prensado
Lepri Cotto	< 6%	*	20	dentro especificações	GLB ⁽³⁾	2	
Lepri Industrial	<5%	*	35	*	GLA	4	
Antigua	não apresenta especificações e há uma série de recomendações (uso interno, não deve ser utilizado em piscinas, avisa que possui variação de tonalidade e tamanho, deve ser encerado).						
Fênix	não apresenta especificações e recomenda-se o uso de ceras periodicamente, adverte para a possibilidade de aparecimento de manchas e eflorescências.						

⁽¹⁾ MRF – Módulo de Resistência à Flexão; * não especificado. ⁽²⁾ GLA – Esmaltado de baixa concentração sem efeito visível. ⁽³⁾ GLB – Esmaltado de baixa concentração com efeito visível,

⁽⁴⁾ Método Porcelain Enamel Institute.

3.3. MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS DE BASE VERMELHA E A AÇÃO DOS METAIS PRESENTES NO RESÍDUO

As argilas são responsáveis pelas características típicas dos materiais para a cerâmica vermelha, tais como coesão, plasticidade e a resistência mecânica a seco e queimado. São argilas de fácil moldagem com elevados teores em ferro, metais alcalinos e de baixa granulometria que vitrificam as temperaturas relativamente baixas, sem tendência a deformar.

A composição mineralógica consiste numa combinação variada de argilominerais (caulinita, illita, clorita, montmorilonita, entre outros); carbonatos; feldspatos, principalmente sódicos, que na queima reagem com os metais liberados pelos argilominerais, dando forte resistência mecânica ao material queimado acima de 1000°C.

O resíduo adicionado nas argilas estudadas contém quantidades razoáveis de óxidos de cobre e níquel, a adição deles, segundo Lee (1999) na estrutura argilosa apresenta as seguintes propriedades:

- ✓ Óxido de cobre é um fundente muito energético e em geral se solubiliza em uma matriz vítrea em um intervalo compreendido entre 3 a 8%, tendo números de coordenação 4 e 6 com o oxigênio, o que possibilita variação de cores;
- ✓ Óxido de níquel é estável na matriz vítrea, somente no estado Ni^{+2} , suas propriedades não são bem definidas e por isto podem dar uma ampla e instável gama de cores e desta forma ele é pouco utilizado como corante.

Pode-se afirmar que o efeito fundente do cobre se deve ao baixo ponto de fusão (1083°C), sendo o segundo metal com mais baixo ponto de fusão no primeiro período dos metais de transição, a fraca estabilidade propiciada pelos elétrons no subnível *d* faz com que o tamanho dos átomos do grupo do cobre seja menor, com forte tendência de formarem compostos de coordenação e são geralmente coloridos.

O estado de oxidação mais estável e importante do cobre é (II), o íon Cu^{+2} tem configuração eletrônica d^9 , e portanto com um elétron desemparelhado, devido as transições *d-d* seus compostos são coloridos, paramagnéticos, com facilidade de formarem sais hidratados e mediante a aquecimento os oxo-sais, se decompõem à CuO de cor preta.

Ainda de acordo com Lee (1999), o ponto de fusão do níquel é alto (1455°C) para as condições de queima das cerâmicas do Pólo, pode-se então, afirmar que o níquel presente no resíduo não exerce ação fundente na massa cerâmica, mas provoca melhoria nas propriedades de resistência mecânica e química.

Na classificação periódica há semelhanças horizontais entre as famílias 8, 9, 10 dos metais de transição (*tríades*), entre os elementos ferro, cobalto e níquel essas semelhanças são maiores que em qualquer outro conjunto de elementos da tabela periódica e por isto são chamados de metais ferrosos, portanto a presença de níquel no resíduo reforça as propriedades do ferro na cerâmica, o ponto de fusão do ferro é elevado (1535°C).

No resíduo estudado encontra-se uma quantidade significativa de ferro, e segundo Facincani (2002) a cor vermelha da cerâmica queimada é devido principalmente a oxidação dos compostos de ferro que se encontram na massa cerâmica. Os óxidos alcalinos (sódio e potássio) tendem a destruir a cor vermelha, quanto mais finamente estiverem distribuídos na massa cerâmica. Em temperaturas de queima baixa forma silicato de ferro, formando manchas de cor marrom ou vermelha escuro.

3.4. RECICLAGEM DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Muitos pesquisadores realizam estudos em busca da viabilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais, a maior parte das pesquisas demonstra a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico.

As pesquisas são recentes na Europa e descrevem como uma boa opção a incineração da fração não reciclável do resíduo doméstico aproveitando-a como fonte da energia gerada no processo, a quantidade de resíduo não reciclável incinerado na Europa é razoável (Dinamarca 60%, Suécia 50%, Alemanha 45%, França 40% e Itália 20%) e, portanto busca-se solução de reutilização da fração sólida produzida durante a incineração, (ROMERO, *et. al.* 2000).

Barbieri (2000) demonstra que a quantidade de resíduo produzido na incineração é grande, em média para cada 1000 kg de lixo doméstico queimado, 300 kg de resíduos e 30 kg de fuligem são gerados, e que a composição química deste resíduo é rica em sílica e, portanto, apresenta à possibilidade de sinterizar produtos cerâmicos de alta qualidade, uma boa aplicação seria a reutilização em massa de porcelana.

Heras (2002) realizou estudos nos grandes centros tecnológicos, visando encontrar soluções práticas para dois dos maiores problemas das grandes cidades, o primeiro trata da disposição e manejo do lixo sólido domiciliar e o segundo estuda a inertização do resíduo industrial, cujo manejo é particularmente difícil, por possuir uma composição complexa e uma alta concentração de metais pesados, grande problema das empresas. Preparou-se peças cerâmicas que apresentaram resultados positivos na inertização dos dois resíduos.

Balaton *et.al.* (2002) preparam corpos de prova cerâmica com dois tipos de argila natural e 2 a 5% de lodo galvânico, as temperaturas de queima foram 850, 900 e 950°C os resultados demonstraram que o resíduo foi inertizado satisfatoriamente.

Naga e El-Maghraby (2003) realizaram estudos para determinar a adequação de resíduo de cobre para produção de telhas de cerâmicas, as amostras foram preparadas contendo 30% em peso úmido de resíduo de cobre e queimadas por uma hora a 1175 °C, com resultados extremamente interessantes, pois os ensaios nos corpos de prova mostraram alta densidade, baixa temperatura de queima e razoável resistência à flexão

Appendino *et.al.* (2004), estudaram a produção de telhas de cerâmicas e vidro misturado as cinzas de incineração contendo metais pesados de dois diferentes resíduos sólidos incinerados à 1400 °C (resíduo de alumina proveniente da fundição do alumínio; e resíduos de caulim produzido na extração do mineral caulim), resultados demonstraram que o resíduo foi inertizado satisfatoriamente.

Gaspar Junior *et. at.* (2007) estudaram a adição de aditivos naturais: diabásio da região de Limeira, e fâceis graníticas dos complexos de Itu e São Roque, a fim de corrigir argilas refratárias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes/SP, todas as amostras apresentaram boas propriedades físico-químicas e as peças aditivadas com os granitos ficaram mais claras, melhorando também o aspecto visual.

Dal Bó *et. al.* (2007) utilizaram resíduos de fabricação de placas refratárias: cinza de carvão, areia de fornalha, raspa de esmalte, refratário moído e rolo de alta alumina. A composição otimizada resultou num custo 97% menor que o refratário atualmente produzido.

Pureza *et. al.* (2007) avalia comparativamente o efeito sobre a sinterização da adição de diferentes resíduos de baixa granulometria incorporados a argilas para processamento cerâmico tradicional, os resíduos utilizados foram: pó de aciaria, resíduo de atomizador de uma indústria de revestimentos cerâmicos e resíduos do polimento de grés porcelanato. Os resultados mostraram que além da viabilidade de utilização dos resíduos investigados, suas características físico-químicas influenciam os mecanismos de sinterização.

A incorporação de resíduos à argilas é uma das opções tecnologicamente promissora para a sua inertização. Deste modo, o produto final pode ser utilizado de maneira nobre, ou no mínimo, ser depositado num terreno especialmente preparado para este fim, uma vez que estes resíduos não podem ser descartados aleatoriamente.

A preocupação cada vez maior com o meio ambiente, os créditos de carbono e a competição acirrada com os mercados emergentes, principalmente o asiático, levam a uma busca incessante de mecanismos de reutilização do resíduo industrial, que representa uma

ameaça de contaminação ao ambiente e também reduz a necessidade de extração de matérias-primas, preservando as jazidas naturais existentes.

3.5. SINTERIZAÇÃO

Na fabricação de produtos cerâmicos uma das etapas mais importantes é a queima, cuja finalidade é aglomerar as partículas formando uma estrutura coerente pela sinterização, processo pelo qual partículas finas, em contato direto umas com as outras, formam um corpo sólido quando aquecido a uma temperatura adequada, este processo ocorre pela reação no estado sólido e muitas vezes, na presença de uma fase líquida. Uma sinterização muito difundida é o aquecimento de materiais contendo silicatos que, no segundo caso é freqüentemente denominada sinterização vítrea (VAN VLACK,1975).

De acordo com Tozzi (1992), o controle rigoroso da taxa de aquecimento no processo de sinterização é extremamente importante, uma vez que, um teor elevado de material fundente produz grande quantidade de fase fluída, aumentando a possibilidade de distorção das peças cerâmicas, e conseqüentemente, a perda do produto final, portanto entender este fenômeno se faz necessário, uma vez que, com a adição de resíduo as propriedades da argila são alteradas, devido ao efeito fundente provocado pelo cobre.

As operações de sinterização trazem alterações bastante significativas ao produto cerâmico:

- 1.Redução na área específica total;
- 2.Redução no volume aparente total;
- 3.Aumento da resistência mecânica.

Durante a sinterização, segundo Reed (1995) e Van Vlack (1975), as partículas se unem o que reduz a porosidade e essa união se dá pela diminuição da energia superficial, devido ao contato e crescimento entre os grãos onde átomos de grãos pequenos são transferidos para os maiores e os poros são preenchidos, essa transferência de massa pode ser acompanhada por quatro mecanismos distintos, simultâneos ou não, assim descritos e representados na Figura 3.6:

1. A sinterização pode provir de um escoamento viscoso ou plástico, mecanismos que predominam no processo de sinterização vítrea, como o caso da pulverização de frita em cobertura de produtos cerâmicos (Figura 3.6.a);

2. Pode ocorrer a difusão, não somente ao longo dos contornos dos grãos, ou entre as partículas, mas também no interior dos grãos, processo que ocorre em materiais cerâmicos magnéticos e ferroelétricos, há neste caso uma redução do volume total devido ao contato entre as partículas (Figura 3.6.b);
3. Materiais altamente voláteis evaporam nas superfícies convexas e se condensam nas superfícies côncavas, devido ao diferencial pressão-vapor, são processos não muito estudados em materiais cerâmicos (Figura 3.6.c);
4. A energia superficial do sólido no líquido é maior nas superfícies convexas do que nas côncavas, portanto a sinterização da fase líquida provoca uma redução na energia superficial, pois envolve a remoção de íons ou átomos das superfícies de maior energia e deposição dos mesmos nas superfícies de menor energia, assim em altas temperaturas a densificação aumenta à medida que diminui a viscosidade do líquido, provocando a contração dimensional (Figura 3.6.d).

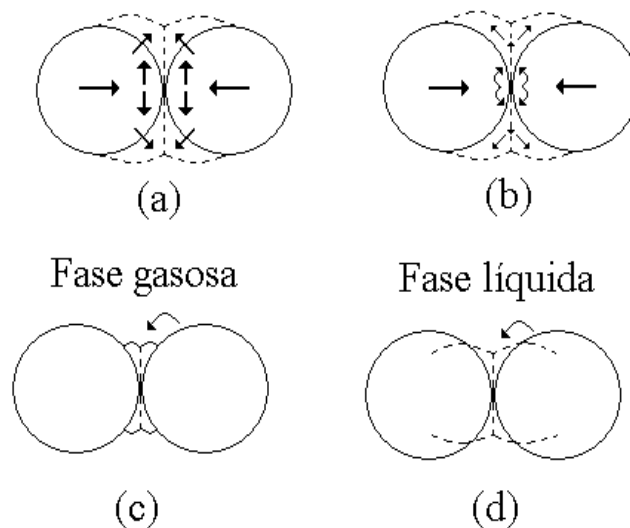


Figura 3.6. Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) escoamento viscoso ou plástico; (b) difusão; (c) vaporização e condensação; (d) solução e precipitação.

De acordo com Reed (1995) e Kingery (1975) no processo de sinterização, pode distinguir três estágios em função da variação da temperatura (Figura 3.7):

- 1- o estágio inicial, no qual os pescoços se formam em pontos de contato das partículas e os centros das partículas geralmente aproximam-se. Neste estágio as partículas individuais ainda são distinguíveis;
- 2- o estágio intermediário, no qual os pescoços se tornam grandes, resultando na formação de uma estrutura de poros interconectados;

3- o estágio final, no qual os poros se tornam isolados. A eliminação da interconectividade dos poros impede o transporte superficial ou por vapor (evaporação/condensação).

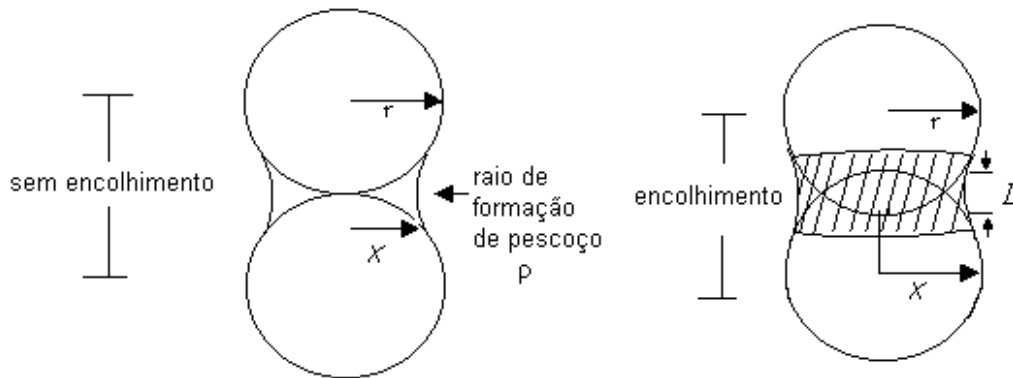


Figura 3.7. Mecanismo de sinterização: ρ é o raio externo e X é o raio interno do pescoço, r é o raio da partícula e L é o encolhimento (KINGERY, 1975).

Poros fechados, isolados dos contornos de grãos encolhem muito lentamente, pois a difusão do contorno de grão está muito afastada dos poros. O crescimento dos grãos, portanto, influi na compactação e passa a aumentar a porosidade dos corpos, provocando o retardamento de crescimento dos grãos, a densificação do compactado aumenta e conseqüentemente, provoca a diminuição da absorção de água dos corpos cerâmicos. Por isto é importante utilizar partículas ultrafinas, pois estas melhoram as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas.

No caso estudado a adição do resíduo influenciou de duas formas na peças cerâmicas produzidas:

1. A melhoria da sinterização pela presença de uma fase líquida no processo, que pode ser formada pela introdução de compostos com ponto de fusão mais baixo que dos demais componentes (KINGERY 1975);
2. A alteração de cor provocada pela redução do óxido cúprico a óxido cuproso em temperaturas elevadas e sob pressão parcial do oxigênio do ar (pré-sinterização), reações que ocorrem quando o produto é queimado (VAN VLACK, 1975).

4

MATERIAIS E MÉTODOS

O método de trabalho a ser utilizado, baseia-se nos processos produtivos relacionados à indústria do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes e nos ensaios de laboratório necessários, para definir a qualidade do produto experimental.

4.1. MATERIAIS

As argilas estudadas provem da Mina Pieroni, localização GPS – Sul 22° 28' 48'' Oeste 47° 36' 19'' Cota 550 metros, nas proximidades das Minas Coxo e Estrela Dalva, em Rio Claro, com predominância de litofácies de caráter argiloso. Na porção inferior ocorre siltito argiloso a médio, com coloração esverdeada apresentando estrutura maciça. Este siltito é cortado por venulação sílico carbonática sem direção preferencial Litofácies Ib (Figura 4.1, foto A). Nos pacotes superiores (Litofácies Ia e VII) predominam siltitos de coloração arroxeada apresentando laminação incipiente até encerrar-se em uma passagem gradual para siltitos alterados de cores variadas sem estruturas preservadas (Figuras 4.1, fotos B e C). A seção colunar Pieroni apresenta alta porcentagem de absorção de água, e valores médios de Retração Linear de Queima (CHRISTOFOLETTI, 2003).

As argilas estudadas encontram-se logo abaixo do solo na Litofácia VII (siltito alterado) e na parte superior da Litofácia Ia (siltito maciço arroxeadado). Esta matéria-prima na mina Pieroni, atualmente é considerada rejeito pelas empresas do Pólo cerâmico de Santa Gertrudes, (Figura 4.2).



Figura 4.2. Mina Pieroni área de extração.

4.2. MÉTODOS

O método de trabalho realizado buscou os processos produtivos utilizados pelas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes e nos ensaios realizados pelos laboratórios que fazem o controle dos parâmetros das peças cerâmicas produzidas, para controle de qualidade do produto, os ensaios de caracterização química, mineralógica, petrográfica e tecnológica foram realizados nos laboratórios do Departamento de Petrologia e Metalogenia

(DPM) do Instituto de Geociências e de Ciências Exatas (IGCE), da UNESP de Rio Claro – (Figura 4.3).

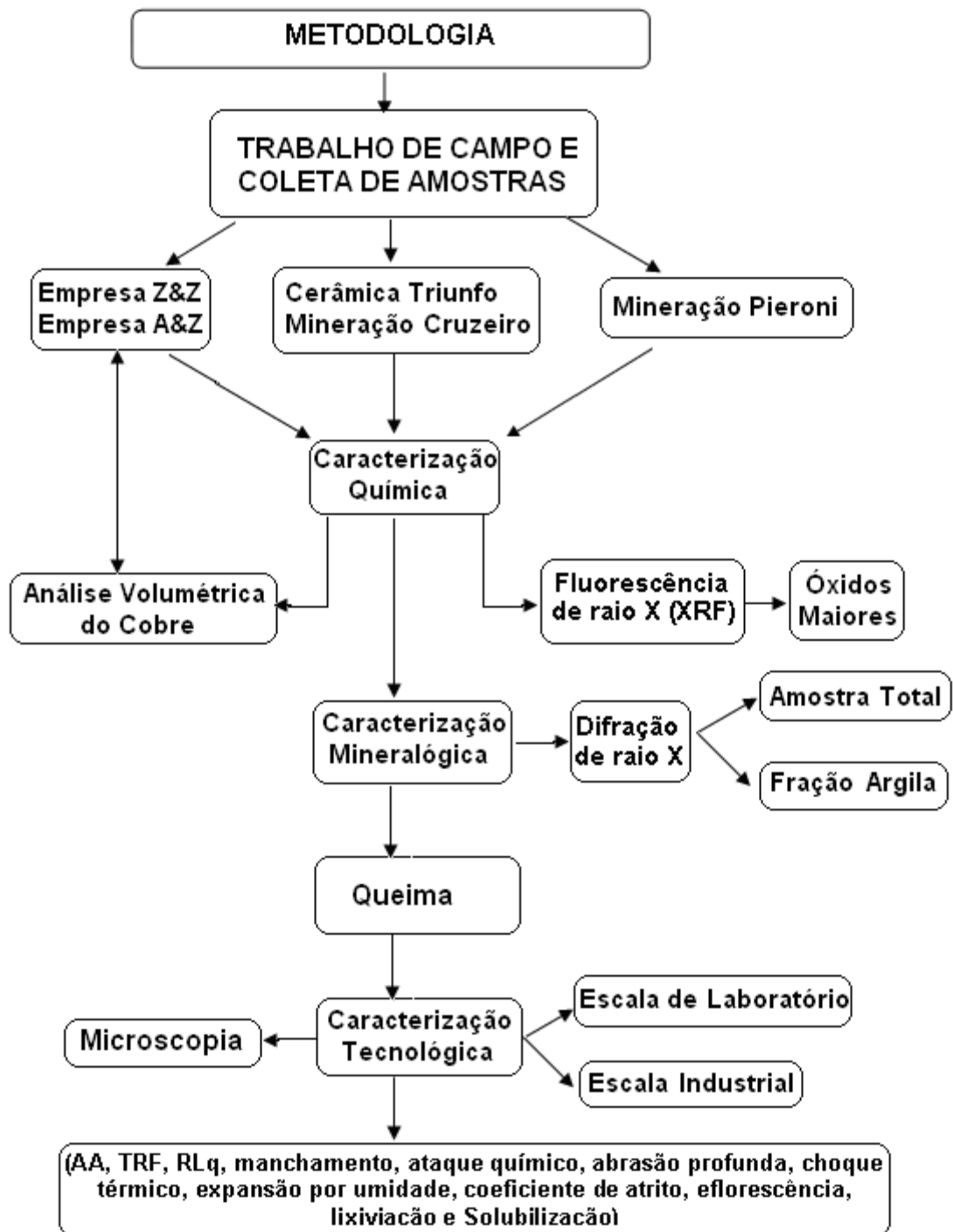


Figura 4.3. Diagrama de fluxo da metodologia desenvolvida.

4.2.1. Trabalho de Campo e Coleta de Amostras

No trabalho de campo as amostras foram coletadas de acordo com os objetivos do trabalho e classificadas em três grupos:

1. Resíduos galvânicos das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica A&Z de Limeira, as quais fazem uso de diferentes tratamentos das águas residuais;
2. Amostras de argila beneficiada pela Cerâmica Triunfo de Santa de Gertrudes, advinda da Mina Cruzeiro, escolhida para determinar, preliminarmente, os efeitos do rejeito sobre uma argila normalmente utilizada na indústria;
3. Amostras de argila oriundas dos rejeitos da Mina Pieroni (roxa e clara), não utilizadas industrialmente, coletadas com o intuito de melhorar suas propriedades.

O resíduo “*in natura*” foi coletado em duas indústrias de eletrodeposição: Z & Z Folheados e Galvânica AZ, ambas localizadas na cidade de Limeira, para estudar possíveis variações nos resultados das peças cerâmicas, uma vez que o número de empresas na cidade é muito grande, e dessa forma há variações na composição do resíduo de um processo para outro, sendo que se utilizam diferentes reagentes químicos para eliminar cianetos e flocular os sólidos da suspensão aquosa do efluente do processo eletrolítico (Figuras 4.4 e 4.5).



Figura 4.4. Resíduo galvânico da indústria Galvânica AZ “*in natura*”.



Figura 4.5. Resíduo galvânico da indústria Z&Z Folheados “*in natura*”.

Os processos de tratamento das águas residuais das empresas diferem, pois a empresa Galvânica AZ adiciona argila no processo de filtragem e a empresa Z&Z Folheados não faz uso da argila na prensagem, apenas flocula os metais com hipoclorito de cálcio e/ou cal

(óxido de cálcio). As amostras coletadas foram colocadas para secagem ao ar livre, trituradas e micronizadas em moinho de martelo à seco e então, misturada em moinho de bola com as argilas selecionadas.

Os primeiros corpos de prova foram preparados com a argila da Cerâmica Triunfo. Conhecido o comportamento promissor dos resíduos nos testes preliminares com a argila Cruzeiro, a próxima etapa foi coletar argilas “rejeitos” da Mina Pieroni (roxa e clara), conforme Figura 4.6.



