

## Estudo da Utilização de Resíduo Sólido Proveniente do Processo de Fabricação de Fritas para a Produção de Esmaltes Cerâmicos

Luiz Otávio da Soller Zanata<sup>a</sup>, Vitor de Souza Nandi<sup>ia\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, SC, Brasil

\*e-mail: [vitorsnprof@gmail.com](mailto:vitorsnprof@gmail.com)

**Resumo:** Este artigo reporta os resultados de um estudo referente ao reaproveitamento do resíduo filtrado do processo de fusão da frita e do material decantado nas valas de captação de efluentes líquidos existentes no interior de uma fábrica de colorifício na adição em um esmalte cerâmico. O emprego deste resíduo na formulação de um esmalte possibilita uma alternativa de redução de custos industriais e valorização do resíduo. Assim, uma quantidade representativa do resíduo foi coletada, secada e caracterizada por meio de análise química, difratometria de raios X, determinação da distribuição de tamanhos de partículas e análise dilatométrica. Depois de caracterizado, testou-se a viabilidade de aplicação do resíduo selecionado como matéria-prima no desenvolvimento de um esmalte cerâmico. Foram formuladas misturas de esmalte todos comparados com padrão de produção, em percentuais de 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0%, 15% e 20%. As misturas foram então aplicadas em placas cerâmicas tipo monoporosa e queimadas a 1150 °C no ciclo total de 22 min. As análises realizadas de dilatometria, botão de escorrimto e análise visual, mostraram que a incorporação do lodo cerâmico não comprometeu as propriedades do esmalte cerâmico desenvolvido. Os resultados obtidos comprovaram a possibilidade de valorização do resíduo como matéria-prima cerâmica. Os resultados obtidos com a incorporação de até 20% de resíduo foram semelhantes aos resultados obtidos com o esmalte branco padrão.

**Palavras-chave:** resíduo, esmalte cerâmico, valorização de resíduos, revestimento cerâmico.

### 1. Introdução

No mundo globalizado a competição entre as empresas tem sido acirrada em todos os setores, intensificando a cada dia a busca contínua de desenvolvimento tecnológico. Novas metodologias se difundem rapidamente, novos produtos são lançados a todo instante. A capacidade de oferta é quase sempre maior que a demanda. É neste cenário que cada vez mais se intensifica a competição entre as empresas.

Atualmente, a indústria de revestimentos cerâmicos brasileira é a segunda maior produtora e consumidora de revestimentos cerâmicos. A disseminação do uso da cerâmica em diferentes ambientes aliados à crescente incorporação de conceitos de sustentabilidade contribuiu para o desenvolvimento no setor cerâmico no Brasil<sup>1</sup>.

Diante deste cenário de crescimento das indústrias cerâmicas brasileiras se destacam também as indústrias fornecedoras de matéria-prima. Estes insumos são em sua grande maioria naturais. Após a mineração, os materiais são beneficiados. As matérias-primas sintéticas geralmente são fornecidas prontas para uso, necessitando apenas, em alguns casos, de um ajuste de tamanho de partícula<sup>2</sup>.

As regras deste mercado competitivo também se aplicam aos fornecedores que cada vez mais vêm buscando soluções no intuito de fornecer produtos de qualidade com baixo custo de produção. Esse crescimento foi alcançado através de novos processos produtivos, e devido à excessiva extração desordenada de matéria-prima e irresponsabilidade no destino dos resíduos no passado hoje há uma discussão em torno da questão ambiental.

No Brasil, a frita é o principal produto da indústria de colorifícios. Esta pode ser comercializada in natura ou adicionada com outras matérias-primas naturais ou sintéticas, formando composições de engobes, esmaltes, granilhas e tintas serigráficas. Em 2010 foram produzidas pela indústria de Colorifícios aproximadamente 500 mil toneladas de fritas. O Brasil possui cerca de 17 empresas produtoras de frita, a maioria delas concentra-se próxima aos dois grandes polos cerâmicos nacionais no interior de São Paulo (região de Santa

Gertrudes) e no interior de Santa Catarina (região de Criciúma). A expansão da indústria de colorifícios está diretamente ligada à indústria de revestimentos cerâmicos que é a maior consumidora de fritas e derivados<sup>3</sup>.

As fritas cerâmicas são materiais de natureza vítrea, preparadas por fusão em temperaturas elevadas (em torno de 1500 °C), a partir da combinação de matérias-primas de natureza mineral (quartz, feldspatos, caulins, etc.) e química (boratos, carbonatos, etc.). As fritas permitem flexibilidade na aplicação das matérias-primas usadas na cerâmica, aumentam o intervalo de queima dos esmaltes, permitem uma maior uniformidade no vidro, reduzem o aparecimento de defeitos superficiais originários do corpo cerâmico e conferem ao produto acabado uma textura superficial mais lisa, brilhante e impermeável<sup>4</sup>.

