

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE AGENTE
FLUXANTE EM CERÂMICA VERMELHA**

THAÍS QUEIROZ GOMES VIGNERON

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Março 2019

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE AGENTE
FLUXANTE EM CERÂMICA VERMELHA

THAÍS QUEIROZ GOMES VIGNERON

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Área de Concentração: Materiais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Março 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

V683

Vigneron, Thaís Queiroz Gomes.

INCORPORACAO DE RESIDUO DA PRODUCAO DE AGENTE FLUXANTE EM CERAMICA VERMELHA / Thaís Queiroz Gomes Vigneron. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

107 f. : il.

Bibliografia: 91 - 107.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Carlos Mauricio Fontes Vieira.

1. Reaproveitamento. 2. Cerâmica vermelha. 3. Resíduo de agente fluxante. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE AGENTE
FLUXANTE EM CERÂMICA VERMELHA

THAÍS QUEIROZ GOMES VIGNERON

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovada em 28 de Março de 2019.

Comissão examinadora:

Micaela Nicolite (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – INEA

Michelle Pereira Babisk (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF

Prof^a. Regina Maria Pinheiro (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – IFF

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) –
UENF - Orientador

AGRADECIMENTOS

- À Deus pela força que tem me dado nas horas mais difíceis dessa jornada;
- Ao meu marido pelo companheirismo, paciência e auxílio em todos os momentos. Obrigada por sempre estar ao meu lado e por me apoiar. Você foi essencial nessa conquista;
- À minha família pelo incentivo e compreensão nos momentos de ausência.
- Aos meus amigos: Virgínia, João e Isabela pela amizade e ajuda prestada. Vocês tornaram os momentos mais descontraídos;
- Ao meu orientador, Carlos Maurício, pela confiança depositada e pelo ensinamento fornecido durante esse tempo. Sem dúvida, foi fundamental para meu amadurecimento científico;
- À Geovana por todo subsídio no laboratório, pela constante ajuda e por tanta experiência concedida. Obrigada por fazer parte dessa jornada;
- Ao prof. Vernilli, da Escola de Engenharia de Lorena – USP, pelo fornecimento do resíduo e pela disponibilidade de equipamentos imprescindíveis à realização desta pesquisa;
- À Zizu pela amizade e por estar sempre disposto a ajudar;
- À Regina Maria Pinheiro e Michelle Pereira Babisk por, gentilmente, aceitarem o convite de compor a banca. Além de Micaela Nicolite, a quem tenho imenso carinho e gratidão pelos momentos compartilhados na USP/Lorena;
- À professora Rosane Toledo pela amizade e ajuda prestada nas análises de DRx;
- À equipe técnica do LECIV pela assistência na execução dos ensaios, em especial ao Cimar, Milton e Vanúzia;
- Por fim, agradeço imensamente a todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

VIGNERON, T.Q.G. (2019). **Incorporação de resíduo da produção de agente fluxante em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF/CCT/LAMAV, 107p.

As atividades industriais têm um elevado potencial de geração de resíduos. A destinação desses resíduos em aterros industriais torna inviável qualquer aproveitamento de materiais recicláveis. Nesse sentido, a inclusão de resíduos em outros ciclos produtivos apresenta-se como uma melhor alternativa econômica e ambiental. Este trabalho teve por objetivo incorporar o resíduo gerado na produção de agente fluxante para lingotamento contínuo de aços em cerâmica vermelha. As matérias-primas utilizadas foram: massa cerâmica e resíduo de agente fluxante. As matérias-primas foram caracterizadas por composição química (FRX), mineralógica (DRX), análise térmica e análise granulométrica, além de análise morfológica para o resíduo. O resíduo foi adicionado à massa cerâmica em percentuais de 0, 5, 10 e 20% em peso. Corpos de prova foram elaborados por extrusão e secos em estufa a 110°C. Logo após, foram submetidos à temperatura de queima de 750, 850, 950 e 1050°C com taxa de aquecimento 2 °C/ min e 3h na temperatura de patamar. Após o resfriamento dos corpos de prova, foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas como: absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas queimadas. A microestrutura das peças queimadas foi avaliada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO). Os resultados indicaram que o resíduo adicionado em 5% influenciou de forma positiva na absorção de água e na resistência mecânica, tornando possível sua incorporação na indústria de cerâmica vermelha. Essa composição, na temperatura de 750°C, atende às normas para fabricação de tijolos furados e, a partir de 850°C, para confecção de telhas. A incorporação do resíduo de agente fluxante na indústria cerâmica pode favorecer a redução da temperatura de sinterização, produzindo materiais de melhor qualidade.

Palavras-chave: resíduo de agente fluxante, reciclagem, cerâmica vermelha.

ABSTRACT

VIGNERON, T.Q.G. (2019). **Incorporation of waste from the production of mold flux in red ceramic**. Dissertation (Masters in Engineering and Materials Science), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF / CCT / LAMAV, 107p.

Industrial activities have a high potential for waste generation. The disposal of these wastes in industrial landfills makes it unfeasible to use recyclable materials. In this sense, the inclusion of wastes in other productive cycles presents itself as a better economic and environmental alternative. The objective of this work was to incorporate the residue generated in the production of mold flux for continuous casting of steels in red ceramic. The raw materials used were: ceramic mass and mold flux waste. The raw materials were characterized by chemical composition (FRX), mineralogical (XRD), thermal analysis and particle size analysis, as well as morphological analysis for the waste. The residue was incorporated to the ceramic mass in percentages 0, 5, 10 and 20 wt.%. These samples were obtained by extrusion, dried at 110 °C and then fired at 750, 850, 950 and 1050 °C in a laboratory furnace. The heating rate was 2 °C/min with 3h soaking at the maximum temperature. Cooling occurred by natural convection inside the furnace after it was turned off. Physical and mechanical properties such as water absorption, linear retraction and mechanical flexural strength of the burned ceramic pieces were evaluated. The microstructure of the burned parts was evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The results indicated that the waste added in 5% positively influenced the water absorption and mechanical strength, making possible its incorporation in the red ceramic industry. This composition, at sintering temperature of 750°C, meets the standards for fabrication of bricks and, from 850°C, for roof tiles. The incorporation of mold flux waste in the ceramic industry can favor the reduction of the sintering temperature, producing better quality materials.

Keywords: mold flux waste, recycling, red ceramics.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. Objetivo geral.....	2
2.2. Objetivos Específicos	2
3. JUSTIFICATIVAS.....	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
4.1. A indústria siderúrgica	4
4.2. Processo de lingotamento contínuo.....	5
4.3. Agentes fluxantes aplicados no lingotamento contínuo.....	11
4.3.1. Propriedades físico-químicas.....	12
4.3.1.1. Taxa de fusão e Temperatura de cristalização.....	14
4.3.1.2. Viscosidade.....	16
4.3.2. Aplicação	21
4.3.2.1. Isolamento térmico.....	23
4.3.2.2. Prevenção contra oxidação	23
4.3.2.3. Absorção de inclusões.....	24
4.3.2.4. Lubrificação.....	24
4.3.2.5. Controle de transferência de calor.....	25
4.3.3. Processo de fabricação	25
4.4. Resíduos.....	29
4.4.1. Resíduos sólidos.....	30
4.4.2. Classificação dos resíduos sólidos	31
4.5. Resíduo de agente fluxante.....	34
4.6. Argila.....	35
4.7. Argilas de Campos dos Goytacazes.....	37
4.8. Massas cerâmicas	40
4.9. Indústria cerâmica	40
4.9.1. Cerâmica vermelha.....	41
4.10. Incorporação de resíduos sólidos em cerâmica vermelha	42

4.11. Utilização de matérias-primas de agente fluxante.....	44
4.11.1. Wollastonita	45
4.11.2. Calcita	45
4.11.3. Quartzo	45
4.11.4. Feldspato	46
4.11.5. Criolita.....	46
4.12. Utilização do resíduo de agente fluxante.....	46
5. MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1. Materiais Utilizados.....	48
5.2. Teste laboratorial.....	48
5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas.....	48
5.2.2. Caracterização das matérias-primas	49
5.2.2.1. Análise mineralógica.....	49
5.2.2.1.1. Difração de Raios X	49
5.2.2.2. Análise química.....	50
5.2.2.2.1. Fluorescência de Raios X.....	50
5.2.2.3. Análise térmica	50
5.2.2.3.1. Análise de calorimetria exploratória diferencial	50
5.2.2.4. Análises físicas	51
5.2.2.4.1. Peneiramento e sedimentação	51
5.2.2.4.2. Análise de área superficial específica.....	52
5.2.2.5. Análise morfológica.....	52
5.2.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	52
5.3. Preparação das formulações	52
5.3.1. Plasticidade (Método de Atterberg)	53
5.4. Processamento dos corpos de prova	53
5.5. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova	55
5.5.1. Densidade aparente a seco e densidade relativa.....	55
5.5.2. Absorção de água.....	56
5.5.3. Retração linear de queima.....	56
5.5.4. Tensão de ruptura à flexão.....	57
5.6. Análise de fases e microestrutural.....	57
5.6.1. Difração de Raios X.....	57
5.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57

5.6.3. Microscopia ótica	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1. Caracterização das matérias-primas	59
6.1.1. Análise mineralógica por difração de Raios X	59
6.1.2. Análise química por fluorescência de Raios X.....	61
6.1.3. Análise de calorimetria exploratória diferencial	63
6.1.4. Análise granulométrica	65
6.1.5. Análise de área superficial específica.....	68
6.1.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura	69
6.2. Ensaio de plasticidade.....	70
6.3. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova	72
6.3.1. Densidade aparente a seco e densidade relativa.....	72
6.3.2. Absorção de água.....	74
6.3.3. Retração linear de queima.....	76
6.3.4. Tensão de ruptura à flexão	78
6.4. Análise de fases e microestrutural dos corpos cerâmicos.....	80
6.4.1. Análise de fases.....	80
6.4.2. Análise microestrutural	83
6.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
6.4.2.2. Microscopia ótica	85
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	88
7.1. Conclusões.....	88
7.2. Sugestões.....	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxo simplificado de produção do aço	4
Figura 2. Formatos típicos dos produtos lingotados.....	7
Figura 3. Vista lateral dos componentes principais da máquina de lingotamento contínuo de aços	8
Figura 4. Esquema simplificado do processo de lingotamento contínuo.....	10
Figura 5. Diagrama esquemático de grãos de matérias-primas de agente fluxante separados por partículas de carbono	15
Figura 6. Representação de um tetraedro de SiO_4^{4-}	18
Figura 7. Estrutura da sílica sólida (A) e da sílica líquida (B).....	18
Figura 8. Representação esquemática de cátions de sódio na estrutura da sílica .	20
Figura 9. Detalhes do molde e das funções do agente fluxante numeradas em: 1 (Isolamento térmico), 2 (Prevenção contra oxidação), 3 (Absorção de inclusões), 4 (Lubrificação) e 5 (Controle de transferência de calor).	22
Figura 10. Esquema exibindo a fabricação da suspensão para granulação via <i>Spray Dryer</i> na Carbox	27
Figura 11. Esquema ilustrando a fabricação de fluxantes esféricos via <i>Spray Dryer</i> na Carbox.....	28
Figura 12. Fotografia obtida no microscópio óptico do agente fluxante esférico produzido pelo método <i>Spray Dryer</i> na Carbox	29
Figura 13. Classificação e caracterização de resíduos sólidos.....	33
Figura 14. Resíduo obtido pela empresa Imerys	34
Figura 15. Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B)	36
Figura 16. Difratoograma de raios X de 4 argilas de Campos dos Goytacazes (K = Caulinita; Gi = Gibbsita; Go = Goetita; L = Lepidocrocita; M = Mica muscovita; P = Pirita e Q= Quartzo).....	38
Figura 17. Fluxograma das etapas que foram realizadas no experimento.....	47
Figura 18. Matérias-primas que foram usadas no experimento	48
Figura 19. Corpos de prova confeccionados e secos.....	54
Figura 20. Difratoograma de raios X da massa cerâmica	59
Figura 21. Difratoograma de raios X do resíduo de agente fluxante.....	61

Figura 22. Curvas de DSC/TG do resíduo de agente fluxante	64
Figura 23. Curvas de DSC/TG da massa cerâmica	65
Figura 24. Distribuição granulométrica da massa cerâmica e do resíduo de agente fluxante	66
Figura 25. Localização das massas cerâmicas no diagrama de Winkler	67
Figura 26. Morfologia das partículas do resíduo de agente fluxante.....	69
Figura 27. Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg	71
Figura 28. Densidade relativa das composições avaliadas.....	74
Figura 29. Absorção de água em função do teor de resíduo incorporado e da temperatura de queima.....	75
Figura 30. Retração linear em função do teor de resíduo incorporado e da temperatura de queima.....	77
Figura 31. Tensão de ruptura à flexão em função do teor de resíduo incorporado e da temperatura de queima.....	79
Figura 32. Difratogramas dos corpos cerâmicos com incorporação de 0% de resíduo após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C	80
Figura 33. Difratogramas dos corpos cerâmicos com incorporação de 20% de resíduo após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C.	82
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura de peças queimadas à 750 °C.	83
Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura de peças queimadas à 1050 °C.	85
Figura 36. Micrografia ótica da superfície de fratura das peças cerâmicas com 0% e 20% de resíduo adicionado.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química dos agentes fluxantes utilizados no lingotamento contínuo	12
Tabela 2. Matérias-primas dos principais constituintes dos agentes fluxantes utilizados no lingotamento contínuo	13
Tabela 3. Efeitos de componentes químicos na propriedade de viscosidade.....	21
Tabela 4. Diferenças qualitativas entre agentes fluxantes provenientes de distintos processos de fabricação.....	26
Tabela 5. Resumo dos gastos com o transporte e disposição do resíduo de agente fluxante pela Imerys.....	35
Tabela 6. Composição química da argila amarela de Campos dos Goytacazes	39
Tabela 7. Composições que foram usadas para as preparações dos corpos de prova.....	52
Tabela 8. Composição química das matérias-primas (% em peso)	62
Tabela 9. Composição granulométrica da massa argilosa e do resíduo de agente fluxante	65
Tabela 10. Valores de superfície específica pelo método BET	69
Tabela 11. Limites de consistência de Atterberg das formulações com teores de resíduo de agente fluxante adicionados	70
Tabela 12. Densidade aparente (DA) a úmido e a seco, densidade aparente relativa ($D_{relat.}$) e densidade real (D_{real}) dos grãos das formulações estudadas	73

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais produzem uma extensa variedade de resíduos sólidos e efluentes contendo componentes perigosos, sendo alvo contínuo de atenção por parte dos órgãos de fiscalização ambiental e de saúde pública (HOORNWEG & BHADA-TATA, 2012). O emprego de tecnologias adequadas, e ecologicamente corretas, resulta numa redução do uso de recursos naturais, da geração de resíduos, de desperdício e poluição (OLIVEIRA & MARTINS, 2003).

A indústria siderúrgica é muito intensiva tanto no que diz respeito aos materiais quanto à energia. Mais da metade da excessiva porção de materiais e energia que entra no processo resulta na produção de resíduos sólidos e de efluentes gasosos. Apesar disso, o aço, geralmente, é nomeado como um material “amigo do ambiente”, por conta do seu elevado potencial de reciclagem (GERVÁSIO, 2008). Nesse contexto, existe a preocupação tanto com os resíduos oriundos dos processos siderúrgicos quanto dos que são provenientes da produção de seus insumos (NOLASCO SOBRINHO & TENÓRIO, 2004).

O agente fluxante é um insumo siderúrgico que merece destaque, sendo constituído por uma mistura de materiais não metálicos. Esse agente é aplicado continuamente sobre o aço líquido, no processo de lingotamento contínuo do aço, na região do molde de cobre refrigerado à água (DIEGO, 2015). O resíduo utilizado neste trabalho é originado da produção do agente fluxante e, de modo geral, é disposto em aterros industriais. Tal ação torna inviável qualquer aproveitamento de materiais recicláveis (NASCIMENTO *et al.*, 2006).

A reciclagem de resíduos industriais é muito vantajosa para as indústrias, sobretudo, em virtude das exigências dos órgãos ambientais (DONDI *et al.*, 1997a). A indústria cerâmica é uma das que se sobressai como uma alternativa promissora para a destinação de resíduos industriais de diversos tipos e origens. Isso porque a incorporação de resíduos à matriz cerâmica oferece inúmeras vantagens como: economia de matérias-primas extraídas, aquisição de produtos com forte apelo ambiental, redução do consumo de energia e de custos (MENEZES *et al.*, 2002 ; VITORINO *et al.*, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este estudo tem como principal objetivo avaliar a incorporação de resíduo de agente fluxante no desenvolvimento de cerâmica vermelha, tendo em vista o aproveitamento do resíduo, bem como verificar as alterações nas propriedades físicas e mecânicas do material produzido.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização química, física, mineralógica e morfológica do resíduo de agente fluxante;
- Identificar a quantidade adequada de resíduo de agente fluxante a ser incorporado em função do seu efeito na trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa;
- Avaliar o efeito do resíduo de agente fluxante nas propriedades físicas e mecânicas dos corpos cerâmicos;
- Definir a temperatura mais apropriada para queima e para produção da cerâmica, com incorporação do resíduo;
- Correlacionar a microestrutura dos corpos cerâmicos queimados com as propriedades físicas e mecânicas obtidas.

