

## Reutilização da Água da Estação de Tratamento de Efluentes em Esmaltes de Monoporosa

**Aline Ribeiro<sup>a,b</sup>, Israel Brandão Maurício<sup>a,b</sup>, Jonas Volpato Romagna<sup>a,b</sup>,  
Maicon João Bortolatto<sup>a,b</sup>, Paula Bortolatto<sup>a,b</sup>, Priscila Munari Hartmann<sup>a,b</sup>,  
Reginaldo Tassi<sup>a</sup>, Cláudio de Oliveira Modesto<sup>a</sup>,  
Agenor De Noni Jr<sup>a</sup>, Maykon Carginin<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Instituto Maximiliano Gaidzinski – IMG,  
Rua Dr. Edson Gaidzinski, 352, 88845-000, Cocal do Sul, Santa Catarina, Brasil

<sup>b</sup>Alunos do curso técnico de cerâmica

\*e-mail: maykon.carginin@imgnet.org.br

**Resumo:** As indústrias cerâmicas de revestimentos normalmente possuem ferramentas para minimizar o impacto ambiental gerado pelo processo produtivo, como por exemplo, estações de tratamento de efluentes. A água proveniente das lavações de moinhos de esmalte e linhas de esmaltação é tratada e reutilizada parcialmente na moagem via úmida da massa. Este trabalho verificou a possibilidade de utilização dessa água também na moagem de esmaltes. Para isso foi avaliado o comportamento reológico e estético de esmaltes para monoporosa. A adição deste insumo foi realizada gradualmente mantendo os parâmetros de processo os mesmos. Além da utilização de água residual, um ligante a base de amido foi testado no lugar do ligante a base de celulose (CMC) para verificar seus efeitos principalmente sobre a aderência dos esmaltes aplicados nas peças. Os resultados obtidos foram comparados com as características do esmalte padrão. Os resultados laboratoriais mostraram que é possível a utilização de água residual para a produção destes esmaltes, não em sua totalidade, mas sim numa proporção de até 75% de água reutilizada e 25% de água limpa, bem como a utilização do ligante a base de amido.

**Palavras-chave:** esmaltes cerâmicos, águas processuais e meio ambiente.

### 1. Introdução

No processo de fabricação de revestimentos cerâmicos são gerados diversos tipos de rejeitos industriais, tais como efluentes líquidos, emissões atmosféricas e rejeitos sólidos. Estes por sua vez, de acordo com a legislação em vigor, devem ter um destino ou tratamento apropriado. As fontes geradoras de efluentes líquidos são a preparação de esmaltes e linha de esmaltação, sendo que para um processo via úmida, ocorre a geração de efluente líquido da preparação de massa (moagem e atomização), quando estes equipamentos são lavados.

O tratamento de efluentes pode ser realizado através de processos físico-químicos, como peneiramento, equalização, adição de coagulantes, floculantes, decantação e filtro-prensagem. No processo de tratamento em questão, não corre a correção propriamente dita do pH, com adição de ácidos ou bases, mas é regulada com a adição de coagulante, neste caso o sulfato de alumínio, ocorrendo uma “superdosagem”, fato este comprovado pela análise química da água apresentada na Tabela 1. O zinco apresenta uma alta concentração devido a solubilização das fritas cerâmicas utilizadas nos esmaltes. A água proveniente das lavações de moinhos de esmalte e linhas de esmaltação é tratada e reutilizada parcialmente na moagem via úmida da massa.

Para a decoração dos revestimentos cerâmicos esmaltados é necessário a produção (moagem) de esmalte e aplicação do mesmo. A suspensão de esmalte cerâmico é uma composição de frita, caulim e aditivos. Como trata-se de uma operação que requer produtos de alto valor agregado, o nível de contaminantes deve ser o menor possível.

O comportamento reológico dos esmaltes cerâmicos é fundamental para o seu manuseio, armazenamento e aplicação. Para isso é necessário verificar se a qualidade da água utilizada afeta as características técnicas e estéticas do mesmo<sup>2</sup>. Sendo assim, o objetivo

deste trabalho é verificar as características dos esmaltes cerâmicos utilizando a água proveniente da estação de tratamento de efluentes, verificando as propriedades reológicas, estéticas e técnicas. O segundo objetivo é avaliar o comportamento reológico e estético, principalmente a aderência a cru destes esmaltes, utilizando um ligante a base de amido em substituição ao caboximetilcelulose (CMC).