Figura 4.6. Pátio de coleta das Argilas “rejeito” roxa e clara na mina Pieroni.

A coleta foi feita no pátio onde permanece armazenado na própria mina. Na Figura 4.7. é possível observar que a argila “rejeito” provoca problemas ambientais, pois a rede de drenagem que passa pela mina, leva argila para o rio Passa Cinco, provocando o assoreamento dos rios da região.



Figura 4.7. Argilas “rejeito” roxa e clara na mina Pieroni.

4.2.2. Caracterização Química

Para a caracterização dos resíduos e das argilas foram realizados ensaios de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X usando as pastilhas fundidas, conforme análise de rotina do laboratório de Geoquímica do DPM, da UNESP de Rio Claro, determinando os elementos maiores na forma de óxido e também alguns elementos traço, para a amostra de resíduo foi necessário diluir 24 vezes com quartzo devido as altas concentrações de cobre, uma vez que as análises de rotina do laboratório são realizadas com base em rochas silicáticas, além do que estes elementos se encontra nas rochas em forma de traços.

Para confirmação dos resultados obtidos de cobre realizou-se então, o ensaio de Análise Volumétrica Quantitativa do Cobre (Anexo 8.1), o uso destes métodos associados para os resíduos deve-se a falta de padrões disponíveis no laboratório de Geoquímica.

4.2.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A irradiação e a excitação de uma dada substância por meio de um feixe de raios X, emanado de um tubo operado em condições de alta voltagem, trazem como resultado a produção de uma radiação secundária (fluorescente) característica dos elementos presentes. Essa emissão de raios X resulta de transições eletrônicas entre níveis distintos das camadas internas da estrutura atômica de cada elemento da mesma região do espectro e para que estas transições ocorram é necessário provocar a ejeção de outros elétrons, dispostos mais internamente, criando vacâncias que são preenchidas por elétrons de camadas mais externas.

O equipamento contém um dispositivo de seleção da radiação emitida conhecido como cristal analisador, que tem por função básica difratar, segundo a Lei de Bragg, os raios X que serão objeto da análise, como a emissão é feita em todas as direções, torna-se necessário a utilização de colimadores, que têm assim por finalidade eliminar todas as radiações indesejáveis aumentando-se com isto a resolução das linhas espectrais, que irá incidir sobre a superfície de um cristal analisador, paralelamente à direção dos planos de difração em uso (GOMES, 1984).

4.2.2.2. Iodometria

A reação se processa quantitativamente, sob condições adequadas, ela baseia-se na titulação do iodo com solução padrão de tiosulfato. Este método para determinação do cobre pode competir, em precisão, com método eletrolítico, é mais rápido e está sujeito a menos interferência de outros elementos (BACCAN, 1979).

Em soluções neutras ou fracamente ácidas os íons Cu (II) reagem com íons iodeto formando iodeto cuproso, insolúvel e iodo, (Equação 4.1).



Os métodos volumétricos que envolvem a oxidação de íons iodeto ou a redução de iodo são baseados na semi-reação, (Equação 4.2).



As substâncias que possuem potenciais de redução menores que o do sistema I_2/I^- são oxidados pelo iodo, e portanto podem ser titulados com uma solução padrão desta substância, (Equação 4.3).



Os íons iodeto exercem uma ação redutora sobre sistemas fortemente oxidantes, com a formação de uma quantidade equivalente de iodo. O iodo é então titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio, a reação ocorre com maior eficiência em pH menores que 8,0, pois o potencial de redução aumenta consideravelmente quando se aumenta a concentração de íons hidrogênio na solução (BACCAN et al, 1979).

4.2.3. Caracterização Mineralógica

Na caracterização mineralógica dos resíduos e das argilas, realizou-se identificação cristalina, através do ensaio de Difração de Raios X, utilizando um Difratorômetro Siemens D5000, com tubo de cobalto ($\lambda_{K\alpha} = 1,7893 \text{ \AA}$) e filtro de ferro, com velocidade $3^\circ (2 \theta)/\text{min}$, conforme análise de rotina do laboratório de Difractometria, o equipamento está instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro – SP. Para interpretação dos difratogramas usou-se o programa computacional EVA 2.0.

4.2.3.1. Análise por Difração de Raios X

A difração de raios X pelos cristais de uma amostra resulta de um processo em que os raios são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido quando algumas condições geométricas expressas pela Lei de Bragg são satisfeitas para um conjunto de planos atômicos espaçados uma distância d (Equação 4.4).

$$n \lambda = 2.d.\text{sen}.\theta \quad (4.4)$$

Onde n é a ordem de difração e λ o comprimento de onda dos raios difratados segundo o ângulo θ relativo a direção do feixe incidente.

Conhecendo-se os ângulos de difração do cristal, o comprimento de onda e as intensidades dessa radiação, é possível não apenas a identificação dos diferentes componentes, mas as propriedades que distinguem os cristais verdadeiros das unidades menores cuja ordem é de curto alcance.

Uma determinada substância cristalina sempre apresenta um difratograma característico que faz distingui-lo de outros compostos, para um composto definido a intensidade relativa dos picos de difração é determinada pelo arranjo dos átomos ou da estrutura cristalina.

A análise de difração é útil quando é necessário conhecer o estado de combinação química dos elementos envolvidos e determinado composto ou as fases particulares presentes numa amostra. O método é usado amplamente para análises de materiais tais como minerais, argilas, rochas, refratários, ligas metálicas, produtos de corrosão e resíduos industriais (GOMES et al, 1984).

4.2.3.2. Análise Petrográfica

Materiais cerâmicos apresentam microestruturas que podem ser observadas e estudadas com auxílio de microscópio óptico, método de luz transmitida fornecendo informações sobre fases cristalinas, porosidade, tamanho de grão, mudanças com a temperatura em platina de aquecimento, formação de defeitos, entre outras, assim como confirmar e/ou complementar informações obtidas por outros métodos.

As microestruturas podem ser caracterizadas por cinco fatores: (1) tamanho do grão, (2) forma e distribuição de grãos, (3) quantidade de fases, (4) orientação dos grãos e (5) porosidade, podendo ser utilizadas as técnicas de luz transmitida e a de luz refletida (VAN VLACK , 1975).

As Técnicas micrográficas, geralmente contam com o auxílio de informações prévias que podem provir do conhecimento da composição e análise estrutural por difração de raios X.

4.2.4. Preparação de Corpos de Prova de Cerâmica Rústica com Adição do Resíduo por Via Seca

Para estudar preliminarmente as propriedades e o comportamento dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ foram preparados corpos de prova (7x2 cm) com a argila Cruzeiro, com diferentes concentrações do resíduo e diferentes temperaturas de queima,

uma vez que esta argila é utilizada em grande escala pelas empresas locais do Pólo e serviria de referência ao usar outros tipos de argila.

Como o resíduo tem efeito sinterizante, foram preparados corpos de prova com a adição de 3% de feldspato, outros com 3% de caulim e outros com 3% de quartzo, para estudo do controle de Retração Linear de Queima.

Conhecendo o comportamento do resíduo e estabelecido os parâmetros que seriam utilizados como referência com os corpos de prova preparados com a mina Cruzeiro, iniciou-se então, a preparação dos corpos de prova com as argilas “rejeitos” da Mina Pieroni (roxa e clara), adicionando 0; 2; 5 e 10% dos resíduos e 5% de feldspato, homogeneizando as misturas em moinho de bola (30 minutos à seco), com temperatura de pico de queima de 1060°C, (Figura 4.8).

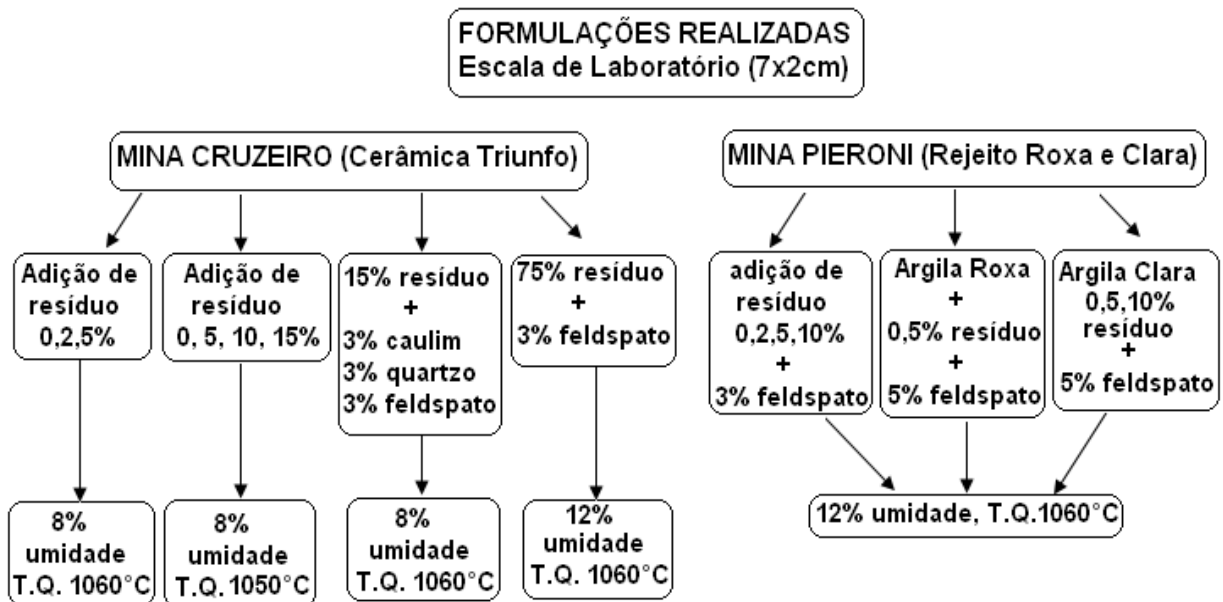


Figura 4.8. Fluxograma de preparação dos corpos prova, em escala de laboratório. (T.Q. = temperatura de queima).

Após a determinação da melhor composição e realizado o estudo do comportamento térmico das composições, prepararam-se corpos de prova 14x5cm (escala semi-industrial), pois para alguns ensaios tecnológicos necessitavam de corpos de prova maiores, conforme diagrama de fluxo (Figura 4.9). As peças foram queimadas no forno da Empresa Cerâmica Batistella, localizada na cidade de Limeira.

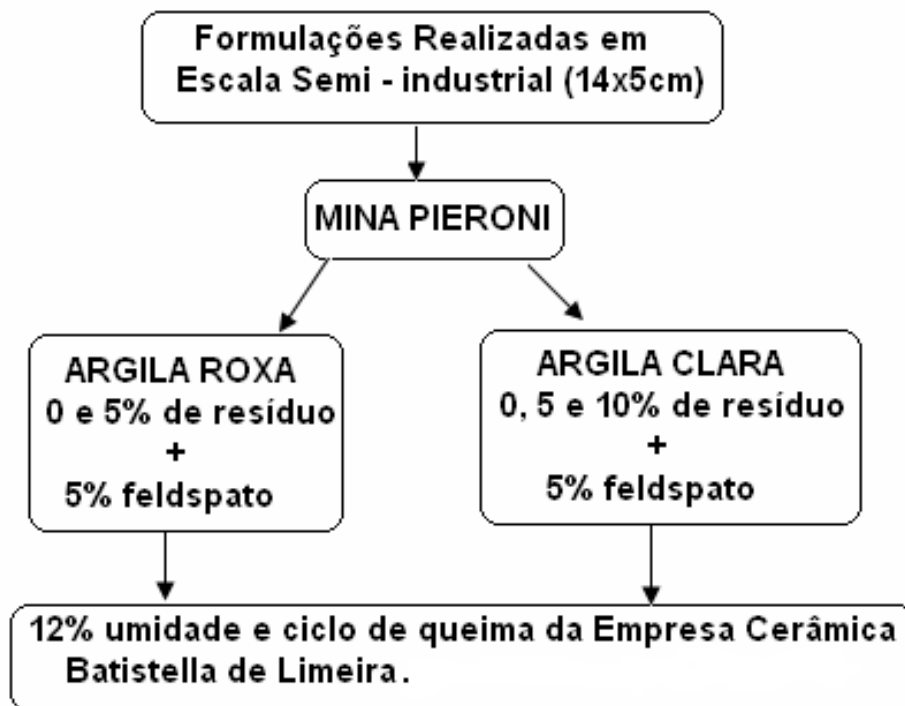


Figura 4.9. Fluxograma de preparação dos corpos prova, em escala semi-industrial.

4.2.4.1. Preparação dos corpos de prova com adição de resíduo de diferentes granulometrias (via seca)

No processo de preparação dos corpos de prova descritos anteriormente, não houve preocupação com o controle granulométrico, a cerâmica produzida apresentou pontos pretos provocados pelos elementos cromóforo existentes no resíduo, portanto a separação granulométrica do resíduo foi realizada para estudar seu comportamento. Após a secagem ao ar, o resíduo foi moído em moinho oscilante (1 min.) e em seguida passado em diferentes peneiras de 500, 325 e 270 mesh (25, 0,045 e 0,053mm).

Corpos de prova de tamanho 7x2cm foram preparados com a argila Pieroni clara e a adição de 5% de cada tipo de resíduo separados pela peneiração e 5% de feldspato, (Figura 4.10).

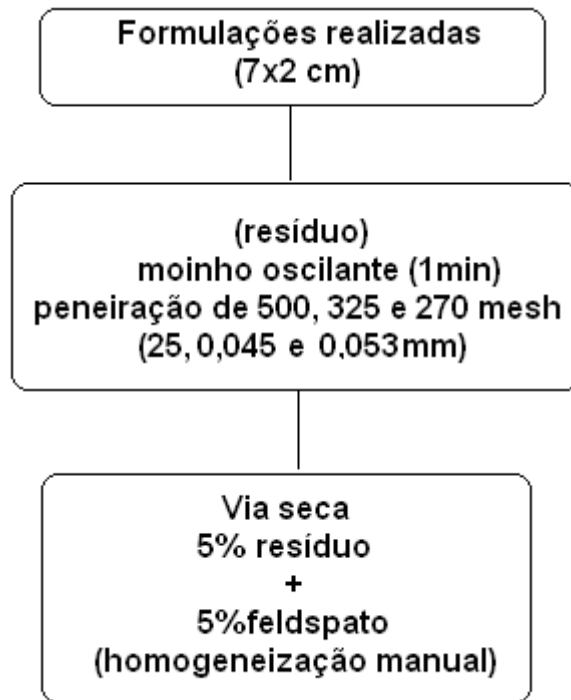


Figura 4.10. Fluxograma de preparação dos corpos prova com diferentes granulometrias do resíduo.

Os corpos de prova foram prensados e queimados em forno Maitec-1500°C, no LabCer Laboratório Cerâmico instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro – SP.

4.2.4.2.Preparação de corpos de prova com adição de resíduo calcinado (via seca)

Continuando o estudo da melhor maneira de minimizar os pontos pretos provocados pelos elementos cromóforos, o resíduo foi calcinado a 700°C por 2 horas e em seguida moída em moinho oscilante (1 min.), usando a fração passante na peneira de 325 mesh (0,045mm).

Corpos de prova de tamanho 7x2cm foram preparados com a argila Pieroni clara, homogeneização manual com a adição dos aditivos (5% dos resíduos separados por peneiração e 5% de feldspato) misturados com a argila (Figura 4.11).

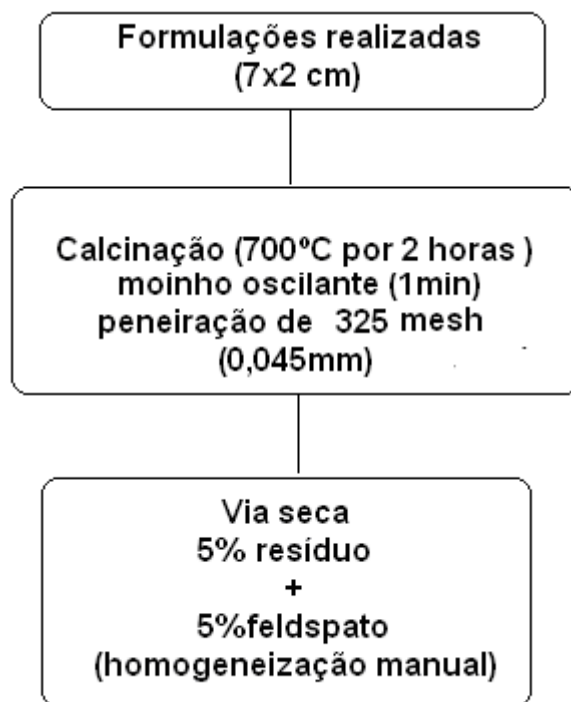


Figura 4.11. Fluxograma de preparação dos corpos prova com resíduo calcinado.

Os corpos de prova foram prensados e queimados em forno Maitec-1500°C, no LabCer Laboratório Cerâmico instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro – SP.

4.2.5. Preparação de Corpos de Prova com Homogeneização à Úmido

Foram preparados corpos de prova com homogeneização à úmido, para verificar a eficiência neste tipo de processo, com a argila Pieroni (roxa e clara) e com 0 e 5% de resíduo da Empresa Z&Z Folheados (pois o efeito dos pontos pretos são mais visíveis com este resíduo), 5% de feldspato e 50% de água, a após a homogeneização mecânica, a mistura foi colocada para secar em estufa a 100°C, em seguida foi desagregado em moinho tipo “periquito” (Figura 4.12).



Figura 4.12. Fluxograma de preparação dos corpos prova, com homogeneização à úmido.

Os corpos de prova foram prensados e queimados em forno Maitec-1500°C, no LabCer Laboratório Cerâmico instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, da UNESP de Rio Claro – SP.

4.2.6. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Para a correta especificação de utilização de revestimentos cerâmicos, foram realizados vários ensaios para caracterização convencional das placas cerâmicas. As peças produzidas foram submetidas a ensaios tradicionais para certificação de revestimentos cerâmicos prensados e não-esmaltados, no laboratório cerâmico do Departamento de Geologia da UNESP de Rio Claro e no Centro Cerâmico do Brasil, CCB, conforme norma da ABNT. Os ensaios realizados foram:

4.2.6.1. Determinação da Absorção de Água

Este ensaio determina a quantidade de água que uma placa cerâmica absorve, a absorção de água fornece um indicativo da porosidade aberta da peça cerâmica, ou seja, o volume total de poros que podem ser preenchidos com fluido a pressão atmosférica, estrutura porosa possui alto valor de absorção de água.

A composição da massa, a densidade à verde e o processo de queima são parâmetros que influenciam na porosidade do revestimento.

Muitas características físico-químicas das placas cerâmicas estão relacionadas à porosidade, tais como as propriedades mecânicas, a resistência a mudanças bruscas de temperatura e resistência ao gelo, este ensaio indica ainda o grau de queima e de compactação interna do produto queimado, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.2.

Na Tabela 4.1, observam-se os valores de Absorção de Água e do Módulo de Resistência à Flexão para os diferentes grupos de classificação, de acordo com a norma NBR 13.818 (1987), pois a condição a ser avaliada no momento de especificar a utilização adequada de um revestimento se faz através destes ensaios.

Tabela 4.1. Valores de Absorção de Água (AA) e Módulo de Resistência à Flexão (MRF), segundo NBR 13818 (1987).

Classificação	AA(%)	M R F (MPa)
Porcelanato (BIa)	$Abs \leq 0,5$	≥ 35
Grés (BIb)	$0,5 < Abs \leq 3$	≥ 30
Semi-grés (BIIa)	$3 < Abs \leq 6$	≥ 22
Semi-poroso (BIIb)	$6 < Abs \leq 10$	≥ 18
Poroso (BIII)	$Abs > 10$	≥ 15

4.2.6.2. Resistência Mecânica

Este ensaio determina as solicitações mecânicas que podem comprometer o desempenho das placas cerâmicas, de maneira geral os materiais cerâmicos são frágeis e quando se aplica uma força superior ao limite elástico, ocorre a ruptura do material.

A norma NBR 13.818 utiliza o ensaio de flexão em três pontos para avaliar a resistência mecânica das placas cerâmicas, o módulo de resistência à flexão é uma característica do material que indica a coesão interna do material e está relacionada à porosidade do corpo cerâmico e a quantidade de fases cristalinas presentes nas peças.

O módulo de Resistência à Flexão e a Absorção de Água, segundo metodologia da norma, determina a classificação das placas cerâmicas segundo sua função de uso, de acordo com a intensidade de tráfego a que esta placa será submetida, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.3.

4.2.6.3. Retração Linear de Queima

Quando as variações de temperatura provocam alterações dimensionais não uniformes, as deformações diferenciais resultantes causam tensões internas no material. Tais tensões são relativamente mais significativas nos materiais cerâmicos do que nos metálicos devido à ausência de ductibilidade, conseqüentemente trincas são mais freqüentes.

São diversas as origens das variações dimensionais entre elas está a transformação de fases. Elas podem ser exemplificadas pela transformação do quartzo em cristobalita, ou pela transformação de inversão de cristobalita de baixa temperatura em cristobalita de alta temperatura. Ambas as mudanças implicam em expansões induzidas pelo calor, as quais produzem tensões de tração na região inalterada do material. O fenômeno de sinterização estudado em 3.5. também provoca retração linear de queima, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.4.

4.2.6.4. Resistência ao Manchamento e ao Ataque Químico

A resistência química e a resistência à manchas medem o grau de inalterabilidade da superfície do revestimento cerâmico frente à agressão provocada por substâncias químicas, assim como a facilidade com que pode-se limpá-lo. Esta característica indica o grau de atacabilidade da superfície cerâmica pela ação dos produtos comumente utilizados na limpeza doméstica, aditivos empregados para limpeza de piscinas e também o ácido cítrico. Em geral, usa-se a resistência aos ácidos e álcalis como medida direta da resistência química.

Os fenômenos das manchas e do ataque químico sobre materiais cerâmicos alcançam uma grande complexidade, principalmente quando há a interferência de fenômenos físico-químicos, como por exemplo, as reações químicas. Em linhas gerais, o grau de atacabilidade está em função de múltiplos parâmetros, entre os quais se destacam: a porosidade superficial, a composição química do corpo cerâmico esmaltado e a microestrutura de queima, pH e concentração da substância agressora, os processos de preparação estão descritos nos Anexos 8.5 e 8.6.

4.2.6.5. Resistência à Abrasão Profunda

Este ensaio define a resistência da peça cerâmica ao desgaste por abrasão, característica que indica a durabilidade e a resistência à perda do aspecto superficial, o qual depende das condições dos agentes externos, causadores da erosão e das características físicas da superfície da placa.

A perda do aspecto superficial está condicionada a fatores externos como: desgaste por atrito (limpeza e tráfego), agente mecânico (solado de calçados e elementos metálicos), material como agente intermediário (água, barro, areia, neve, substâncias orgânicas e detergentes) e intensidade de tráfego (áreas da casa, locais públicos e áreas industriais), estes fatores são determinantes para correta seleção de placa cerâmica, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.7.

4.2.6.6. Resistência ao Choque Térmico

Este ensaio caracteriza a resistência a mudanças bruscas de temperaturas, peças cerâmicas destinadas para os revestimentos de lareiras e churrasqueiras necessitam desta propriedade. No mercado a oferta deste tipo de materiais é restrita, mas com boa qualidade.

No intervalo de temperatura compreendido entre 0 e 150°C, a maioria das placas suportam bem oscilações rápidas de temperaturas devido às características microestruturais, permanecendo inalterada a forma, o aspecto superficial e as suas propriedades físicas, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.8.