O resíduo que será analisado neste trabalho deriva da lavagem do chão da fábrica e da água utilizada na fusão da frita onde o material leve é arrastado pelas calhas até o decantador. Ao atingir uma determinada altura o material que ficou contido no fundo é retirado por uma máquina (pá carregadeira) e deixado ao sol para retirada da umidade, facilitando seu transporte. Após a secagem todo material é armazenado em Box permanecendo ali até o momento que o mesmo é encaminhado para descarte em aterro sanitário.

Em geral esse resíduo contém alguns elementos que o classificam como Classe I (perigoso) conforme NBR 10004/2004<sup>5</sup>.

Um fator de extrema importância que deve ser considerado favorável ao reaproveitamento refere-se às necessidades energéticas associadas a algumas vias de reciclagem, que são menores do que as necessárias na extração e tratamento das matérias-primas. A destinação dos resíduos sólidos de maneira ambientalmente correta tem sido amplamente estudada nos últimos anos, sendo a indústria cerâmica vista como grande potencial de geração e também de absorção desses resíduos sólidos. Por uma questão estratégica, grande

parte dos resíduos sólidos gerados pelo setor cerâmico é reaproveitada no próprio ciclo produtivo<sup>6</sup>.

Existem inúmeros trabalhos que relatam a incorporação de resíduos nas composições de produtos de cerâmica vermelha, tais como: resíduo de mármore e granitos<sup>7</sup>, minério de ferro<sup>8</sup>, resíduo galvânico<sup>9</sup>, resíduo da indústria de papel<sup>10</sup>, resíduo de bauxita – lama vermelha<sup>11</sup> entre outros.

Alguns outros tipos de resíduos foram estudados no intuito de incorporá-los no segmento cerâmico, como por exemplo, na utilização de resíduos de tinta automobilística na formulação de massas cerâmicas para telhas, como matéria-prima para a produção de material cerâmico ambientalmente correto<sup>12</sup>. Também pode ser reutilizado o lodo gerado na ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) de placas cerâmicas de revestimento, sendo incorporado e avaliado nas propriedades finais de tijolos, onde foram preparadas composições com adições entre 1 e 15% em massa de lodo, queimadas a 950 °C<sup>13</sup>. A utilização do lodo proveniente de ETE de uma indústria cerâmica fabricante de placas cerâmicas de revestimento, incorporando-o na própria massa como matéria-prima também foi estudado<sup>14,15</sup>.

Há poucas referências acerca da utilização do resíduo oriundo do processo de fabricação de fritas na produção de materiais vítreos, mesmo sabendo que a utilização de outros tipos de resíduos na composição de vidros tem sido fonte de estudo, já que a estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos químicos. Entretanto, a maioria dos trabalhos tem dado ênfase na obtenção de materiais vitrocerâmicos, pois a cristalização controlada do vidro permite a obtenção de materiais a partir de matérias-primas com elevados teores de impurezas e heterogeneidades encontradas nos resíduos gerados em larga escala<sup>16,17</sup>. A utilização de escória de alto forno, por exemplo, mostrou grande viabilidade técnica e econômica. Além disso, outros resíduos sólidos têm apresentado elevado potencial para fabricação de materiais vitrocerâmicos, como resíduos de incineração de lixo urbano e industrial, resíduos de mineração, resíduos de diversos processos industriais, cinza de termoeletrônicas entre outros.

Relativamente, há outras técnicas de imobilização de substâncias perigosas, mas a vitrificação assegura algumas vantagens: incorporação na rede “desordenada” do vidro de quase todos os elementos da tabela periódica; as propriedades do vidro ou vitrocerâmico obtido são totalmente independentes dos materiais de partida (naturais ou resíduos), dependendo unicamente da composição química final; ajuste de propriedades pelo uso de tecnologias bem conhecidas de fabricação do vidro e otimização de algumas características por cristalização; redução significativa de volume; formulações vítreas flexíveis e capazes de acomodar variações processuais e de características (químicas e físicas) dos materiais<sup>18</sup>. A possível desvantagem está relacionada aos custos do processo que muitas vezes são superiores aos de deposição. Além disso, as alternativas de fabricação, em número e tipo de produtos, são muito mais restritas que no caso de materiais cerâmicos convencionais.