### 2. Fundamentação Teórica

#### 2.1. Viscosidade

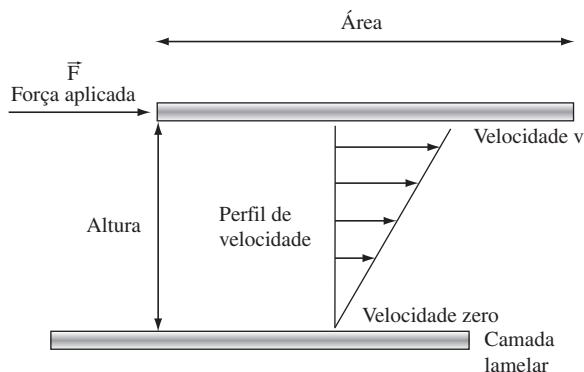
Quando uma corrente de fluido escoar sobre uma placa, o fluido adere ao sólido ao longo da interface sólido/líquido, formando camadas laminares. Esta adesão é resultado da ação de forças na interface, sendo estas responsáveis pela tensão interfacial sólido-fluido. Se a placa estiver em repouso diz-se que a velocidade do fluido na interface é zero. Ao longo das camadas podem existir variações de velocidade que fazem com que o fluido escoe laminarmente. Podendo assim também definir taxa de cisalhamento como a relação entre a velocidade e a espessura das camadas laminares, conforme pode ser visualizado na Figura 1<sup>4</sup>.

Através deste modelo, Newton observou que existe uma relação proporcional, entre os fluidos, entre a tensão aplicada sobre as placas com a taxa de cisalhamento, sendo que a constante de proporcionalidade deste sistema é chamada de viscosidade do fluido, conforme demonstrado pela Equação 1<sup>1,4</sup>.

$$\tau = \frac{F}{\alpha} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

**Tabela 1.** Análise química das águas.

Parâmetro	Permitido	E.T.A.	E.T.E.
pH (22,0 °C)	6,0 a 7,0	6,89	6,7
Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )	1,00	0,12	7,77
Dureza total (mg.L <sup>-1</sup> )	-	20,7	103
Sulfatos (mg.L <sup>-1</sup> )	-	16,4	148



**Figura 1.** Modelo de Newton para definir a viscosidade. Adaptado de Pandolfelli et al.<sup>4</sup>.

Este modelo representa muito bem o comportamento reológico de suspensões diluídas e de grande parte dos líquidos puros, como água e álcool, por exemplo, a estes denominamos de fluidos newtonianos. Entretanto, existe uma gama de fluidos que não seguem o modelo de Newton, ou seja, a correlação existente entre a tensão e a taxa de cisalhamento diferente da relação de proporcionalidade, portanto, estes fluidos são denominados não newtonianos, onde se enquadram as barbotinas cerâmicas.

### 2.2. Comportamento reológico de suspensões

O comportamento reológico de suspensões concentradas pode ser dividido entre aquelas que dependem da taxa ou tensão de cisalhamento e aquelas que dependem do tempo de cisalhamento ou de repouso. Assim, estas suspensões podem ter um comportamento pseudoplástico ou dilatante, e tixotrópico ou reopéxico respectivamente.

As suspensões ditas pseudoplásticas são dependentes da taxa ou tensão de cisalhamento aplicada, ou seja, quanto maior a tensão menor será a viscosidade aparente do fluido, conforme indicado na Figura 2a. Este comportamento se deve a diversos fatores, como por exemplo, sua área superficial, dimensão, interação entre as partículas, concentração entre outras. Pode-se considerar como causa majoritária a interação entre as partículas, já que estamos falando de suspensões concentradas.

Já aquelas ditas dilatantes são caracterizadas pelo aumento do valor da viscosidade aparente com a elevação do valor da taxa ou tensão de cisalhamento aplicada ao fluido, conforme está demonstrado na Figura 2b. Os fatores que contribuem para o surgimento deste comportamento podem ser a elevada rugosidade da superfície das partículas e seu formato assimétrico elevando o atrito entre as mesmas, dificultando a passagem do fluido entre elas.

Os comportamentos tixotrópico e reopéxico são dependentes de uma taxa ou tensão de cisalhamento constante em função do tempo, onde para o primeiro ocorre a redução da viscosidade e para o segundo um aumento na viscosidade<sup>3,4</sup>.