3. JUSTIFICATIVAS

A justificativa central desta dissertação é a perspectiva de melhoria da qualidade cerâmica, a partir da adição de resíduo de agente fluxante, além da oportunidade de conferir um destino ambientalmente correto para o resíduo em questão.

O tema do estudo é de muita relevância devido ao fato de que, comumente, os resíduos de agente fluxante, no Brasil, não são reciclados. Desse modo, a interação entre o resíduo e a massa cerâmica pode demonstrar benefícios tanto em propriedades tecnológicas quanto na melhoria da qualidade final do produto.

Vale a pena ressaltar que, utilizando a reciclagem, é possível diminuir o volume de extração de matéria-prima não renovável, as emissões de poluentes e o consumo energético, tendo como reflexo a conservação de recursos naturais.

Com fundamento no aporte teórico manipulado para compor esta pesquisa, verifica-se que a incorporação de resíduo de agente fluxante em cerâmica vermelha ainda não foi abordada, motivo que ratifica a relevância do instrumento de pesquisa.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. A indústria siderúrgica

A siderurgia, no Brasil, é vista como um ramo industrial estratégico, especialmente, por sua capacidade de desenvolver o encadeamento de diversos setores produtivos. Ela pode ser definida como um setor da metalurgia que se dedica ao tratamento e à produção de aço e ferros fundidos (OLIVEIRA & SPERB, 2016).

O aço é uma liga metálica, constituída fundamentalmente de ferro e carbono, onde suas propriedades físicas o enquadram como uma das matérias-primas de maior relevância da indústria de transformação da atualidade (OLIVEIRA & SPERB, 2016).

De acordo com o Instituto Aço Brasil (2015), o processo de produção do aço se divide essencialmente em quatro fases, quais sejam: preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação. A Figura 1 ilustra o fluxo de produção do aço com suas respectivas fases.

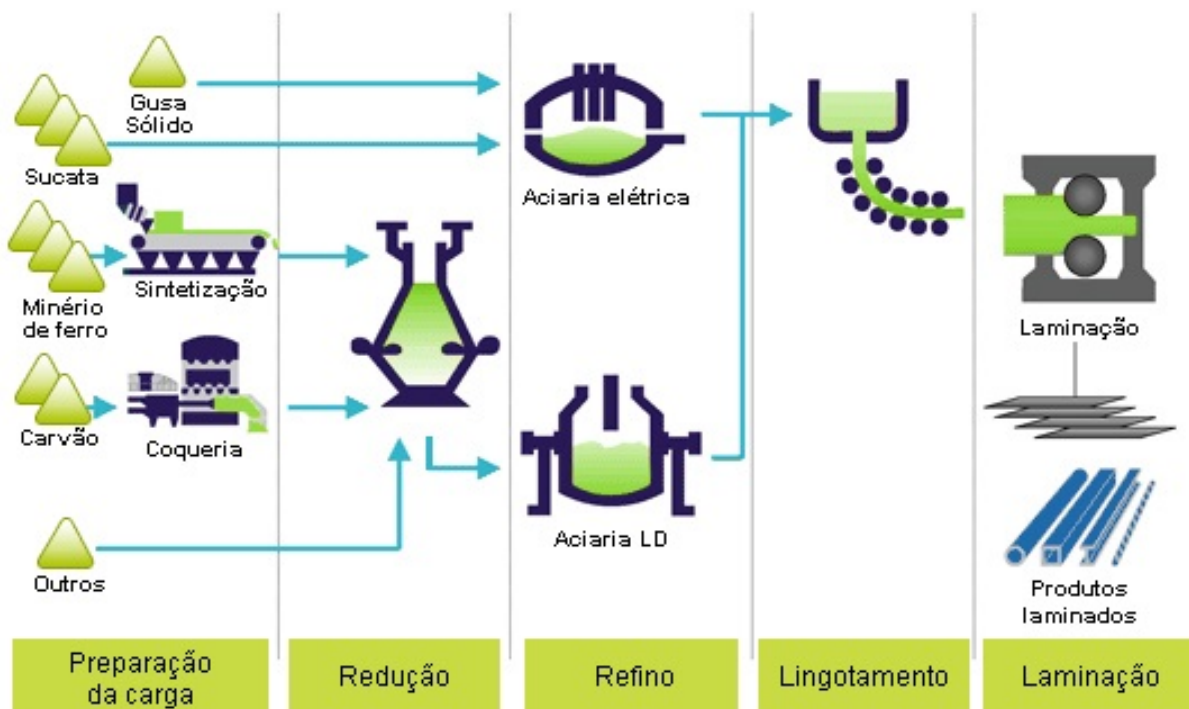


Figura 1. Fluxo simplificado de produção do aço .

FONTE: Instituto Aço Brasil (2015).

A preparação da carga consiste na aglomeração de grande parte do minério de ferro (finos), utilizando cal e finos de coque, resultando em um produto chamado de sinter. Nessa etapa, o carvão é transformado em coque, a partir do seu processamento na coqueria. A redução baseia-se na transformação do minério de ferro em ferro-gusa, que é uma liga metálica com um alto teor de carbono. O refino é a fase em que o gusa líquido ou sólido e a sucata de ferro e aço são transformados em aço líquido. As suas impurezas e parte do carbono também são removidos e, subsequentemente, a maior parte do aço líquido é solidificada, em equipamentos de lingotamento, na forma de produtos semi-acabados, lingotes e blocos. Por fim, a fase de laminação consiste no processamento dos produtos semi-acabados, lingotes e blocos em vários outros produtos siderúrgicos com diferentes finalidades de acordo com suas formas ou composições químicas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015).

No Brasil, as mais relevantes indústrias consumidoras de aço são as de construção civil, de máquinas e equipamentos, automotiva, de utilidades domésticas e comerciais e de bens de capital. Dentre os principais fornecedores da indústria siderúrgica estão as notáveis mineradoras e as várias empresas que produzem ferro-gusa, as quais, no entanto, não são classificadas oficialmente como siderúrgicas (OLIVEIRA & SPERB, 2016).

O processo de produção de aço está intimamente ligado à geração de resíduos, sendo esses provenientes tanto dos próprios processos siderúrgicos quanto a partir da produção dos seus insumos pelas mineradoras e empresas especializadas. A produção desses resíduos industriais, como poeiras e lamas, aumenta à medida que se aumenta a produção de aço (NOLASCO SOBRINHO & TENÓRIO, 2004).

4.2. Processo de lingotamento contínuo de aços

O lingotamento contínuo é um processo extremamente bem sucedido. Mais de 90% da produção mundial de aço adota esse procedimento (MILLS, 2017). Ele é considerado o método mais eficiente de solidificar uma grande quantidade de metais em conformações simples com qualidade consistente (THOMAS, 2004).

Nas últimas décadas do século XX, o procedimento tradicional de converter aço líquido em sólido passou por uma mudança drástica. O processo tradicional, também denominado como lingotamento convencional, baseava-se em colocar o aço líquido, após estar pronto, em moldes individuais. Então, nesses moldes, ele era resfriado até sua inteira solidificação. Como consequência, obtinha-se um produto chamado de lingote, que era submetido, por sua vez, ao aquecimento e laminação na forma de placas, tarugos ou perfis, de acordo com o projeto de cada instalação. Cada lingote era lingotado de maneira independente (MOURÃO *et al.*, 2007).

Logo após a Segunda Guerra Mundial, um esboço piloto deu início à produção contínua de aço. O primeiro equipamento construído foi uma máquina vertical instalada em 1946, na Inglaterra, para produção de tarugo. Desde então, uma série de inovações impulsionaram cada vez mais o processo, transformando-o em um procedimento atraente e competitivo quando comparado ao convencional. O processo de lingotamento contínuo foi introduzido no Brasil pela atual Gerdau Riograndense, antiga Gerdau Sapucaia, em 1960, com uma máquina de tarugos de dois veios. Em 1968, a siderúrgica Dedini iniciou suas atividades com uma máquina de tarugos de três veios (MOURÃO *et al.*, 2007).

A partir daí, o processo de lingotamento convencional tem sido substituído constantemente pelo contínuo, o qual, usualmente, tem um custo de capital mais elevado, porém tem menor custo operacional. As peças produzidas por esse processo encontram-se mais próximas da forma final do produto, desta forma, exigem uma menor deformação subsequente. Isso torna o lingotamento contínuo mais eficaz em termos de energia e custo quando comparado a processos alternativos (THOMAS, 2004).

As características fundamentais do processo de lingotamento contínuo são: elevada produtividade, alto rendimento, viabilidade de se obter um produto com boa qualidade superficial e interna, além de se produzir, com capacidade e versatilidade, diversas especificações de aços (BARRAL, 2006). Assim sendo, esse processo consiste, basicamente, na solidificação do metal fundido em um produto semi-acabado no formato que, de uma maneira geral, pode ser placas finas e grossas, blocos e tarugos, conforme mostrado na Figura 2. É possível, também, obter formas redondas, tiras (com espessura entre 5 e 20 mm) e tiras finas (com espessura inferior à 5 mm) (OTA, 1979; SILVA, 2010).



Figura 2. Formatos típicos dos produtos lingotados.

FONTE: Adaptado de OTA (1979).

O lingotamento contínuo do aço e de suas ligas encontra-se presente na Aciaria LD, que compreende as usinas integradas operando com os processos de redução, refino e laminação, e na Aciaria Elétrica, a qual representa as usinas semi-integradas, que realizam o refino e laminação, Figura 1. A solidificação do aço, por intermédio do lingotamento contínuo, pode ser dividida em algumas etapas de resfriamento que são executadas em sequência, como resfriamento primário e secundário (SILVA, 2010).

O princípio fundamental do lingotamento contínuo baseia-se no vazamento do aço líquido verticalmente de uma panela (local onde é feita a homogeneização e correção da temperatura da massa líquida) em direção a um distribuidor com o auxílio de um tubo longo. O distribuidor, por sua vez, tem a função de fornecer o aço líquido ao molde numa vazão constante (MOURÃO *et al.*, 2007).

A Figura 3 apresenta o diagrama esquemático dos componentes principais de uma máquina de lingotamento contínuo.

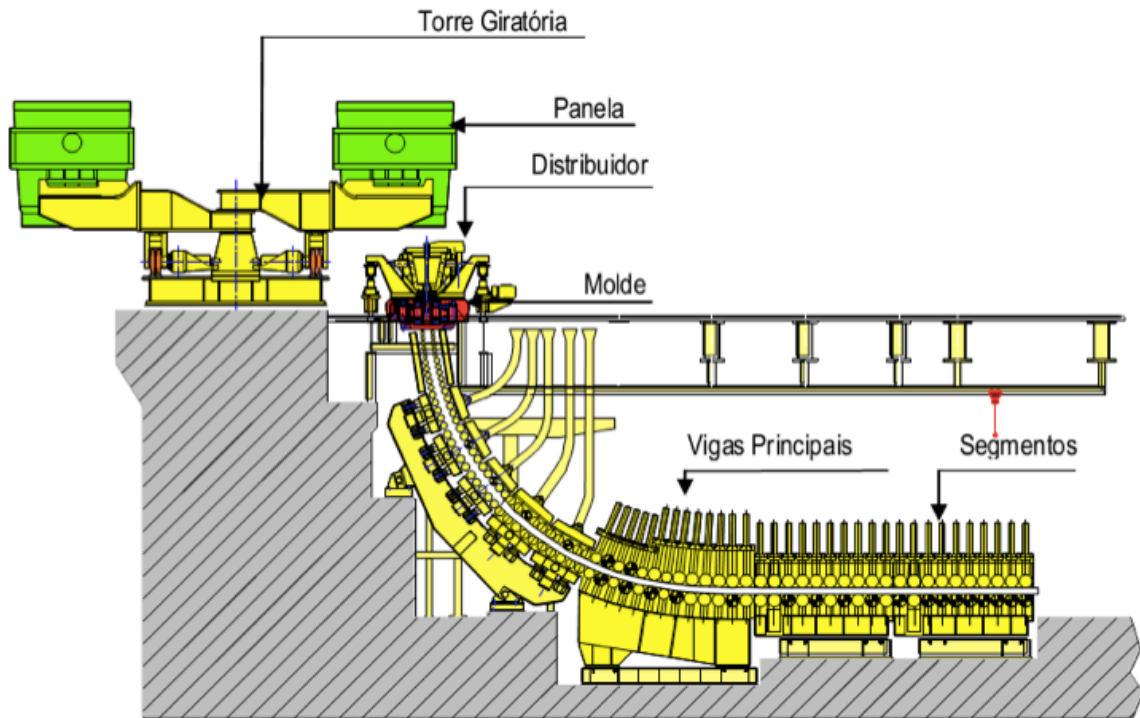


Figura 3. Vista lateral dos componentes principais da máquina de lingotamento contínuo de aços.

FONTE: Diego (2015).

A transferência do aço líquido para molde pode ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes localizados na parte inferior do distribuidor. O primeiro deles é por jato aberto, sem uso de canal de alimentação (tubo ou válvula), em que pode-se realizar proteção contra a atmosfera ou não (SILVA, 2010).

O segundo mecanismo ocorre pela válvula submersa que deve ser aquecida previamente, de forma adequada, a fim de evitar problemas como fissuras por meio de um choque térmico (LI & THOMAS, 2014).

Na técnica conhecida como jato protegido, quando o molde é alimentado a partir da válvula submersa, o agente fluxante é utilizado. Nos processos que envolvem jato aberto, o uso do fluxante não é adotado, uma vez que o fluxo de aço em queda livre poderia deslocar o fluxante provocando inclusões no aço e prejudicando a lubrificação (DIEGO, 2015).

Durante essa transferência do aço líquido, busca-se diminuir a oxidação do metal e a incorporação de inclusões pelo material solidificado. O uso da válvula submersa permite a ocorrência desse evento, visto que não há contato do metal com o ar. Além disso, é possível fazer a injeção de argônio, através da válvula submersa, com a finalidade de impedir que as inclusões sólidas fiquem aderidas às paredes da válvula, uma vez que essa aderência pode promover o entupimento da mesma e, até mesmo, uma eventual interrupção do processo (THOMAS *et al.*, 1997).

O resfriamento primário tem início no molde que, normalmente, é feito de cobre. Nele, o calor é extraído a partir de suas paredes, por onde circula água (SARASWAT *et al.*; MILLS, 2007).

O menisco, que está situado na parte superior do molde, significa uma superfície curva que é formada na extremidade superior de uma coluna de líquido contida em um tubo, Figura 4 (THOMAS, 2004). Nesse local, ocorre intensa extração de calor; deste modo, o aço dá início a sua solidificação criando uma pele que se forma de fora para dentro. Essa pele, ou casca solidificada, deve ser suficientemente espessa a ponto de suportar a pressão que o aço líquido exerce (pressão ferrostática) e as solicitações mecânicas externas (DIEGO, 2015).

Com o objetivo de evitar aderência do veio sobre a superfície interna do molde, esse é submetido a um movimento oscilatório na direção do lingotamento. Esse movimento do molde compreende o estripamento negativo que significa o período em que o molde tem um movimento descendente mais acelerado que o veio (PEREIRA, 2004).

Além disso, outro procedimento para prevenir essa aderência, consiste no abastecimento de agente fluxante continuamente no interior do molde, o qual forma um filme de escória líquido capaz de lubrificar essa região entre o veio e o molde (MILLS, 2016). A Figura 4 exibe um esquema sintetizado de um veio desse processo.

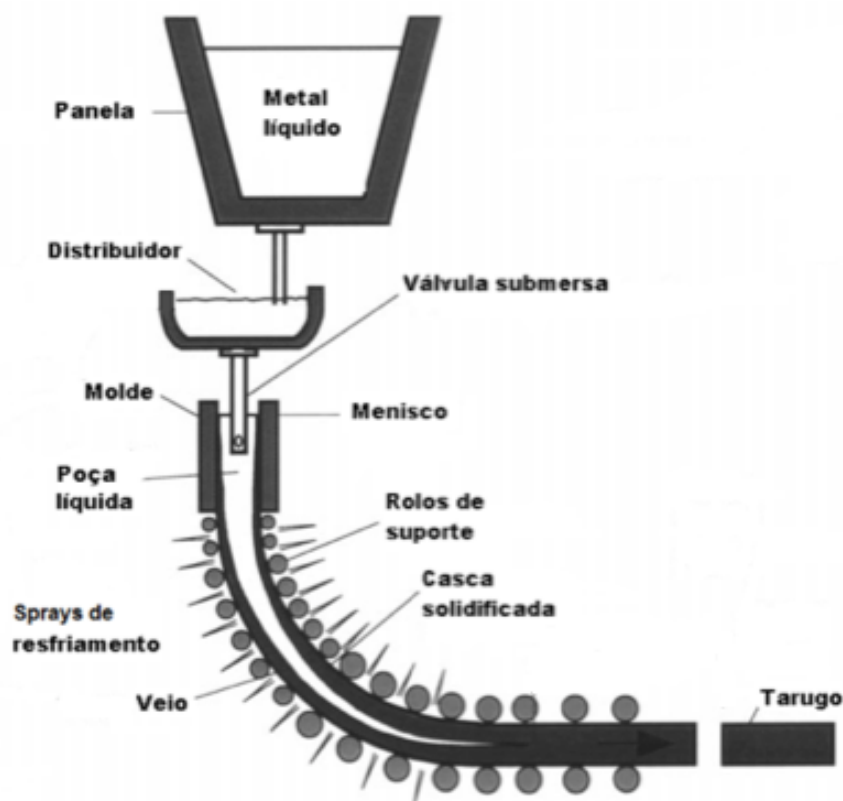


Figura 4. Esquema simplificado do processo de lingotamento contínuo.