Junto, a utilização de lodo ou raspas oriundas das ETE's das indústrias de colorifícios para fabricação de vidrados é pouco estudada para algumas aplicações, como por exemplo, para a obtenção de esmaltes cerâmicos. Neste caso outros resíduos industriais são utilizados, como os resíduos do setor metalúrgico<sup>19</sup> e do setor de anodização de artefatos de alumínio<sup>20</sup>. Em relação ao primeiro, foram estudadas oito composições vítreas, mas apenas duas delas resultaram adequadas para envase, com adição de óxido de lítio, considerado um forte fundente em suas formulações. Os materiais vítreos foram caracterizados através de análise térmica diferencial e difração de raios X o que possibilitou a obtenção de informações que permitiram caracterizar o material obtido como amorfo<sup>19</sup>. Em relação ao resíduo de anodização de artefatos de alumínio,

é possível aplicá-lo no desenvolvimento de materiais cerâmicos contendo alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como matéria-prima na formulação de engobes, esmaltes e fritas. O estudo apontou que a incorporação do lodo não causou alterações negativas nas propriedades dos produtos cerâmicos desenvolvidos<sup>20</sup>. Para as aplicações realizadas neste caso, os resultados foram satisfatórios, demonstrando a possibilidade de utilização deste resíduo como matéria-prima para fabricação de insumos para produção de placas cerâmicas de revestimento. O lodo proveniente da fabricação de placas cerâmicas foi reutilizado na produção de engobe para a produção de listelos<sup>21</sup>. Também se pode desenvolver esmaltes a partir desse resíduo, com sua aplicação em placas para pavimentos cerâmicos<sup>22</sup>.

Na prática, a valorização do resíduo é concretizada com a transferência da tecnologia de reciclagem para o setor industrial e, conseqüentemente, com a produção de um novo material ou produto em uma escala comercial. A interatividade e colaboração dos diversos setores envolvidos no processo, como os geradores do resíduo, potenciais consumidores, órgãos responsáveis pela gestão do ambiente e das instituições de pesquisa envolvidas, são fundamentais para se alcançarem os objetivos em qualquer projeto de valorização de resíduos<sup>18</sup>.

Baseado neste contexto, o objetivo deste trabalho é utilizar o resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) de uma indústria de colorifício cerâmico, como fonte de matéria-prima na composição de um esmalte para produção de placas cerâmicas de revestimento tipo monoporosa.

## 2. Materiais e Métodos

O resíduo sólido, denominado “raspas” empregado nesse estudo foi cedido por uma empresa de colorifício da região sul de Santa Catarina. As raspas são obtidas como resíduos filtrados do processo de fusão da frita, também a partir do material decantado nas valas de captação de efluentes líquidos existentes no interior da fábrica. Esse material é arrastado por gravidade no interior das calhas até um tanque (retangular com largura 1,50 m, comprimento de 8 m e profundidade de 2 m) por processo de decantação. As partículas mais pesadas tendem a se depositar na parte inferior do tanque. Em uma etapa seguinte, esse material é retirado com ajuda de uma máquina (pá carregadeira) e exposto ao sol por um período de aproximadamente sete dias para redução da umidade e conseqüentemente facilitando o transporte para o *box* onde permanece até o momento de ser retirado e transportado para o aterro sanitário.

Para realização deste trabalho, inicialmente o resíduo sólido foi homogeneizado com o auxílio de uma máquina (pá carregadeira) no próprio *box*. Deste resíduo foi retirada uma alíquota de 100 kg para realização dos estudos, coletados em cinco pontos diferentes para que a amostra fosse representativa. Por meio do processo de quarteamento, a amostra foi homogeneizada e reduzida a 10 kg para ensaios laboratoriais, sendo o material restante armazenado em sacos plásticos.

A amostra separada (10 kg) foi em uma etapa posterior seca em estufa de laboratório (Fanem 315 SE) a 85 ± 5 °C com ventilação forçada por 24 h para eliminação e cálculo do percentual de umidade. O cálculo foi realizado conforme Equação 1.

$$\%U = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- %U= Percentual de umidade da amostra (%)
- P<sub>i</sub> = Massa inicial (g)
- P<sub>f</sub> = Massa final após secagem da amostra (g)

Após a secagem, a amostra foi desagregada em almofariz e peneirada em peneira com malha de 35 mesh (500 µm). Em seguida,

a distribuição de tamanhos de partículas foi determinada em um difratômetro a laser (Cilas modelo 990 seco).

Parte da amostra foi analisada quimicamente por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX, Bruker modelo S2 RANGER). Para identificação das fases cristalinas utilizou-se difratometria de raios X em um difratômetro Siemens modelo D5000 com radiação Cu K $\alpha$  (40 kV, 25 mA). Finalmente foi avaliado o comportamento térmico do resíduo sólido por meio do coeficiente de expansão térmica linear (dilatometria) realizada em um aparelho BP Engenharia RB 3000-20.