## 3. Procedimento Experimental

### 3.1. Seleção do esmalte

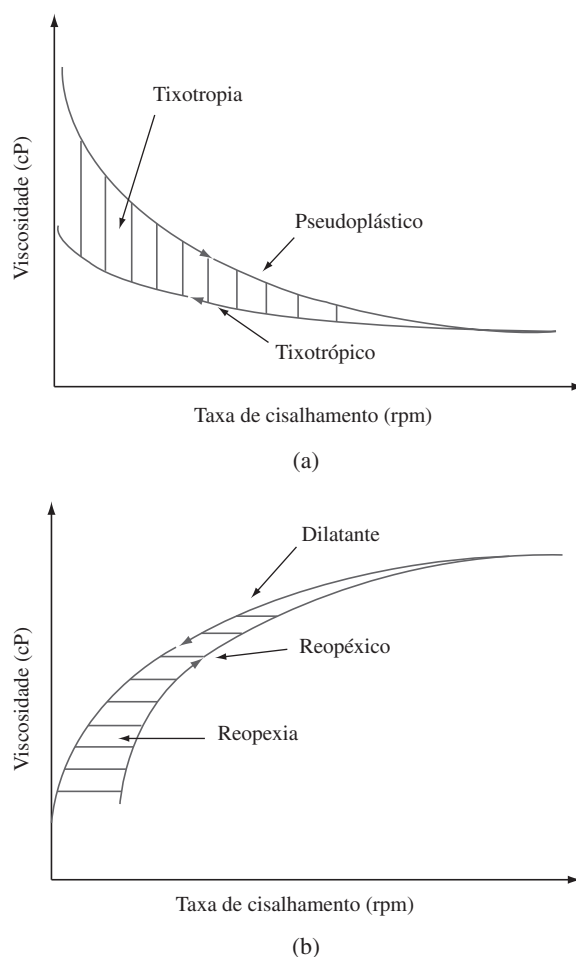
Para avaliar o efeito da adição de água residual no comportamento reológico e nas características técnicas e estéticas de esmaltes cerâmi-

cos é prudente que este seja mais sensível as alterações dos aditivos ou insumos empregados no mesmo. Assim o produto selecionado foi um esmalte branco brilhante de monoporosa. Em sua composição compreende basicamente fritas (~90%), caulim (~10%), outras cargas cristalinas (quartzo, alumina, silicato de zircônio), tripolifosfato de sódio e carboximetilcelulose (CMC).

### 3.2. Formulações desenvolvidas

As cargas de esmaltes foram preparadas de acordo com a formulação padrão, sendo que a água utilizada no processo de moagem segue a proporção apresentada pela Tabela 2. Para verificar o comportamento da formulação do esmalte padrão em presença do ligante a base de amido foram elaboradas algumas formulações substituindo o CMC.

A moagem ocorreu em moinho laboratorial gira - rápido de 1000 mL até ser atingido o resíduo de moagem padrão na malha de 325 mesh (45 µm). A carga de bolas utilizada foi de 13 a 23 mm e 500 gramas de material seco.



**Figura 2.** Representação do comportamento reológico; a) Pseudoplástico/Tixotrópico; e b) Dilatante/Reopéxico.

**Tabela 2.** Formulações de água desenvolvidas.

Composição	Água da ETA	Água da ETE
C1	100	0
C2	75	25
C3	50	50
C4	25	75
C5	0	100

### 3.3. Caracterização reológica

Os ensaios laboratoriais realizados para caracterização reológica destes esmaltes foram densidade, pH, curvas de defloculação e tixotropia.

As curvas de defloculação foram elaboradas utilizando como defloculante o tripolifosfato de sódio (TPF), variando de 0 a 0,4%, utilizando um viscosímetro analógico do tipo Brookfield Modelo RVF com velocidade de 20 rpm. Para avaliação da tixotropia foram utilizadas as velocidades de 2, 4, 10 e 20 rpm.

### 3.4. Análise da aderência do esmalte

A avaliação da aderência do esmalte a cru foi realizada medindo a perda de massa do mesmo após a passagem de um objeto cortante sobre a camada de esmalte aplicada. O esmalte foi aplicado, numa peça já engobada, com um binil de abertura de 0,5 mm (Figura 3).

O equipamento utilizado possui uma base, onde são colocadas as peças a serem analisadas e uma haste móvel onde está acoplado o objeto cortante (lâmina). Sobre essa haste móvel são colocados pesos a fim de manter a mesma força aplicada sobre as peças, conforme a Figura 4. Salientando que este método é apenas comparativo e não normatizado.

### 3.5. Variação de tonalidade

As formulações de esmalte foram submetidas ao tratamento térmico no processo industrial, com temperatura máxima de queima de 1145 °C e um ciclo de 40 minutos.