4.2.6.7. Expansão por Umidade

A expansão por umidade ou dilatação higroscópica é o aumento de dimensões após processo de hidratação de determinadas fases (sulfatos, carbonatos e etc). A utilização de argilas com capacidade de absorção de água elevada pode levar a produção de peças cerâmicas com valores de expansão por umidade superior ao exigido na norma, o que resultará em riscos de patologias tais como eflorescência e estufamento.

A variação dimensional do produto cerâmico decorrente de um aumento dimensional provocado por absorção de umidade deve girar em torno de 0,2 a 0,3 mm/m em revestimentos e pavimentos de boa qualidade, sendo que a norma exige expansão máxima de 0,6mm/m, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.9.

4.2.6.8. Coeficiente de Atrito

O ensaio busca determinar o coeficiente de atrito medido sobre superfícies secas e molhadas com água e o resultado obtido classifica o pavimento para instalações normais ou para uso onde se requer resistência ao escorregamento.

Há alguns anos tem aumentado a preocupação com o risco de deslizamento dos materiais utilizados em pavimentação de áreas públicas e locais industriais em contato com água, barro, óleos e gorduras, substâncias estas que provocam diminuição da aderência em relação à superfície.

O método proposto pela British Ceramic Research Association, com base no instrumento denominado Tortus, registra a relação entre a força tangencial de atrito que se opõe ao movimento de um corpo sobre uma superfície e o peso do mesmo corpo. Por tratar-se de um método dinâmico, aplica-se em superfícies secas e molhadas, representando com bastante aproximação a área de contato e pressão da sola de um sapato sobre o piso, o processo de preparação está descrito no Anexo 8.10.

4.2.7. CARACTERIZAÇÃO DE ALTERABILIDADE DAS PLACAS CERÂMICAS

Esta etapa apresenta os métodos empregados para caracterizar a resistência do revestimento cerâmico às intempéries tais como erosão, umidade, chuva, sol e etc. Os resultados apresentados fornecem indicações para a melhor utilização dos pisos cerâmicos, conforme o local de uso e a sua disposição final quando desgastado e inutilizado.

4.2.7.1. Eflorescência

Eflorescência são resíduos de evaporação (precipitados) que apresentam cores e manchas indesejáveis sobre as superfícies externas das cerâmicas, o processo observado quando existe a formação de sais, na maior parte ocorre pela formação de sulfatos e muitas vezes de carbonatos, sendo os cátions associados ao sódio, potássio, cálcio, magnésio e ferro, por efeito da umidade, uma vez que esses sais apresentam algum grau de solubilidade.

A cerâmica queimada absorve a umidade da água da chuva e da atmosfera, a umidade passa pela peça, dissolve os sais e quando o ambiente torna-se seco, faz o caminho inverso,

evapora na superfície e cristaliza os sais (FANCINCANI, 2002). As peças produzidas no laboratório cerâmico do Departamento de Geologia da UNESP de Rio Claro foram submetidas aos ensaios de eflorescência (Anexo 8.11).

4.2.7.2.Lixiviação

De acordo com definição da NBR 10005-Lixiviação de resíduos é a operação de separar substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação. Este ensaio busca quantificar a quantidade de metais que serão liberados no meio ambiente em situação que represente de forma fiel as alterações intempéricas a que a cerâmica estará exposta.

Quando se estuda a incorporação de resíduos classe I – perigosos, este ensaio se faz extremamente importante, pois os metais tóxicos contido não podem contaminar o meio ambiente, o ensaio foi descrito no Anexo 8.12. A solução obtida foi submetida à análise química em espectrômetro de massa, marca Varian modelo 3410 + ICP Sequencial, instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, do IGCE-UNESP, em Rio Claro-SP.

4.2.7.3.Solubilização

Esse procedimento tem por finalidade demonstrar que, uma vez em contato com a água, o resíduo não modificaria a qualidade dos padrões de potabilidade da água, de acordo com a NBR 10006-Solubilização de Resíduos quantifica-se os limites máximos de metais de se solubilizar sem alterar os padrões de potabilidade, o ensaio foi descrito no Anexo 8.13. e a solução obtida foi submetida à análise química em espectrômetro de massa, marca Varian modelo 3410 + ICP Sequencial, instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, do IGCE-UNESP, em Rio Claro-SP.

5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos, empregando-se as técnicas e ensaios descritos na metodologia, e em seguida eles são discutidos, com objetivo de compreender o comportamento do resíduo e das argilas na cerâmica rústica produzida, do ponto de vista físico-químico e tecnológico.

As amostras dos resíduos coletadas apresentavam coloração verde clara (Figuras 4.4. e 4.5.), após secagem ao ar livre e a micronização, a coloração dos resíduos mudou, escurecendo, indicativo de que o cobre está na forma de hidróxido de cobre $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ (VOGEL, 1981). O resíduo da empresa Galvânica AZ ficou mais claro do que o resíduo da empresa Z&Z Folheados, isto se deve a argila utilizada na retirada da água durante a prensagem (Figuras 5.1 e 5.2)



Figura 5.1. Resíduo galvânico da indústria Z&Z Folheados “seco e micronizado”.



Figura 5.2. Resíduo galvânico da indústria Galvânica AZ “seco e micronizado”.

5.1. RESÍDUOS

5.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A caracterização da composição química dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ foi realizada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e os resultados são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.

amostra	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	NiO	CaO	CuO	MnO	Fe ₂ O ₃	total
Resíduo Z&Z Folheados	15,2	0,7	0,9	1,7	n.d.	0,7	4,0	59,4	16,7	0,2	0,5	100,0
Resíduo Galvânica A&Z	5,7	0,6	0,8	5,1	54,1	0,2	3,0	0,8	25,2	0,1	4,4	100,0

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que, a composição dos dois resíduos apresentam grandes variações em porcentagens dos óxidos Al₂O₃, SiO₂, CaO, CuO e Fe₂O₃ e isto se deve aos diferentes processos e reagentes utilizados no tratamento das águas residuais das empresas do setor.

A perda da queima ao fogo é maior na empresa Z&Z Folheados e isto se justifica, pois nesta empresa utilizam-se, como flocculantes no tratamento das águas residuais, polímeros orgânicos.

Os elementos presentes no resíduo (Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO e Na₂O) são também encontrados nas principais matérias-primas dos tijolos, telhas e pisos e as características destes produtos, dependem da composição química, das variações granulométricas e mineralógicas.

O resíduo gerado pela empresa Galvânica A&Z apresenta propriedades ainda mais interessantes, pois além dos óxidos citados acima, apresenta bastante SiO₂, devido a adição da argila da marca Atargil 05[®] (silicato de alumínio e magnésio hidratado) na prensagem do resíduo para melhoria da eficiência do filtro prensa, o que torna a sua composição química ainda mais compatível com a massa cerâmica.

Especificamente para o cobre foi realizada outra determinação quantitativa, pois os resultados apresentados na Fluorescência de Raios X foram altos e o equipamento está calibrado para medidas destes elementos na forma de traços.

5.1.2. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DO COBRE

A análise volumétrica de cobre pelo método de Iodometria sob condições adequadas determina quantitativamente o teor de cobre, e desta forma são utilizados para confirmar os resultados apresentados por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (Tabela 5.2), uma vez que as amostras foram diluídas 24 vezes devido a alta concentração de cobre e lidas na forma de traços.

Tabela 5.2. Comparação entre os resultados obtidos da concentração (% de massa) dos óxidos presentes no resíduo, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e pelo método Iodométrico.

Método	amostra	CuO(%)
Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	1-Resíduo Z&Z Folheados	16,7
	2-Resíduo Galvânica A&Z	25,2
Iodométrico	1-Resíduo Z&Z Folheados	13,9
	2-Resíduo Galvânica A&Z	25,0

A análise iodométrica, confirmou a alta concentração de cobre apresentada no ensaio de Fluorescência de Raios X, considerando uma incerteza de $\pm 2\%$, na tabela 5.2. observa-se que os resíduos apresentaram respectivamente concentrações que variam entre de 13 e 25% de cobre. O óxido de cobre (CuO) é um fundente muito energético, ele se solubiliza na matriz, tem números de coordenação 4 e 6 com o oxigênio, possibilitando o aumento da vitrificação da massa cerâmica, portanto a alta concentração de cobre nos resíduos torna-se extremamente interessante, uma vez que, o poder sinterizante possibilita a melhoria das propriedades das argilas utilizadas (LÓPEZ, 2001).

5.1.3. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS CRISTALINOS

O estudo das fases cristalinas presentes nos resíduos fez-se através da interpretação dos difratogramas 5.3 e 5.4 e da observação da composição química apresentada na tabela 5.1. Nota-se de maneira geral, uma cristalinidade pobre em ambos os resíduos, o que indica grande quantidade de material amorfo e nos leva afirmar que, as temperaturas utilizadas na transformação do lodo em aditivo cerâmico não foram suficientes para cristalizar o material.

Na análise química encontrou-se grande concentração de cobre, provavelmente relacionados a hidróxido de cobre hidratado $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$, que nesta forma fica difícil de cristalizar (Merck Index).

No resíduo da empresa Z&Z Folheados, observa-se que, há picos característicos indicando a presença de sulfato de alumínio e magnésio e picos que estão relacionados a diferentes tipos de carbonatos com variados graus de hidratação, totalmente compatível com a análise química (aproximadamente 60% de óxido de cálcio) e isto se deve a adição de cal comercial, no tratamento de água realizado, para a precipitação dos sais presentes. Finalmente há picos que podem estar relacionados ao polímero adicionado para aumentar a eficiência da precipitação durante o processo de tratamento das águas residuais, mas é impossível afirmar com certeza. (Figura 5.3).

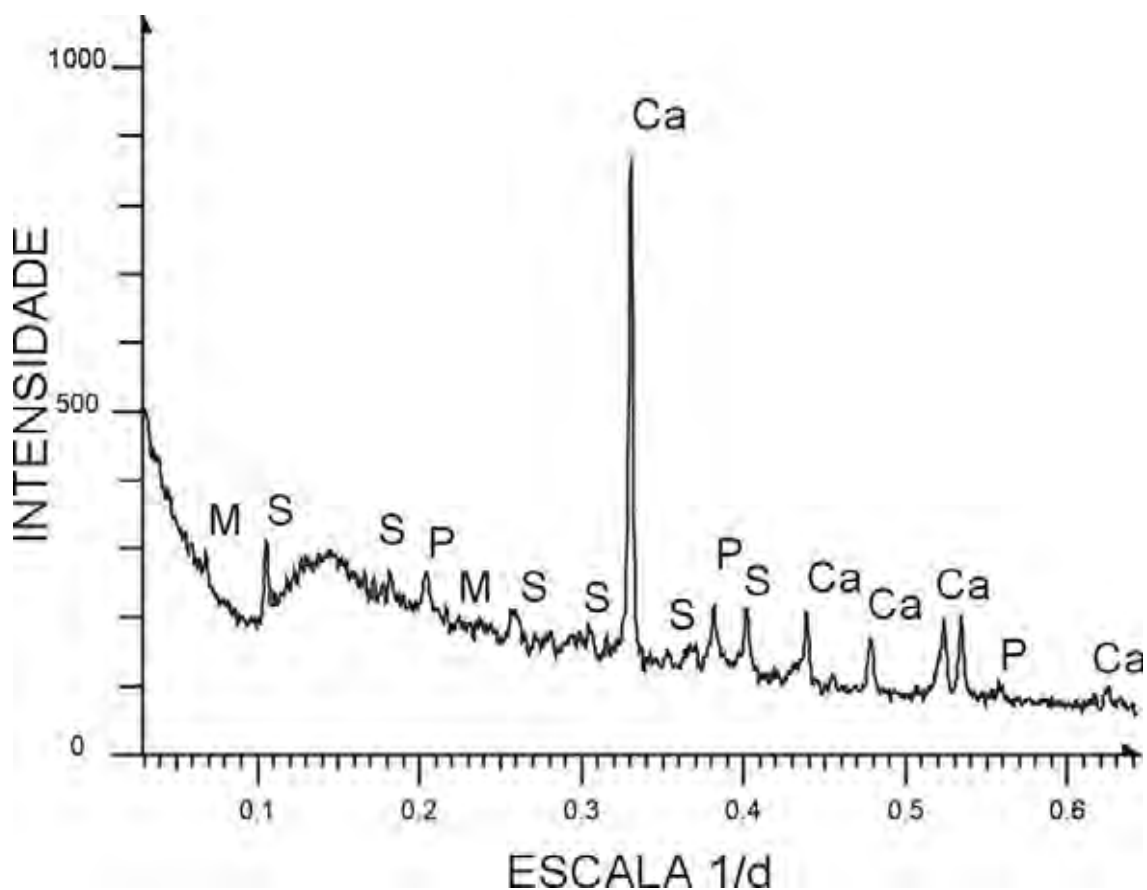


Figura 5.3. Difratograma do resíduo da Empresa Z&Z Folheados: **M** - Montmorilonita $[\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; **S** - Singenita $[\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; **P** - Portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$; **Ca** - Calcita $[\text{CaCO}_3]$.

No resíduo da empresa Galvânica A&Z, observa-se que, os picos presentes estão relacionados à argila ativada do tipo esmectita, contendo impurezas de quartzo e feldspatos de

sódio e também estruturas semelhantes a um alumínio silicato de ferro e magnésio e isto se deve com certeza a utilização da argila da marca Atagil 05[®] (silicato de alumínio e magnésio hidratado), usada na prensagem do resíduo (Figura 5.4).

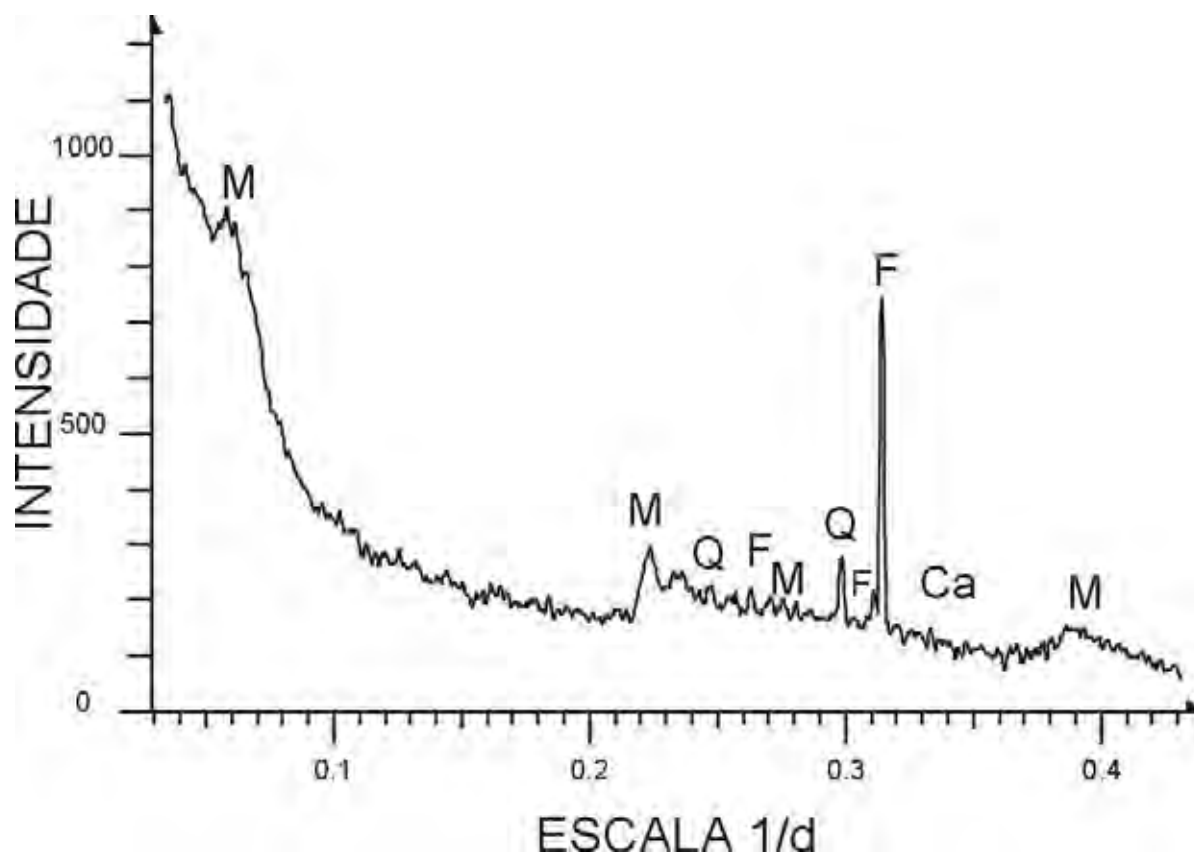


Figura 5.4. Difratograma do resíduo da Empresa Galvânica AZ: **M** – Montmorilonita [$\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]; **A** – Albita [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$]; **Ca** – Calcita [CaCO_3]; **Q** – Quartzo [SiO_2]; **F** – Feldspato.

5.2. ARGILAS

5.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados da determinação da composição química das argilas rejeitos da Mina Pieroni roxa e clara, realizado por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, são apresentados em termos de porcentagens em massa de óxidos (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes na argila Pieroni “rejeito”, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.

amostra	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	total
Roxa	5,4	0,7	3,0	16,3	64,5	0,1	0,5	0,1	0,03	6,7	2,7	100,0
Clara	5,1	0,01	2,2	14,5	70,9	0,04	0,5	0,01	0,01	5,3	1,4	100,0

A fração fina das argilas é responsável pelas características típicas dos materiais para cerâmica vermelha, como a coesão, a plasticidade, a trabalhabilidade e a resistência mecânica a seco e queimado. Esta fração está constituída principalmente por argilominerais, desta forma, a composição química é importante, uma vez que dá suporte para a identificação dos minerais, e os motivos que levam os ceramistas do Pólo de Santa Gertrudes a considerar parte da argila da Mina Pieroni como rejeito.

De acordo com Santos (1975), as argilas vermelhas usadas na cerâmica estrutural (tijolos, telhas, ladrilhos, manilhas e etc) são argilas plásticas, de fácil moldagem, com elevados teores de ferro e de metais alcalinos, que queimam a temperaturas relativamente baixas sem empenar (900 a 1100°C) e apresentam composições em termos de porcentagens em massa de óxidos com valores dentro de uma faixa, apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Concentração (% de massa) dos óxidos presentes nas argilas utilizadas para produção de cerâmica vermelha, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, SANTOS (1975).

amostra	Na ₂ O + K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
Cerâmica vermelha	1 a 3%	0,1 a 1%	10 a 13%	60 a 75%	0,3 a 0,7%	5 a 7%

Analisando os resultados obtidos na tabela 5.3, verifica-se que a composição das duas argilas Pieroni (roxa e clara) apresenta quantidade em massa dos óxidos Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Na₂O + K₂O dentro dos parâmetros estabelecidos por Santos (Tabela 5.4).

A quantidade de MgO presente nas argilas Pieroni comparado com os valores estabelecidos por Santos (1975), estão acima dos parâmetros estabelecidos e o efeito do cátion magnésio em argilas cauliníticas e ílíticas, segundo o mesmo autor, provoca a formação de uma película de água que aumenta o teor de água total, aumentando pois o limite de liquidez e a plasticidade da argila, desta forma, argila caulinítica ou ílítica na forma cálcica ou

magnesiana é mais plástica que na forma sódica, podendo ser este o motivo destas argilas serem mais refratárias.

5.2.2. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS CRISTALINOS

A caracterização das fases cristalinas das argilas foi realizada, buscando entender o seu comportamento e as possíveis influências do resíduo ao ser incorporado nas mesmas. A argila Cruzeiro analisada foi utilizada como matéria-prima de referência, uma vez que foi retirada do processo produtivo e desta forma, as diferenças mineralógicas e químicas com as argilas Pieroni são corrigidas em busca da melhoria das propriedades físico-químicas.

O difratograma estudado indica que a argila da mina Cruzeiro apresenta alto percentual de argilominerais de illita e albita. Encontrou-se também o mineral calcita que não foi detectado nas amostras da argila Pieroni.

Um dos motivos que levam os ceramistas do Pólo a considerar parte da argila Pieroni rejeito deve-se ao fato que, as argilas do topo das minas do pólo são bastante alteradas e em certos casos, como a amostra Pieroni clara indica que foram aparentemente transportadas, sendo altamente plásticas e dificulta o processo cerâmico, aumentando a retração linear, características bem distintas das outras camadas (ver Figura 4.1.), esta amostra indica que esta argila foi lixiviada apresentando baixos teores de Ca e Na e, portanto se comportam como argila refratária e altamente plástica do ponto de vista cerâmico.

A argila Pieroni roxa apresenta picos característicos da caulinita e a deterioração da clorita está mais evoluída que na amostra de argila da Pieroni clara, esta por sua vez, apresenta estratificados irregulares degradando para expansivos com estrutura semelhante ao montmorilonita, a degradação nas amostras de argila Pieroni é maior que da argila Cruzeiro (Figura 5.5).

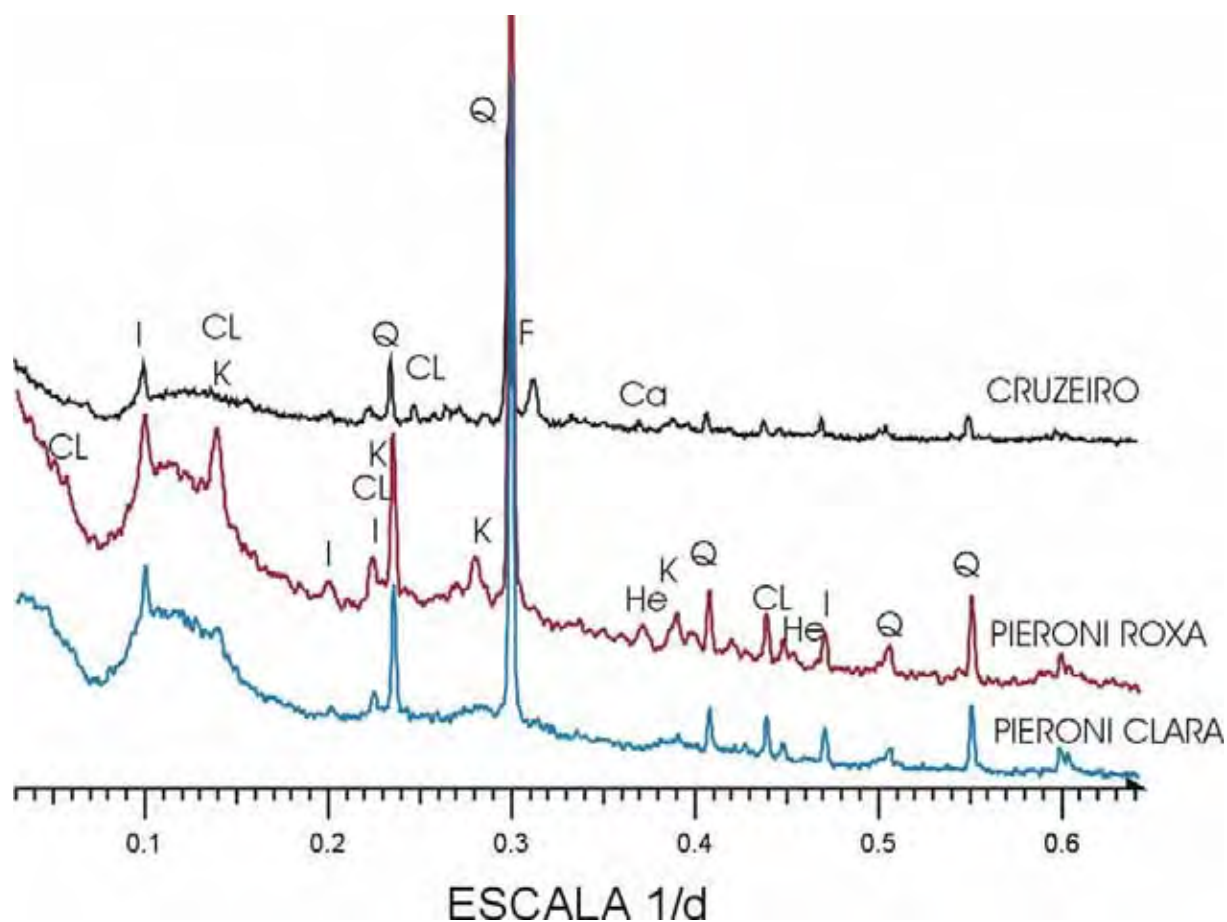


Figura 5.5. Difratoograma das Argilas Cruzzeiro e Pieroni roxa e clara: **A** – Albita Calciana [(Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈]; **Ca** – Calcita [CaCO₃]; **Q** – Quartzo [SiO₂]; **I** – Ilita [KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂]; **He** – Hematita [Fe₂O₃]; **C** – Clorita [Mg₂Al₃(Si₃Al)O₁₀O₈]; **K** – Caulinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄]; **F** - Feldspato.