No intuito de verificar a característica visual do resíduo, foi realizada a moagem a úmido em moinho excêntrico de alta rotação (900 rpm), Servitech CT242, modelo Mill, jarro de porcelana (500 mL) e esferas de alumina, contendo 70% de bolas pequenas e 30% de bolas médias (tamanho das bolas), por 15 min com 35% de massa de água. A barbotina resultante foi aplicada em placa cerâmica de revestimento do tipo monoporosa, com um auxílio de um binil com abertura de lâmina 0,6 mm (Servitech) e encaminhada para a queima em um forno laboratorial (Icon, modelo FCC-450/6) a 1150 °C, com ciclo de 22 min e patamar de 5 min.

Como procedimento inerente e necessário à aplicação apropriada de esmaltes cerâmicos, formulou-se uma composição padrão (STD) como apresentada na Tabela 1 a qual foi utilizada como referência, e mais seis testes alternando a quantidade de resíduo para cada formulação. Cada composição foi moída por via úmida em moinho excêntrico durante 15 min e adição de 35% em massa de água.

Ao fim do processo de moagem, as suspensões obtidas foram peneiradas em peneira malha 80 mesh (177  $\mu$ m) e analisadas do ponto de vista reológico utilizando métodos de controle industrial, isto é, densidade, tempo de escoamento e resíduo. A medida da densidade foi executada com Picnômetro (Servitech). A análise do tempo de escoamento foi realizada com auxílio do Copo Ford (Servitech), abertura de 4 mm. O percentual de resíduo foi determinado por meio da Equação 2.

$$\%R = \frac{\left(\frac{Ps}{d}\right)}{\%Sol.} \quad (2)$$

Onde:

- %R = Percentual de resíduo;
- Ps = massa da amostra seca;
- d = Densidade da amostra;
- % sol = % sólidos da amostra.

Utilizando-se um binil com abertura de lâmina de 0,6 mm (Servitech), foi feita a aplicação das formulações sobre placas cerâmicas tipo monoporosa (20 cm  $\times$  20 cm), as quais foram introduzidas em etapa posterior, em uma estufa (Fanem 315 3E) a 110  $\pm$  5 °C por 20 min para posterior queima. Todas as formulações foram aplicadas mediante o padrão (STD). A queima das placas cerâmicas com aplicação das provas foi realizada em forno de laboratório (Icon, modelo FCC-450/6) a 1150 °C, com ciclo total de 22 min e patamar de queima de 5 min. Também foi realizado o ensaio de botão de escorrimto, foi confeccionado um botão (disco com

5 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura) para cada amostra o qual foi fixado sobre uma placa de cerâmica de revestimento tipo monoporosa. Esta placa foi, então, posicionada com uma inclinação com relação à horizontal de 45° no interior de um forno mufla (Quimis modelo Q318S) a 1100 °C por 2,5 h.

Como método avaliativo final, foi realizada análise visual das aplicações, e os ensaios de colorimetria e brilho. O ensaio de colorimetria foi realizado em um colorímetro Hunter Lab (Color QUEST). A escala de leitura colorimétrica empregada foi a do sistema de coordenadas cromáticas com base no espaço de cor CIELAB L\*a\*b\*, onde L\* mede a luminosidade e tem uma variação de branco (100) a preto (0), a\* é uma indicação de cromaticidade na direção do verde se assumir valores negativos (-a\*) e na direção do vermelho se assumir valores positivos (+a\*) e b\* é uma indicação de cromaticidade na direção do azul se assumir valores negativos (-b\*) e na direção do amarelo se assumir valores positivos (+b\*). O brilho das superfícies foi medido por meio do comportamento da reflexão da luz na superfície das aplicações mediante um medidor de brilho superficial (Sanwa Kenma, modelo Gloss Checker IG-310), ângulo de 60°, com escala de medida em unidade de brilho (UB).

Após o procedimento final de análise das formulações, foi determinada a melhor condição para possível composição de um esmalte industrial tipo monoqueima. Como critério complementar aos ensaios já mencionados, foi considerada também a quantidade de resíduo empregada, isto é, aquela composição que utilizaria maior quantidade desse material e, portanto, acarretaria em uma maior valorização do resíduo.

Juntamente à formulação escolhida, outras matérias-primas comumente empregadas na formulação de um esmalte tipo monoqueima para o processo de fabricação via seca, foram adicionadas. Em seguida as suspensões (esmaltes) padrão e teste foram moídas e preparadas com valores de resíduo, tempo de escoamento e densidade de acordo com procedimentos adotados na empresa de Colorificio, onde: resíduo (# 325 mesh) entre 1,5 e 2,0%, tempo de escoamento entre 30 e 60 s e densidade entre 1,78 e 1,82 g/cm<sup>3</sup>.

As duas suspensões foram aplicadas em uma placa cerâmica de revestimento via seca já engobada, com um auxílio de um binil com abertura de lâmina 0,3 mm (Servitech) e queimada em um forno laboratorial (icon, modelo FCC-450/60) a 1130 °C, com ciclo de 40 min e patamar de queima de 5 min. Para assim, avaliar visualmente as características de superfície do esmalte padrão, ou seja, se o teste manteve as mesmas condições do padrão.