O ensaio de colorimetria foi realizado com espectrofotômetro, marca Glass, utilizando o sistema de leitura CIELab. Para obter melhores resultados foram avaliados diferentes pontos da peça, a fim de ter uma precisão maior dos resultados e estes foram comparados com o esmalte padrão.

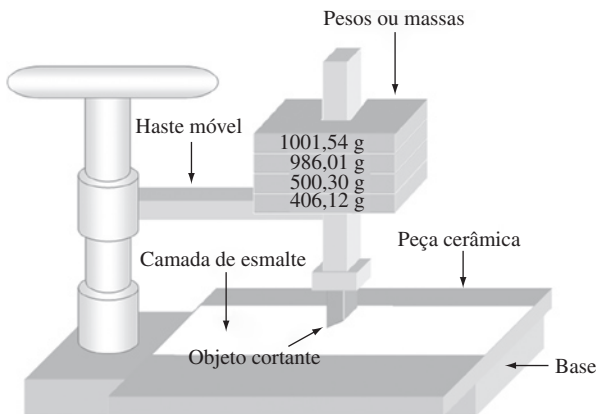


Figura 3. Execução do ensaio de aderência.

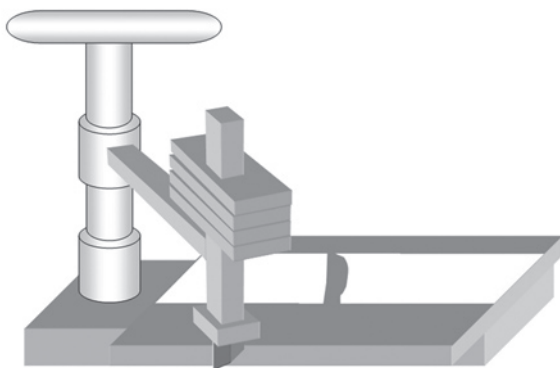


Figura 4. Disposição dos alteres.

### 3.6. Análise da degradação dos aditivos orgânicos

A avaliação do tempo de degradação dos ligantes orgânicos foi realizada preparando-se uma solução aquosa de 4% e deixada em temperatura ambiente. Estas foram monitoradas através do valor da viscosidade e pH.

### 3.7. Teste em escala piloto

Após análise dos resultados obtidos em laboratório foi realizado um teste em escala piloto, em condições industriais, a fim de verificar a reprodutibilidade dos melhores resultados.

A moagem da formulação aprovada em laboratório foi realizada em moinho de bolas com capacidade para 100 kg de material seco. A suspensão obtida foi caracterizada pelos parâmetros de processo (resíduo de moagem, tempo de escoamento e densidade). O esmalte foi peneirado em malha 125 mesh com o objetivo de eliminar qualquer impureza grosseira.

Após o descanso, o esmalte foi aplicado por vêu-campana, utilizando para este procedimento, peças engobadas de monoporosa com dimensões de 33 x 45 cm. A camada de esmalte utilizada seguiu as orientações da ficha técnica para este produto (140 ± 3 g).

Durante a aplicação do esmalte foi monitorado o tempo de secagem do mesmo considerando a temperatura da peça em aproximadamente 57 °C.

Com as peças ainda cruas, realizaram-se dois testes de aderência, um quantitativo (pelo método laboratorial descrito anteriormente) e outro qualitativo (utilizando a Serigráfica Rotocolor) para verificar se a camada de esmalte manter-se-ia aderida ao mesmo.

Após isso as peças foram queimadas em forno industrial, com temperatura máxima de 1134 °C e ciclo de 45 minutos. Onde foi avaliado a incidência de defeitos, colorimetria, marca d'água, dureza ao risco e ataque químico.

Para o ensaio de marca d'água colocou-se metade da peça imersa em água e deixou-se por 15 minutos, sendo as peças analisadas visualmente, conforme procedimento e especificação industrial.