Na interpretação do difratograma das argilas, observa-se grande quantidade de sílica livre e a análise química apresenta valores de SiO₂ altos (acima de 60%) não sendo identificados picos característicos da hematita na amostra de argila Pieroni clara.

Como a argila Cruzzeiro apresentou argilomineral albita, não detectado na argila Pieroni e pequenas concentrações de cálcio e sódio nas amostras da argila Pieroni decidiu-se então que, a correção da argila seria feita com a adição de 5% de feldspatos sódio-cálcicos, buscando assim, a melhoria das propriedades que classificam as peças cerâmicas auxiliando na diminuição da absorção de água e na retração linear de queima.

Os resultados obtidos são confirmados por Christofolletti (2003), em seu estudo estabelece uma classificação geológica e tecnológica das argilas da Formação Corumbataí através de um mapeamento geológico, observa-se que ocorre uma diminuição dos óxidos MgO+CaO e K₂O+Na₂O na Jazida Pieroni em relação a Jazida Cruzzeiro (Tabela 5.5).

Tabela 5.5. Concentração em % e massa, dos óxidos maiores presentes nas argilas Cruzeiro e Pieroni, dados obtidos por Christofolletti (2003).

AMOSTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO+CaO	K ₂ O+Na ₂ O
CRUZEIRO	±71,9	±14,9	±5,8	±5,6	±6,0
PIERONI	±67,3	±14,9	±6,5	±2,1	±3,5

5.3. PRODUÇÃO DE CERÂMICA RÚSTICA COM ADIÇÃO DO RESÍDUO

A produção da cerâmica rústica seguiu os processos tradicionais, por via seca, realizados no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, buscando assim, a diversificação de produtos sem a necessidade de grande investimento.

5.3.1. CORPOS DE PROVA COM ARGILA DA MINA CRUZEIRO

Os corpos de prova foram preparados com umidade em torno de 12% prensados, densidade aproximada de $\pm 2,00 \text{ g/cm}^3$ e queimados com pico de 1060°C, a adição de resíduo da empresa Z&Z folheados (mais difícil de homogeneizar). Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados de Retração Linear de Queima (RLq), de Absorção de Água (AA) e Módulo de Resistência a Flexão (MRF).

Tabela 5.6. Resultados dos ensaios com a argila da Mina Cruzeiro, com e sem a adição de resíduo da empresa Z&Z Folheados.

Ensaio	Temperatura	0% de resíduos	7,5% de resíduos	15% de resíduos + 3% Fedspato
MRF (MPa)	1060°C	17±13	26±16	28±10
AA (%)	1060°C	7,9±0,5	7,0±0,5	4,0±0,6
RLq (mm)	1060°C	5,4±0,1	7,32±0,3	10,9±0,3

A adição do resíduo e do feldspato proporcionou resultados satisfatórios para a produção de cerâmica rústica, com absorção de água abaixo de 6% e o controle da retração de queima. Na Figura 5.6, observa-se os corpos de prova produzidos, com variação de cores.

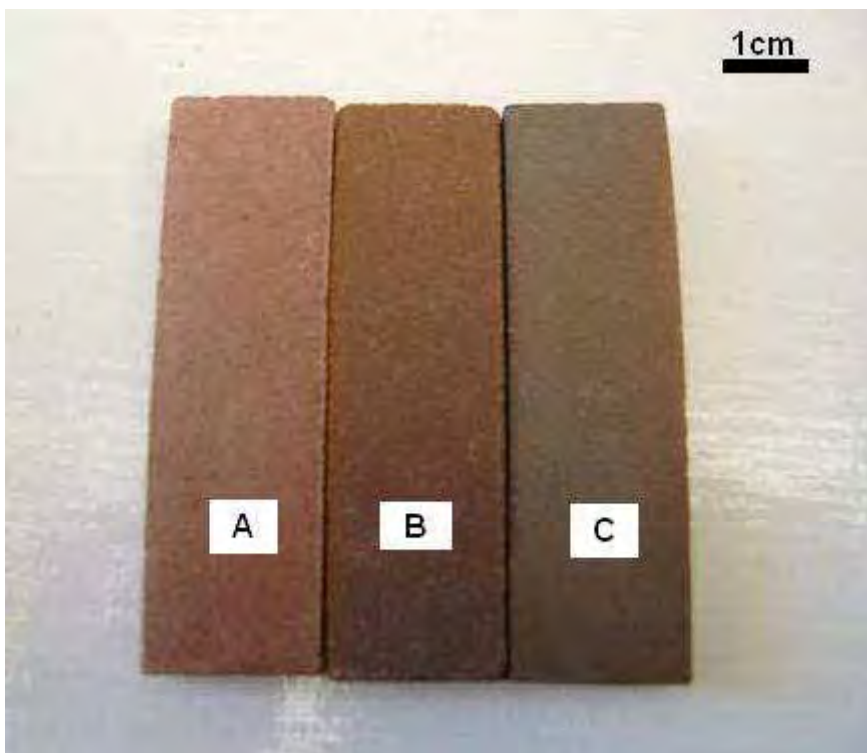


Figura 5.6. Corpos de prova com argila Mina Cruzeiro com (A) 0% de resíduo, (B) 7,5% de resíduo e (C) 15% de resíduo e 3% de Feldspato.

5.3.2. CORPOS DE PROVA COM ARGILA DA MINA PIERONI

Foram preparados corpos de prova de tamanho 7X2cm, com as argilas Pieroni roxa e clara, a adição de 0, 2, 5 e 10% dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica A&Z e 5% de feldspato. Após a queima verificou-se que os corpos de prova preparados com 10% de resíduo da argila Pieroni roxa deformaram, decidiu-se então que, os corpos de prova seriam preparados com a adição de 5% de feldspato e no máximo 5% de resíduo na argila Pieroni roxa e 10% de resíduo na argila Pieroni clara, devido ao efeito sinterizante do resíduo.

Com a homogeneização manual, os corpos de prova apresentaram após a queima, muitos pontos pretos proveniente do resíduo, decidiu-se então, fazer a homogeneização em moinho de bola por um período de 30 minutos, com intuito de provocar diminuição no tamanho dos grãos ou partículas.

Na observação microscópica do resíduo “in natura”, observa-se baixa cristalinidade e três tipos de grãos diferentes: verde azulados, indicativos da presença de hidróxidos e carbonatos, verde amarronzado e marrom opaco, ligados a compostos de ferro e níquel.

A queima foi realizada com três picos de temperatura (1060°, 1070° e 1080°C), todos os resultados foram satisfatórios, escolheu-se então, trabalhar com a temperatura mais baixa, uma vez que o objetivo é a busca de produção de uma cerâmica rústica de boa qualidade, de forma econômica e simples. Na Tabela 5.7, são apresentados os resultados de Absorção de Água (AA) e do Módulo de Resistência à Flexão (MRF), usados como parâmetros a ser avaliados no momento de especificar a utilização adequada de um revestimento, de acordo com a norma NBR 13.818 (1987), baseados na Tabela 4.1.

Tabela 5.7. Resultados dos ensaios e a classificação de uso, de acordo com a NBR 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas com as argilas da Mina Pieroni, com 5% fedspato e com/sem a adição de resíduo das empresas Z&Z Folheados e Galvânica A&Z.

Amostra	AA(%)			MRF (MPa)			NBR		
	0%	5%	10%	0%	5%	10%	0%	5%	10%
Argila roxa ZeZ Folheados	2,15 ±0,1	0,3 ±0,03	*	51 ±3,3	47 ±1,1	*	B1b	B1a	*
Argila clara ZeZ Folheados	15,8 ±0,3	4,2 ±0,2	2,0 ±0,2	20 ±1,2	42 ±2,3	48±2,1	BIII	BIIa	B1b
Argila roxa Galvânica A&Z	2,15 ±0,1	1,02 ±0,1	*	51 ±3,3	42 ±1,6	*	B1b	B1b	*
Argila clara Galvânica A&Z	15,8 ±0,3	13,9 ±0,2	7,8 ±0,4	20 ±1,2	29 ±0,5	36 ±1,1	BIII	BIII	BIIb

* ensaio não realizado, pois as peças entortaram após a queima.

Foram preparadas lâminas com 5% dos resíduos da empresas Z&Z Folheados e AZ Galvânica, com o resíduo da mina Pieroni Roxa (os corpos de prova apresentaram melhores propriedades físico-químicas), sendo possível observar que, os grãos pequenos não apresentam fragilidade e os grãos maiores saíram durante o processo de preparação da lâmina formando buracos, pontos marrons ligados a compostos de ferro e níquel, é possível observar que a sinterização foi razoável (Figura 5.7 e 5.8).

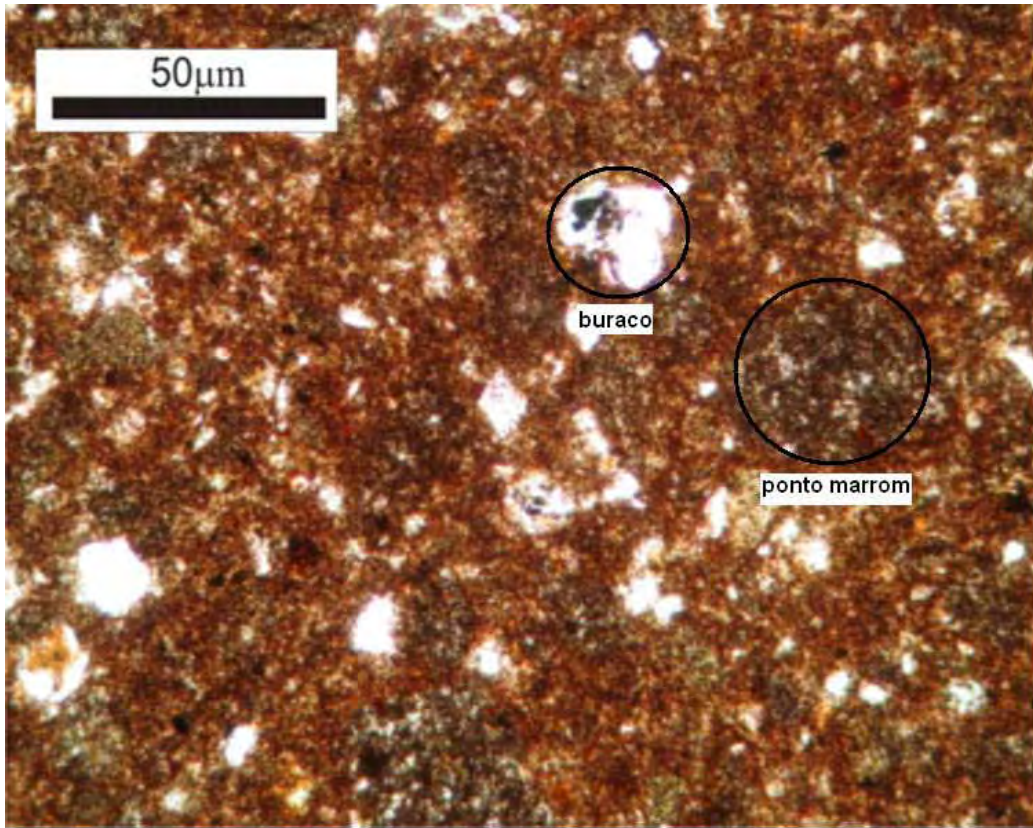


Figura 5.7. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Z&Z Folheados preparada à seco.

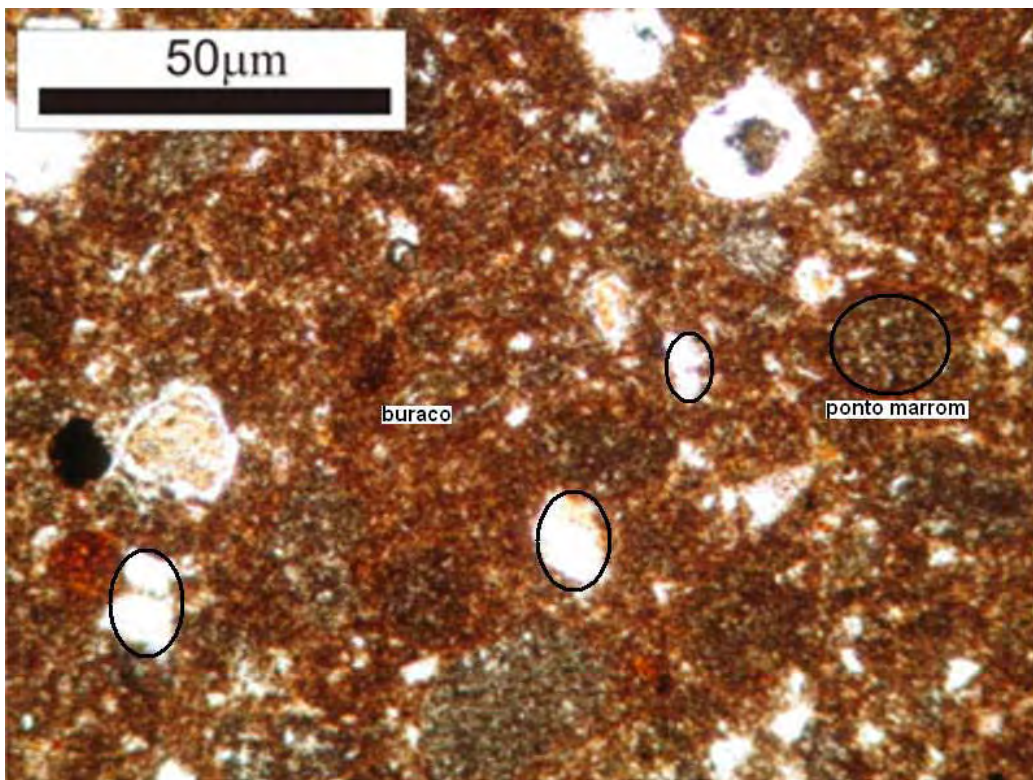


Figura 5.8. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Galvânica AZ preparada à seco.

Nas lâminas preparadas com 10% de resíduo (Figuras 5.9 e 5.10) observa-se grande quantidade de buracos que confirmam a fragilidade do piso cerâmico, confirmando assim os resultados do ensaio tecnológico de ataque químico (Tabela 5.10).

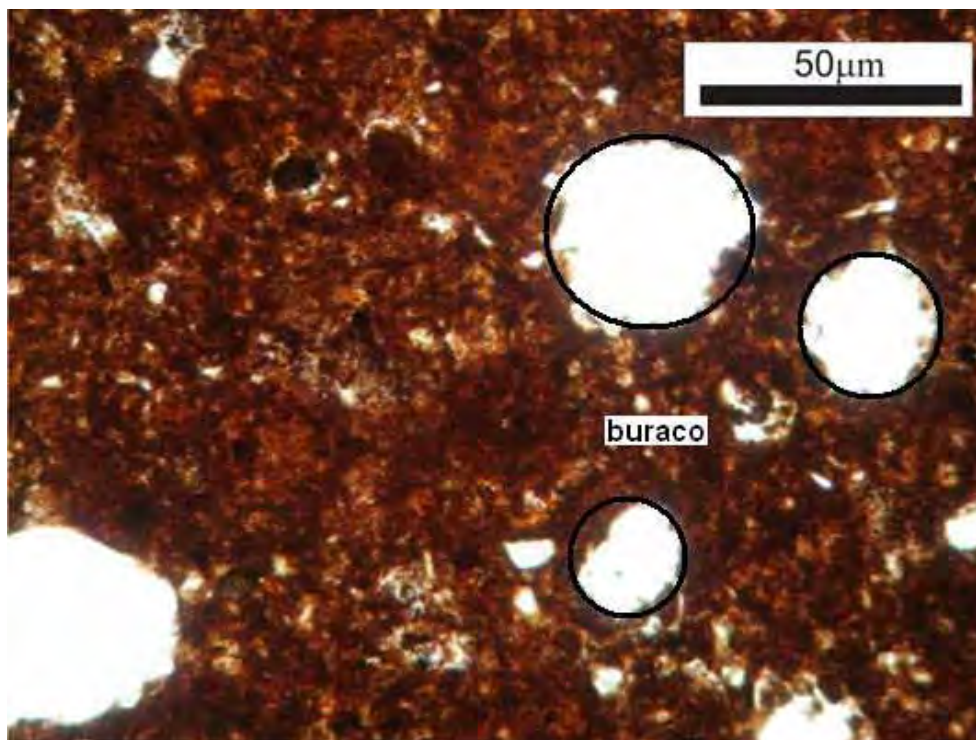


Figura 5.9. Lâmina Pieroni roxa com 10% de resíduo Z&Z Folheados preparada à seco.

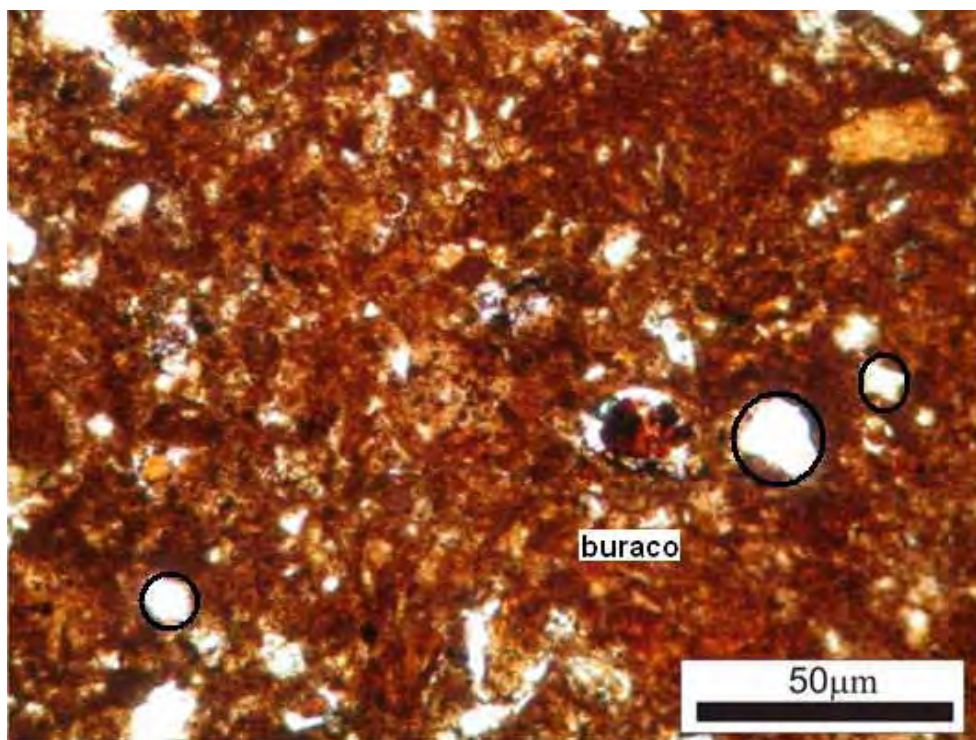


Figura 5.10. Lâmina Pieroni roxa com 10% de resíduo Galvânica AZ preparada à seco.

Comparando os resultados obtidos (tabela 5.7) com a classificação de uso (tabela 4.1), e as observações detectadas nas lâminas, pode-se afirmar que a ação sinterizante do resíduo agiu de forma positiva. A classificação das peças produzidas melhora e, portanto:

- ✓ Há grande diferença dos resultados obtidos entre os corpos de prova, com e sem resíduo, pois a adição do resíduo melhora bastante os resultados dos ensaios tecnológicos;
- ✓ A argila Pieroni roxa com 5% dos dois resíduos e a argila Pieroni clara com 10% de resíduo da empresa Z&Z Folheados, classificaram o revestimento no grupo BIb definido com grés e o seu uso destina-se a locais de alto tráfego (shopping, supermercados e etc).
- ✓ A argila Pieroni clara com 5% de resíduo da empresa Z&Z Folheados recebeu a classificação BIIa, resultado também interessante, pois caracteriza o revestimento semi-grés, destinado a locais de grande tráfego, tais como entrada de residência desde o exterior, cozinhas, terraços e etc;
- ✓ A argila Pieroni clara com 5% e 10% de resíduo da empresa Galvânica AZ, apresentaram resultados de classificação BIIb e BIII respectivamente, classificação esta para tráfego com pouca intensidade como por exemplo área residencial sem acesso direto para o exterior como escritórios, quartos e etc.

A absorção de água está relacionada à porosidade, como todos os corpos de prova foram queimados à mesma temperatura e as condições de compactação interna (densidade) foi controlada, pode-se então, afirmar que a variação de classificação está relacionada a variações litológicas das argilas, pois ambos resíduos atuaram como excelente fundente e a classificação foram satisfatórias para todas as peças cerâmicas.

Na Figura 5.11, observa-se que a influência dos aditivos (resíduo e feldspato) na diminuição dos valores de absorção de água. Os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa apresentaram melhor classificação que produtos similares do mercado. Os corpos de prova preparados com a argila Pieroni Clara apresentaram diminuição nos resultados de absorção de água, principalmente aqueles que utilizaram o resíduo da empresa Z&Z Folheados, que se explica quimicamente pela alta concentração de cobre e de cálcio, que de acordo com Santos (1975) são agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade das argilas.

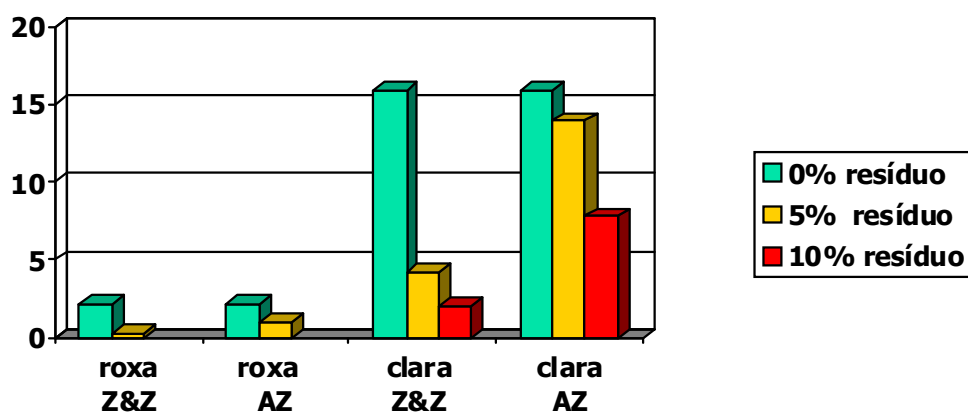


Figura 5.11. Resultados de **Absorção de Água (%)** das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.