### 3. Resultados e Discussões

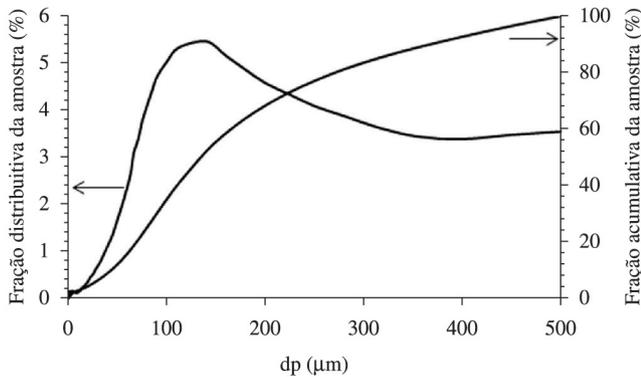
O percentual de umidade do resíduo em estudo foi de 27,5%, o que não o impossibilita de sua utilização. A Figura 1 mostra a curva de distribuição granulométrica do resíduo, onde se observa uma distribuição de tipo monomodal de tamanhos de partículas, com tamanhos de partículas variando entre 0,02 e >500  $\mu$ m. Esta faixa granulométrica pode ser considerada adequada para as composições de esmaltes, assim como para o emprego em outras áreas da cerâmica, sem que seja necessário o processo de moagem. O diâmetro médio de partícula (d50) encontrado foi aproximadamente 134  $\mu$ m (Figura 1).

**Tabela 1.** Formulações realizadas para desenvolvimento do trabalho.

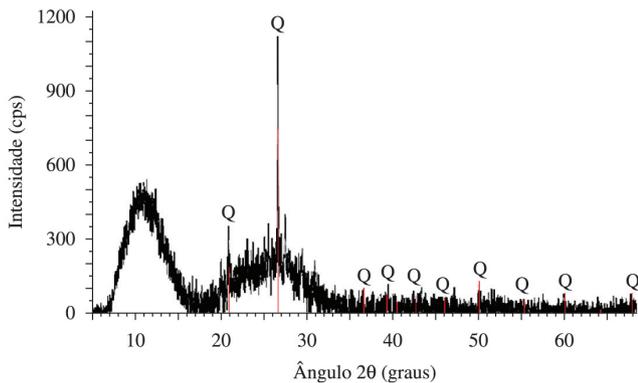
| Material           | STD (%) | T1 (%) | T2 (%) | T3 (%) | T4 (%) | T5 (%) | T6 (%) |
|--------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Frita transparente | 90      | 87,5   | 85     | 82,5   | 80     | 75     | 70     |
| Caulim             | 9,7     | 9,7    | 9,7    | 9,7    | 9,7    | 9,7    | 9,7    |
| Resíduo            | 0       | 2,5    | 5      | 7,5    | 10     | 15     | 20     |
| CMC                | 0,2     | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    |
| TPF                | 0,1     | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    |

**Tabela 2.** Composição química do resíduo selecionado para este trabalho.

| Análise química (% em massa) do resíduo |                                |                  |                   |      |       |                                |                  |                  |      |      |      |                               |     |
|---|--------------------------------|------------------|-------------------|------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|------|-------------------------------|-----|
| SiO <sub>2</sub>                        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | MgO  | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZnO  | SrO  | PbO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | PF  |
| 59,10                                   | 8,50                           | 3,60             | 2,40              | 1,00 | 13,20 | 0,30                           | 1,90             | 1,00             | 2,40 | 0,10 | 0,05 | 0,70                          | 1,0 |