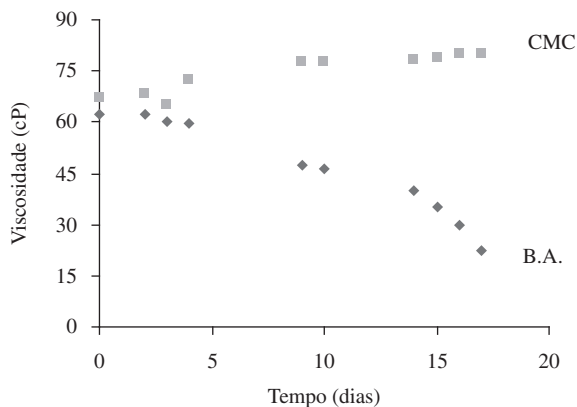
Para o ensaio de ataque químico utilizou-se 5 peças de aproximadamente 10 x 10 cm, fixando um cilindro de PVC sobre a superfície. Os cilindros foram preenchidos com as soluções até um nível de (20 ± 5) mm. A seguir cobriu-se com o vidro de relógio e manteve-se a temperatura ambiente. As soluções cloreto de amônio, hipoclorito de sódio e ácido cítrico permaneceram em contato com a superfície por 24 horas e o ácido clorídrico e o hidróxido de potássio por 96 horas. Removeu-se a solução, limpou-se a superfície com álcool etílico comercial, deixando secar em estufa por 2 horas, conforme procedimento e especificação descritos na norma NBR 13818<sup>5</sup>.

O ensaio de dureza ao risco foi realizado utilizando 3 peças inteiras, onde riscou-se com o mineral (da escala de Mohs) de referência sobre a superfície a ensaiar, esta foi examinada visualmente, para identificar os riscos provocados pelo mineral, conforme procedimento descrito na norma NBR 13818.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Análise da degradação dos aditivos orgânicos

Os resultados mostram que até o quinto dia o valor da viscosidade não sofre alterações significativas, mas a partir do sexto dia, a viscosidade da solução com ligante a base de amido, começa a sofrer alterações, conforme demonstrado na Figura 5. Desta forma podemos perceber que existe uma pequena restrição para o uso deste insumo, caso o esmalte seja armazenado por um período muito longo, mas é possível a utilização de biocida para minimizar este efeito.



**Figura 5.** Curvas de defloculação das formulações realizadas.

#### 4.2. Caracterização reológica

O comportamento reológico dos esmaltes elaborados a partir do uso de até 75% de água da ETE mostrou-se próximas das características do esmalte padrão, conforme apresentado na Figura 6. A viscosidade inicial desta curva mostra valores acima do padrão devido a uma concentração elevada do íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e da dureza da água. Esta viscosidade pode ser corrigida pela adição de defloculante na suspensão.

A Figura 7 mostra as curvas de defloculação das formulações com o ligante à base de amido, comparadas com a formulação padrão. As curvas com 0,10 e 0,36% do ligante a base de amido apresentam viscosidades iniciais elevadas, porém a curva com 0,10% se comportou de maneira muito semelhante ao ligante a base de celulose (CMC), em quantidade menor de ligante, proporcionando, a princípio, um consumo menor deste insumo.

A tixotropia dos esmaltes elaborados com adição de água da E.T.E. apresentou uma tendência de redução, Figura 8. Este é um fator interessante para aplicação fabril, pois o esmalte apresentaria menor tendência de variação da viscosidade durante o período de trabalho.

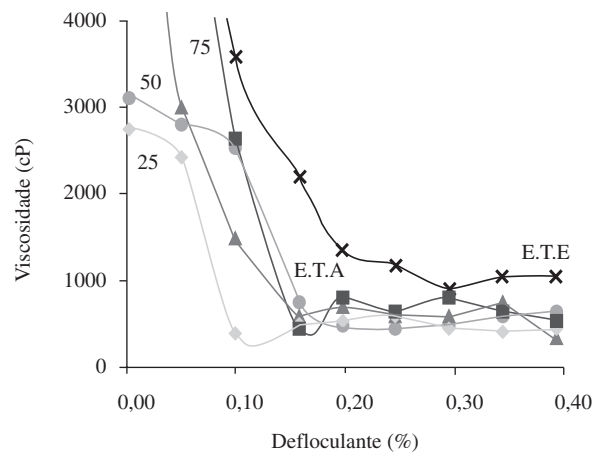
#### 4.3. Aderência a cru do esmalte ao suporte

No ensaio de aderência do esmalte a cru, à medida que aumentou o percentual de água da E.T.E., houve um acréscimo na perda de massa, como observa-se na Figura 9. A justificativa para um aumento da perda de massa do esmalte, com a utilização da água da E.T.E., deve-se ao fato da dureza da água estar acima do normal, comprovando assim, a existência de íons de  $\text{Ca}^{++}$  que aumentam o valor desta, fazendo com que a aderência do esmalte seja prejudicada. Porém, durante o teste em escala piloto, a perda de massa do esmalte produzido com até 75% de água da E.T.E., apresentou uma redução na perda de massa, se comparado com o esmalte padrão, conforme valores apresentados na Tabela 3, sendo que esta diferença não é significativa.