Observa-se na Figura 5.12, que os resultados de Módulo de Resistência à Flexão (MRF) com os corpos de prova da argila Pieroni roxa, embora sofrendo diminuição nos valores de apresentados, mantiveram a mesma classificação com a adição do aditivo. Os corpos de prova preparados com a argila Pieroni clara apresentaram um aumento significativo nos valores de MRF e isto se deve a ação de maior fundência nesta argila quando comparada com a argila Pieroni roxa e, portanto a adição do resíduo melhorou as propriedades da argila Pieroni clara, mas mesmo assim, os resultados da argila Pieroni roxa são superiores aos alcançados pela argila clara.

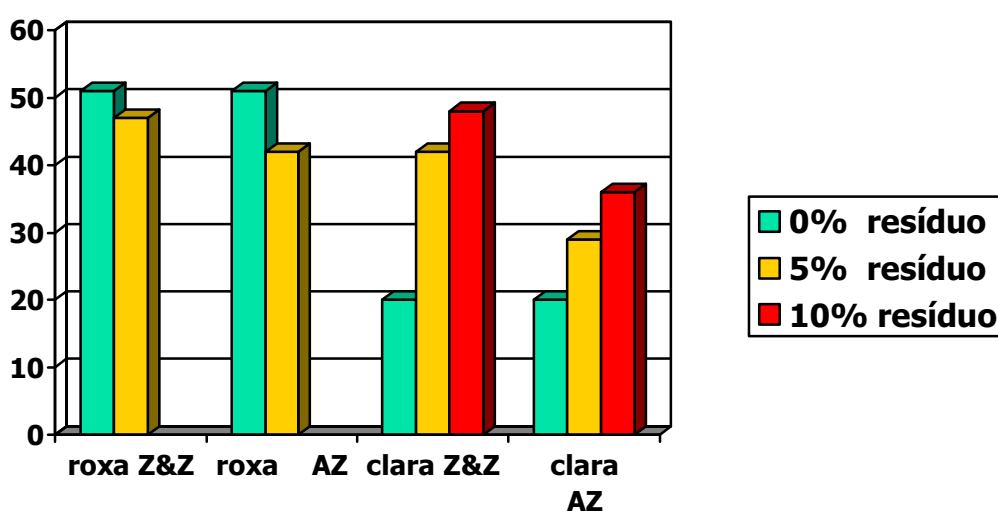


Figura 5.12. Resultados de **Módulo de Resistência à Flexão (MPa)** das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.

Durante todo o estudo realizado, o parâmetro mais difícil a ser trabalhado foi ensaio de Retração Linear de Queima (RLq), pois a ação sinterizante do resíduo provocou alta retração em todos os corpos de prova, quer com a argila da mina Cruzeiro, quer com a argila da mina Pieroni, portanto a melhor solução encontrada foi controlar os resultados de retração em torno de 10% com a adição do feldspato sódio-cálcico (Figura 5.13).

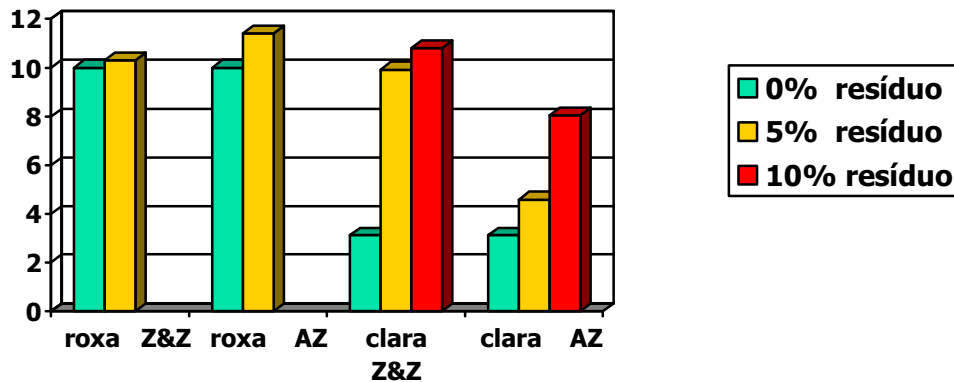


Figura 5.13. Resultados de **Retração Linear de Queima (%)** das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ.

Os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e os preparados com a argila Pieroni clara com resíduo da empresa Z&Z Folheados, apresentaram excelentes resultados de absorção de água, tensão de ruptura à flexão e de retração linear e desta forma, podem ser aplicados como revestimentos cerâmicos em locais de grande tráfego. As peças preparadas com a argila Pieroni clara e com o resíduo da empresa AZ Galvânica, não apresentaram resultados tão interessantes, mas como o conjunto apresenta uma variação de cores bonita, as peças podem ser utilizadas como mosaico de parede, portanto a adição dos resíduos além de influenciar na sinterização das amostras atuou na variação de cor, fatos extremamente interessantes quando se trata de cerâmica do tipo *cotto* (Figura 5.14).

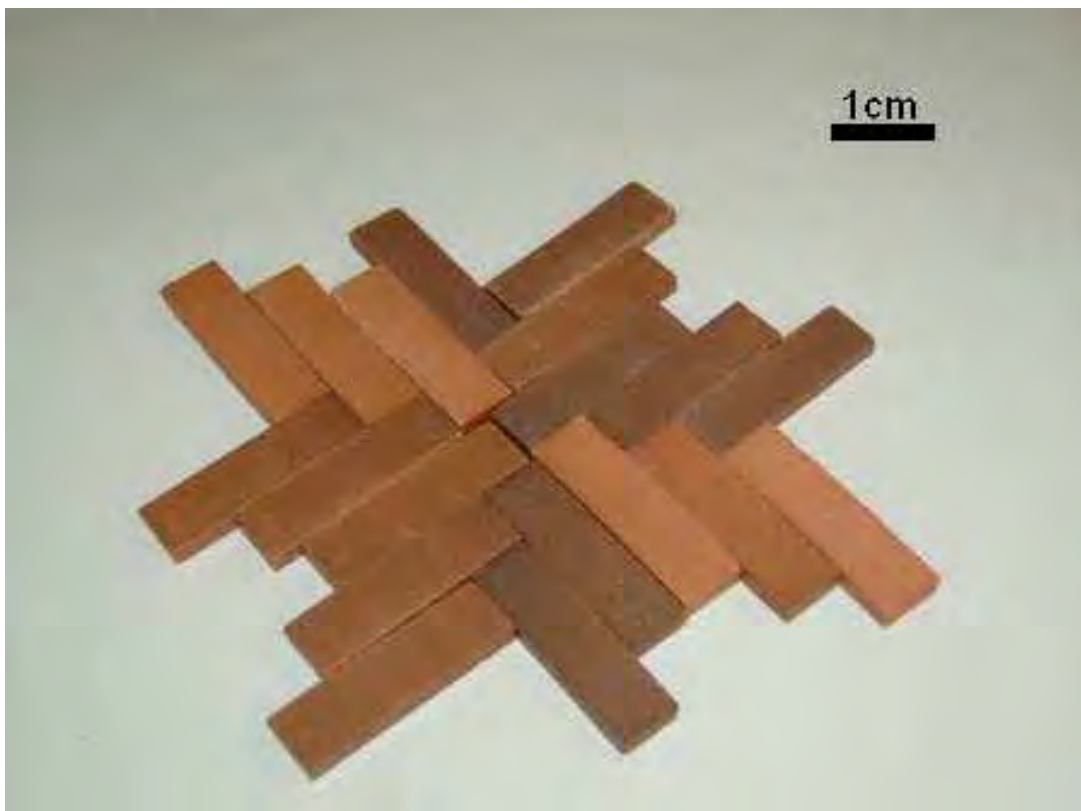


Figura 5.14. Corpos de prova com diferentes concentrações dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ e das argilas da Mina Pieroni roxa e clara.

Na análise visual a olho nu, observa-se que a heterogeneidade nos corpos de prova (pontos pretos), melhorou bastante com a moagem em moinho de bola e peneiramento com malha fina, mas na análise microscópica demonstrou fragilidade e, portanto buscou-se novas soluções, para melhoria dos corpos de prova.

5.3.3. CORPOS DE PROVA EM ESCALA SEMI INDUSTRIAL COM ARGILAS DA MINA PIERONI

Corpos de prova de tamanho 5X14cm foram preparados nas mesmas condições: argilas Pieroni roxa e clara, as mesmas porcentagens dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ e 5% de feldspato com homogeneização em moinho de bolas. A queima foi realizada no forno industrial da Empresa Cerâmica Batistella, onde os corpos de prova foram colocados em linha à 489°C, atingiram pico de queima de 1155°C e foram retirados do forno à 424°C, após 28 minutos.

Na Tabela 5.8, observa-se os resultados dos ensaios que determinam a classificação de uso, de acordo a NBR 13.818 (1987) estes variaram, mas mantem a mesma tendência de

resultados dos corpos de prova preparados anteriormente, a adição de resíduo melhorou bastante os resultados dos ensaios, quando comparados com os corpos sem resíduo. Os resultados de absorção de água nos corpos de prova da argila Pieroni roxa e da argila Pieroni clara com 10% de resíduo da empresa AZ Galvânica, ficou abaixo de 6%, produtos semelhantes encontrados no mercado apresentam valores maiores. Os resultados de módulo de resistência à flexão melhoraram com a adição de ambos os resíduos e a retração linear de queima manteve-se alta e, portanto buscou-se mantê-la em torno de 10%, o que facilita o assentamento das peças cerâmicas.

Tabela 5.8. Resultados dos ensaios das peças cerâmicas produzidas com as argilas da Mina Pieroni, com 5% fedspato e com/sem a adição de resíduo das empresas Z&Z Folheados e Galvânica A&Z e queimadas na Cerâmica Batistella (Limeira).

Amostra	AA(%)			MRF (MPa)			RLq (cm)		
	0%	5%	10%	0%	5%	10%	0%	5%	10%
Argila roxa ZeZ Folheados	4,52 ±0,2	1,4 ±0,1	*	24 ±5,5	24 ±3,3	*	8,2 ±0,1	10,0±0,2	*
Argila clara ZeZ Folheados	18,1 ±0,1	9,8±0,4	5,5 ±0,4	15 ±7	26 ±3,2	30±2,2	2,9 ±0,1	6,8 ±0,1	10,3 ±0,1
Argila roxa Galvânica A&Z	4,52 ±0,2	2,7 ±0,3	*	24 ±5,5	24 ±1,7	*	8,2 ±0,1	10,4 ±0,2	*
Argila clara Galvânica A&Z	18,1 ±0,1	17,8 ±0,1	13,9 ±0,8	15 ±0,7	17 ±0,6	20 ±2,1	2,9 ±0,1	4,4 ±0,1	7,5 ±0,4

* ensaio não realizado, pois as peças entortaram após a queima.

A bonita variação de cores das peças cerâmicas e o controle dos parâmetros dos ensaios citados, mesmo com as limitações da prensa confirmaram as indicações de classificação de uso do revestimento produzido. As peças produzidas com a argila Pieroni roxa e com a argila Pieroni clara com resíduo da empresa Z&Z Folheados podem ser aplicadas como revestimentos cerâmicos em locais de grande tráfego. As peças preparadas com a argila Pieroni clara e com o resíduo da empresa AZ Galvânica podem ser utilizadas para assentamento interno ou como mosaico de parede características da cerâmica do tipo *cotto* (Figura 5.15).



Figura 5.15. Corpos de prova 7X14cm queimados na Cerâmica Batistella, com (A)0%, (B) 5% e (C)10% dos resíduos das empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ e as argilas Pieroni roxa e Pieroni clara.

5.3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO

Para a correta especificação de utilização dos pisos cerâmicos conforme o tráfego local, além dos resultados de Absorção de Água, do Módulo de Resistência à Flexão e de Retração de Linear de Queima, são apresentados os resultados realizados para caracterização convencional das placas cerâmicas, de acordo com a NBR 13.818 (1987). Segundo as orientações do *INMETRO* os resultados devem estar especificados para o consumidor e, assim são comparados com produtos similares do mercado.

5.3.4.1. Resistência ao Manchamento

A resistência ao manchamento somado ao ataque químico, determina o grau de inalterabilidade da superfície do revestimento cerâmico, frente à agressão provocada por substâncias químicas, assim como a facilidade de limpeza, através de produtos comerciais utilizados na limpeza doméstica.

O grau de resistência está relacionado a diversos fatores como a porosidade superficial, a composição química do corpo cerâmico e a microestrutura de queima. Após a exposição aos agentes manchantes e a limpeza promovida os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Resultados do ensaio de Determinação da Resistência ao Manchamento, para os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e clara e com os resíduos das empresas Z&Z folheados e Galvânica AZ, (1) menor e (5) maior facilidade de remoção de manchas.

Amostra argila	resíduo	Agentes Manchantes (Classe)		
		Ação penetrante (Cr ₂ O ₃)	Ação oxidante (iodo em solução alcoólica)	Ação de formação de película (óleo de oliva)
Pieroni roxa	0%	1	5	1
	5% Z&Z	5	5	5
	5% AZ	5	5	5
Pieroni clara	0%	1	5	1
	5% Z&Z	1	5	1
	5% AZ	1	5	1
	10% Z&Z	1	5	1
	10% AZ	1	5	1

Os corpos de prova apresentaram diferentes classificações, aqueles que foram expostos ao agente manchante com ação oxidante obteve classificação 5 (maior facilidade de remoção de manchas), os corpos de prova em contato com agente manchante com ação de formação de película e de ação penetrante, tiveram classificação 1 (impossibilidade de remover a mancha), com exceção daqueles que foram preparados com argila Pieroni roxa e 5% dos dois tipos de resíduos que receberam classificação 5.(Figura 5.16).

Na Figura 5.17, observa-se que a adição dos aditivos (resíduo e feldspato) dificulta a penetração do óleo, mostrando assim o seu efeito sinterizante e as boas propriedades tecnológicas provocadas pela adição do resíduo.

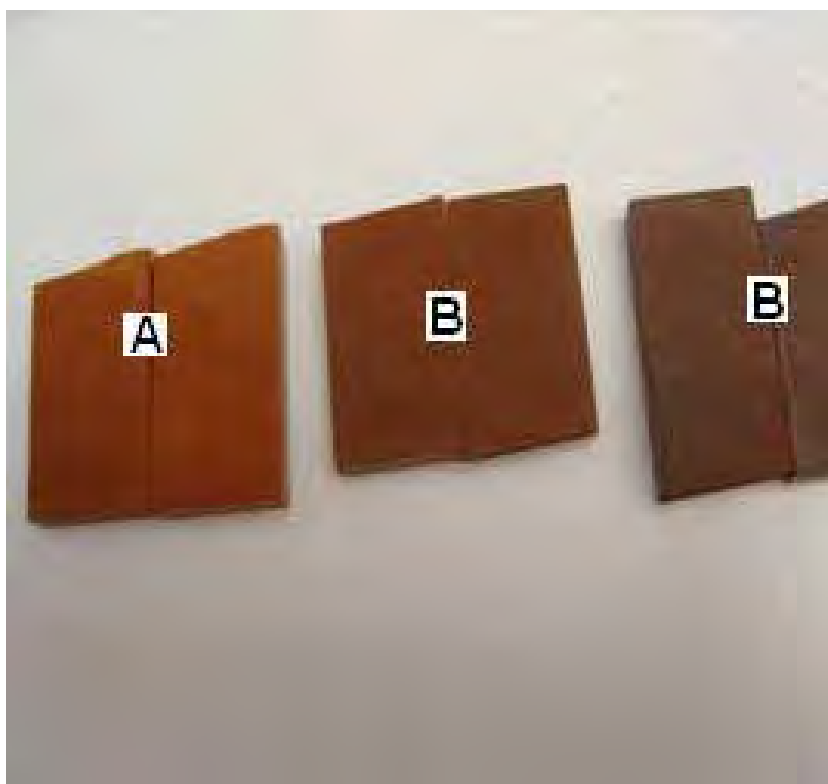


Figura 5.16. Amostras sem (A) e com (B) resíduo dois dias após o término do ensaio.

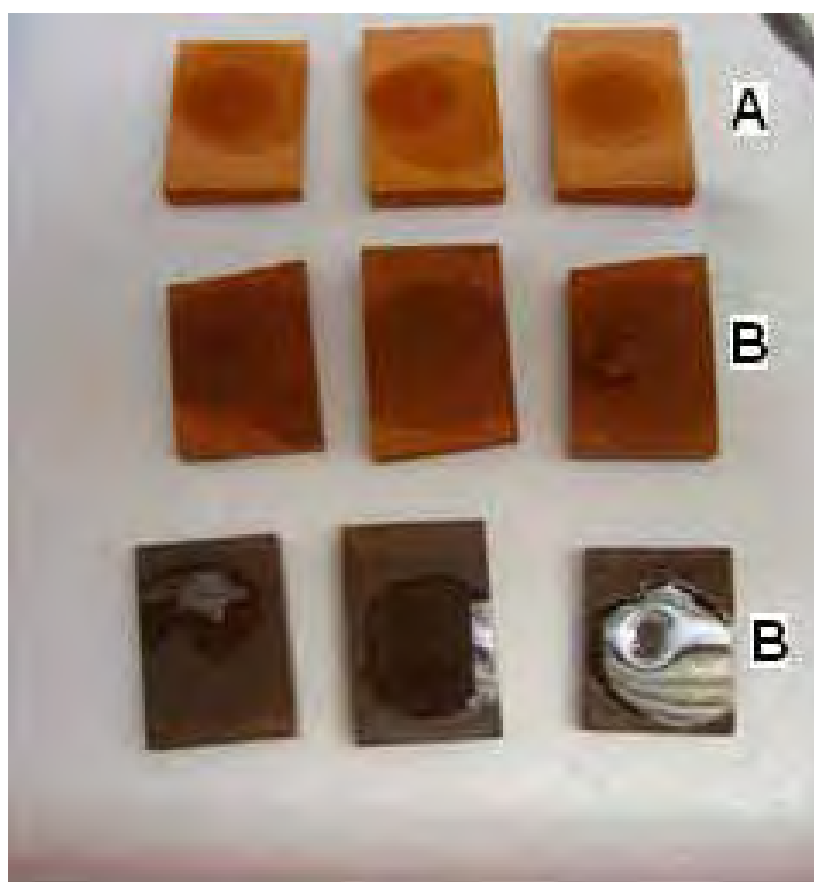


Figura 5.17. Amostras sem (A) e com (B) resíduo expostas ao óleo (formação de película).

O resíduo melhorou a sinterização dos corpos de prova, diminuiu a porosidade das peças e a cor escura apresentada pela adição do resíduo dificulta a visualização da mancha, melhorando bastante um dos grandes problemas da cerâmica rústica (facilidade em sofrer manchamento), mais um indicativo de que a cerâmica preparada com a argila Pieroni roxa com a adição de 5% de resíduo pode ser aplicada em áreas de grande tráfego.

5.3.4.2. Resistência ao Ataque Químico

A análise do ensaio de Resistência ao Ataque Químico somado aos resultados de Resistência ao Manchamento, determina o grau de inalterabilidade da superfície do revestimento cerâmico, frente à agressão provocada por substâncias químicas, assim como a facilidade de limpeza, através de produtos comerciais que possuem na composição os reagentes utilizados. O ensaio de resistência ao ataque químico foi realizado segundo os procedimentos das normas e são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Resultados do ensaio de Determinação da Resistência ao Ataque Químico, para os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e clara e com os resíduos das empresas Z&Z folheados e Galvânica AZ.

Solução	Conc.	0%	Pieroni roxa		0%	5%	Pieroni clara		
			Z&Z	AZ			Z&Z	AZ	
Ac. Clorídrico	3%	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA
Ac. clorídrico	18%	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA
Ac. cítrico	100g/L	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA
Ac. láctico	5%	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA
Hid. de potássio	30g/L	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA
Hid. de Potássio	100g/L	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA	UHA
Cloreto amônio	100g/L	UA	UA	UA	UA	UA	UA	UA	UA
Hipoclorito sódio	20mg/L	UA	UA	UA	UA	UA	UA	UA	UA

Onde U – não esmaltado; L – baixa concentração; H – alta concentração; A – efeito não visível;

As peças foram submetidas à observação sob vários ângulos, procurando identificar alguma alteração de brilho ou cor, como não houve alteração visível, os corpos de prova

foram submetidos ao ensaio do lápis e as linhas foram removidas com facilidades, a superfície foi classificada como classe A (resistência química mais elevada).

Observou-se que os recipientes que continham as soluções de ácido clorídrico (18%) e ácido cítrico (100g/L) com corpos de prova da argila Pieroni clara e 10% dos dois resíduos apresentaram coloração esverdeada, após os 12 dias de exposição (Figuras 5.18 e 5.19).

Embora tenha ocorrido à perda de íons cobre para a solução, o que indica uma fragilidade dos corpos de prova é importante destacar que visivelmente no teste do lápis não ocorreram mudanças nas peças ensaiadas.



Figura 5.18. Amostra Pieroni clara com 10% de resíduo em ácido cítrico (100g/L).



Figura 5.19. Amostra Pieroni clara com 10% de resíduo em ácido clorídrico (18%).

Estes resultados são indicativos de fragilidade e, portanto confirmam que, a adição de 10% de resíduo não deve ser utilizada. A quantificação da concentração de cobre em solução, não foi realizada, pois o ensaio de Lixiviação e de Solubilização de Resíduos, que quantifica o limite de concentração de resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente, se aplica aos ensaios em meio aquoso, diferentemente do ataque químico que ocorreu em meio fortemente ácido.

Novos corpos de prova foram então preparados por via úmida e com diferentes granulometrias do resíduo na busca da diminuição dos pontos pretos e conseqüentemente, minimização dos efeitos citados a cima.

5.3.4.3. Resistência à Abrasão Profunda

Dureza, resistência ao risco e resistência ao desgaste por abrasão são características que indicam a durabilidade e a resistência à perda do aspecto superficial de um revestimento cerâmico ao desgaste, definido como a perda do aspecto superficial, depende das condições dos agentes externos causadores de erosão e das propriedades físicas da placa. Desta forma, a resistência a abrasão profunda para revestimentos não esmaltados, faz parte da norma NBR 13.818 (1997) que classifica o revestimento de acordo com as características das placas cerâmicas.

Os corpos de prova foram colocados um a um de forma tangencial em relação ao disco rotativo (Figura 8.3) e após 150 ciclos foram medidos os resultados da cavidade produzida, apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Resultados dos ensaios de Abrasão profunda comparados com os valores estabelecidos pela NBR 13.818 (1987), de acordo com a Tabela 5.7.

Amostra	classificação NBR quanto a AA e TRF			valores estabelecidos pela norma (mm ³)			resultados das peças ensaiadas (mm ³)		
	0%	5%	10%	0%	5%	10%	0%	5%	10%
Argila roxa ZeZ Folheados	B1b	B1a	---	≤175	≤175	*	355,87	227,86	*
Argila clara ZeZ Folheados	BIII	BIIa	B1b	NE	≤345	≤175	553,33	295,12	260,97
Argila roxa Galvânica AZ	B1b	B1b	---	≤175	≤175	*	355,87	256,61	*
Argila clara Galvânica AZ	BIII	BIII	BIIb	NE	NE	≤540	553,33	273,51	544,87

* ensaio não realizado, pois as peças entortaram após a queima.

NE – não especificado pela norma.