**Figura 1.** Distribuição de tamanhos de partículas (dp) do resíduo.

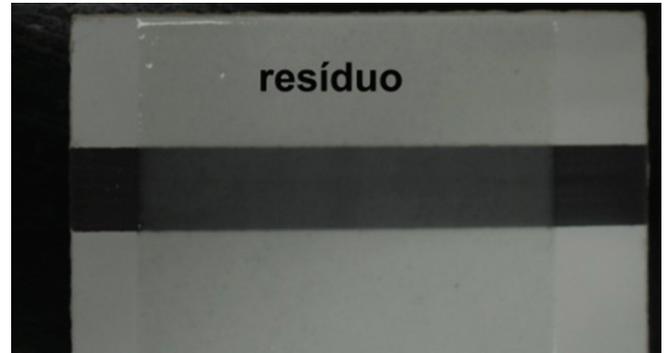


**Figura 2.** Difratograma de raios X do resíduo. Q: quartzo-α (SiO<sub>2</sub>).

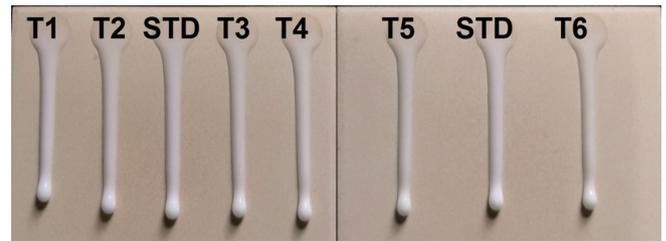
A Tabela 2 apresenta a composição química do lodo/resíduo cerâmico. O resultado de análise química mostrado na Tabela 2 indica um elevado teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, principais componentes encontrados em materiais vítreos e massas cerâmicas. Como o padrão trata-se do material (produto final) entregue aos clientes a empresa onde o trabalho foi realizado não permitiu a apresentação deste resultado no intuito de proteger suas formulações.

A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presente no material atua como refratário e estabilizante, aumentando a viscosidade do fundido e diminuindo o coeficiente de expansão térmica linear (CETL) do material. A SiO<sub>2</sub> é um formador de vidro que contribui para o aumento da resistência química, da dureza e a diminuição do CETL. Na análise química observou-se também a presença de óxido de ferro que, embora em pequena quantidade, pode diminuir a transparência e modificar a coloração da frita produzida. A presença de ZrO<sub>2</sub> (1,0%) melhora o índice de alvura do resíduo. O ZnO (2,40%), por outro lado, pode colaborar para a obtenção de um vidrado com textura superficial mais sedosa. Entretanto, dependendo da temperatura de queima e da quantidade adicionada (acima de determinados teores) pode tornar o material mais suscetível a ataques químicos.

Pode-se observar na Figura 2 que o resíduo apresenta majoritariamente a fase cristalina de quartzo-α (SiO<sub>2</sub>, cartão n° 5-490). Além disso, percebe-se certa quantidade de fase amorfa



**Figura 3.** Aplicação do resíduo puro (queima a 1150 °C com ciclo de 22 min em base de monoporosa engobada).



**Figura 4.** Distância percorrida (escorrimento) pelas fritas produzidas com resíduo após tratamento térmico a 1100 °C por 1 h, em plano (placa cerâmica) inclinado a 45°.

neste material, devido a ser um resíduo proveniente do processo de fusão de fritas.

O CET do padrão é de  $58,7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  do resíduo encontrado foi de  $66,8 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , medido no intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 325 °C, sua temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) 642 °C, de acoplamento (T<sub>a</sub>) 674 °C e ponto de amolecimento (T<sub>w</sub>) foi de 706 °C. Considerando os valores obtidos nesse ensaio, o resíduo poderia ser empregado na formulação e produção de engobes e esmaltes sem que haja qualquer alteração prejudicial no seu processamento. O CETL final de cada composição irá depender de uma forma direta de todas as matérias-primas que serão utilizadas no seu desenvolvimento considerando sua fração volumétrica e da curva de queima.

A Figura 3 demonstra a aplicação do resíduo em seu estado natural, apresentando-se com cor clara com algumas contaminações, porém não o impediu de ser utilizado.

No setor cerâmico, uma medida indireta da viscosidade de um fundido de uma frita é obtida por meio do ensaio de botão de escorrimento. Na Figura 4 é possível verificar que com a adição do resíduo as formulações não tiveram um comportamento muito diferente com relação ao padrão, ou seja, as quantidades adicionadas não irão causar danos no processo de sinterização do esmalte.

A Figura 5 apresenta o padrão comparado com os demais testes, pode-se perceber que, ao aumentar-se o teor de resíduo, o material apresenta-se com uma maior opacidade. Visualmente, nota-se essa diferença a partir do T2, ou seja, suas quantidades estão superiores a 5%.