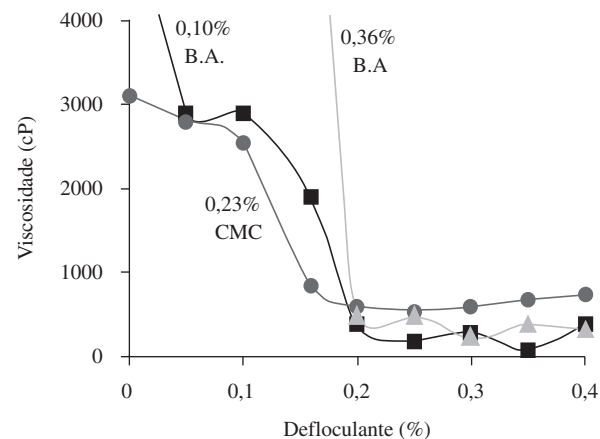
A utilização do ligante a base de amido proporcionou ao esmalte uma diminuição significativa na perda de massa, portanto uma maior aderência do esmalte ao suporte. Este ganho de aderência se deve ao fato do poder adesivo do ligante ser maior, fazendo com que as partículas constituintes do esmaltes fiquem unidas, conforme apresentado pela Figura 9.

Esta característica também foi verificada em escala piloto e de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, o valor para a perda de massa do esmalte com 0,10% de ligante foi de 0,83 g, valor este menor do que o valor para o esmalte padrão.

Com o objetivo de comprovar qualitativamente estes resultados, as peças esmaltadas foram serigrafadas em condições industriais, por



**Figura 6.** Curvas de defloculação das formulações realizadas.



**Figura 7.** Curvas de defloculação das formulações realizadas.

sua vez à camada de esmalte crua não apresentou descolamento ou qualquer outro tipo de defeito.

#### 4.4. Tempo de secagem

Durante os ensaios laboratoriais o tempo de secagem de todas às formulações testadas não demonstraram variações significativas, tanto com água da E.T.E como as formulações com ligante a base de amido, conforme apresentado na Figura 10. Analisando criteriosamente, a formulação que apresentou um menor tempo de secagem foi com 75% de água da E.T.E., sendo este um resultado satisfatório, implicando em um possível aumento da produtividade.

No teste em escala piloto pode-se observar que a água da E.T.E. apresentou a tendência de aumentar o tempo de secagem do esmalte em relação à formulação padrão. No entanto, este resultado não irá interferir nas demais etapas do processo se este fosse colocado em produção industrial, conforme apresentado na Tabela 3.

#### 4.5. Variação de tonalidade

A Figura 11 apresenta a variação de tonalidade em função do percentual de água da E.T.E e percentual de ligante a base de amido adicionados no esmalte, em nível laboratorial, mas todos os valores de  $\Delta E$  encontrados estão abaixo do padrão estabelecido por fábrica ( $\Delta E < 1$ ). Portanto, as variações de tonalidade provocadas não são significativas para o processo produtivo.

Durante o teste piloto a variação de tonalidade dos produtos foram praticamente os mesmos obtidos em escala laboratorial, ou seja, esta variação ficou abaixo do padrão permitido pela unidade industrial, conforme valores apresentados na Tabela 3. Os parâmetros da colo-