FONTE: Adaptado de Thomas (2001).

Uma etapa crítica no processo de lingotamento contínuo de aços é o início da solidificação, pois existem maiores oportunidades de ocorrer um evento indesejável, como, por exemplo, o rompimento de veio (*breakout*). Essa complicação acontece no momento em que a pele de aço em solidificação, por alguma razão, se rompe causando o vazamento de aço líquido, que, por sua vez, se solidifica no molde. Quando tem-se a ocorrência do *breakout*, é inevitável a parada do veio. Nesse caso, o processo deve ser reiniciado apenas quando o aço solidificado for retirado (DIEGO, 2015).

Depois de deixar o molde, o lingote continua sendo submetido ao processo de resfriamento, entretanto, agora, ele é resfriado pelo borrfamento de água, ou por uma mistura de ar e água, diretamente sobre sua superfície, por intermédio de sprays. Estes sprays estão localizados ao longo da máquina de lingotamento, de modo intercalado aos pares de rolos de suporte, Figura 4. Esta região também é conhecida como resfriamento secundário (SILVA, 2010).

O ideal é que as condições do resfriamento secundário sejam controladas de

tal modo que a placa se solidifique sem que ocorram tensões ou deformações excessivas (PEREIRA, 2004).

À medida em que a solidificação avança, ocorre um aumento gradativo da espessura da pele, até que se conclua toda a solidificação do aço líquido que existe no interior da placa. Logo após à bateria de sprays, a remoção de calor ocorre por convecção natural e radiação. O transporte do lingote pelos pares de rolos que existem no equipamento continua até a parte final da máquina, local onde está situado o último par de rolos. Obrigatoriamente, toda solidificação da peça, neste ponto da máquina, deverá ter ocorrido (SILVA, 2010).

4.3. Agentes fluxantes aplicados no lingotamento contínuo

O agente fluxante, ou como é vulgarmente nomeado “fluxante”, é essencial para que o processo de lingotamento contínuo do aço seja bem-sucedido (SRIDHAR *et al.*, 2002.) Sua primeira aplicação no processo de lingotamento contínuo foi em 1963 e, por mais de 50 anos, ele tem sido utilizado. No decorrer desse tempo, os conhecimentos a respeito de seu funcionamento e performance aumentaram de forma constante (MILLS, 2017).

Os agentes fluxantes são escórias sintéticas formadas por uma mistura de matérias-primas, que podem ser naturais ou sintéticas. Em contato com a superfície do aço líquido e no espaço formado entre o veio e o molde de cobre, eles realizam várias funções indispensáveis que atendem às condições específicas do processo de lingotamento contínuo e do aço (MALDONADO & CASTILLEJOS, 2015).

Conforme Barral (2006) e Sarawast (2004), de modo geral, os fluxantes devem desempenhar satisfatoriamente as seguintes funções:

- ✓ Isolamento térmico para o aço líquido, evitando a sua solidificação na superfície do molde;
- ✓ Prevenção contra a oxidação do aço fundido, uma vez que o fluxante forma uma poça líquida, a qual evita o contato do aço fundido com a atmosfera oxidante;
- ✓ Absorção de inclusões não metálicas, que está associada à composição química do fluxante;
- ✓ Lubrificação entre o molde e a casca de aço recém-formada, diminuindo a

ocorrência do rompimento da pele que se solidificou durante o lingotamento;

- ✓ Controle de transferência de calor entre a casca do aço e o molde, a partir da formação de um filme de escória sólido. Caso ocorra transferência de calor não uniforme, defeitos como trincas podem ser sucedidos.

4.3.1. Propriedades físico-químicas

Os agentes fluxantes, tipicamente, são descritos a partir de sua composição química e suas propriedades físicas. A composição química de um fluxante resulta de uma seleção específica de matérias-primas chamada de composição mineralógica (KROMHOUT, 2011). A seguir, na Tabela 1, é exibida a composição química típica dos fluxantes utilizados no lingotamento contínuo.

Tabela 1. Composição química dos agentes fluxantes utilizados no lingotamento contínuo.

Constituintes	Faixa de Composição Química (%)
CaO	25-45
SiO ₂	20-50
Al ₂ O ₃	0-10
TiO ₂	0-5
C	1-25
Na ₂ O	1-20
K ₂ O	0-5
FeO	0-5
MgO	0-10
MnO	0-10
BaO	0-10
LiO ₂	0-4
B ₂ O ₃	0-10
F	4-10

FONTE: Adaptado de Barral (2006).

De acordo com Mills (2017), o óxido de ferro (FeO) adicionado ao fluxante, Tabela 1, é responsável por reduzir as perdas de calor radiante da superfície do aço e da pele solidificada.

A

composição química de um dado fluxante pode ser sucedida por meio de diversas combinações de matérias-primas. As matérias-primas mais usadas são wollastonita (CaSiO_3), feldspato ($(\text{K,Na,Ca})(\text{Si,Al})_4 \text{O}_8$), quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3) e criolita (Na_3AlF_6) (KROMHOUT, 2011). A Tabela 2 apresenta as matérias-primas dos constituintes mais comuns dos fluxantes utilizados no lingotamento contínuo do aço.

Tabela 2. Matérias-primas dos principais constituintes dos agentes fluxantes utilizados no lingotamento contínuo.

Constituintes	Matéria-prima
CaO	Wollastonita, calcita
SiO ₂	Wollastonita, quartzo
Al ₂ O ₃	Feldspato, criolita
Na ₂ O	Feldspato, criolita
F	Criolita

FONTE: Adaptado de Kromhout (2011).

As matérias-primas que constituem os fluxantes influenciam nas propriedades do produto. O efeito de diferentes matérias-primas foi avaliado no trabalho de Wen *et al.* (2011), o qual manteve a mesma composição química em distintas formulações. Os resultados foram dispostos conforme a análise da transferência de calor e do aspecto dos filmes de escória, como um método de avaliação de como seria o comportamento na região entre o molde e o veio. Desta maneira, Wen e colaboradores concluíram que:

- ✓ As propriedades ponto de fusão, viscosidade e cristalinidade são dependentes com relação ao formato dos cristais presentes e sua aparência. Por conseguinte, cristais maiores exibem uma maior barreira para transferência de calor;
- ✓ A inserção de wollastonita no material base possibilitou a formação de tamanhos de grãos maiores, com uma maior espessura de filme de escória e mais quantidade de bolhas de ar;
- ✓ Ao substituir a wollastonita pelo material pré-fundido, limita-se a cristalização. Desse modo, foi observado um filme de escória mais fino, com menores tamanhos de grãos e mais distribuídos. No que diz respeito à transferência de calor, obteve-se uma barreira menos eficiente (WEN *et al.*, 2011).

Conforme Mills *et al.* (2004), o fluxante é um dos elementos que afeta a estabilidade do processo de lingotamento contínuo. Sua composição química influencia uma série de características relevantes, como taxa de fusão, viscosidade e temperatura de cristalização.

4.3.1.1. Taxa de fusão e Temperatura de cristalização

A taxa de fusão do fluxante estabelece a velocidade de formação da poça líquida de escória na superfície do molde (BARRAL, 2006). É de suma importância assegurar que exista fluxante líquido suficiente para preencher o intervalo vazio que existe entre a placa de aço em solidificação e o molde, mesmo em condições diferenciadas de lingotamento (BEZERRA *et al.*, 2008).

O filme de escória que infiltra entre o molde de cobre e a pele de aço em solidificação controla, principalmente, a transferência de calor (CHO & SHIBATA, 2001). A taxa de fusão interfere fortemente na formação desse filme de escória líquido e homogêneo que, além de regular a taxa de transferência de calor na interface molde/veio, lubrifica e absorve inclusões de aço líquido (BEZERRA *et al.*, 2008).

No momento em que o fluxante in natura é adicionado sobre o aço líquido, no molde, o mesmo sofre aquecimento até à temperatura em que se inicia a ocorrência

das reações de fusão, levando à formação de uma poça de escória líquida, a qual garante uma boa lubrificação (BARRAL, 2006).

Estudos constatam que o carbono livre controla a taxa de fusão do fluxante. Esse evento sucede por conta do alto ponto de fusão do carbono, onde suas partículas mantêm separadas as partículas das outras matérias-primas, exercendo o papel de uma barreira, reduzindo, dessa maneira, a sua sinterização e, conseqüentemente, a taxa de fusão. A Figura 5 exhibe esquematicamente esse efeito. Além do teor, o tipo de carbono também afeta a taxa de fusão (BEZERRA *et al.*, 2005; VALADARES *et al.*, 2013).

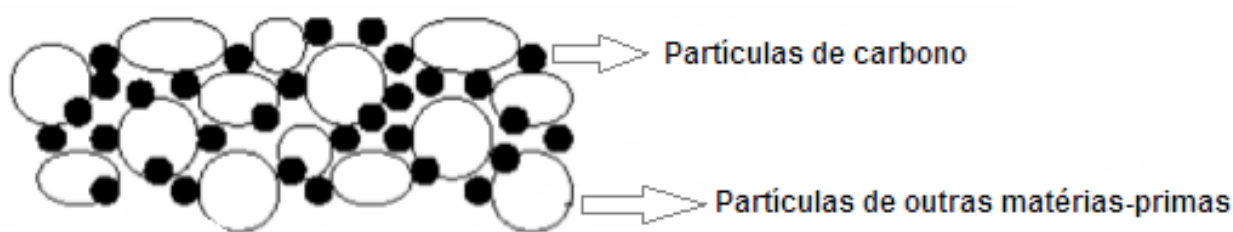


Figura 5. Diagrama esquemático de grãos de matérias-primas de agente fluxante separados por partículas de carbono.

FONTE: Adaptado de Bezerra *et al.* (2005) ; Bezerra (2006).

Outro fim para a adição de partículas de carbono é propiciar a formação de uma atmosfera redutora de CO (g) na região superior do molde, que protege o aço contra oxidação (DIEGO, 2015).

A velocidade de fusão é dependente da composição do fluxante, do seu ponto de fusão, forma e tamanho do grão, existência de agentes exotérmicos no fluxante e do tipo e quantidade de carbono adicionado (BEZERRA *et al.*, 2005).

Segundo Mills *et al.* (2004), a temperatura de fusão de um dado material é denominada como $T_{liquidus}$ (T_{liq}), Equação 1. Esta propriedade afeta a interface entre a poça líquida e a região intermediária em que não ocorreu a fusão completa, que acontece na superfície do aço fundido na seção do molde de lingotamento contínuo.

$$T_{fusão} = 1242 - 1,4 \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2,1 \cdot x(\text{MgO}) - 4,5 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) - 8,5 \cdot x(\text{CaF}_2) - 15,3 \cdot x(\text{B}_2\text{O}_3) \quad (1)$$

Em que x = fração molar do óxido correspondente.

A temperatura de cristalização é um parâmetro marcante para o fluxante, uma vez que intervém na espessura do revestimento de escória sólida e a camada líquida na região entre o molde e o veio. Esta última, no que lhe diz respeito, influencia o consumo (quilograma de fluxante por tonelada de aço lingotado) no decorrer da aplicação do produto (MILLS *et al.*, 2004). O comportamento de cristalização do fluxante é afetado pela alumina, que diminui a temperatura na qual a escória começa a cristalizar (BEZUIDENHOUT & PISTORIUS, 2000).

A respeito da temperatura de cristalização, a mesma pode ser prevista a partir do cálculo do modelo matemático apresentado na Equação 2.

$$T_{crist} = 1120 - (8,43\% \text{Al}_2\text{O}_3) - (3,3\% \text{SiO}_2) + (8,65\% \text{CaO}) - (13,86\% \text{MgO}) - (18,4\% \text{Fe}_2\text{O}_3) - (3,2\% \text{MnO}) - (2,2\% \text{K}_2\text{O}) - (3,2\% \text{Na}_2\text{O}) - (6,47\% \text{F}^-) \quad (2)$$

4.3.1.2. Viscosidade

A viscosidade descreve a resistência ao escoamento de um fluido à medida que este é submetido a uma força externa (BARRAL, 2006).

Em conformidade com Mills *et al.* (2004), a viscosidade do fluxante é uma característica de grande importância. Alguns dos motivos para isso, estão citados a seguir:

1. Determina o consumo de fluxante e, conseqüentemente, a lubrificação na interface entre a casca do aço em solidificação e o molde, sendo essencial para garantir um processo de lingotamento contínuo estável;
2. O enclausuramento de escória no aço fundido, usualmente, é reduzido quando a viscosidade é aumentada, o que previne problemas de qualidade;

3. A taxa de erosão da válvula submersa pode ser minimizada com o aumento da viscosidade, com o intuito de reduzir a molhabilidade da escória na válvula e, de modo consequente, diminuir o arraste de óxidos.

Os fluxantes são formados, de um lado, por óxidos ácidos e, de outro, por óxidos básicos (BEZERRA, 2006). A composição química afeta rigorosamente a viscosidade do fluxante. De modo geral, a escória gerada pelo fluxante é constituída por cátions e ânions que resultam da ionização de óxidos básicos e ácidos em solução líquida. Os óxidos ácidos, como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), são aqueles que, quando dissolvidos na escória, adquirem íons de oxigênio adicionais produzindo complexos aniônicos. Os óxidos básicos, quando dissolvidos na escória, fornecem os íons de oxigênio, possibilitando o movimento livre de seus cátions (BARRAL, 2006).

Os óxidos básicos mais comuns são: óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de sódio (Na_2O) (BEZERRA, 2006).

Uma escória produzida inteiramente por um óxido ácido exhibe ligações químicas fortes e altamente direcionais. Consequentemente, o fluxo viscoso acontece apenas pela quebra dessas ligações. A estrutura da sílica líquida, por exemplo, se assemelha à da sílica sólida, onde cada Si^{4+} compartilha um elétron com cada um dos quatro íons de O^{2-} , formando um tetraedro em torno da estrutura, Figura 6. A estrutura da sílica sólida e da sílica líquida está esquematicamente exibida na Figura 7. A longo alcance, a sílica fundida perde a ordem, mas, a curto alcance, sua ordem é mantida (BARRAL, 2006).

O sistema vítreo do fluxante fundido tem semelhança ao de um líquido que, com a diminuição da temperatura durante o lingotamento, forma um material solidificado de viscosidade muito alta. Apesar de assumir a aparência de um sólido, não exhibe as propriedades físico-químicas fundamentais que caracterizam este estado (BEZERRA, 2006).

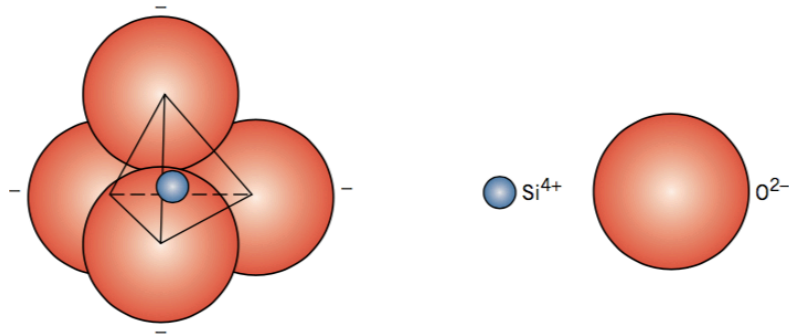


Figura 6. Representação de um tetraedro de SiO_4^{4-} .

FONTE: Callister (2012).

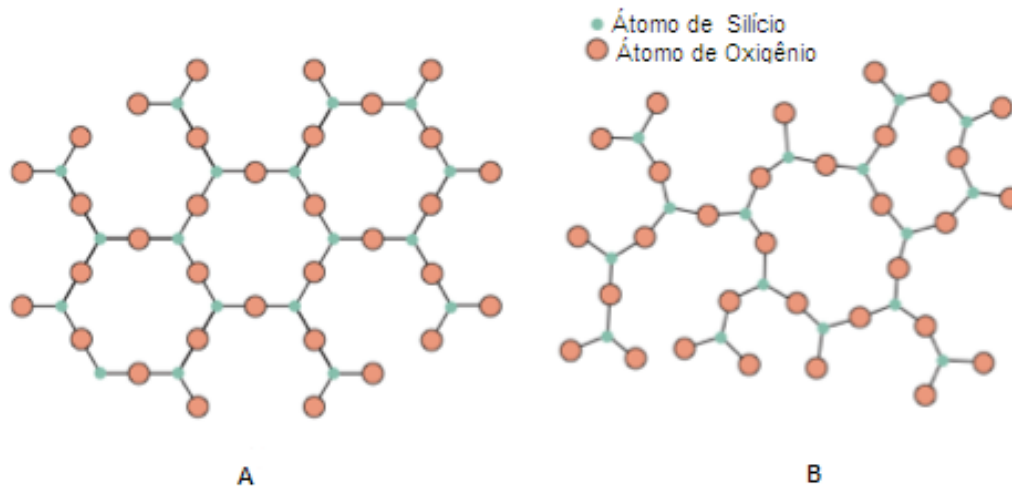


Figura 7. Estrutura da sílica sólida (A) e da sílica líquida (B).

FONTE: Adaptado de Callister (2012).

A estrutura cristalina do fluxante pode ser correlacionada ao modelo de Zachariasen-Warren, modelo irregular desordenado. No modelo proposto por Zachariasen, é explicado o motivo pelo qual elementos químicos são suscetíveis à geração de vidros na dependência do número de coordenação em relação do oxigênio (ZACHARIASEN, 1932).