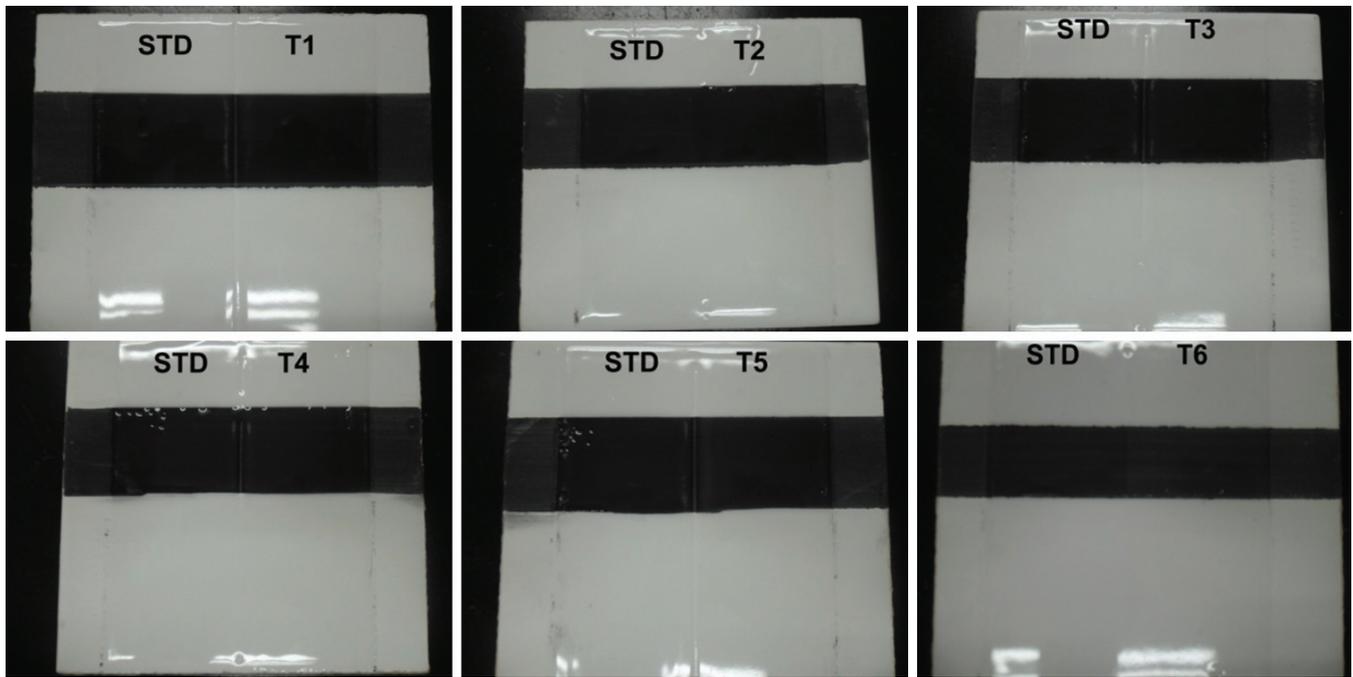


Figura 5. Fotografias das peças cerâmicas onde foram aplicados resíduos nas formulações como mostra a Tabela 1 (queimadas a 1150 °C para todas com ciclo total de 22 min).

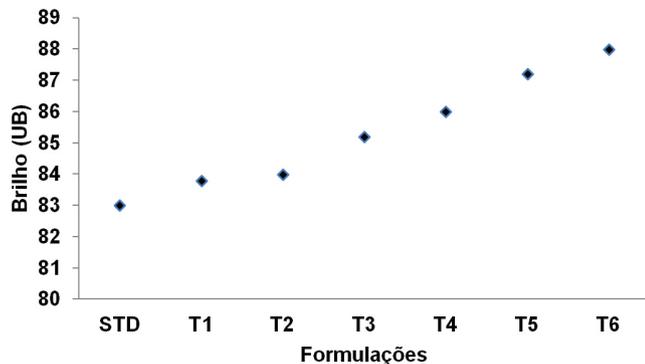


Figura 6. Gráfico do ensaio de brilho relacionado aos testes realizados.

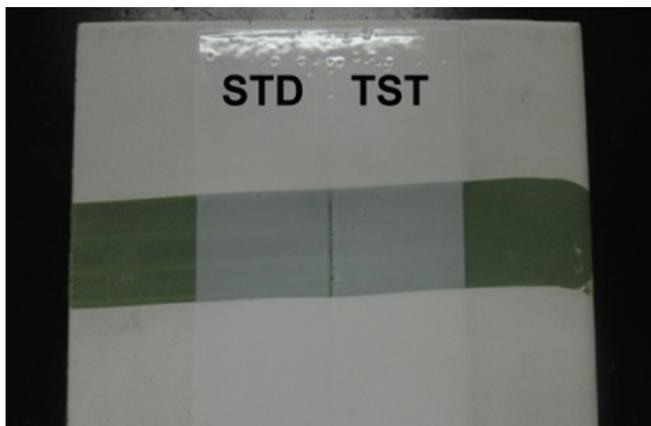


Figura 7. Fotografia da peça com aplicação do T6 – 20% na formulação do esmalte comparado ao padrão.

A partir dos resultados das coordenadas colorimétricas descritas na Tabela 3, foi possível verificar que, quanto maior a quantidade de resíduo, maior foi sua diferença de cor demonstrada pelo  $\Delta E$  apresentando o valor máximo de 2,05.