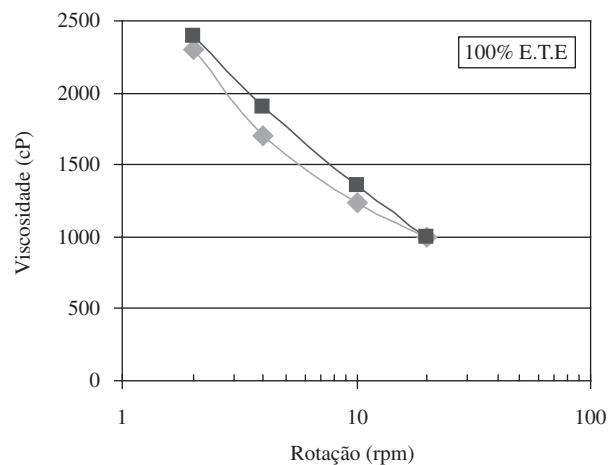
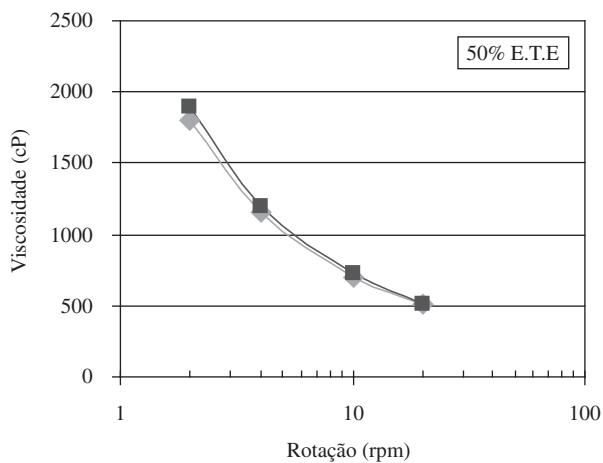
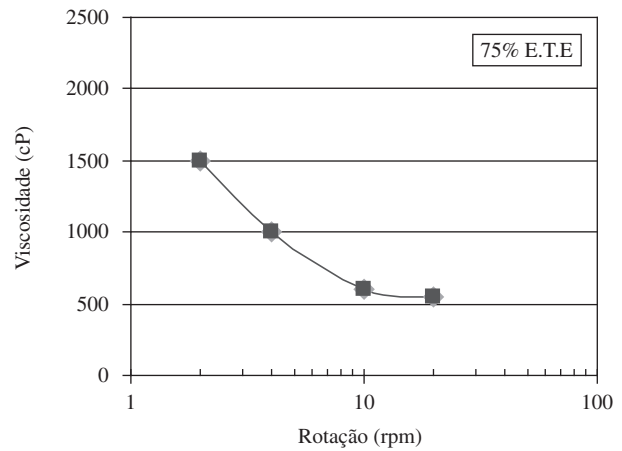
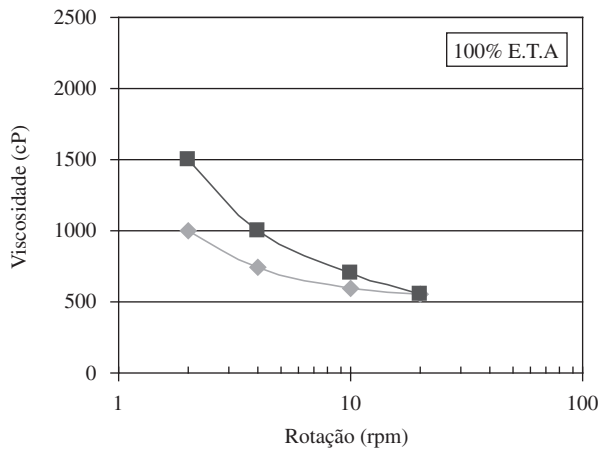


Figura 8. Avaliação da tixotropia dos esmaltes cerâmicos.

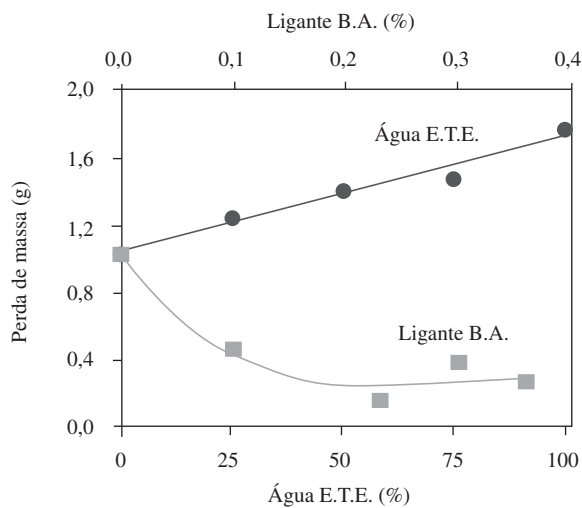


Figura 9. Análise da aderência a cru (perda de massa) das formulações com água da E.T.E.

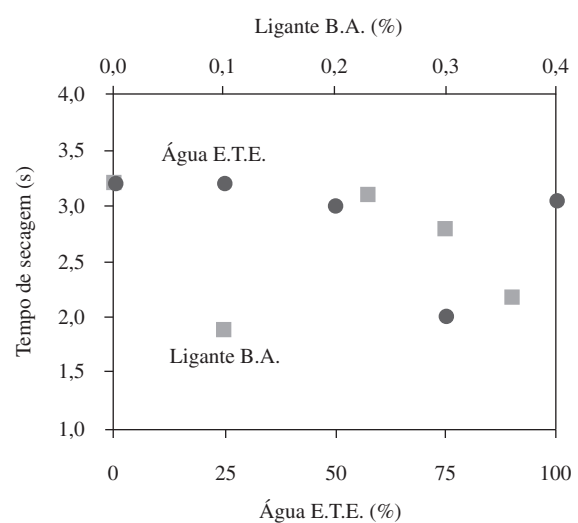


Figura 10. Tempo de secagem da camada de esmalte.