Os resultados demonstram grande diferença entre os corpos de prova com e sem resíduo das argilas Pieroni roxa e clara, confirmando novamente o efeito sinterizante do resíduo. A argila Pieroni roxa com 5% dos dois resíduos classificou o revestimento nos grupos B1a e B1b e destina-se a locais de alto tráfego (shopping, supermercados e etc).

A argila Pieroni clara com 5% do resíduo da empresa Z&Z Folheados recebeu a classificação BIIa, destinado a locais de tráfego médio, tais como entrada de residência desde o exterior, cozinhas e terraços. A argila Pieroni clara com 5% de resíduo da empresa AZ Galvânica recebeu classificação BIII, definido para tráfego com pouca intensidade como, por exemplo, área residencial sem acesso direto para o exterior como escritórios e quartos.

A classificação descrita acima foi baseada nos resultados de Absorção de Água e os resultados de Abrasão Profunda, para a argila da mina Pieroni clara estão abaixo dos limites estabelecidos pela norma.

De acordo com Silva (2005), os métodos de ensaio atualmente utilizados para avaliar a resistência à abrasão não permitem avaliar a durabilidade dos produtos corretamente, uma vez que, os mecanismos e os elementos que produzem a abrasão (bolas metálicas de diversos tamanhos, no caso de revestimentos esmaltados e um disco de aço nos revestimentos não esmaltados) não são os mecanismos que atuam em condições reais de uso e, portanto, produzem alterações superficiais significativamente maiores às produzidas pelo trânsito de pessoas.

Outro fator que não quantifica corretamente a abrasão é o tipo de abrasivo utilizado, pois coríndon em ambos os métodos, apresenta uma dureza muito maior do que a das partículas abrasivas que poderiam entrar em contato com a superfície do pavimento durante o uso e finalmente, os critérios de avaliação dos resultados (alterações da cor, em revestimentos esmaltados, e perda de volume em não esmaltados) não correspondem às mudanças superficiais produzidas pelo desgaste, que se manifestam na maioria dos casos como alteração da rugosidade e brilho da superfície.

Assim sendo, não se dispõe de um critério objetivo para selecionar os materiais com a garantia de se alcançar o nível de desempenho requerido e, além disso, os resultados obtidos com os métodos atuais podem ser enganosos, uma vez que alguns produtos apresentam o nível máximo de resistência (BIa e BIb) e entretanto, são inadequados para locais de alto trânsito de pessoas devido aos valores apresentados de abrasão. Em seu artigo o autor citado acima sugere unificar os métodos para abrasão profunda e superficial adequando-os a realidade.

5.3.4.4. Resistência ao Choque Térmico

Uma das aplicações da cerâmica rústica é o seu uso em revestimentos de lareiras e churrasqueiras, entretanto no mercado há uma oferta reduzida deste produto, destinado especialmente para aplicações industriais.

O ensaio foi realizado seguindo as especificações das placas cerâmicas com absorção de água menor ou igual a 10%. Os corpos de prova foram imersos verticalmente em água a $(15\pm 5)^{\circ}\text{C}$, sem contato entre si, após 5 minutos as amostras foram retiradas e imediatamente colocadas na estufa e conservadas nela durante 20 minutos com temperatura entre $(150\pm 10)^{\circ}\text{C}$. O processo foi repetido 10 vezes. Após cada processo, os corpos de prova foram

examinados a olho nu para verificar a existência de falhas visíveis tais como trincas. Não foi observada nenhuma alteração nos corpos de prova.

5.3.4.5. Expansão por Umidade

A dilatação é outra característica bastante importante às placas cerâmicas, uma vez que, altos valores de expansão por umidade resultam em riscos de estufamentos das peças após o assentamento. Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados para as amostras estudadas.

Tabela 5.12. Resultados do ensaio de expansão por umidade.

Amostra	Resultado (mm/m)
Pieroni roxa 0% resíduo	0,4
Pieroni roxa 5% resíduo Z&Z	0
Pieroni roxa 5% resíduo AZ	0
Pieroni clara 0% resíduo	1,42
Pieroni clara 5% resíduo Z&Z	0,5
Pieroni clara 5% resíduo AZ	1,01
Pieroni clara 10% resíduo Z&Z	0
Pieroni clara 10% resíduo AZ	0,3

Revestimentos e pavimentos cerâmicos de boa qualidade apresentam um aumento dimensional em torno de 0,2 a 0,3 mm/m, provocada por absorção de umidade, sendo que a norma estabelece o máximo de 0,6 mm/m. Os resultados apresentados indicam que o resíduo minimizou os efeitos de dilatação, chegando no caso da argila Pieroni roxa com a adição de 5% dos resíduos apresentarem valores nulo, confirmando assim a boa sinterização provocada pelo resíduo.

5.3.4.6. Coeficiente de Atrito

Uma das aplicações da cerâmica rústica é o seu uso em revestimentos externos como áreas de lazer, churrasqueiras e solário de piscinas e por esta razão há a preocupação com o risco de deslizamento em pavimentação de áreas expostas a contato habitual com água, óleo e gorduras que provocam uma diminuição de aderência em relação à superfície seca e limpa, resultados acima da norma, indicam que o coeficiente de atrito oferece resistência superior ao deslizamento.

Na Tabela 5.13, são apresentados os resultados do ensaio realizado com o equipamento Tortus em superfície seca e molhada em presença de substância tensoativa (detergente), que representa a área de contato e pressão da sola de sapato sobre o piso.

Tabela 5.13. Resultados do Ensaio de Coeficiente de Atrito, para os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa e clara e com os resíduos das empresas Z&Z folheados e Galvânica AZ.

Amostra	condições	Valores (mm)	
Valores norma	Pavimento cerâmico não	(0,42 a 0,75)	
NBR 13.818	vidrado e não polido	seco	úmido
	% resíduo	0,94	1,98
Pieroni	% resíduo Z&Z	0,99	1,90
oxa	% resíduo AZ	0,95	1,85
	% resíduo	0,82	,02
Pieroni	% resíduo Z&Z	0,96	1,98
lara	% resíduo AZ	0,96	,02
	0% resíduo Z&Z	0,92	1,88
	0% resíduo AZ	0,93	1,96

Os resultados apresentados estão acima da norma e indicam que a adição do resíduo melhorou a sinterização da argila e não tornou o piso mais escorregadio, podendo, portanto, ser aplicados em área de lazer.

5.3.5. CARACTERIZAÇÃO DE ALTERABILIDADE DAS PLACAS CERÂMICAS

Esta etapa apresenta os resultados que caracteriza a resistência do revestimento cerâmico às intempéries tais como erosão, umidade, chuva, sol e etc. Os resultados apresentados fornecem indicações para a melhor utilização dos pisos cerâmicos, conforme local de uso e sua disposição final, quando desgastado e inutilizado.

5.3.5.1. Eflorescência

Considerando que, a eflorescência são depósitos que apresentam cores e manchas indesejáveis sobre as superfícies externas das cerâmicas, e que o processo ocorre quando existe a formação de sais que apresentam algum grau de solubilidade, por efeito da umidade, quando queimada a cerâmica absorve a umidade, dissolve os sais e quando o ambiente torna-se seco, faz o caminho inverso, evapora na superfície e cristaliza os sais.

Após o período a que ficou exposto a umidade e ao calor, Figura 8.5, as peças não apresentaram sinais de eflorescência, confirmando assim a boa sinterização das peças cerâmicas, Figura 5.20.



Figura 5.20. Resultados das peças expostas ao ensaio de Eflorescência.

5.3.5.2. Lixiviação e Solubilização de Resíduos

O resíduo utilizado como aditivo na produção das peças cerâmicas são classificados como classe 1 – perigoso e desta forma não podem ser descartados no meio ambiente. Os ensaios de lixiviação e solubilização são utilizados para determinar o comportamento de uma substância face aos fenômenos físico-químicos que ocorrem durante a percolação, e para caracterizar a periculosidade de um resíduo, quando descartados no meio ambiente após a vida útil da peça cerâmica. Este ensaio reproduz em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e adsorção que ocorrem pela passagem da água através dos resíduos. O ensaio de lixiviação é apresentado na Tabela 5.14 e o ensaio de solubilização é apresentado na Tabela 5.15.

Tabela 5.14. Resultado do ensaio de lixiviação de amostras das placas cerâmicas com diferentes concentrações de resíduo.

	Limites (mg/L)	P. Roxa 0%	P. Roxa 5% AZ	P. Roxa 5% Z&Z	P. Clara 5% AZ	P. Clara 5% Z&Z	P. Clara 10% AZ	P. Clara 10% Z&Z
As	5,0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ba	100,0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cd	0,5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Pb	5,0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cr	5,0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Hg	0,10	0,04±0,01	0,01±0,03	n.d	0,02±0,02	0,02±0,01	0,05±0,01	n.d
Ag	5,0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Se	1,0	n.d	n.d	n.d	0,01±0,01	n.d	0,01±0,02	0,01±0,02
Cu	***	n.d	n.d	0,03±0,01	0,1±0,01	0,04±0,05	0,01±0,03	0,01±0,03
Fe	***	***	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ni	***	n.d	n.d	0,08±0,008	n.d	n.d	n.d	n.d

Onde: ***: parâmetro sem valor limite; n.d. parâmetro não detectados;

Tabela 5.15. Resultado do ensaio de solubilização de amostras das placas cerâmicas com diferentes concentrações de resíduo.

	Limites (mg/L)	P. Roxa 0%	P. Roxa 5% AZ	P. Roxa 5% Z&Z	P. Clara 5% AZ	P. Clara 5% Z&Z	P. Clara 10% AZ	P. Clara 10% Z&Z
As	0,05	0,01±0,01	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ba	1,0	n.d	n.d	n.d	n.d	0,01±0,00	n.d	0,02±0,01
Cd	0,005	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Pb	0,05	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cr	0,05	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Hg	0,001	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ag	0,05	n.d	n.d	v	n.d	n.d	n.d	n.d
Se	0,01	0,001±0,0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cu	0,3	n.d	0,02±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,03±0,01	0,01±0,01	0,04±0,01
Fe	0,1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ni	***	n.d	n.d	n.d	0,01±0,01	0,01±0,01	n.d	0,04±0,01

Onde: *** parâmetro sem valor limite; n.d. parâmetro não detectados;

A utilização do resíduo como aditivo na massa cerâmica mostrou-se eficiente do ponto de vista ambiental, uma vez que, os extratos obtidos através dos ensaios de lixiviação (NBR 10.005) e solubilização (NBR 10.006) apresentaram resultados que classificam o material ensaiado como Classe III – inerte, de acordo com a NBR 10.004 (1987), demonstrando assim que o resíduo está totalmente inertizado dentro da matriz cerâmica.

5.3.6. PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA COM ADIÇÃO DE RESÍDUO DE DIFERENTES GRANULOMETRIAS (VIA SECA)

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes se caracteriza pela produção de revestimento cerâmico por via seca, e desta forma, mesmo com os bons resultados tecnológicos apresentados, preparou-se corpos de provas aplicando outros processos tecnológicos para estudar o comportamento do resíduo, frente à separação granulométrica.

Para o ensaio foi utilizado o resíduo da Empresa Z&Z Folheados, pois o mesmo apresenta coloração mais escura (Figura 5.1), os corpos de prova foram preparados com a argila Pieroni clara, mais fácil de visualizar os pontos pretos e propriedades inferiores em relação à argila Pieroni roxa, com a adição 5% de resíduo separado com quatro diferentes granulometrias (>270, > 325, >500 e <500mesh) e a adição de 5% de feldspato com homogeneização manual e queima com pico de 1060°C. Na Tabela 5.16 são apresentados os valores em porcentagem em massa retida no processo de separação.

Tabela 5.16. Resultados em porcentagem em massa da separação granulométrica do resíduo da Empresa Z&Z Folheados.

granulometria	> 270 mesh (0,053mm)	> 325 mesh (0,045mm)	> 500 mesh (>25mm)	< 500 mesh (<25mm)
%	23,3	5,0	6,6	65,1

O processo de separação granulométrica trabalha com seleção do tamanho de grãos, os corpos de prova preparados com os grãos maiores apresentaram grande quantidade de pontos pretos e os corpos de prova preparados com os grãos menores homogeneízam mais facilmente e, portanto os pontos pretos visíveis a olho nu desapareceram. A separação do resíduo não se mostrou eficiente, pois trabalhar com o resíduo com grão de mesmo tamanho deixa maior porcentagem de vazios e, portanto todos os corpos de prova apresentaram o aumento dos resultados de Absorção de Água quando comparados ao processo com o resíduo “*in natura*” (Tabela 5.17).

Na Figura 5.21, a lâmina preparada com resíduo de tamanho 325 mesh não apresenta buracos e não se observam cristalinidade, apenas feldspatos começando a fundir. Na Figura 5.22, observa-se que a cerâmica rústica apresentou variação de cor bonita, mas suas propriedades físico-químicas diminuem e, conseqüentemente ocorreu alteração na classificação de uso e, portanto pode-se afirmar que o processo de preparação com separação granulométrica não é o mais indicado.

Tabela 5.17. Resultados dos ensaios e classificação de uso, de acordo com a NBR 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas por via seca com o resíduo com e sem separação granulometria.

Amostras	AA (%)	MRF (MPa)	NBR
P. Clara s/ resíduo 0%	15,8 ± 0,3	20 ± 2,3	BIII
P. Clara Z&Z (<i>in</i>) 5%	4,2 ± 0,2	42 ± 2,3	BIIA
P. Clara Z&Z granulometria			
> 270 mesh	11,6 ± 0,2	26,1 ± 0,6	BIII
> 325 mesh	11,3 ± 0,3	42, 8 ± 3,0	BIII
> 500 mesh	9,5 ± 0,2	32,5 ± 0,5	BIIb
< 500 mesh	9,1 ± 0,04	34,5 ± 0,8	BIIb

in – Resíduo “*in natura*”.

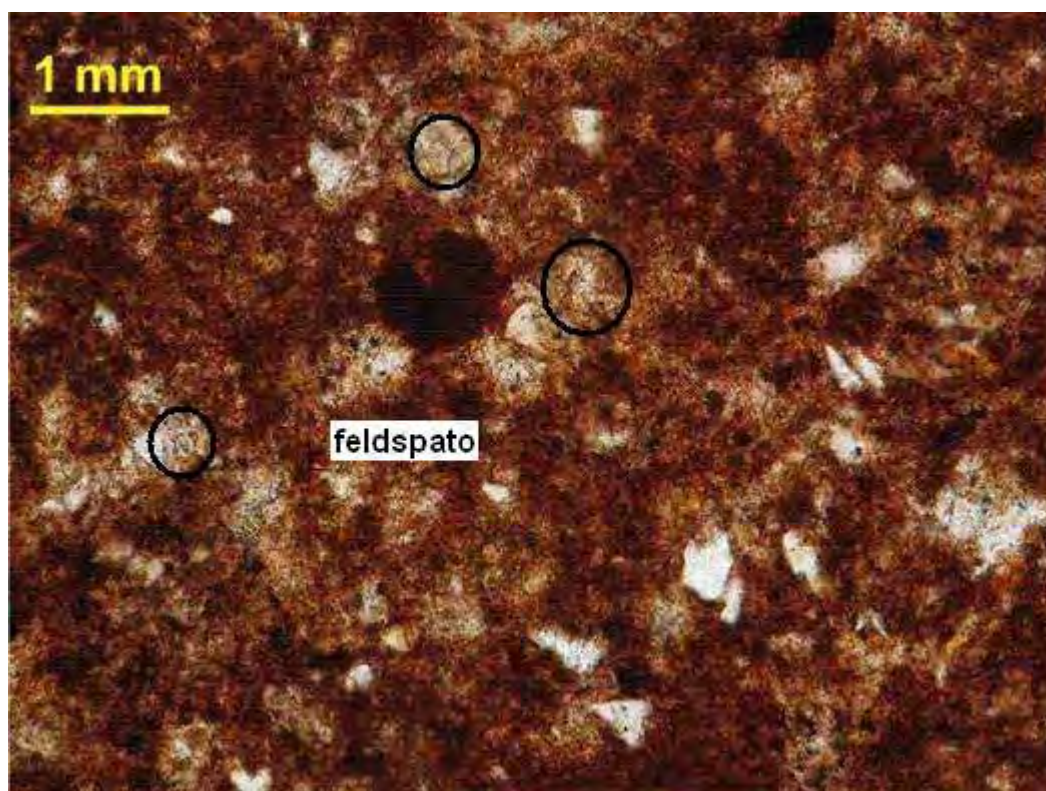


Figura 5.21. Lâmina Pieroni clara com 5% de resíduo Z&Z Folheados separado com granulometria de 325 mesh, preparada à seco.

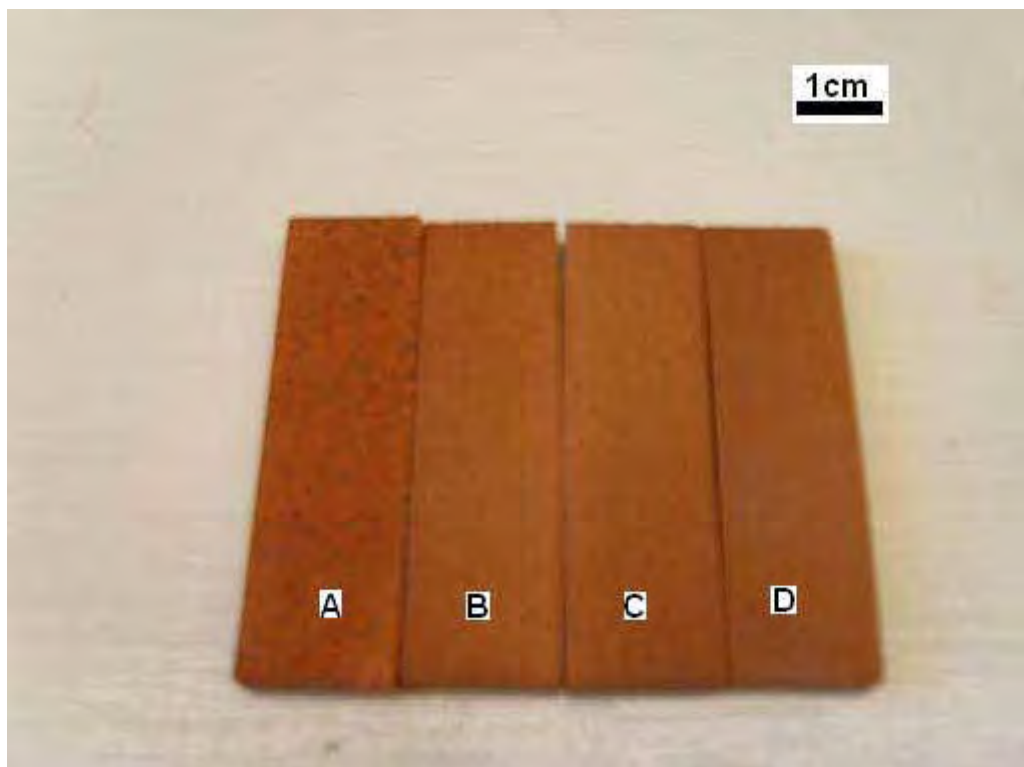


Figura 5.22. Corpos de prova preparados com argila da Mina Pieroni clara e com o resíduo da empresa Z&Z Folheados por via seca com as diferentes granulometrias **A** > 270, **B** > 325, **C** > 500 e **D** < 500 mesh.

5.3.7. PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA COM A CALCINAÇÃO DO RESÍDUO (VIA SECA)

Durante todos os ensaios realizados observou-se que os compostos hidratados do resíduo dificultavam a moagem “in natura” e desta forma à calcinação do resíduo apresentou-se como uma alternativa simples e eficiente no processo tecnológico. O resíduo da empresa Z&Z Folheados foi calcinado a 700°C por 2 horas e observou-se uma redução de aproximadamente 16% em relação à massa inicial, os corpos de prova foram preparados com o controle granulométrico com peneiração de 325 mesh, sendo que aproximadamente 5% do resíduo ficaram retidos neste processo.

Os resultados de Absorção de Água (AA) e Módulo de Resistência à Flexão (MRF) são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Resultados dos ensaios e classificação de uso, de acordo com a NBR 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas por via seca com o resíduo calcinado.

Amostras	AA (%)	MRF (MPa)	NBR
P. Clara s/ resíduo 0%	15,8 ± 0,3	20 ± 2,3	BIII
P. Clara Z&Z (<i>in</i>) 5%	4,2 ± 0,2	42 ± 2,3	BIIA
P. Clara Z&Z(calcinado) 5%	6,4 ± 0,1	49 ± 1,9	BIIb

in – Resíduo “*in natura*”.

O processo de calcinação facilitou a moagem permitindo assim a diminuição dos grãos, este processo não altera a composição do resíduo e conseqüentemente a capacidade sinterizante não foi prejudicada e, portanto, a cerâmica rústica apresentou variação de cor bonita, boas propriedades físico-químicas e melhoria na classificação de uso. Na análise da lâmina (Figura 5.23), observa-se uma boa sinterização, ausência de buracos pela diminuição dos grãos, boa homogeneização e boa reatividade, confirmando assim que a calcinação do resíduo eliminou os compostos hidratados.

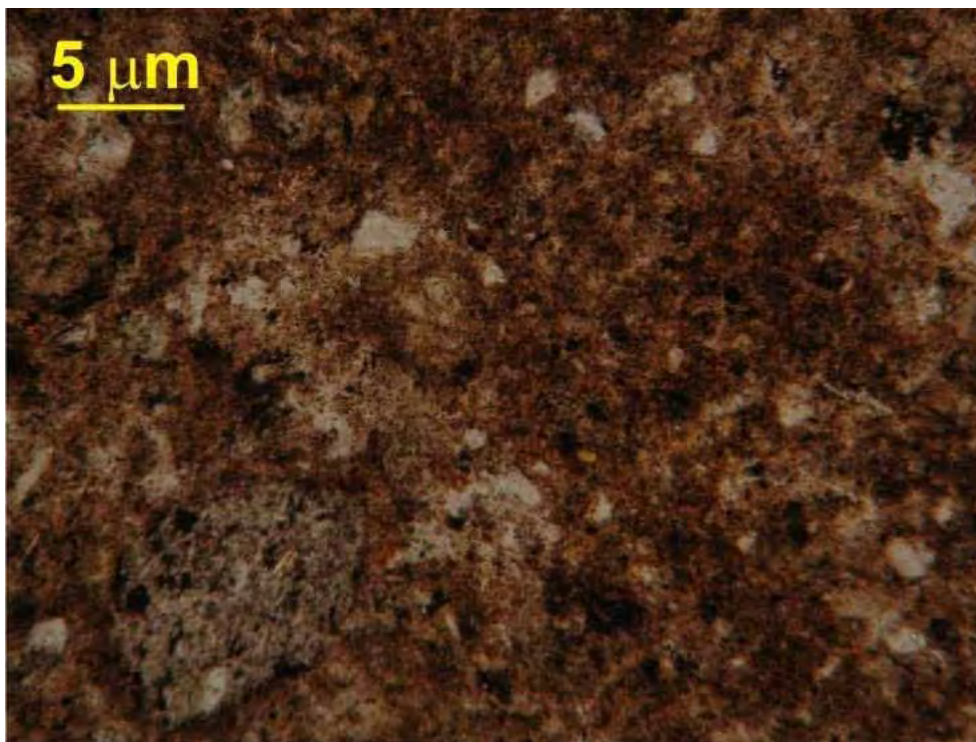


Figura 5.23. Lâmina Pieroni clara com 5% de resíduo calcinado da empresa Z&Z Folheados, preparada à seco.