No trabalho de Zachariasen (1932), foi afirmado que a formação de vidro pode acontecer de acordo com as condições a seguir:

1. O material acomoda elevada proporção de cátions, o bastante para que eles fiquem rodeados por triângulos ou tetraedros de oxigênio, havendo a

possibilidade de manter a estrutura contínua;

2. Tetraedros são ligados apenas por seus vértices, em que a rede é uma estrutura aberta;
3. Oxigênios são conectados somente por dois cátions e não desenvolvem ligações adicionais (ZACHARIASEN, 1932).

As estruturas dos materiais vítreos, ou seja, das escórias e vidros, são no formato de cadeias ou anéis, compostas de unidades de tetraedros de SiO_4^{4-} . Essas cadeias podem ser alteradas por:

- ✓ Formadores de estrutura, como: silício (Si), boro (B), fósforo (P), germânio (Ge), entre outros;
- ✓ Intermediários que têm a capacidade de mudar a estrutura, tais como: alumínio (Al), zircônio (Zr), titânio (Ti) e berílio (Be);
- ✓ Modificadores de estrutura, como: óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de bário (BaO), óxido de sódio (Na_2O), entre outros (BEZERRA, 2006 ; SOUZA JUNIOR *et al.*, 2012 ; VALADARES *et al.*, 2013).

Os cátions Na^+ ou Ca^{2+} , que atuam como modificadores de rede, auxiliam na quebra da cadeia de silicato. Isso pelo fato de que quando um Na_2O , ou outro óxido básico do mesmo tipo, é adicionado, os íons Na^+ se acomodam nos interstícios da estrutura do silicato. O íon O^{2-} ingressa na rede e causa a separação de dois tetraedros de sílica, como é apresentado na Figura 8. A quebra gradual da cadeia tridimensional resulta em uma redução da viscosidade (BARRAL, 2006).

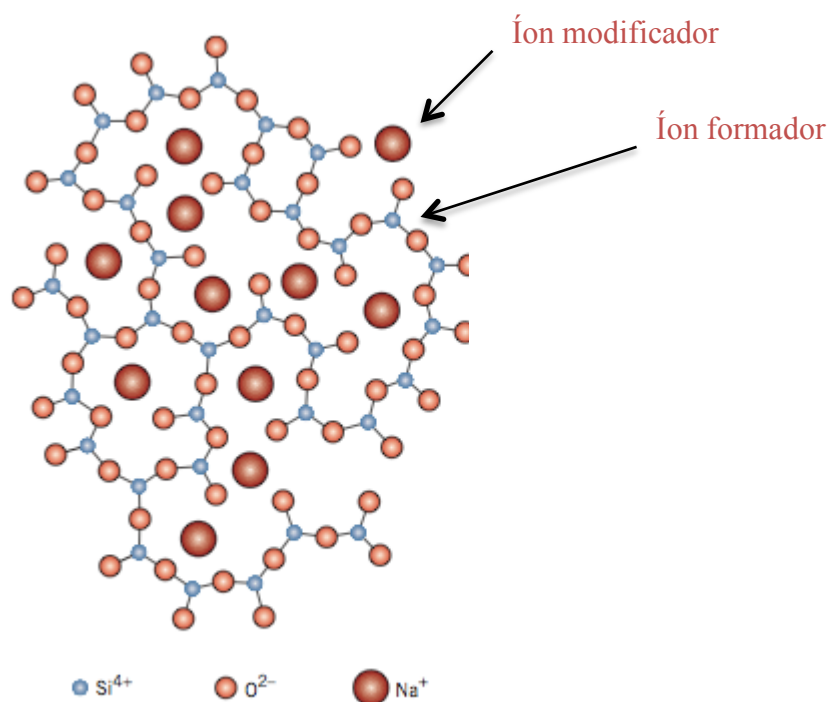


Figura 8. Representação esquemática de cátions de sódio na estrutura da sílica.

FONTE: Adaptado de Callister (2012).

Na maior parte dos casos, escórias com ligações mais fortes ou com comprimento de cadeia extenso resultam em elevada viscosidade. O comportamento do flúor é distinto, dado que ele substitui facilmente o oxigênio bivalente, acarretando na quebra das cadeias de silicato e, de modo consequente, diminuindo a viscosidade da escória (BEZERRA *et al.*, 2006). Esse efeito é apresentado na Tabela 3.

É esperado que a viscosidade do fluxante seja bastante sensível à absorção de alumina, em virtude de ser o óxido com o potencial mais forte de elevar a viscosidade da escória, conforme Tabela 3 (BEZUIDENHOUT & PISTORIUS, 2000).

Tabela 3. Efeitos de componentes químicos na propriedade de viscosidade.

Componente	Viscosidade
CaO	Diminui
SiO ₂	Aumenta
Al ₂ O ₃	Aumenta
TiO ₂	Não altera
C	Diminui
Na ₂ O	Diminui
K ₂ O	Diminui
FeO	Diminui
MgO	Diminui
MnO	Diminui
BaO	Diminui
LiO ₂	Diminui
B ₂ O ₃	Diminui
F	Diminui

FONTE: Adaptado de Kromhout (2011).

4.3.2. Aplicação

O fluxante é aplicado de forma contínua sobre o aço líquido na região do molde de lingotamento contínuo. O aço fundido e o fluxante não se misturam, são imiscíveis. No molde, por conta do fluxante ter uma menor densidade, ele fica sobre o aço líquido. À medida que o aço é alimentado por intermédio da válvula submersa, o fluxante é inserido na superfície livre do metal formando uma camada de 10 a 15 cm de profundidade (BARRAL, 2006 ; GÖRNERUP *et al.*, 2004)

Desse modo, o fluxante funde e forma uma poça líquida que escoar para a interface entre a casca de aço em solidificação e o molde resfriado com água, lubrificando e controlando a solidificação da pele de aço que está se formando. A Figura 9 demonstra de forma detalhada as camadas que o fluxante gera sobre o aço fundido no molde de cobre e na região entre molde/aço (MILLS & FOX, 2003; DIEGO *et al.*, 2015).

A poça líquida sofre influência não só pelas condições de lingotamento como

também pelas características do fluxante. Isso porque ela é controlada pela taxa de fusão, que depende da natureza das matérias-primas existentes e dos seus respectivos pontos de fusão, e pelo fluxo de calor vertical na seção do molde, respectivamente. Quando a poça líquida infiltra na região molde/casca do aço, uma porção dela permanece líquida, que é responsável pela lubrificação. A outra porção se solidifica, formando um filme de escória sólida que de um lado está em contato direto com o molde de cobre, com temperatura por volta de 180 °C a 208 °C. Do lado contrário, a temperatura se estabelece em torno de 1350 °C. Por causa desse gradiente de temperatura, e de acordo com a composição química da escória, o filme de escória sólida pode adquirir tanto característica cristalina quanto vítrea (SRIDHAR *et al.*, 2002; MILLS & FOX, 2003; DIEGO *et al.*, 2015).

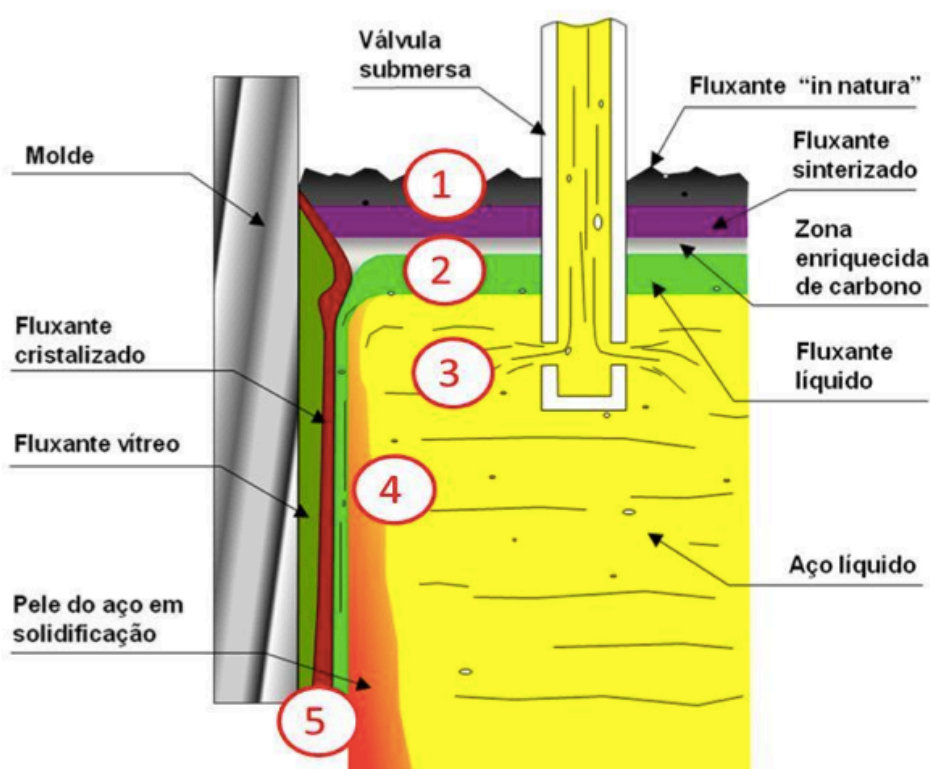


Figura 9. Detalhes do molde e das funções do agente fluxante numeradas em: 1 (Isolamento térmico), 2 (Prevenção contra oxidação), 3 (Absorção de inclusões), 4 (Lubrificação) e 5 (Controle de transferência de calor).

4.3.2.1. Isolamento térmico

O isolamento térmico é estabelecido a partir da presença de uma camada sólida de partículas ou grânulos, que atuam como um cobertor. Uma camada suficientemente espessa de fluxante pode ser conseguida controlando sua taxa de fusão (KROMHOUT, 2011).

Os principais aspectos que influenciam o isolamento térmico são densidade e o formato da partícula do fluxante. A condutividade térmica do material está relacionada com a sua densidade, uma vez que depende da área de contato entre as partículas (BEZERRA, 2006).

Com a finalidade de obter uma melhor eficiência do isolamento térmico, é necessário ajustar a taxa de fusão para cada processo específico. A velocidade de fusão requerida para o lingotamento contínuo de placas, por exemplo, é superior ao de tarugos e blocos (SRIDHAR *et al.*, 2002).

Um outro fator que deve ser levado em consideração é manter uma camada escura de baixa emissividade sobre o aço fundido no molde de cobre. Para isso, o fluxante original é adicionado continuamente, a fim de cobrir a superfície vermelha formada pela queima do fluxante durante o lingotamento. Esse procedimento assegura a não exposição tanto da camada de fluxante fundido quanto do aço líquido, reduzindo as perdas de calor por radiação (BEZERRA, 2006)

4.3.2.2. Prevenção contra oxidação

Neste cenário, é essencial a presença da poça líquida sobre o aço e da camada de partículas de carbono sobrenadantes na camada líquida (BEZERRA, 2006). A proteção do aço contra oxidação resulta da existência de uma camada contínua e ininterrupta de escória líquida no menisco de aço. A taxa de fusão e transferência de calor vertical na direção do aço líquido para a área do menisco são parâmetros importantes para controlar o aquecimento do fluxante (KROMHOUT, 2011).

4.3.2.3. Absorção de inclusões

A absorção de inclusões é realizada pela presença de uma camada de escória líquida na região do menisco (KROMHOUT, 2011). Quando o aço chega no distribuidor, ele ainda carrega impurezas, como: nitrogênio (N), oxigênio (O), hidrogênio (H), entre outros (MOURÃO *et al.*, 2007)

Nesse cenário, o fluxante líquido deve absorver essas inclusões que sobrenadam a superfície do aço líquido no molde. O fluxante líquido deve ter a capacidade de conservar suas propriedades físicas a fim de garantir o seu desempenho, ao mesmo tempo em que absorve as inclusões (BEZERRA, 2006).

As inclusões não metálicas mais comuns verificadas em aço no processo de lingotamento contínuo são as de alumina (Al_2O_3) (KROMHOUT, 2011). Estas inclusões produzidas podem acabar se depositando sobre as paredes internas das válvulas submersas, o que reduz significativamente o fluxo de aço líquido. Nesse caso, é necessário diminuir a velocidade de lingotamento ou, até mesmo, interromper o funcionamento da máquina. Outra situação decorre da formação de inclusões grandes que, caso sejam arrastadas para junto da superfície da casca de aço em solidificação, acarretam defeitos superficiais ou diminuem a lubrificação, o que pode resultar até no rompimento da pele solidificada (BEZERRA, 2006).

4.3.2.4. Lubrificação

É essencial que o molde seja lubrificado por completo. Uma lubrificação apropriada assegura a redução de defeitos superficiais, assim como garante uma menor chance da pele do aço em solidificação aderir à parede do molde de cobre (BEZERRA, 2006). A eficiência do fluxante como lubrificante é estabelecida pela sua viscosidade e temperatura de cristalização (BARRAL, 2006; SARAWAST *et al.*, 2004).

Mudanças na viscosidade e na cristalização influenciam a capacidade do fluxante de lubrificar durante o processo de lingotamento, visto que um aumento da viscosidade pode tornar difícil o ingresso da escória no espaço entre a pele do aço em solidificação e o molde de cobre (BEZUIDENHOUT & PISTORIUS, 2000).

A completa e mais elevada lubrificação do fluxante líquido pode ser conseguida apenas quando a velocidade de fusão do fluxante é tal que assegure a porção de escória líquida disponível na superfície do aço líquido no molde. Nesse sentido, o fluxante deve preservar o comportamento de um fluido, mesmo na zona de menor temperatura da placa de aço em solidificação, ou seja, na região de saída do molde (BEZERRA, 2006).

4.3.2.5. Controle de transferência de calor

A transferência de calor no molde, geralmente, é dividida entre transferência de calor vertical (através da poça líquida e da camada de fluxante) e transferência de calor horizontal (através da pele de aço em solidificação para o molde). A transferência de calor horizontal é considerada a mais importante pois determina as características da pele do aço em solidificação (MILLS, 2017).

A transferência de calor na interface entre o molde e o veio são condução e radiação e é determinada, principalmente, pela espessura e pela presença de cristais no filme de escória (KROMHOUT, 2011).

O fluxante que infiltra na interface do molde e da pele de aço em solidificação auxilia no controle do fluxo de transferência de calor da placa de aço em solidificação, prevenindo a solidificação não homogênea, que pode produzir defeitos na placa/tarugo de aço lingotado, além de evitar a ocorrência de *breakout*. Trincas longitudinais na superfície do tarugo/placa podem ocorrer quando a taxa de transferência de calor for intensa. Sob outra perspectiva, quando a transferência de calor for muito reduzida, pode resultar em uma pele de aço em solidificação excessivamente fina, o que predispõe a ocorrência de abaulamento e *breakout* (DIEGO, 2015).

4.3.3. Processo de Fabricação

Existem distintos processos de fabricação de fluxantes que resultam produtos de diversas formas e tamanhos. Podem ser usados material na forma de pó, com grãos entre 75 e 150 μm , granulado esférico, granulado compacto ou extrudados com tamanho de grão entre 147 e 833 μm (BEZERRA, 2006).

A forma granulada foi um progresso promissor, desenvolvido com o objetivo

de minimizar a formação de poeira e para melhorar a fluidez, a fim de obter uma incorporação de pó mais uniforme. Hoje em dia, no mercado, os fluxantes disponíveis são os granulados esféricos. Esses são obtidos por um processo de secagem chamado *spray dryer* (KROMHOUT, 2011). A Tabela 4 apresenta as características qualitativas dos fluxantes originados de distintos processos de fabricação.

O fluxante em pó possui como vantagem o preço, por conta da forma simples de fabricação, que consiste na pesagem de matérias-primas, homogeneização em misturadores e, logo após, embalagem. Uma outra vantagem desse item é o isolamento térmico ótimo, pela existência de ar entre as partículas (LAVINAS *et al.*, 1998 apud DIEGO, 2015).

Em contrapartida, quando existe grande agitação de aço no molde de cobre, o fluxante em forma de pó tem tendência de se manter estável na superfície do aço líquido, devido à dificuldade de se espalhar homogeneamente. Isso pode ser considerado um inconveniente e, por ser composto de partículas finas, este material é propício a se manter em suspensão na atmosfera, no decorrer do seu manuseio. Essa ocorrência acarreta numa maior poluição no ambiente e impacto ambiental (LAVINAS *et al.*, 1998 apud DIEGO, 2015).

Tabela 4. Diferenças qualitativas entre agentes fluxantes provenientes de distintos processos de fabricação.

Item	Pó	Granulado Compacto	Granulado Esférico
Preço	Ótimo	Regular	Bom
Isolamento Térmico	Ótimo	Regular	Bom
Espalhabilidade	Regular	Bom	Ótimo
Homogeneidade	Regular	Ótimo - Bom	Ótimo
Impacto Ambiental	Regular	Ótimo	Ótimo

FONTE: Adaptado de Lavinias *et al.*(1998) apud Diego (2015).

Os fluxantes elaborados via *spray dryer* são granulados em formato esférico. Este produto apresenta um bom desempenho, com baixa formação de poeira durante o manuseio, composição química homogênea e maior espalhabilidade na cobertura do aço líquido (KROMHOUT, 2011).