Tabela 3. Resultado da análise colorimétrica realizada com os testes comparados ao padrão.

| Testes           | T1   | T2   | T3   | T4   | T5   | T6   |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Média $\Delta E$ | 0,28 | 0,31 | 0,97 | 1,64 | 1,89 | 2,05 |

O resultado do ensaio de brilho de superfície das formulações aplicadas em função da diferença de percentuais de resíduo é mostrado na Figura 6, onde obteve um desvio padrão médio de 0,85. Verificou-se que o brilho foi intensificado à medida que foram introduzidas maiores quantidades de resíduo. Isso se deve em função dos teores de óxidos modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), já que os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  alojam-se nos interstícios dos tetraedros de silício, reduzindo a força de ligação com os átomos de silício e aumentando seu brilho. Assim também se justificam as baixas temperaturas de amolecimento e acoplamento desse material.

Considerando-se como critério de escolha da quantidade de resíduo em maior percentual (T6 – 20%). Esta foi empregada para que se obtivesse um esmalte branco. Entretanto, esta formulação apresentou um maior índice de alvura comparada com o padrão (Figura 7). Esse efeito provavelmente está relacionado aos teores de óxidos opacificantes (1,90% de  $\text{TiO}_2$  e 1,0% de  $\text{ZrO}_2$ ) na estrutura do resíduo.

#### 4. Considerações Finais

Este trabalho apresentou resultados referentes à caracterização do resíduo sólido obtido como resíduos filtrados do processo de fusão da frita, como também o material decantado nas valas de captação de efluentes líquidos existentes no interior da fábrica. O resíduo sólido é constituído majoritariamente de quartzo- $\alpha$  e certa quantidade de fase amorfa. Possuem tamanhos de partículas variando entre 0,02 e  $>500 \mu\text{m}$ , o resíduo pode conter material Perigoso, segundo Norma ABNT NBR 10004:2004<sup>23</sup>. O CET do resíduo encontrado foi de  $66,8 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , medido no intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 325 °C, sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) 642 °C, de acoplamento ( $T_a$ ) 674 °C e ponto de amolecimento ( $T_w$ ) foi de

706 °C, por possuir teores de óxidos modificadores (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O), a medida que se aumenta o resíduo ocorre também um aumentando em seu brilho.

Com base no estudo realizado, conclui-se que o resíduo em questão tem potencial para ser reutilizado na produção de esmaltes cerâmicos em quantidades definidas de até 20%, principalmente por apresentar quantidade maior de alvura comparado com o padrão.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq, a CAPES e às empresas que apoiaram o desenvolvimento deste trabalho.

## Referências

1. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES - ANFACER. **O mercado brasileiro**. São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=159&n=brasil>>. Acesso em: 22 maio 2013.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ABCERAM. **Cerâmica no Brasil: considerações gerais**. São Paulo, 2012. Disponível: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=50>>. Acesso em: 22 maio 2013.
3. PRADO, U. S.; BRESSIANI, J. C. Panorama da indústria cerâmica brasileira na última década. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 7-11, 2013.
4. BARREDA, M. F. G. **Estudio cinetico de la disolución de componentes de una frita en medio acuoso**. 2005. 307 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas)-Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, 2006.
5. NANDI, V. S. et al. Caracterização de resíduo sólido de ETE da Indústria Cerâmica de revestimento. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 2, p. 32-35, 2012.
6. CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1-2, p. 34-37, 2008.
7. SILVA, J. B. et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica**, v. 51, p. 325-330, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132005000400004>
8. SOUZA, C. C. I.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Matéria**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2008.
9. BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 6, p. 42-45, 2002.
10. PINHEIRO, R. M. et al. Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 220-227, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762008000100027>
11. SGLAVO, V. M. et al. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 3, p. 245-252, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00156-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00156-9)
12. MENDES, T. C. et al. Uso de Resíduo de Tinta Automobilística para a Fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 5-6, p. 39-42, 2009.
13. GARCIA, C. M. et al. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. S343-S348, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.016>. PMID:21723033
14. FERNANDES, P. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte I: ensaios laboratoriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 26-34, 2003.
15. FERRARI, K. R. et al. Ações para a diminuição da geração de resíduos na indústria de revestimentos cerâmicos e a reciclagem das "raspas". Parte I: resultados preliminares. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 38-41, 2002.
16. STRNAD, Z. Glass ceramic materials. In: STRNAD, Z. **Glass science and technology**. Prague: Elsevier, 1986.
17. PANNHORST, W. Glass ceramic: state-of-the-art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 219, p. 198-204, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00270-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00270-6)
18. PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias**. 2006. 235 f. Tese (Doutorado)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
19. SERPA, E. C. S. N. **Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
20. SARTOR, M. N. et al. Aluminum anodizing sludge used to fabricate engobes, glazes and frits. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 5, p. 9201-9208, 2008.
21. VELHO, P. L. T.; BERNARDIN, A. M. Reaproveitamento de lodo de ETE para produção industrial de engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 2, p. 20-23, 2011.
22. NANDI, V. S. et al. Reaproveitamento de lodo cerâmico de estação de tratamento de efluentes para a produção de esmaltes. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 4, p. 34-37, 2010.
23. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT - **NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.