5.4. PREPARAÇÃO DE CORPOS DE PROVA COM HOMOGENEIZAÇÃO À ÚMIDO

Ainda que, todos os resultados apresentados na cerâmica rústica por via seca mostraram-se satisfatórios e com valores superiores aos estabelecidos pela norma 13.818 (1987), preparou-se a cerâmica rústica com homogeneização à úmido, com o objetivo de estudar o comportamento do resíduo.

Na Tabela 5.19, são apresentados os resultados de classificação de uso da cerâmica produzida de acordo com a NBR 13.818 (1987), onde é possível observar que, a cerâmica rústica produzida apresentou bons resultados tecnológicos. Na Figura 5.24, são apresentados os resultados de Absorção de Água (AA) e na Figura 5.25, são apresentados os resultados de Módulo de Resistência à Flexão (MRF).

Tabela 5.19. Resultados dos ensaios e a classificação de uso, de acordo com a NBR 13.818 (1987), das peças cerâmicas produzidas por via úmida.

Amostra	AA (%)		MRF (MPa)			NBR	
	5% VS	5% VU	5% VS	5% VU	0%	5% VS	5% VU
Argila roxa ZeZ Folheados	0,3± 0,03	1,01 ± 0,08	47 ± 1	56 ± 4,5	B1b	B1a	B1b
Argila clara ZeZ Folheados	4,2± 0,2	9,49 ± 0,13	42 ± 2	38 ± 1,1	BIII	BIIa	BIIb
Argila roxa Galvânica AZ	1,02± 0,1	1,72± 0,05	42 ± 2	65 ± 1,1	B1b	B1b	B1b
Argila clara Galvânica AZ	13,9± 0,2	14,29 ± 0,32	29 ± 5	38 ± 1,1	BIII	BIII	BIII

Onde: VU – via úmida e VS – Via seca (processo de preparação dos corpos de prova).

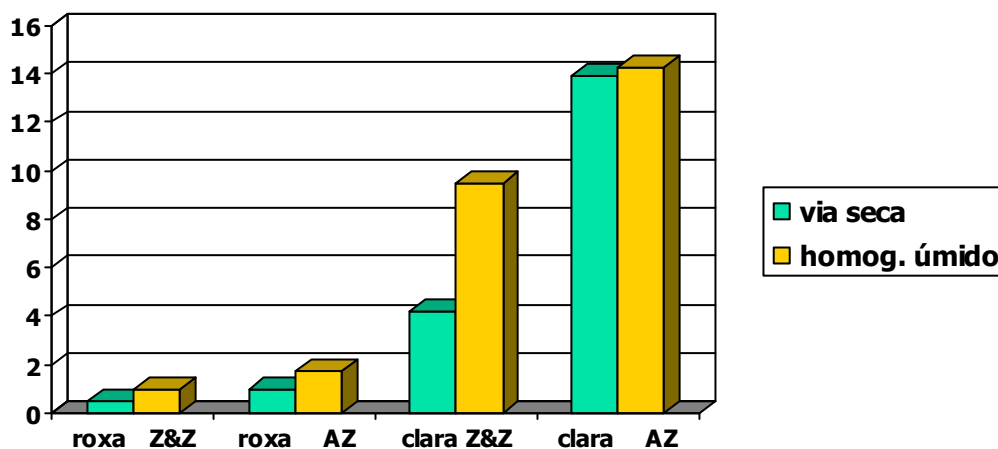


Figura 5.24. Comparação dos resultados de Absorção de Água (%) das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ, pelos processos por via seca e com homogeneização à úmido.

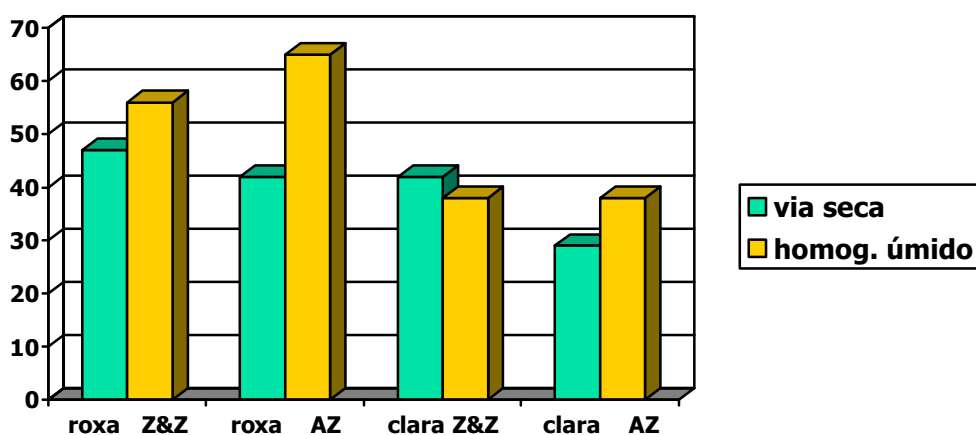


Figura 5.25. Comparação dos resultados de **Módulo de Resistência à Flexão (MPa)** das argilas da Mina Pieroni roxa e clara e das Empresas Z&Z Folheados e Galvânica AZ, pelos processos por via seca e com homogeneização à úmido.

Na Figura 5.26, observa-se que a cerâmica rústica produzida não apresentou pontos pretos visíveis a olho nu e houve variação de cor bonita nas peças produzidas. De acordo com os resultados apresentados e comparados com a classificação de uso (Tabela 4.1), observa-se que, os ensaios melhoram e, portanto, pode-se afirmar que a ação sinterizante do resíduo também atua de forma positiva neste processo.

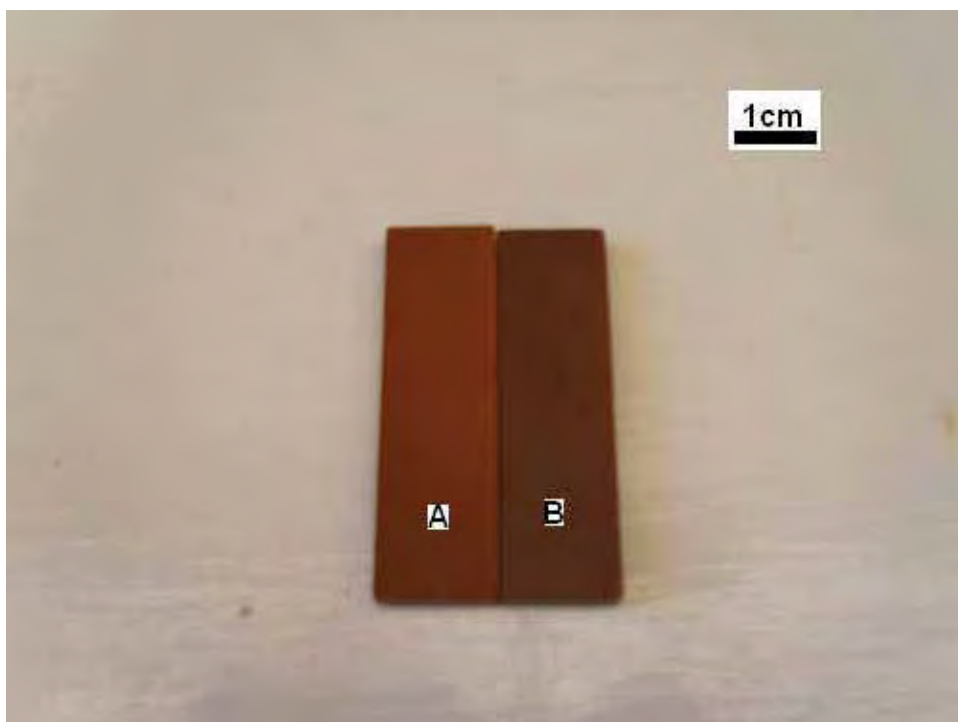


Figura 5.26. Corpos de prova argilas da Mina Pieroni clara (A) e roxa (B) preparados com o resíduo da empresa Z&Z Folheados com homogeneização à úmido.

Os valores de absorção de água por homogeneização à úmido aumentaram em relação ao método por via seca, isto ocorre porque o resíduo “*in natura*” contém compostos hidratados que torna a porosidade maior, durante o processo de prensagem a água fica retida e na queima deixa poros maiores aumentando assim os valores de absorção de água. Os resultados da densidade confirmam a porosidade, na homogeneização à úmido (em torno de $1,99 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$) e no processo por via seca a (em torno de $2,44 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$).

Na análise petrográfica observa-se melhor homogeneização, maior reatividade e maior quantidade de bolhas nas peças cerâmicas, confirmando assim a presença de compostos higroscópicos que neste processo aglutinam e dificultam a sinterização (Figuras 5.27 e 5.28).

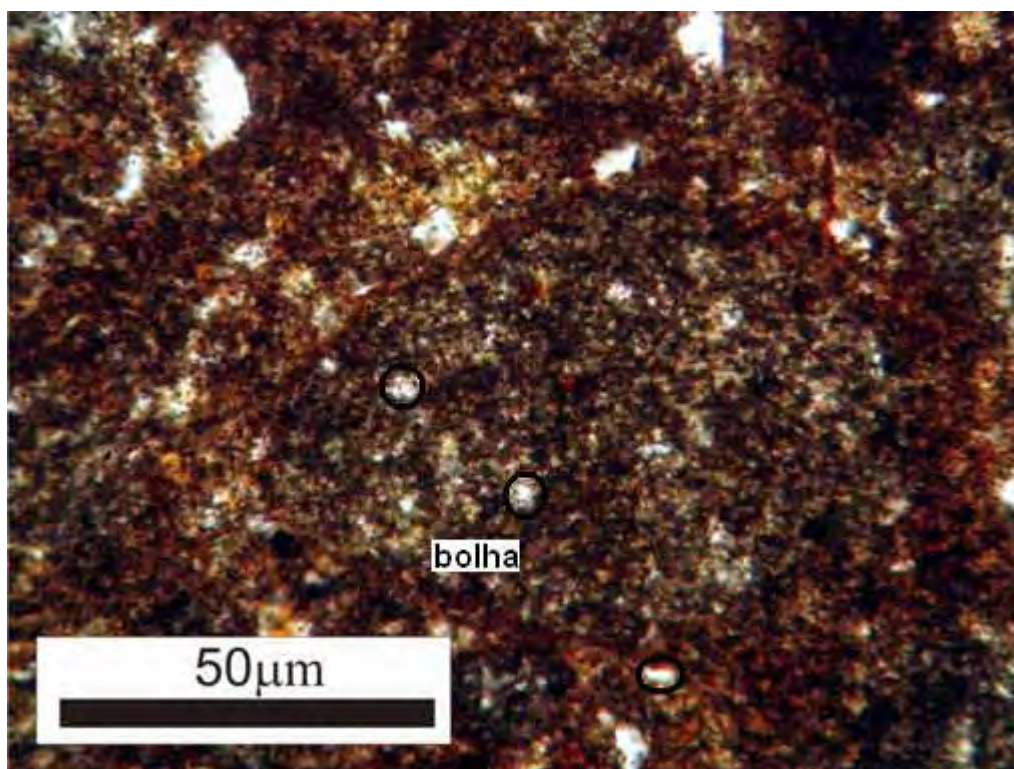


Figura 5.27. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Galvânica AZ preparada com homogeneização à úmido.

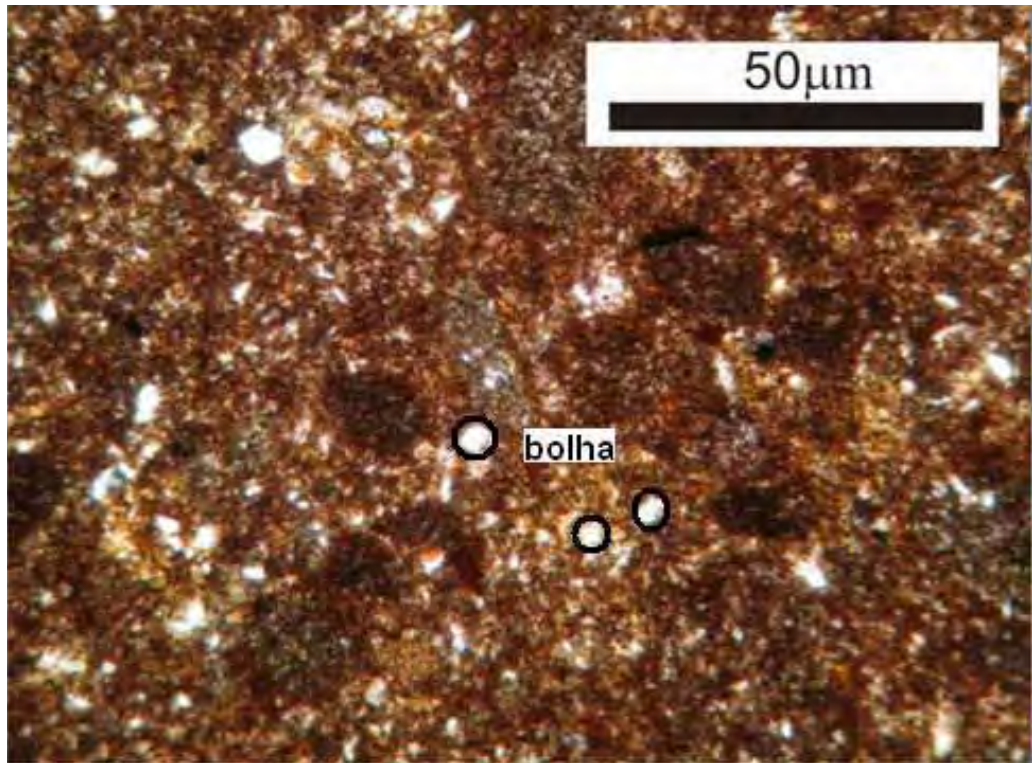


Figura 5.28. Lâmina Pieroni roxa com 5% de resíduo Z&Z Folheados preparada com homogeneização à úmido.

6

CONCLUSÕES

O resíduo da indústria de folheados de bijuterias contendo metais pesados foi aplicado como aditivo em argila considerada “rejeito” pelos ceramistas do Pólo de Santa Gertrudes – SP, devido as suas propriedades refratárias, e transformada em cerâmica rústica. As características físico-químicas e as propriedades tecnológicas foram determinadas experimentalmente e as conclusões obtidas são apresentadas na seqüência.

A análise química dos dois resíduos estudados apresentou grandes variações nas quantidades em massa dos óxidos Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , CuO e Fe_2O_3 e isto se deve aos diferentes tipos de tratamento das águas residuais das empresas do setor. A análise demonstrou também alta concentração de CuO e NiO , elementos que atuam como fundentes na matriz vítrea, possibilitando o aumento da vitrificação das massas cerâmicas, agindo como agente sinterizante nas argilas utilizadas.

A adição do resíduo aumentou a retração dos corpos de prova e para melhorar este aspecto em relação à amostra não aditivada, para controle deste parâmetro foram adicionados 5% de feldspatos sódio-cálcicos que agiu como estruturante no processo cerâmico.

De acordo com a NBR 13.818 (1987), que determina a melhor aplicação dos revestimentos cerâmicos, foi possível observar grande diferença de resultados, entre os corpos de prova, com e sem adição do resíduo, as peças produzidas com a argila Pieroni roxa receberam classificação “destinado a locais de grande tráfego”, as peças produzidas com a argila Pieroni Clara foram indicados para “áreas residenciais sem acesso direto ao exterior”. O

tipo e a concentração dos resíduos influenciaram na classificação, observando-se de maneira geral que, a ação dos aditivos (resíduo e feldspato) melhorou muito as propriedades físico-químicas das peças produzidas, sendo que, os corpos de prova preparados com a argila Pieroni roxa, apresentaram melhor classificação que produtos similares do mercado.

Todos os resultados da caracterização das placas cerâmicas para revestimento indicam a viabilidade comercial do produto desenvolvido, tendo em vista que, não ocorreu ataque químico, manchamento, choque térmico e que houve pouca expansão por umidade. O coeficiente de atrito indicou que, a sinterização da argila não tornou o piso mais escorregadio e a abrasão profunda demonstra grande diferença de resultados entre os corpos de prova, das argilas Pieroni roxa e clara, com e sem resíduo, confirmando novamente o efeito sinterizante do resíduo e principalmente, que não há necessidade de grande controle no tipo de tratamento utilizado nas águas residuais da indústria galvânica, pois os resultados para os corpos de prova preparados com os resíduos de empresas diferentes (Z&Z Folheados e AZ Galvânica) mantiveram os resultados satisfatórios.

Os corpos de prova não apresentaram sinais de efluorescência e os ensaios de lixiviação e solubilização apresentaram resultados que classificam as placas cerâmicas como pertencentes à Classe III (inerte), enquanto que o resíduo “*in natura*” havia sido classificado como sendo de Classe I (perigoso), indicando assim que o resíduo na forma de aditivo cerâmico foi totalmente inertizado.

Embora com tantos resultados positivos, o processo de produção da cerâmica rústica, apresentou pontos pretos visíveis a olho nu, que proporciona fragilidade às peças e assim, foram estudados outros processos de preparação dos corpos de prova, buscando a minimização destes e a manutenção das boas propriedades tecnológicas.

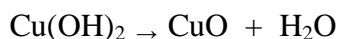
A preparação de corpos de prova com separação granulométrica, demonstrou que o tamanho dos grãos, influencia nos pontos pretos visíveis a olho nu nas cerâmicas, pois de acordo com os resultados obtidos, o resíduo “*in natura*” com granulometria abaixo de 325 mesh tem este problema minimizado, no entanto a capacidade sinterizante do resíduo diminuiu, os resultados dos ensaios tecnológicos foram inferiores, pois trabalhar com o resíduo com grão de mesmo tamanho deixa maior porcentagem de vazios e, portanto todos os corpos de prova apresentaram o aumento dos resultados de Absorção de Água quando comparados ao processo com o resíduo “*in natura*”.

A preparação de corpos de prova por via seca com a calcinação do resíduo a 700°C por 2 horas mostrou-se como a melhor opção para a produção de peças com boas propriedades tecnológicas e minimização dos pontos pretos. A calcinação transforma em óxidos os

compostos metálicos hidratados, carbonatos e sulfatos, diminuindo assim a porosidade, melhorando a classificação de uso do revestimento e, portanto resolvendo os problemas apresentados. O custo da calcinação do resíduo do resíduo pode ser parcialmente compensado com a eficiência da homogeneização quando comparado com outros métodos e, portanto não torna inviável o processo.

O processo de produção cerâmica com homogeneização à úmido, apresentou resultados tecnológicos inferiores, pois os valores de absorção de água aumentam quando comparados com o método por via seca. Este aumento se deve ao processo que provoca a diminuição dos grãos durante a homogeneização mecânica e como o resíduo “in natura” contém compostos hidratados a porosidade aumenta.

Desta forma, pode-se afirmar que, o melhor procedimento é fazer a calcinação do resíduo eliminando assim os compostos hidratados que interferem nos resultados, pois na calcinação ocorrem as reações:



Enfim, a produção da cerâmica rústica com a argila “rejeito” e com resíduo das indústrias de bijuteria (como aditivo) apresentou-se extremamente interessante para os dois pólos, o ceramista de Santa Gertrudes e o de bijuterias de Limeira, mas para que se torne um produto economicamente viável, há necessidade de alguns controles, a serem destacados:

- ✓ O tamanho dos grãos (menores que 0,045mm);
- ✓ A calcinação do resíduo;
- ✓ Garantia da homogeneização da argila com os aditivos (resíduo e feldspato) para o controle da retração das peças;
- ✓ Usar concentração máxima do resíduo em torno de 5% uma vez que, acima destes valores a reatividade não é completa e possivelmente a condição de queima será diferente. Esta quantidade é suficiente para a melhoria das propriedades da argila considerada pelos Ceramistas do Pólo de Santa Gertrudes como “rejeito” e é compatível com o volume de resíduo produzido pelo APL de bijuterias de Limeira.

Os resultados são bastante interessantes, demonstrando que os resíduos usados juntamente com o feldspato, melhoram as propriedades da cerâmica rústica, pouco produzida no Pólo de Santa Gertrudes e oferece alternativa a um mercado bastante competitivo.

Do ponto de vista ambiental o processo utilizado se apresenta como uma solução apropriada para dois graves problemas, pois a toxicidade do resíduo da indústria galvânica é reduzida e também melhora as condições ambientais da região, evitando que a argila “rejeito” continue agredindo o meio ambiente.

Do ponto de vista econômico possibilita a diversificação de produtos do Pólo Ceramista de Santa Gertrudes e abre a possibilidade para a execução de projetos sociais para o APL de bijuterias de Limeira.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Caracterizar o comportamento de outros tipos de lodos residuais provenientes de outros tipos de processos galvânicos do tipo zincagem, niquelação, cromação, anodização e etc.
- 2) Acompanhar a reprodutividade deste lodo.
- 3) Estudar o efeito do resíduo galvânico para produzir efeito decorativo (envelhecimento) na cerâmica rústica produzida.

7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORÓS, J.L.; NEGRE, F., BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 01, 1996.

Apliquim Tecnologia Ambiental. Disponível em: <<http://www.apliquim.com.br>>. Acesso em: fevereiro de 2008.

APPENDINO, P.; FERRARIS, M.; MATEKOVITS, I.; Salvo, M. Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 24, n. 5, 2004.

ASPACER – Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br>> Acesso em: 25 maio. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Lixiviação Resíduos: NBR 10.005. Brasil: ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio (descrição dos parâmetros dos ensaios): NBR 13.818/ISO 10545. Brasil: ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos Sólidos: NBR 10.004. Brasil: ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização Resíduos: NBR 10.006. Brasil: ABNT, 1987.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Editora Edgard Blücher Ltda, 1979.

BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massa Cerâmica Vermelha. **Revista Cerâmica Industrial**, SENAI/SP, v. 7, n. 6, nov./dez. 2002.

BARBIERI, L.; CONVADI, A.; LANCELLOTTI, I.. Bulk and Sintered Glass–Ceramics by Recycling Municipal–Incinerator Botton Ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, 2000.

BLACKBURN, S.; LAWSON, T. A. “Mullite-AluminaComposites by Extrusion”. **Journal American Ceramic Sociedad**, n. 75, v. 4, 1992.

BOCCACCINI, A. R.; SCHAWOHL, J.; KERN, H., SCHUMK, B.; RINCON, ROMERO, J.M. Sintered Glass Ceramics from Municipal Incinerator Fly ash. **Glass Technology**, v. 41, 2002.

CHINELLATO, C.; PISCATELLI, R. Tarifa de água vai subir 3%. **Jornal de Limeira**, Limeira, 26 maio. 2007. Disponível em: <<http://www.jornaldelimeira.com.br/>>. Acesso em: 26 maio. 2007.

CHRISTOFOLETTI, S. R., **Um modelo de Classificação Geológica-Tecnológica das Argilas da Formação Corumbataí Utilizadas nas Indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**. 2003. (Tese de Doutorado em Geociências) Universidade Estadual Paulista, Rio Claro - SP.

CORPO TÉCNICO DA CERÂMICA PORTO FERREIRA. Análise Crítica das Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos: Parte 2. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 5, n. 2. 2000.

CORRÊA, P. ALJóias: Expositores disputam mercado externo. **Jornal de Limeira**, Limeira, 30 ago. 2006. Disponível em: <<http://www.jornaldelimeira.com.br/>>. Acesso em: 30 ago. 2006.

DAL BÓ, M.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. Utilização de Resíduos da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais. **Revista Cerâmica Industrial**, Brasil, v. 12, n.1/2. 2007.