De acordo com Diego (2015), a produção de fluxantes para lingotamento contínuo via *spray dryer* exibe uma configuração padronizada. Dentre as diversas configurações do *spray dryer*, a mais comum baseia-se na pesagem e mistura das matérias-primas com água realizada em tanques agitadores por pás, produzindo uma suspensão de partículas, nomeada de barbotina. Após a total homogeneização, a barbotina é transferida para os tanques intermediários, para que a quantidade bombeada para o atomizador seja controlada. Esse processo está ilustrado na Figura 10.

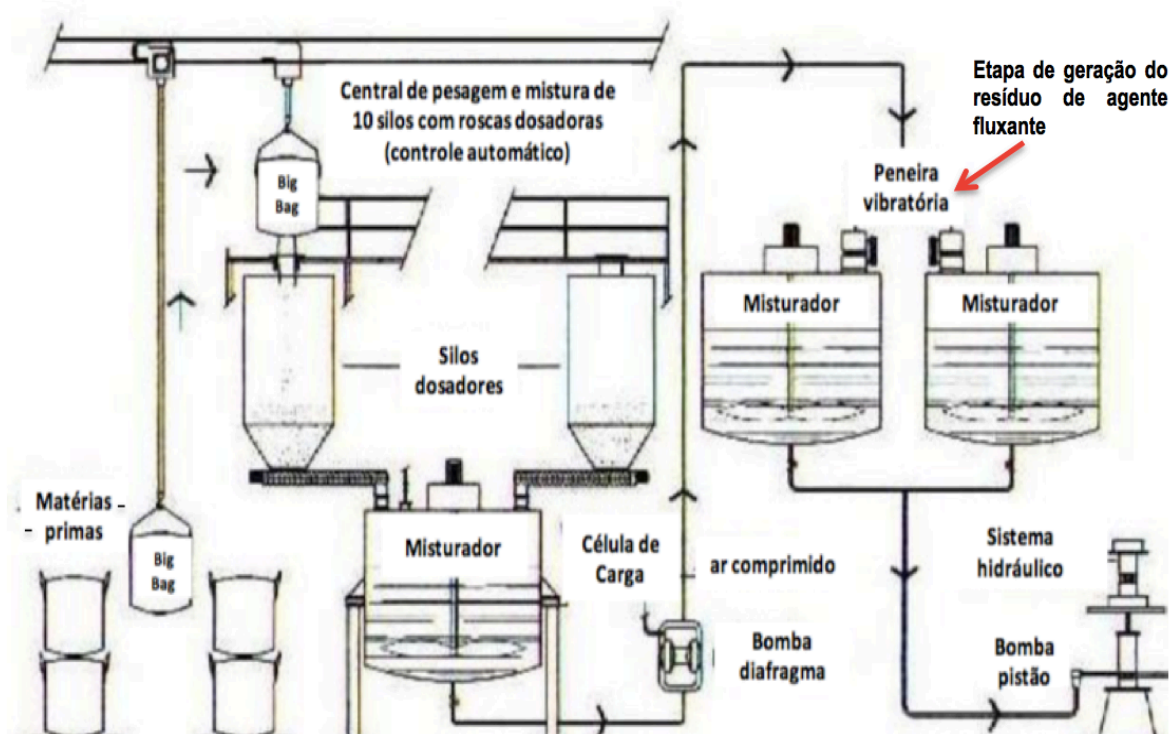


Figura 10. Esquema exibindo a fabricação da suspensão para granulação via *spray dryer* na Carbox.

FONTE: Diego (2015).

A câmara do *spray dryer* é aquecida por intermédio de um queimador que conduz o calor pela parte superior, e a barbotina é adicionada em contra-corrente, passando por bicos pulverizadores. As gotas de barbotina à alta temperatura, secam instantaneamente formando esferas ocas devido à elevada tensão superficial. Por conta da gravidade, as esferas ocas caem numa peneira vibratória para separação de materiais eventuais que aderiram à parede do equipamento, Figura 11 (BEZERRA, 2006; KROMHOUT, 2011).

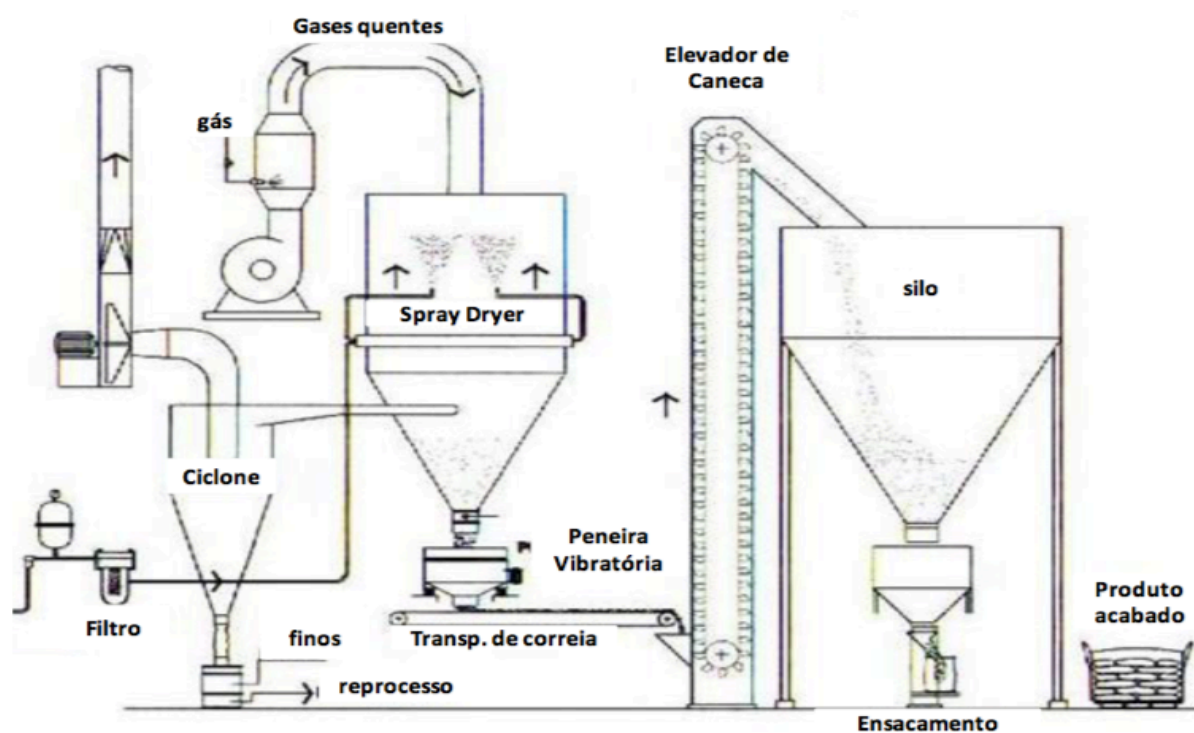


Figura 11. Esquema ilustrando a fabricação de fluxantes esféricos via *spray dryer* na Carbox.

FONTE: Diego (2015).

O material selecionado é encaminhado para a correia transportadora até o elevador de canecas que desloca as partículas do fluxante para o silo de armazenamento e, posteriormente, embalagem (LAVINAS *et al.*, 1998 apud DIEGO, 2015). O produto está ilustrado na Figura 12.

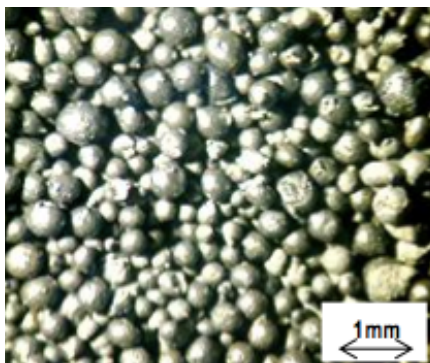


Figura 12. Fotografia obtida no microscópio óptico do agente fluxante esférico produzido pelo método *Spray Dryer* na Carbox.

FONTE: Diego (2015).

De forma genérica, os testes de fiscalização de qualidade são realizados nas etapas de preparação da barbotina e com o produto finalizado. São executados, com a barbotina, os ensaios de tempo de escoamento (*Cup Ford*) e Massa Específica Aparente (MEA). São efetuados, com o produto finalizado, ensaios de granulometria, umidade, MEA, análise química e ensaio de navículas (DIEGO, 2015).

4.4. Resíduos

Todos os dias, bilhões de toneladas de resíduos são gerados no mundo, principalmente, pelo rápido crescimento populacional e pela globalização. O descarte desenfreado e inadequado destes resíduos pode ocasionar inúmeros problemas ambientais, como a contaminação do solo e de recursos hídricos, por meio da introdução de componentes químicos e tóxicos (PANDEY *et al.*, 2016; CASTRO *et al.*, 2017). A geração de resíduos industriais é um tanto considerável e, usualmente, esses resíduos têm como destinação final o coprocessamento ou são dispostos em aterros (WIEMENS *et al.*, 2017).

A solução para a intensa geração de resíduos e sua disposição final é um dos grandes desafios da sociedade atual, especialmente pela falta de áreas destinadas a aterros (JACOBI & BENSON, 2011). Por isso, prolongar a vida útil dos aterros, de modo a utilizar desse recurso apenas em último caso, é de suma importância para as grandes metrópoles brasileiras (MANNARINO *et al.*, 2016)

De acordo com CONAMA (2002), resíduos industriais são definidos como quaisquer materiais nos estados sólido, semi-sólido, gasoso e líquido resultantes de atividades industriais de fabricação, utilização, transformação, consumo ou limpeza.

4.4.1. Resíduos sólidos

Segundo a norma técnica NBR ABNT 10004 (2004), o resíduo sólido pode ser determinado como qualquer material no estado sólido e semi-sólido, que resulta de atividades de origem agrícola, comercial, doméstica, hospitalar, industrial, de serviços e de varrição. Nesta definição, também estão incluídos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, assim como aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição. Além do mais, determinados líquidos cujas peculiaridades tornem impraticável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT 10004:2004).

Sob outra perspectiva, a lei nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispõe, dentre outras coisas, a respeito da gestão integrada e gerenciamento de resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

Se enquadram nos princípios da PNRS o desenvolvimento sustentável e o reconhecimento da capacidade de reutilização e reciclagem do resíduo sólido, considerando-o como um bem econômico e de valor social (BRASIL, 2010). Dentre os principais objetivos dessa Política estão:

- Reduzir o volume e a periculosidade dos resíduos perigosos;
- Visar a não geração, mas sim a redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, assim como uma disposição final adequada, do ponto de vista ambiental, para os rejeitos;
- Motivar à indústria da reciclagem, tendo como perspectiva fomentar o uso de matérias-primas e insumos provenientes de materiais recicláveis e reciclados (BRASIL, 2010).

4.4.2. Classificação dos resíduos sólidos

A classificação de resíduos é determinada de acordo com a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, assim como de seus constituintes e suas características. Por conseguinte, é feita uma comparação destes constituintes com listas de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT 10004:2004).

De acordo com NBR ABNT 10004 (2004), os resíduos sólidos são classificados conforme separação em duas classes: Classe I (perigosos) e Classe II (não perigosos), sendo este último subdividido em Classe II A e Classe II B, não inertes e inertes, respectivamente.

Classe I: Resíduos perigosos

Os resíduos perigosos são aqueles que, em razão de serem corrosivos, inflamáveis, patogênicos, reativos ou tóxicos, exibem um risco significativo à saúde pública ou à qualidade ambiental.

De forma genérica, para serem considerados como perigosos, esses resíduos devem apresentar periculosidade ou ao menos uma das seguintes características:

- Corrosividade: têm a capacidade de destruir ou danificar irreversivelmente materiais e tecidos vivos em virtude de suas características ácidas ou básicas acentuadas;
- Inflamabilidade: possuem risco de iniciar uma combustão com facilidade ou até mesmo de forma espontânea;
- Patogenicidade: demonstram características biológicas infecciosas, podendo conter micro-organismos ou suas toxinas, capazes de produzir doenças em organismos vivos;
- Reatividade: reagem de forma intensa com outras substâncias, conseguindo liberar calor e energia;
- Toxicidade: causam efeitos nocivos, quando interagem com organismos vivos, ocasionando danos a suas estruturas biomoleculares.

Classe II: Resíduos não perigosos**Classe II A:** Não inertes

Os resíduos classificados como não inertes são aqueles que não apresentam as características listadas anteriormente (corrosividade, inflamabilidade, patogenicidade, reatividade e toxicidade) nem se enquadram nos resíduos classe II B (inertes). Entretanto, isso não significa dizer que eles não proporcionam ameaça aos seres humanos e/ou meio ambiente.

Os resíduos dessa classe são aqueles que podem ter propriedades de:

- Biodegradabilidade: característica do resíduo passar por processo de transformação química promovida pela ação de micro-organismos;
- Combustibilidade: facilidade de propagar fogo;
- Solubilidade em água: capacidade do resíduo ser dissolvido em água.

Tais resíduos necessitam de tanta cautela para tratamento e destinação quando os de classe I.

Classe II B: Inertes

São classificados como classe II B os resíduos que não apresentam reatividade ou solubilidade de nenhum de seus constituintes a concentrações maiores que aos padrões de potabilidade de água, com exceção de aspectos como: cor, turbidez, dureza e sabor. No caso de o resíduo não se enquadrar em nenhuma das características antecedentes, testes laboratoriais devem ser realizados, com o propósito de avaliar se os mesmos exibem concentrações de substâncias que atribuem periculosidade ao resíduo. A Figura 13 indica o processo de classificação e caracterização dos resíduos sólidos no que diz respeito ao risco à saúde pública e ao meio ambiente em concordância com NBR ABNT 10004 (2004).

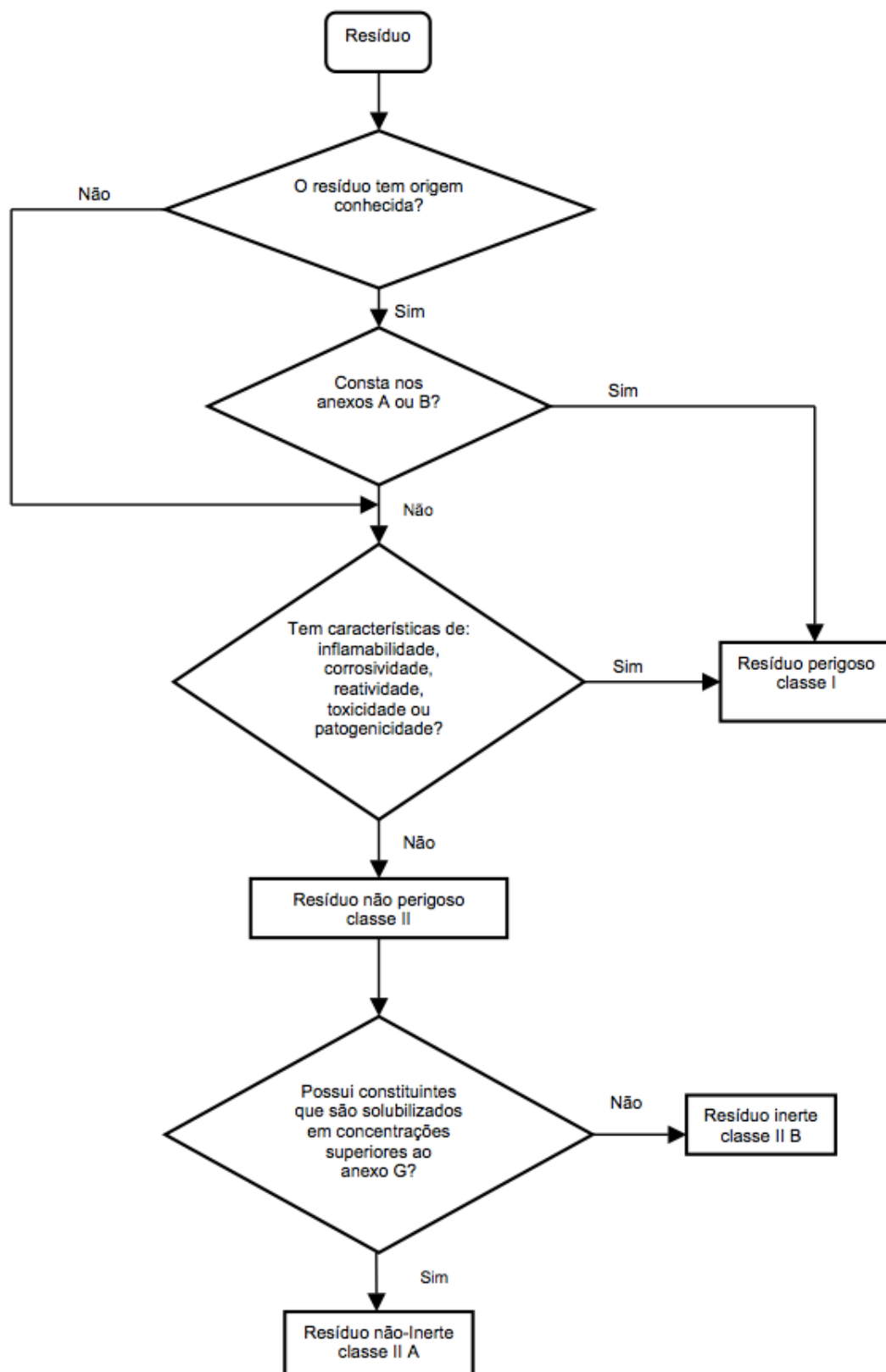


Figura 13. Classificação e caracterização de resíduos sólidos.

FONTE: NBR ABNT 10004 (2004).