Tabela 3. Resultados do teste em escala piloto.

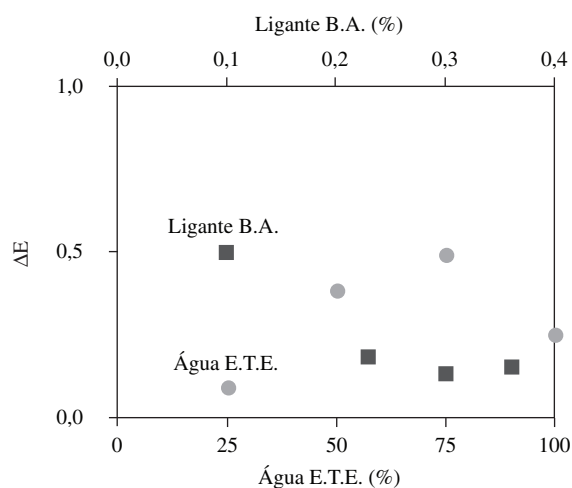
	Perda de massa (g)	Tempo de secagem (s)	$\Delta E$
Padrão	1,03	9,0	-
75% Água da ETE	0,75	10,8	0,54
0,1% Ligante B.A	0,83	8,5	0,66

rimetria (Lh, bH e aH) foram analisados separadamente para melhor avaliação, apresentando uma variação inexpressiva. Salientando que o valor de  $\Delta E$  ficou em 0,54 para a formulação com 75% de água da E.T.E e 0,66 para o ligante a base de amido.

#### 4.6. Produto acabado

As peças produzidas em escala piloto passaram pela inspeção visual, a fim de identificar possíveis defeitos em sua superfície, mas





**Figura 11.** Análise da colorimetria das formulações de água da E.T.E.

não foram encontrados defeitos superficiais, segundo o método da norma NBR 13818.

Após a análise visual, as peças foram submetidas aos ensaios de marca d'água, dureza ao risco e ataque químico, sendo que para o ensaio de marca d'água não houve escurecimento da camada vítrea e para o ensaio de dureza ao risco, as formulações apresentaram a mesma dureza da formulação padrão, ou seja, dureza igual a 3, na escala Mohs.

As peças submetidas ao ensaio de ataque químico não sofreram ataque dos reagentes utilizados, portanto a classe de resistência ao ataque químico para esses vidrados é GLA e GHA, de acordo com a norma NBR 13818.

## 5. Conclusão

Através dos resultados obtidos é possível a utilização de até 75% de água da E.T.E. para a produção de esmaltes cerâmicos, apresentando características dentro dos padrões de processo e produto acabado de revestimentos cerâmicos. O comportamento reológico e as características técnicas e estéticas dos esmaltes foram mantidas. Evitando o aparecimento de defeitos oriundos das técnicas de aplicação como tonalidade, defeitos devido aos íons presentes na água e resistência ao ataque químico.

Na utilização de ligantes a base de amido é necessário realizar a correção das proporções de ligante e defloculante para acertar sua viscosidade. Este demonstrou ser capaz de substituir o atual ligante, o CMC, apresentando melhorias em algumas características dos esmaltes, como aderência a cru, e em outras é necessário realizar pequenos ajustes para sua utilização, como a adição de biocidas para retardar sua degradação.

## Referências

1. Rasteiro, M. et al. Reutilização de Águas Processuais na Preparação de Esmaltes Cerâmicos. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n. 3, p. 24-31, maio/jun, 2005.
2. Moreno, A. et al. Relações entre as Características da Água e o Comportamento Reológico das Suspensões de Esmalte Durante a Moagem. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 7, n. 6, p. 19-26, nov/dez, 2002.
3. Torres, A. et al. Estudo Reológico e do Processo de Aplicação de Camadas Espessuradas de Esmalte através da Técnica de Incavografia. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n. 3, p. 13-18, maio/jun, 2005.
4. Pandolfelli, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000. 224 p.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios**. São Paulo, 1997. 78 p.