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**, v.2. Brasil: Ed. EDUSP, 1969.

FACINCANI, E. Tecnologia Cerâmica. **Jornal Cerâmica Estrutural**, Brasil, 1º ed. 2002.

FERREIRA, M.A.L.; **Estudo de Riscos à Saúde do Trabalhador e ao Meio Ambiente na Produção de Jóias e Bijuterias em Limeira-SP**;. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D’Oeste – SP, 2005.

GASPAR JR, L. A.; SOUZA, M.H.O.; MORENO, M. M. T. Estudo Comparativo dos Efeitos de Aditivos Naturais sobre uma Massa para Pavimentos Cerâmicos por Via Seca, **Revista Cerâmica Industrial**, Brasil, v.12, n.1/2. 2007.

GOMES, C. B.; DUTRA, C. V.; TRISCASES, J. J.; FORMOSO, M. L. L. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1984.

GOMES, HOTZA, D.; V. PICCOLI, R.; OLIVEIRA, A.P.N.; MONTEDO, R.K.; LABRINCHA, J.A.; SEGADÃES, A.M.; Resíduos de Anodização de alumínio com matérias-primas para indústria cerâmica. **Revista Cerâmica Informação**, Brasil, n. 23, 2002.

HENRIQUES, H. S.; SOARES, M. M. Política e Ações para a Cadeia Produtiva de Gemas e Jóias. **Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos**. Ed. Brisa, 2005.

HOME PAGE Catálogo Técnico de Revestimentos Cerâmicos. São Paulo: online, 2008. Apresenta informações técnicas, sobre cerâmicas rústicas. Disponível na Homepage das empresas citadas. Acesso em: 14 jun. 2008.

HERAS, F. M. A evolução das fábricas de Fritas, Esmaltes e Corantes Cerâmicos e sua contribuição para o setor cerâmico. **Revista Cerâmica Industrial**, Brasil, v. 7, n.4. 2002.

IKEDA, N. T. Como Agregar valor à cerâmica Extrusada. **Jornal Cerâmica Estrutural**, dez. 2006.

JASTREZEBSKI, Z. D. **The Nature and Properties of Engineering Materials**, United States: Ed. John Wiley S. Sons, 1976.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**, United States: John Wiley & Sons, 1975.

KUCZYNSKI, G. C. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. **Journal of Applied Physics**, n.21, 1950.

LEE, J. D., **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1999.

LÓPEZ P. E.; Castelló, J. B. C.; Cordoncillo, E. C. **Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos**. Castellón: Ed. Faenza Edietrice, 2001.

MENEGAZZO, A. P. M.; SOARES, C. S.; VARGAS, D. D. T. Ensayos para Certificação de Placas Cerâmicas conforme norma ABNT 13818/ ISO 10545. **Manual do Centro Cerâmico do Brasil**. Brasil, 2001.

MERCK INDEX. **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals**. USA: 13ª Ed. Merck & Co, Inc. 1996.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL, J., M.; As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Revista Cerâmica Industrial**; v. 6 n. 2, 2001.

MOTTA, J. F. M.; GARCEZ, L. L.; CHRISTOFOLETTI, S. R.; FLORÊNCIO, R. V. S.; BOSCHI, A. O.; MORENO, M. M. T.; CUCHIERATO, G.; ZANARDO, A. Características do Pólo de Revestimentos Cerâmicos de Santa Gertrudes-SP, com Ênfase na Produção de Argilas. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.9, n.1. 2004.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL J^r, M. C.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 9, n. 2, 2004.

NAGA, S. M.; EL-MAGHRABY, A. Industrial wastes as raw materials for tilemaking. **Silicates Industriels**, v. 68, n. 7/8, p. 89-92. 2003.

PAULA, G. R.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI A.O. Efeito do Teor de Umidade e da Pressão de Prensagem sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.2, n.3/4, maio./ago. 1997.

PRADO, A. C. A. **Argilas da Formação Corumbataí como Base para Obtenção de Grês Porcelanato por Via Seca**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Rio Claro, 2003.

PUREZA, J. C. C.; VICENZI, J.; BERGAMANN, C. P. Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria-prima na Produção de Cerâmica Vermelha: Considerações quanto aos Mecanismos de Sinterização. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 12, n.3. 2007.

RABIINOVICH, E. M. Review – Preparation of glass by sintering. **Journal of Materials Science**, v. 20, p.4259-4297. 1985.

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York. Ed. John Wiley. 1995.

RENAU, R. G. **Pastas y Vidriados en la Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos**. Espanha: Ed. Faenza Editrice Ibérica, Sl. 1994.

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LAMBRINCHA, J.A. Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.8, n.1, jan./fev. 2003.

ROMERO, M.; RAWLINGS, R. D.; RINCÓN, J. M. Crystal Nucleation and Growth in Glasses from Inorganic Wastes from Urban Incineration. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 271, 2000.

ROMERO, J. M. Sintered Glass Ceramics from Municipal Incinerator Fly ash. **Glass Technology**, v.41 3, 2002.

SANTOS, A. H. et al. Caracterização Tecnológica de Rejeitos Industriais de Xisto para fabricação de Grés Vermelho. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n.1, jan./fev., 2005.

SANTOS, P. S., **Tecnologia de argilas, aplicadas às argilas brasileiras**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, EDUSP, v.2. 1975.

SASSI, S. A Indústria Cerâmica Mundial na Era da Globalização. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 11, n.2, mar./abr. 2006.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. England: Ed. The Royal Society of Chemistry, 1997.

SILVA, G.A. et al. Novo Método para a Avaliação Acelerada da Durabilidade de Pavimentos Cerâmicos em Relação à Abrasão: Parte I e II. Qualicer-2004. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n.4, jul./ago. 2005.

TOZZI, N. **Smalti Ceramic**. Itália: Ed. Faenza Editrice Ibérica, 1992.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. Brasil: Ed. Edgard Blücher, 1970.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Brasil: Ed. Edgard Blücher, 1975.

VERDUCH, A.G.; SOLANA, V.S. Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n.5, set./out. 2000.

VITTA, C. K. Sem acordo, MP pede liminar contra poluição. **Jornal de Limeira**, Limeira, 06 out. 2006. Disponível em: <<http://www.jornaldelimeira.com.br/>>. Acesso em: 06 out. 2006.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

8

ANEXOS

ANEXO 8.1. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DO COBRE (MÉTODO: IODOMETRIA)

De acordo com Baccan (1979), pesou-se 10g de resíduo seco diluiu-se em 10 mL de ácido clorídrico 1:10, completou-se a amostra para 100mL e em seguida retirou-se duas alíquotas (para confirmar resultado) de 25mL que foram transferidas para erlemeyers, onde se efetuou a titulação.

Para cada alíquota, adicionou-se cerca de 3g de iodeto de potássio e titulou-se a amostra com uma solução-padrão de tiosulfato 0,1 M, juntando-se 3 mL de solução de amido (indicador) à amostra. A titulação prosseguiu até que a cor azul desapareceu e restou somente uma suspensão branca

ANEXO 8.2. DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os corpos de prova queimados foram secos na estufa a $(110 \pm 5^\circ\text{C})$, após resfriamento foram pesados (m_1), e então submersos em um recipiente com água e aquecidos, mantendo-se em ebulição durante 2 horas, com nível de água constante.

Após o resfriamento, quando os corpos de prova atingiram a temperatura ambiente, foi retirado com um pano úmido o excesso de água e pesado em balança analítica com precisão $\pm 0,001\text{g}$, obtendo-se dessa forma a massa (m_2) do material saturado. Foram ensaiados no mínimo 05 corpos de prova.

A absorção de água (AA) é expressa pela (Equação 8.1) e os resultados são apresentados em (% de massa):

$$AA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (8.1)$$

Onde:

m_1 = massa seca (g);

m_2 = massa saturada (g);

ANEXO 8.3. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os corpos de prova foram colocados no aparelho para determinar o módulo de resistência à flexão, sobre os apoios inferiores, com a superfície de uso para cima, e com a largura paralela aos apoios com saliência de 2mm. A barra central foi colocada de forma eqüidistante dos apoios inferiores. Foi aplicada força de maneira gradativa, até a quebra do corpo de prova.

A tensão de Ruptura a Flexão (TRF) é calculada pela (Equação 8.2) e os resultados são apresentados em MPa:

$$TRF = \frac{\text{Leitura} \times C}{A^2 \times B} \quad (8.2)$$

Onde:

A = Espessura;

B = Largura;

C = fator relacionado à carga de ruptura

ANEXO 8.4. RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLq)

Os corpos de prova (L_1) foram medidos no seu comprimento antes da queima, em seguida foram queimados e após resfriamento, quando os corpos de prova atingiram a temperatura ambiente, foram acomodados em um dessecador e mantidos até a medição do comprimento dos corpos de prova (L_2), com exatidão de 0,001mm. Foram realizados no mínimo 05 corpos de prova.

A Retração Linear de Queima (RLq) é expressa na Equação 8.3

$$AA = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100 \quad (8.3)$$

Onde:

L_1 = comprimento antes da queima;

L_2 = comprimento após a queima;

ANEXO 8.5. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO MACHAMENTO

Foram espalhados de 3 a 4 gotas de cada solução manchante (Tabela 8.1) na superfície de cada corpo de prova (cinco para cada agente manchante), em seguida foram colocados vidro relógio convexo de $(30 \pm 0,1)$ mm de diâmetro sobre a área de cada superfície onde foram aplicados os produtos, mantendo-os por 24 horas expostos aos agentes manchantes.

Após este período, os corpos de prova foram lavados à quente na tentativa de remoção das manchas, nos caso negativo foi utilizado produto de limpeza fraco (detergente), não abrasivo, com pH entre 6,5 e 7,5, os corpos de prova cujas manchas não foram removidas, utilizou-se produto de limpeza forte abrasivo (sapólio), com pH entre 9 e 10.

Tabela 8.1. Soluções utilizadas como agentes manchantes.

Agente manchante	objetivo
solução alcoólica de iodo (13g/L)	ação oxidante
óleo de oliva	formação de película
óxido de cromo (Cr_2O_3) em óleo leve	ação penetrante
Solução de ácido clorídrico (3%)	ação corrosiva
Solução de Hidróxido de potássio (200g/L)	Ação caustica

Esquemáticamente, a Figura 8.1 apresenta o fluxograma utilizado para a classificação das peças cerâmicas:

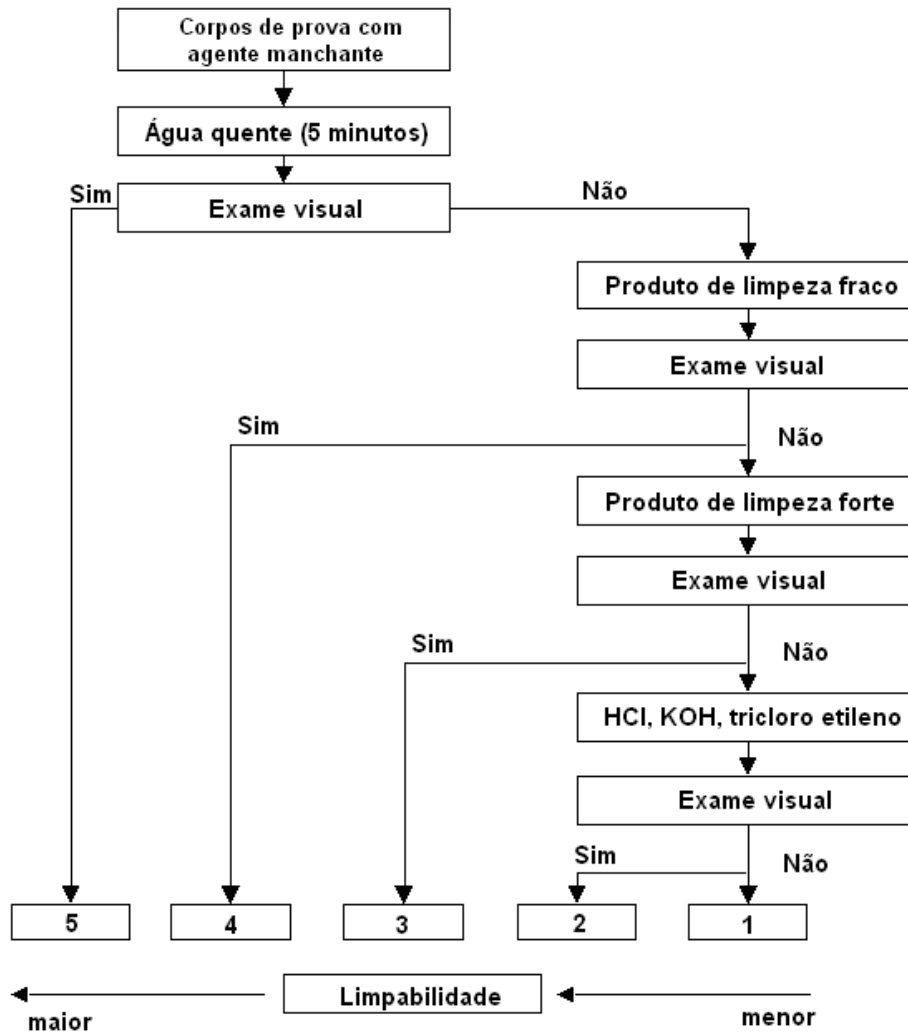


Figura 8.1. Metodologia de classificação dos resultados do teste de resistência ao manchamento.

A classificação obtida, corresponde ao grau de dificuldade de remoção das manchas, assim a classe 1 indica a impossibilidade de remover a mancha, a classe 2, 3, 4 indica a possibilidade de remoção de manchas, conforme o agente aplicado e o produto de limpeza utilizado e finalmente a classe 5 corresponde a maior facilidade de remoção de manchas.

ANEXO 8.6. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO

Os corpos de prova foram secos em estufa, a temperatura de $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$, após resfriar, foram mergulhados verticalmente, nas soluções indicadas na Tabela 8.2, totalmente imerso a uma profundidade de $25\text{mm} \pm 2\text{mm}$.

Os recipientes foram cobertos com vidro relógio para reduzir a evaporação e foi mantido assim por 12 dias, a temperatura ambiente, após este tempo os corpos de provas foram submersos em água corrente por 5 dias e em seguida foi fervido por 30 minutos, mantendo-o totalmente submerso. O excesso de água foi retirado com um pano e em seguida seco em estufa.

Tabela 8.2. Reagentes químicos usados no ensaio de ataque químico.

Classe de reagentes	Agentes agressivos
Produtos químicos domésticos	Cloreto de amônia 100g/L
Produtos para tratamento de água de piscina	Hipoclorito de sódio 20mg/L (13% cloro ativo)
Ácido e álcalis de baixa concentração	Ácido clorídrico 3% Ácido cítrico 100g/L Hidróxido de potássio 30g/L
Ácido e álcalis de alta concentração	Ácido clorídrico 18% Ácido Láctico 5% Hidróxido de potássio 100g/L

A classificação dos corpos de prova ocorreu através do exame da superfície submetida ao ensaio sob vários ângulos a uma distância fixa de (250 ± 10) mm a olho nu, como não foi verificadas alterações na superfície os corpos de prova foram submetidos ao ensaio do teste do lápis, onde algumas linhas foram riscadas com lápis HB, sobre a superfície ensaiada e sobre a superfície não ensaiada e com pano levemente umedecido limpou-se os corpos de prova buscando remover as linhas, a classificação foi feita de acordo com a Figura 8.2.

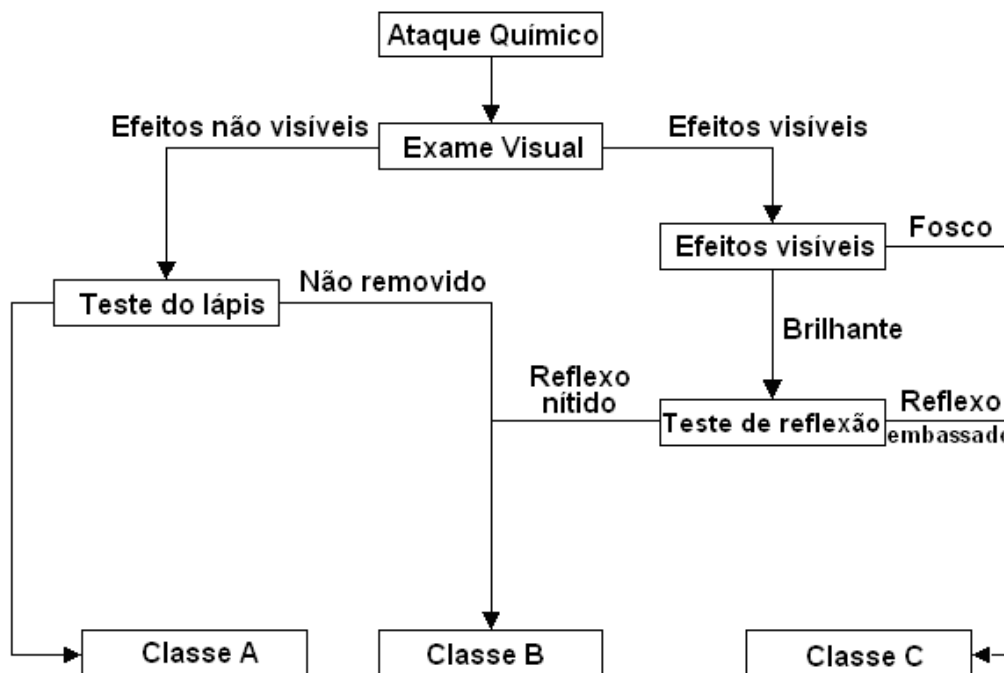


Figura 8.2. Metodologia de classificação dos resultados do teste de resistência ao ataque químico.

A norma ABNT para ataque químico, determina que a classificação dos revestimentos siga os códigos:

- G (“Glanzed”): esmaltado;
- L (“low concentration”): baixa concentração;
- A: resistência química mais elevada (removido o traço de lápis);
- B: resistência química média (não removido traço de lápis);
- C: resistência química mais baixa.

ANEXO 8.7. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À ABRASÃO PROFUNDA

Os corpos de prova foram lavados e enxutos, em seguida foram colados em um suporte para evitar junta aberta (próximos sem estarem em contato) e colocada no aparelho de abrasão, Figura 8.3.

O equipamento foi abastecido com material abrasivo e os corpos foram submetidos a 150 ciclos de rotação, foi retirado e medido o comprimento da cavidade produzida na peça ensaiada. A resistência à abrasão profunda é expressa em volume de material removido (mm^3).



Figura 8.3. Equipamento utilizado para ensaio de Abrasão Profunda (CCB Centro Cerâmico do Brasil. Santa Gertrudes-SP).

ANEXO 8.8. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

O ensaio foi realizado seguindo as especificações das placas cerâmicas com absorção de água menor ou igual a 10%. Os corpos de prova foram imersos verticalmente em água a $(15\pm 5)^{\circ}\text{C}$, sem contato entre si, após 5 minutos as amostras foram retiradas e imediatamente colocadas na estufa e conservadas nela durante 20 minutos com temperatura entre $(150\pm 10)^{\circ}\text{C}$. O processo foi repetido 10 vezes.

Os corpos de prova foram examinados a olho nu para verificar a existência de falhas visíveis.

ANEXO 8.9. DETERMINAÇÃO DA EXPANSÃO POR UMIDADE

Os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C durante 24h, para a eliminação da umidade natural dos mesmos. Em seguida foram requeimados até atingir a temperatura de 550°C , onde foram mantidos por um período de 2 horas. Ficaram dentro da mufla, para resfriar até atingir a temperatura de $(70\pm 10)^{\circ}\text{C}$, sendo em seguida acomodados em um dessecador e mantidos até a medição do comprimento dos corpos de prova (L_0), com exatidão de 0,01mm.

As amostras ficaram submersas em água fervente durante 24 horas consecutivas, mantendo os corpos totalmente submersos, após este período esperou-se atingir o equilíbrio térmico e 3 horas depois foram levemente secos e medidos novamente.

Para cada corpo de prova, foram calculados os valores de expansão por unidade através da Equação 8.4:

$$EU = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 1000 \quad (8.4)$$

ANEXO 8.10. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE ATRITO

Os corpos de prova foram limpos com álcool etílico e posicionados formando uma pista de placas cerâmicas com dimensões mínimas de 250X1000 mm. O aparelho tipo Tortus (Figura 8.4) foi posicionado sobre a superfície, e este deve percorrer uma distância mínima de 150 mm os valores mínimos e máximos foram anotados.



Figura 8.4. Equipamento Tortus utilizado para ensaio de Coeficiente de Atrito (CCB Centro Cerâmico do Brasil. Santa Gertrudes-SP).

Este procedimento foi repetido mais duas vezes intercalado com uma limpeza no deslizador e de maneira análoga sobre a superfície molhada com água.

A determinação do coeficiente de atrito foi feita com os valores medidos no aparelho sobre a superfície molhadas com água e o valor resultante seguiu a classificação de pavimentos da “Transport Road Road Research laboratory”, de acordo com a Tabela 8.3.

Tabela 8.3. Classificação do coeficiente de atrito de pavimentos.

Coeficiente de Atrito	Uso
$A < 0,4$	Satisfatório para instalações normais
$A \geq 0,4$	Recomendado para uso onde se requer resistência ao escorregamento

ANEXO 8.11. EFLORESCÊNCIA

Corpos de prova foram limpos com álcool etílico e em seguida foram colocados em uma bandeja com água sem estar totalmente submersos.

Uma lâmpada infravermelha foi instalada a uma altura de ± 40 cm e ficou ligada por 10 dias, o nível de água foi completado quando necessário (Figura 8.5).



Figura 8.5. Ensaio de eflorescência.

ANEXO 8.12. LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUO

Os corpos de prova foram quebrados e peneirados em peneira com abertura de 9,5 mm, de acordo com a ABNT (1987).

100g de amostra foi colocado no becker de 2L e foi adicionado 1,6L de água deionizada (proporção 16:1). Iniciou-se a agitação e ajustou-se o pH para $(5,0 \pm 0,2)$ mediante a adição de ácido acético 0,5N.

O ajuste de pH foi feito em três etapas: A primeira após 15 minutos, a segunda após 30 minutos e a terceira após 60 minutos contados a partir do final da etapa anterior.

Após a correção inicial do pH, a mistura foi agitada por um período de 24 horas. Terminada a agitação foi adicionada uma quantidade de água deionizada de acordo com a Equação 8.5:

$$m_1 = 4m - m_2 \quad (8.5)$$

onde:

m_1 = massa de água deionizada, em g

m = massa da amostra submetida ao ensaio, em g

m_2 = massa do ácido acético 0,5N adicionado, em g

Após a correção com água deionizada, a fase líquida da mistura foi separada da fase sólida por filtração e o líquido lixiviado foi acondicionados em frascos de polipropileno e mantidos refrigerados para preservação de suas propriedades, antes da realização da análise química.

ANEXO 8.13. SOLUBILIZAÇÃO DE RESÍDUO

Os corpos de prova foram quebrados e peneirados em peneira com abertura de 9,5 mm, de acordo com a ABNT.

250g de amostra foram colocadas em um frasco de 1500mL, foi adicionado 1000mL de água destilada e agitou-se a amostra em baixa velocidade, por 5 minutos, tampou-se o frasco e deixou-se descansar por 7 dias.

Filtrou a solução com aparelho de filtração garnecida de membrana filtrante com 0,45 μm de porosidade, após a filtração, o líquido lixiviado foi armazenado em frasco de polipropileno e mantido refrigerado para preservação de suas propriedades, até a realização da análise química, os líquidos lixiviados foram submetidos à análise química.