4.5. Resíduo de agente fluxante

O resíduo utilizado neste trabalho compreende partículas grosseiras e úmidas que são separadas em um processo de peneiramento, e ali ficam retidas, na peneira vibratória. Isso ocorre durante a fabricação do agente fluxante, antes da secagem do produto final, Figura 10. Esse resíduo não pode ser reaproveitado no processo pois ele se apresenta numa granulometria acima da recomendada, que normalmente é de 200 mesh.

Em conformidade com a norma técnica NBR 100004 (ABNT, 2004), o resíduo de agente fluxante na forma bruta é classificado como Classe II A - não inerte, pois pode apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, segundo esquematizado na Figura 13.

A Figura 14 ilustra o resíduo obtido pela empresa Imerys. Cabe ressaltar que, até o momento atual, esse resíduo tem sua disposição final em aterros industriais, o que resulta em custos à empresa.



Figura 14. Resíduo obtido pela empresa Imerys.

FONTE: acervo pessoal.

Segundo dados das despesas da Imerys com relação ao transporte e disposição do resíduo em aterros industriais, os gastos são equivalentes a R\$ 170,00 por tonelada de resíduo. Apenas no ano de 2017, foram obtidas 43,22

toneladas de resíduo, resultando em mais de R\$ 7.000,00 por ano gastos com uma destinação adequada para esse material, Tabela 5.

Tabela 5. Resumo dos gastos com o transporte e disposição do resíduo de agente fluxante pela Imerys.

Tipo de despesa com resíduo	Gastos (R\$)
Transporte e disposição em aterros industriais	170,00/ tonelada
	7.347,40/ ano

FONTE: Fornecido pela empresa Imerys.

4.6. Argila

Argila é uma rocha finamente dividida formada, predominantemente, por um grupo de minerais conhecidos como argilominerais e por outros componentes, eventualmente, chamados de impurezas, como feldspato, quartzo, carbonatos, matéria orgânica, entre outros. Argilominerais são silicatos de Fe, Al e Mg hidratados, que possuem estruturas cristalinas em camadas e seus tipos mais frequentes são constituídos de folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, conforme Figura 15 (MOTTA *et al.*, 2004; VIEIRA *et al.*, 2005; COELHO *et al.*, 2007).

A argila é um material natural de granulometria fina, com tamanho de partículas menor que 2 μm , conforme a escala de Atteberg (MOTTA *et al.*, 2004). De modo semelhante, a classificação feita pela ABNT NBR-6502 (ABNT, 1995) denomina argila grãos com diâmetro menor que 0,002 mm (2 μm).

As argilas, por via de regra, são materiais de muita heterogeneidade, as quais possuem características dependentes de sua formação geológica e da localização da extração (MACEDO *et al.*, 2008; MORENO *et al.*, 2016). Para argilas aplicadas em processos industriais, uma identificação completa de sua composição mineralógica, física e química isolada ou combinada é relevante. Desse modo, é possível determinar quais as formulações e condições mais adequadas de

processamento, a fim de alcançar produtos com as propriedades finais pretendidas (MACEDO *et al.*, 2008; CROZETTA *et al.*, 2016).

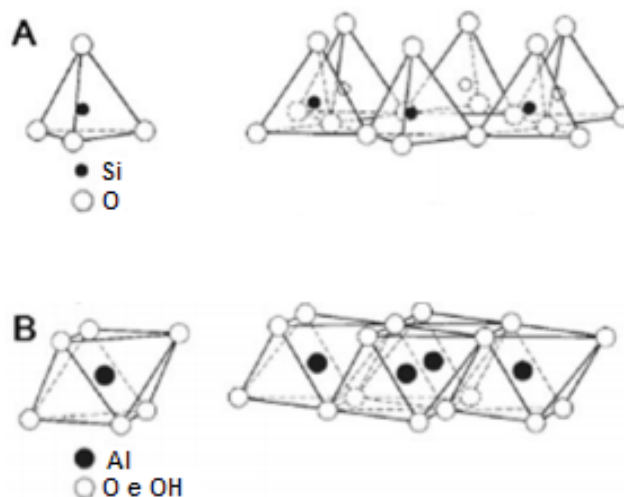


Figura 15. Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B).

FONTE: Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009).

A argila é uma matéria-prima empregada na fabricação de uma gama de produtos cerâmicos. Alguns motivos para isso são: exibe plasticidade, resistência mecânica após queima apropriada para várias aplicações e possibilita a utilização de técnicas de processamento simples (VIEIRA *et al.*, 2000).

As argilas são constituídas de material argiloso e de materiais não plásticos. Os materiais não plásticos funcionam como agentes desplastificantes nas composições, uma vez que diminuem a plasticidade destas, quando agregado com os materiais argilosos. Micas, areias, óxido de ferro, entre outros, representam esses materiais não plásticos. As argilas plásticas, também conhecidas como “argilas gordas ou fortes”, apresentam granulometria muito fina, com grãos abaixo de 2 μm . De modo consequente, o processamento de uma composição que contém esse tipo de argila, em excesso, torna-se complicado. Com o intuito de simplificar o processo de fabricação, são adicionadas outras argilas, designadas de “argilas magras ou fracas”, que exibem um teor mais elevado de impurezas misturadas aos argilominerais. Esse feito reduz a plasticidade da massa. Neste contexto, é

necessário que se faça uma mistura entre estas argilas, em conjunto com os materiais não plásticos moídos, com o propósito de conseguir uma distribuição granulométrica adequada ao processamento (PRACIDELLI & MELCHIADES, 1997).

A plasticidade nas argilas resulta da força atrativa entre as partículas de argilominerais e, para ser desenvolvida, é necessário que haja a formação de uma película de água sobre a superfície dos argilominerais. A porcentagem de água em relação à argila seca é nomeada como índice de Atteberg. Usualmente, o conceito de plasticidade é empregado durante o processo de conformação. Trata-se de uma peculiaridade relacionada ao comportamento mecânico da argila, isto é, quando ocorre uma deformação sem que haja ruptura no material cerâmico (CROZETTA *et al.*, 2016).

Por conta disso, a plasticidade é considerada uma propriedade tecnológica influente que viabiliza o emprego de várias técnicas de conformação, possibilitando a obtenção de peças com variadas formas geométricas e com resistência mecânica apropriada para seu manuseio. Este é um motivo pelo qual as argilas são amplamente utilizadas em diversos segmentos cerâmicos, tais como os de revestimento, cerâmica branca, refratários, cerâmica vermelha, dentre outros (VIEIRA *et al.*, 2005).

Em geral, para que as argilas sejam apropriadas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha, elas devem atender alguns requisitos. Nesse caso, elas devem ser de simples desagregação, apresentar distribuição granulométrica adequada, apropriada combinação entre materiais plásticos e não plásticos e proporcionar à peça resistência após queima e resistência mecânica suficiente para evitar deformações no decorrer do seu manuseio (RAMOS *et al.*, 2010).

4.7. Argilas de Campos dos Goytacazes

O município de Campos dos Goytacazes, localizado na região norte do Estado do Rio de Janeiro, concentra uma grande reserva de argilas. Essa característica da região, em conjunto com a decadência da indústria açucareira, incentivou o desenvolvimento de um pólo de cerâmica vermelha (VIEIRA *et al.*, 2000 e 2001). A cidade de Campos é considerada a segunda maior produtora de tijolos do Brasil, saindo cerca de 400 caminhões, diariamente, carregados de mercadoria (RAMOS *et al.*, 2006 ; CETEM, 2016).

Nessa localidade são encontrados alguns tipos de argilas frequentemente exploradas para fabricação de cerâmica vermelha. As argilas, comumente, são denominadas conforme suas características visuais. Existem as de coloração amarela, com elevado teor de compostos de ferro, consideradas como “fracas”, argilas de coloração amarela-acinzentada e cinza, com teor de compostos de ferro em torno de 3 a 4%, e pretas, classificadas como “fortes”, com elevada quantidade de matéria orgânica (VIEIRA & PINHEIRO, 2011). Além da coloração, existem denominações com relação à localidade em que as argilas foram extraídas, como argila de Itaboraí, Silva Jardim, Visconde, entre outros (AMARAL, 2016).

As argilas dessa região já foram amplamente estudadas por diversos autores onde, para todos eles, os resultados foram semelhantes (VIEIRA & PINHEIRO, 2011). A Figura 16 exibe o difratograma de raios X de 4 tipos de argilas de Campos dos Goytacazes, a amarela (Y), a cinza (G), a preta (B) e a tabatinga (T).

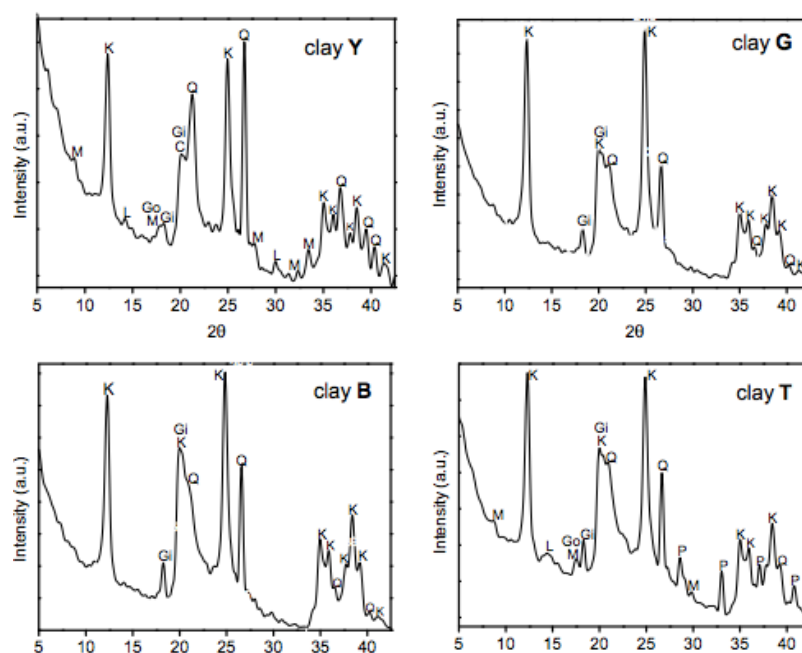


Figura 16. Difratograma de raios X de 4 argilas de Campos dos Goytacazes (K = Caulinita; Gi = Gibbsita; Go = Goetita; L = Lepidocrocita; M = Mica muscovita; P = Pirita e Q= Quartzo).

FONTE: VIEIRA *et al.* (2008).

Mineralogicamente, de acordo com a Figura 16, todas as argilas apresentam a caulinita (K) como argilomineral predominante. Além disso, em todas elas foi detectada a presença dos minerais acessórios, quartzo (Q) e gibbsita (Gi). As argilas

denominadas Y e T, particularmente, apresentaram picos correspondentes a goetita (Go), lepidocrocita (L) e Mica muscovita (M). A pirita (P) foi detectada apenas na argila T (VIEIRA *et al.*, 2008).

O trabalho feito por Ribeiro *et al.* (2012), avaliou, dentre outras coisas, a composição química da argila amarela de Campos dos Goytacazes, Tabela 6. As argilas de Campos exibem uma elevada perda ao fogo (PF), que está relacionada, basicamente, com a eliminação de água de hidróxidos, água de constituição dos argilominerais e matéria orgânica, em menor proporção. Vale a pena ressaltar que uma intensa perda ao fogo pode ocasionar retração e porosidade após queima. O teor de óxidos fundentes é baixo, o que dificulta a formação de fase líquida durante a queima (PEREIRA *et al.*, 2011 ; RIBEIRO *et al.*, 2012).

Tabela 6. Composição química da argila amarela de Campos dos Goytacazes .

Determinação	Argila Amarela de Campos (% em peso)
SiO ₂	43,59
Al ₂ O ₃	25,64
Fe ₂ O ₃	10,38
TiO ₂	1,55
ZrO ₂	-
MnO	0,11
K ₂ O	1,63
Na ₂ O	-
CaO	0,15
MgO	0,66
P ₂ O ₅	0,25
PF	15,20

FONTE: Adaptado de Ribeiro *et al.* (2012).

4.8. Massas cerâmicas

Uma massa cerâmica deve apresentar características essenciais para promover uma adequada trabalhabilidade no decorrer do processamento e para a obtenção das propriedades finais desejadas (VIEIRA *et al.*, 2001). Usualmente, é possível produzir materiais de cerâmica vermelha com variadas argilas, situadas em qualquer lugar do mundo (SILVA *et al.*, 2014). Na maior parte dos casos, as massas cerâmicas são preparadas empiricamente pelas indústrias, pela mistura de argila “forte” e “fraca”. As argilas “fortes” são relacionadas àquelas que exibem granulometria menor que 2 μm e alta plasticidade. As argilas “fracas”, por sua vez, apresentam elevada quantidade de impurezas, como: mica, quartzo e matéria orgânica (VIEIRA *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2011; VIEIRA & PINHEIRO, 2011).

Por meio da composição da massa cerâmica, busca-se elaborar uma mistura que tenha funções tecnológicas essenciais, como: plasticidade, coloração das peças, drenagem (facilitando a retirada de água e passagem de gases durante secagem e queima) e resistência mecânica à massa (conferindo coesão e solidez às peças moldadas) (CABRAL JUNIOR *et al.*, 2005).

Os revestimentos cerâmicos de base vermelha fabricados por via seca apresentam sua massa cerâmica constituída, usualmente, por uma mistura de argilas com predominância ilítico-caoliníticas, associadas a um alto percentual de quartzo. Esta composição mineralógica deve propiciar uma apropriada relação de materiais plásticos e materiais não plásticos, alto percentual de óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), baixa perda ao fogo, teor de matéria orgânica intermediário, baixo teor de alcalinos terrosos ($\text{CaO} + \text{MgO}$) e valor de plasticidade intermediário (VIEIRA *et al.*, 2001).

4.9. Indústria cerâmica

De acordo com MME (2018), a indústria de cerâmica vermelha ou estrutural é parte integrante das diversas atividades econômicas essenciais do país, compondo as cadeias de produção do complexo da construção civil. Em 2017, as exportações representadas pelos segmentos de cerâmica de revestimento, rochas ornamentais e compostos químicos somou 1,2 bilhão de dólares, que equivalem a participação de 0,6% do total de exportações brasileiras.

Considerando os diversos segmentos, que geram muitos empregos e

possuem forte apelo ambiental, o setor cerâmico brasileiro é de fundamental importância industrial. No entanto, existe uma dificuldade em se obter um panorama mais amplo a respeito desse setor, uma vez que não são encontrados dados estatísticos e indicadores de desempenho do mesmo. A ausência dessas ferramentas torna impraticável o acompanhamento fidedigno do seu desenvolvimento (ABCERAM, 2017).

Em virtude do extenso número de jazidas minerais e de empresas espalhadas pelo país, o Brasil se enquadra como um grande produtor de argilas para a indústria cerâmica, principalmente, a estrutural (blocos, telhas e tijolos) (PRADO & BRESSIANI, 2013; MME, 2018).

A natureza das matérias-primas é um dos pilares que sustenta a indústria cerâmica. A partir do momento em que se explora a qualidade, a qualidade intrínseca da matéria-prima é exposta, tais como suas propriedades mineralógicas, químicas e a variedade do seu fornecimento durante o processo produtivo (CRUZ, 2002). Esse conhecimento proporciona, ao empresário, uma visível redução de custos na produção e acréscimo do valor agregado da sua cerâmica (CROZETTA *et al.*, 2016).

4.9.1. Cerâmica vermelha

Cerâmica compreende todos os materiais não metálicos, inorgânicos e que são obtidos, normalmente, depois de passarem por tratamento térmico em altas temperaturas. Os materiais de cerâmica vermelha são caracterizados pelo cor predominantemente avermelhada de seus produtos, abrangendo aqueles materiais aplicados na construção civil e alguns de utilidade doméstica e afins, como, por exemplo, blocos, tijolos, telhas, lajes, argila expandida, vasos ornamentais, dentre outros (SEBRAE, 2008). A coloração vermelha de seus produtos é justificada pelo elevado conteúdo de óxido de ferro total, frequentemente, superior à 4% (MOTTA *et al.*, 2004).

Os cerâmicos possuem comportamento mecânico relativamente rígido e resistente. Cabe ressaltar que são tipicamente muito duros. Em contrapartida, são excessivamente frágeis e suscetíveis à fratura. Têm temperaturas de fusão um pouco elevadas e alta estabilidade química em ambientes hostis devido as suas ligações químicas fortes (CALLISTER, 2012).

Habitualmente, é possível produzir materiais de cerâmica vermelha com

argilas variadas, localizadas praticamente em qualquer local do mundo e que possibilitem empregar inúmeras técnicas de processamento. Vale a pena salientar que cada área produtora deve se moldar às suas condições econômicas, sociais e tecnológicas e estabelecer qual o tipo de produto e para quem ele será fabricado (VIEIRA *et al.*, 2000).

4.10. Incorporação de resíduos sólidos em cerâmica vermelha

São imensuráveis os impactos globais causados pelos resíduos sólidos, que crescem ao passo de sua geração (HOORNWEG & BHADA-TATAO, 2012). Os investimentos no tratamento desses resíduos estão cada vez mais onerosos. Sabendo disso, investimentos na redução da geração dos resíduos, bem como na procura de novos destinos para os mesmos podem proporcionar um fôlego para a economia ambiental (CASTRO *et al.*, 2017).

O aumento do volume de resíduos industriais, esgotamento de matérias-primas de confiança e problemas com relação à poluição têm impulsionado a reciclagem e reutilização desses resíduos. O seu aproveitamento, para uso como materiais alternativos, tem exibido muitas vantagens em diversos países (MENEZES *et al.*, 2002 ; WIEMENS *et al.*, 2017).

As pesquisas que enfatizam o emprego de materiais de baixo custo em produtos cerâmicos, possibilitando o melhoramento de propriedades funcionais, têm sido incentivadas devido à constante necessidade por parte do mercado (CASAGRANDE *et al.*, 2008). A indústria cerâmica tem grande destaque na reciclagem de resíduos industriais e urbanos (MENEZES *et al.*, 2002). A utilização de resíduos pelas indústrias cerâmicas torna-se viável e vantajosa, uma vez que tem-se a possibilidade de substituir uma ou mais matérias-primas da composição original pelo resíduo. Assim sendo, é possível manter o mesmo processo de produção, com a finalidade de reproduzir as propriedades do produto (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

Desse modo, o alto volume de produção de cerâmicos promove o consumo de grande quantidade de resíduos. Uma outra vantagem para a incorporação desses materiais em cerâmicos, além da economia de matérias-primas, é a redução do consumo de energia e, conseqüentemente, diminuição de custos (MENEZES *et al.*, 2002 ; WIEMENS *et al.*, 2017), com a possibilidade de se ter efeitos positivos sobre as propriedades dos produtos (DONDI *et al.*, 1997a).

Como já foi dito anteriormente, as massas usadas na indústria cerâmica tradicional são de caráter heterogêneo, razão pela qual permitem a presença de materiais residuais de diversos tipos, inclusive em porcentagens significantes (MENEZES *et al.*, 2002).

No estudo de Dondi (1997a) e Dondi (1997b), os resíduos incorporados às massas cerâmicas foram classificados conforme suas características, são estes: resíduos cinzas volantes, resíduos combustíveis, resíduos fundentes e resíduos redutores de plasticidade e plastificantes. A seguir, será apresentado brevemente cada um deles.

Resíduos Cinzas Volantes

As cinzas são resíduos sólidos, com textura mais fina, obtidos a partir queima de carvão e que contém uma composição química bastante variada, com compostos inorgânicos como sílica, alumina, ferro, cálcio magnésio, sódio, entre outros. O uso desses resíduos como matérias-primas de argila produz um melhoramento, de modo geral, no comportamento do corpo cerâmico nas fases de conformação e secagem.

Resíduos Combustíveis

Os resíduos combustíveis, geralmente, apresentam uma alta quantidade de matéria orgânica e, ao longo do processo de queima, produzem reações exotérmicas. Esta categoria integra resíduos de indústria têxtil e de curtume, de estações de tratamento de água, resíduos derivados da extração e refino de petróleo, resíduos de rejeitos urbanos e de indústria de madeira e de papel.

Resíduos Fundentes

Os resíduos fundentes têm a peculiaridade de produzir uma redução na temperatura de maturação do corpo cerâmico, ocasionando a redução do consumo energético. Como exemplos destes resíduos tem-se os resíduos de vidros, de lama de esmaltação das cerâmicas e rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica.

Resíduos Redutores de plasticidade e Plastificantes

Os resíduos redutores de plasticidade e plastificantes são caracterizados por serem materiais que apresentam composição química e granulométrica muito

variáveis. Tais materiais, quando incorporados às massas cerâmicas, geram redução de sua plasticidade. Estes resíduos são provenientes de rejeitos das indústrias de mineração e metalúrgicas e resíduos de vidros.

O trabalho de Vieira e Monteiro (2009), sugere uma nova classificação com relação à incorporação de resíduos sólidos em cerâmica vermelha. Ao analisarem vários tipos de rejeitos industriais, os autores propuseram 3 categorias que são: resíduos combustíveis, resíduos fundentes e resíduos que afetam as propriedades cerâmicas. Cada um deles será descrito abaixo.

Resíduos Combustíveis

São resíduos que exibem alto poder calorífico como consequência do seu elevado teor de matéria orgânica. Nesta categoria estão incluídos os resíduos da indústria de papel, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e lama de alto forno.

Resíduos Fundentes

Estes resíduos exibem uma quantidade relativamente elevada de metais alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente K_2O e Na_2O , que quando reagem com a sílica e alumina promovem a formação de fase líquida, ampliando a densificação. Esta categoria é representada por resíduos de vidro, cinzas e de serragem de rochas ornamentais.

Resíduos que Afetam as Propriedades Cerâmicas

São resíduos que têm a capacidade de interferir na resistência mecânica, absorção de água e retração linear. São enquadrados nesta categoria os resíduos de mineração, cinzas não fundentes, lodo estação de tratamento de água e o chamote (VIEIRA & MONTEIRO, 2009).

4.11. Utilização de matérias-primas do agente fluxante

A seguir, serão apresentadas, sucintamente, aplicações para as matérias-primas que podem compor o agente fluxante, conforme Tabela 2.

4.11.1. Wollastonita

A wollastonita (CaSiO_3) é um silicato de cálcio, sendo um mineral sintético ou natural. Suas principais aplicações são na indústria metalúrgica e cerâmica (ABCERAM, 2016). Quando incorporada a corpos cerâmicos, atua como fundente promovendo uma elevada densificação de sinterização, devido à formação de fase líquida em temperaturas superiores à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (BRAGANÇA *et al.*, 2012). No resfriamento, não exibe sensíveis reduções de volume (ABCERAM, 2016).

4.11.2. Calcita

A calcita ou carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal componente mineralógico dos calcários e mármore com alta pureza. Esse mineral é empregado na indústria siderúrgica, em cerâmica, cimento, cal, tintas, plásticos, entre outros (MOTTA *et al.*, 2002 ; SAMPAIO & ALMEIDA, 2008.) Em corpos cerâmicos, a adição de carbonato de cálcio tem o efeito de diminuir a expansão por umidade (LIRA *et al.*, 1997 ; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

4.11.3. Quartzo

Uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2) é o quartzo (ABCERAM, 2016). Ele é utilizado em massas de cerâmica branca e de materiais de revestimento, caracterizando-se por ser um dos constituintes essenciais para controle de dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada no decorrer da queima (ABCERAM, 2016). Segundo Albuquerque *et al.* (2007), esse mineral atua como preenchimento, diminuindo a retração e distorção da peça cerâmica. Quando associado à óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO), colabora para o aumento da resistência mecânica e redução da retração do material sinterizado (SILVA *et al.*, 2011).

4.11.4. Feldspato

O termo feldspato abrange uma variedade de silicatos de alumínio (aluminossilicatos), contendo diferentes proporções de sódio, potássio, cálcio e, eventualmente, bário (COELHO *et al.*, 2000 ; LIRA & NEVES, 2013). Pode ser aplicado em uma série de segmentos, como: na indústria cerâmica, em vidros, esmaltes, polidores, sabão, prótese dentária e construção civil (LIRA & NEVES, 2013). O feldspato, no corpo cerâmico, atua de modo eficaz como fundente (COELHO *et al.*, 2000). Ele reage com outros constituintes, diminuindo a temperatura de sinterização das peças, havendo a possibilidade de se obter peças cerâmicas com temperatura em torno de 1000 °C (ALBUQUERQUE *et al.*, 2007).

4.11.5. Criolita

A criolita (Na_3AlF_6) é comumente utilizada como fundente em metalurgia do alumínio, por conta do seu baixo ponto de fusão (SAMPAIO *et al.*, 2005b). Ela também é aplicada na fabricação de esmaltes para peças de ferro e aço, de materiais isolantes, inseticidas, de vidros brancos, entre outros. Esse mineral, por não existir de forma abundante, pode ser obtido artificialmente a partir da fluorita (VIELHABER, 2002).

4.12. Utilização do resíduo de agente fluxante

Conforme mencionado anteriormente no Item 4.5, o resíduo de agente fluxante não tem a reciclagem como seu destino convencional. Então ele é disposto em aterros industriais. Sendo assim, a busca por uma destinação alternativa para esse resíduo torna-se de grande relevância.

Há de salientar que, até o presente momento, não foram encontrados registros de resíduo de agente fluxante sendo incorporados em cerâmica vermelha. Em virtude dessa inexistência de aporte teórico, este trabalho é apresentado como fase experimental, assegurando, desse modo, a validação ou rejeição da utilização do resíduo a ser incorporado.

5. MATERIAS E MÉTODOS

São descritos, a seguir, os materiais que foram utilizados, bem como, os métodos que foram empregados nesta dissertação de mestrado que contém diversas etapas. O desenvolvimento deste trabalho consistiu na caracterização das matérias-primas, na elaboração dos corpos de prova e na determinação tanto dos aspectos microestruturais quanto das propriedades das cerâmicas produzidas. O fluxograma, na Figura 17, descreve de forma esquemática o procedimento experimental que foi utilizado neste trabalho.

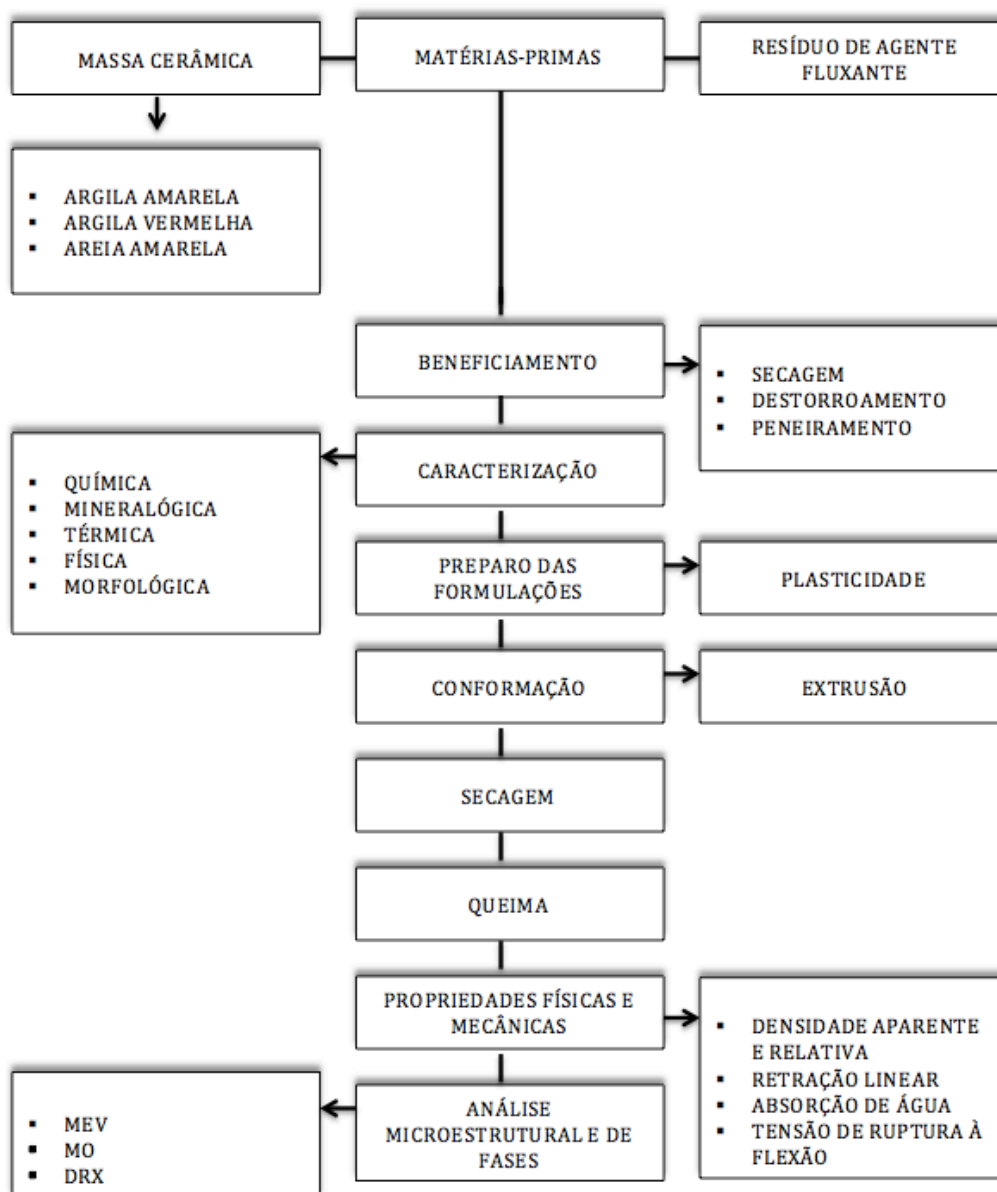


Figura 17. Fluxograma das etapas que foram realizadas no experimento.

FONTE: elaborado pelo autor.

5.1. Materiais Utilizados

No atual trabalho, foram utilizadas como matérias-primas o resíduo de agente fluxante, proveniente da companhia de mineração Imerys, localizada em Guaratinguetá- SP, e uma massa cerâmica argilosa coletada na Arte Cerâmica Sardinha, localizada em Campos do Goytacazes – RJ, Figura 18. A massa cerâmica analisada, cuja formulação foi elaborada empiricamente pela Cerâmica Sardinha, é constituída de 14% de areia amarela de Campos dos Goytacazes – RJ, 57% de argila amarela da mesma região e 29% de argila vermelha de Itaboraí- RJ.

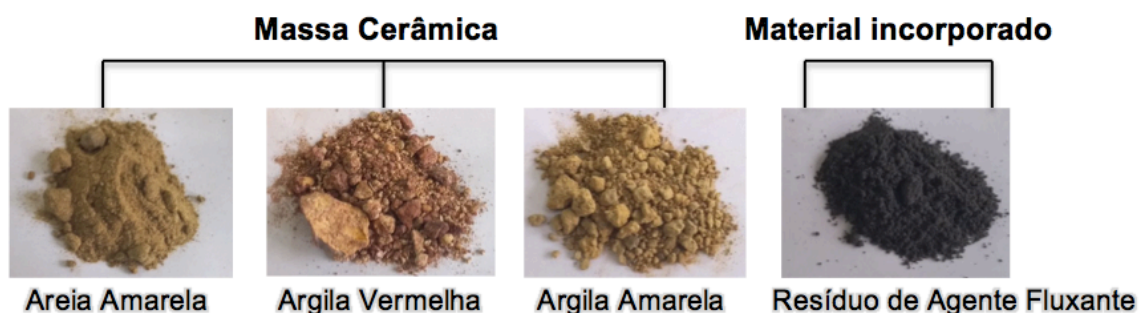


Figura 18. Matérias-primas que foram usadas no experimento.

FONTE: acervo pessoal.

5.2. Teste laboratorial

5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

A massa cerâmica, após ter sido coletada, foi homogeneizada e seca em estufa de laboratório da marca QUIMIS modelo Q314M, a 110 °C por 24 horas. Em seguida, foi desagregada utilizando-se o triturador de mandíbula. Logo após, o material foi destorroado, através de almofariz de porcelana e pistilo, e peneirado para obtenção do pó em peneira de 20 mesh. Para realização da caracterização química, térmica e mineralógica, uma pequena porção do material destorroado foi peneirada em peneira de 200 mesh.

O resíduo utilizado passou pelo mesmo processo de secagem em estufa e peneiramento em peneira de 20 mesh. Depois, foi seco em estufa de laboratório da marca QUIMIS modelo Q-3141243, a 60 °C por 24 horas. Para execução da caracterização química, térmica e mineralógica, peneirou-se em 200 mesh uma pequena quantidade do resíduo.

5.2.2. Caracterização das matérias-primas

Inicialmente, o resíduo e a massa argilosa foram caracterizados em função de suas características mineralógicas, químicas, físicas, térmicas e morfológicas. A identificação qualitativa das fases cristalinas foi realizada por difração de raios X. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X. A distribuição do tamanho de partículas foi determinada pelo processo combinado de peneiramento e sedimentação. O comportamento térmico foi avaliado por análise de calorimetria exploratória diferencial. A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura.

5.2.2.1. Análise mineralógica

5.2.2.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Fundamentalmente, quando um feixe de raios X incide em um cristal, o mesmo interage com os átomos existentes, provocando o fenômeno de difração. A identificação das fases da amostra de resíduo e da massa argilosa foi realizada por meio da técnica de difração de raios X. A identificação das fases mineralógicas presentes nas respectivas amostras foi feita utilizando o software X'Pert High Score Plus da Panalytical disponível no laboratório no DEMAR-EEL-USP.

A análise de difração de raios X foi efetuada em um difratômetro modelo Empyrean, da marca Panalytical, a radiação Cu- K α com tensão elétrica de 40kV e corrente de 30 mA, situado no DEMAR-EEL-USP. Os parâmetros que foram usados para as análises do resíduo e da massa argilosa são 2θ variando de 8° a 90°, ao passo de 0,02° e tempo de 5 s por passo.

5.2.2.2. Análise química

5.2.2.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

Determinou-se, através desta técnica, a composição química tanto do resíduo de agente fluxante quanto da massa argilosa. Para isso, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Axios mAX, marca Panalytical, do Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL-USP).

Também calculou-se a perda ao fogo das matérias-primas, conforme a expressão a seguir:

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} 100 \quad (3)$$

Onde:

PF = Perda ao fogo (%);

M_s = Massa da amostra seca a 110 °C em estufa (g);

M_c = Massa da amostra calcinada a 1000 °C por 1 hora.

5.2.2.3. Análise térmica

5.2.2.3.1. Análise de calorimetria explotória diferencial (DSC)

Esta análise possibilitou avaliar o comportamento térmico das matérias-primas. A taxa de aquecimento escolhida foi de 10 °C/min com variação de 0 a 1200° C sendo as análises executadas em atmosfera ar. Os resultados foram apresentados na forma de microvolts (µV) versus a temperatura.

Este ensaio foi realizado no laboratório de caracterização de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL-USP). Utilizou-se o equipamento Netzsch modelo STA 449 F3.

5.2.2.4. Análises físicas

5.2.2.4.1. Peneiramento e sedimentação

Esta análise teve como objetivo obter a curva granulométrica das matérias-primas. Por meio desta curva, é possível estimar os percentuais correspondentes a cada fração granulométrica da argila e do resíduo de agente fluxante. A distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas foi realizada no LECIV – CCT – UENF por peneiramento e sedimentação, de acordo com a norma ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984a). Inicialmente, as amostras de massa argilosa e resíduo passaram por operação preliminar de peneiramento grosseiro, 10 mesh (2 mm). As partículas que passaram pela peneira de 10 mesh, cujo diâmetro é menor que 2 mm, foram classificadas por meio de um método de combinação por peneiramento utilizando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200 mesh (peneiramento fino) e sedimentação. Para a realização do ensaio de sedimentação, utilizou-se o material passado na peneira 200 mesh. O procedimento para o ensaio de sedimentação é baseado na Lei de Stockes, onde a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e viscosidade do fluido determinado pela Equação 4:

$$V = gd^2 \frac{(\rho - \rho_f)}{18\eta} \quad (4)$$

Onde:

V = velocidade terminal;

g = gravidade;

d = diâmetro esférico equivalente;

ρ = massa específica do material;

ρ_f = massa específica do fluido;

η = viscosidade do meio fluido.

5.2.2.4.2. Análise de área superficial específica

A área superficial específica da massa cerâmica e do resíduo de agente fluxante foi determinada pela técnica Brunauer, Emmett e Teller (BET), com adsorção de nitrogênio à $-195,85\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo a amostra desgaseificada de modo automático à $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 horas. O equipamento utilizado foi da marca Micrometrics, modelo ASAP 2020C. A análise foi realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

5.2.2.5. Análise morfológica

5.2.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi possível observar a morfologia do material, através da análise microestrutural (MEV), utilizando o aparelho da marca Hitachi TM 3000. Para isso, as amostras de resíduo de agente fluxante foram metalizadas com uma camada de ouro utilizando o equipamento da marca SHIMADZU, modelo SSX-550 do LAMAV/UENF

5.3. Preparação das formulações

Foram determinadas formulações usando massa argilosa com adições de 0%, 5%, 10% e 20% em peso de resíduo de agente fluxante. As formulações foram homogeneizadas a seco, em um moinho de bolas, ao longo de 20 minutos e as composições foram conservadas em sacos plásticos fechados. Na Tabela 7 estão descritas as formulações executadas.

Tabela 7. Composições que foram usadas para as preparações dos corpos de prova.

Formulação	Massa Argilosa (%)	Resíduo Agente Fluxante (%)
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	80	20

FONTE: elaborado pelo autor.

5.3.1. Plasticidade (Método Atterberg)

Por definição, a plasticidade está associada à propriedade na qual ocorre uma deformação, por intermédio da aplicação de uma força, e essa deformação é conservada após a retirada desta força. O entendimento da plasticidade de uma massa cerâmica é de extrema relevância para a etapa de conformação de um produto cerâmico. É possível avaliar a adequação da matéria-prima usada com relação à moldagem de peças, a partir dos valores de índice de plasticidade.

O ensaio de plasticidade foi realizado nas formulações elaboradas no LAMAV na UENF. A plasticidade foi estabelecida de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 e NBR-6459, através da determinação dos limites de Atterberg (ABNT, 1984a; 1984b). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado pela Equação 5:

$$IP = LL - LP \quad (5)$$

Onde (LL) é conhecido como limite de liquidez, que consiste no teor de água, expresso em porcentagem do peso da pasta seca a 110 °C, acima do qual a massa argilosa, consegue unir os dois lados do sulco formado na massa. O limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em porcentagem do peso de pasta seca a 110 °C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada.

5.4. Processamento dos corpos de prova

As composições formuladas foram umedecidas com água empiricamente de modo a possibilitar a conformação de corpos de prova retangulares, com dimensões (120 x 30 x 20 mm), que foram confeccionados por processo de extrusão com vácuo em extrusora laboratorial da marca Verdés, no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV-UENF). Foram conformados um total de 112 corpos de prova, sendo 7 para cada composição e temperatura de queima. Logo após, os corpos de prova foram medidos, através de um paquímetro digital da marca MITUTOYO (resolução ± 0,01 mm) e pesados por intermédio de uma balança digital INSTRUTHERM, modelo Bd-600 (precisão 0,1 g).

Depois de medidos, os corpos de prova elaborados foram deixados por 1 semana para secagem em temperatura ambiente (25° C em média) no laboratório, com a finalidade de perder o excesso de água mais lentamente, reduzindo a formação de trincas durante a secagem. Em seguida, levados à estufa a 110 °C por 24 horas, a fim de perder a água adsorvida. Então, foram medidas suas dimensões e seus pesos, após serem retirados, utilizando-se o paquímetro e balança digital já mencionados anteriormente. A diferença obtida entre o peso dos corpos de prova úmidos e secos foi convertida em percentual de umidade aplicado às formulações especificadas anteriormente, sendo: 24,2%, 25,5%, 28,7% e 29,6%.

Os corpos de prova após secos, foram queimados em forno de laboratório tipo mufla, com taxa de aquecimento de 2 °C por minuto, com temperatura de patamar de 750 °C, 850 °C, 950 °C e 1050 °C, onde foram mantidos na temperatura de patamar por 180 min, desligando-se, logo após, o forno. O resfriamento foi obtido por convecção natural, após o desligamento do forno, até atingir a temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram medidos e pesados, após terem sido retirados do forno, usando-se, respectivamente, o paquímetro digital e a balança digital. Após isso, foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova.



Figura 19. Corpos de prova confeccionados e secos.

5.5. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova

5.5.1. Densidade aparente a seco e densidade relativa

A densidade aparente das peças secas foi determinada pelo método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373-72 (ASTM, 1977a). Foram efetuadas medições do comprimento das peças com o suporte de um paquímetro digital da marca MITUTOYO (resolução \pm 0,01 mm) e massa dessas peças com o auxílio de uma balança digital INSTRUTHERM, modelo Bd-600 (precisão 0,1 g). A densidade aparente foi calculada pela Equação 6:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad (6)$$

ρ_{ap} = Densidade aparente dos corpos de prova secos (g/cm³);

M = Massa (g);

V = Volume (cm³) das peças secas.

Para determinar a densidade relativa das peças secas, foi aplicado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373-72 (ASTM, 1977a). A densidade real da argila e do resíduo foi determinada por picnometria, conforme a norma da ABNT NBR 6508, (ABNT, 1984a). O cálculo da densidade relativa a seco dos corpos de prova foi realizado por intermédio da equação 7.

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (7)$$

$\rho_{relativa}$ = densidade relativa da composição;

ρ_{ap} = densidade aparente a seco (g/cm³);

ρ_{real} = densidade real da composição (g/cm³).

5.5.2. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72. As peças produzidas foram pesadas, em seguida colocadas em recipiente com água e mantidas em água fervente por 2 horas, e depois, resfriadas submersas em água, até temperatura ambiente. Logo após, foi retirada a água superficial de cada peça e registrada a massa (ASTM, 1977a).

A absorção de água (AA) foi calculada conforme a Equação 8:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (8)$$

Onde:

AA = Absorção de água (%);

Mu = Massa (g) do corpo de prova queimado e úmido;

Ms = Massa (g) do corpo de prova queimado e seco.

5.5.3. Retração linear de queima

A retração linear das peças queimadas foi determinada com o suporte de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução \pm 0,01 mm), por intermédio da seguinte Equação 9:

$$R_{Lq}(\%) = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} 100 \quad (9)$$

Onde L_s representa o comprimento das peças após secagem (110 °C) e L_q após a queima.

5.5.4. Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) foi determinada através da norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b). Utilizando a Equação 10:

$$(\sigma) = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (10)$$

Onde (σ) a tensão de ruptura à flexão (MPa); P é a carga aplicada na peça no momento da ruptura (newton); L é a distância entre os cutelos de apoio (mm); b é a largura da peça cerâmica (mm); e d é definida como a espessura do corpo de prova (mm).

5.6. Análise de fases e microestrutural

5.6.1. Difração de Raios X (DRX)

Utilizou-se a técnica de difração de raios X para determinação das fases cristalinas presentes nas peças queimadas. As amostras das peças cerâmicas contendo 0 e 20% de resíduo, queimadas em 750 850, 950 e 1050 °C, foram desagregadas em almofariz e passadas em peneira 200 mesh (0,074 mm). Foi utilizado o difratômetro da marca Rigaku, Ultima IV, com radiação Cu-K α , varredura 2 θ , variando de 5° a 70°, com passo de 0,02° por segundo, e tempo de 5s da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) - Centro de Ciências Tecnológicas - Laboratório de Ciências Físicas – LCFIS.

A identificação de todas as fases foi realizada com auxílio do Software Rigaku, no LCFIS - CCT/UENF, através da comparação dos arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards).

5.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL-USP), foram analisadas as peças da

formulação 0%, queimadas em 750 °C e 1050 °C, e com 20% de resíduo adicionado nas mesmas temperaturas de queima. Cada amostra foi colocada sobre uma fita de carbono aderida em uma moeda, evidenciando a região da fratura das amostras. As observações microestruturais do material queimado foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, equipamento modelo TM3000 HITACHI.

5.6.3. Microscopia ótica

Após terem sido queimadas a 750 °C e 1050 °C, as amostras dos corpos de prova contendo a formulação 0% e 20% de resíduo incorporado foram selecionadas para análise de sua microestrutura, a fim de ter uma ideia geral das transformações que ocorreram na estrutura. A região da fratura foi escolhida para ser avaliada. A análise foi realizada utilizando o microscópio ótico OLYMPUS, modelo OLS4000, do LAMAV/UENF.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para caracterização da massa cerâmica estudada, do resíduo de agente fluxante e das formulações com incorporação de percentuais de 0; 5; 10 e 20% de resíduo em peso seco, queimadas nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C.

6.1. Caracterização das matérias-primas

6.1.1. Análise mineralógica por difração de Raios X

A Figura 20 apresenta o difratograma de raios X da massa argilosa utilizada em temperatura ambiente. Nota-se que a massa argilosa é constituída, principalmente, de quartzo (SiO_2), muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) e caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tendo a presença também dos minerais de gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e ortoclásio (KAlSi_3O_8).

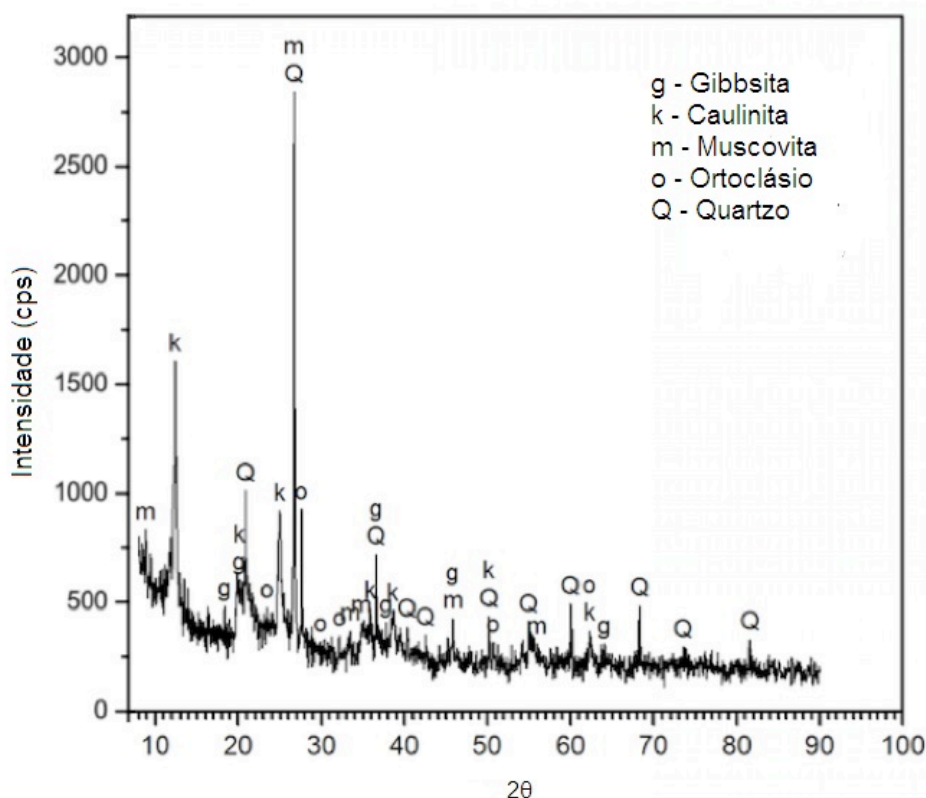


Figura 20. Difratograma de raios X da massa cerâmica.

A muscovita é um mineral de textura lamelar que, por ser constituída de óxidos alcalinos, ocasionalmente pode atuar como fundente, facilitando a formação de fase líquida. A atuação deste mineral como fundente sucede de acordo com o tamanho de suas partículas e a temperatura de queima (VIEIRA & PINHEIRO, 2011; BABISK *et al.*, 2012).

O quartzo é um mineral eventualmente usado na composição da massa de cerâmica vermelha. Considerado a principal impureza presente nas argilas, ele atua como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

A caulinita, responsável pelo desenvolvimento de plasticidade, é o argilomineral presente no caulim e em muitas argilas para fabricação de produtos cerâmicos direcionados à construção civil (QUEIROZ *et al.*, 2010; VIEIRA & PINHEIRO, 2011; BABISK *et al.*, 2012).

A gibisita é, dentre os minerais de alumínio, o mais importante formador dos solos (TOLEDO, 2003). A gibisita colabora para o aumento da refratariedade das argilas, além da perda de massa durante a queima (VIEIRA & PINHEIRO, 2011).

O ortoclásio é um feldspato alcalino de grande importância durante a sinterização das peças (LIRA & NEVES, 2013). Os feldspatos, de modo geral, atuam na formação de fase líquida e contribuem para a diminuição da porosidade (VIEIRA *et al.*, 2003).

A Figura 21 corresponde ao difratograma de raios X do resíduo de agente fluxante. É possível observar que a fase cristalina predominante no resíduo é o quartzo (SiO_2), no entanto, picos pouco intensos característicos às fases cristalinas de wollastonita (CaSiO_3), calcita (CaCO_3) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) foram encontrados. Além disso, foram identificados traços de anatásio (TiO_2) e criolita ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$).

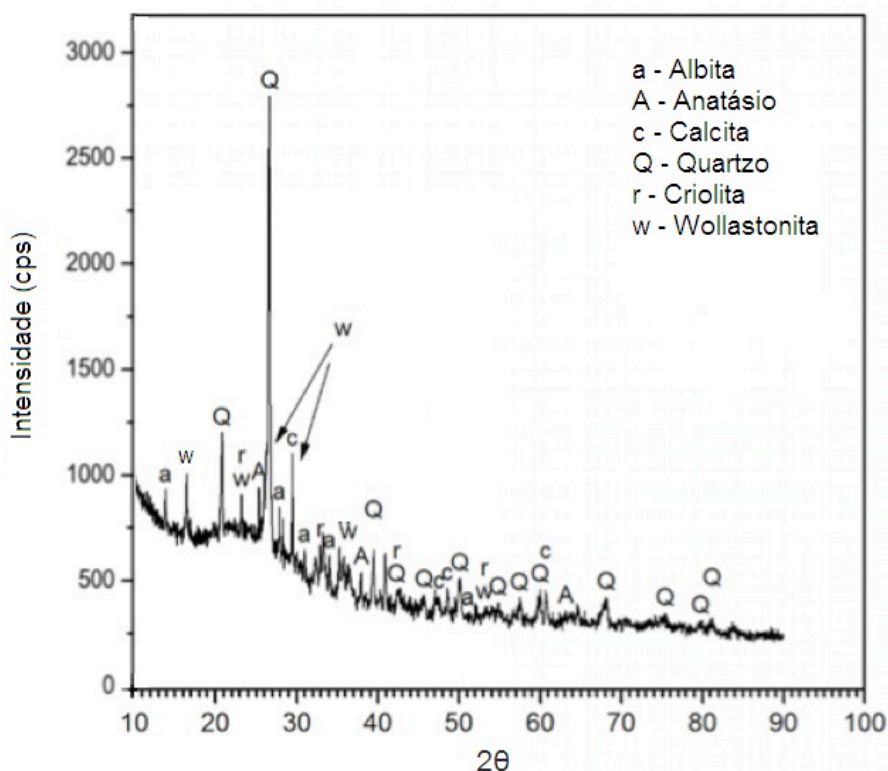


Figura 21. Difratoograma de raios X do resíduo de agente fluxante.

6.1.2. Análise química por fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 8 exibe os resultados da análise química e da perda de massa ao fogo da massa cerâmica e do resíduo estudados. A análise demonstra que o resíduo é constituído essencialmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , que corresponde à cerca de 80,34%, com predominância de SiO_2 e Al_2O_3 . A sílica (SiO_2), no resíduo de agente fluxante, está associada a minerais como: quartzo, wollastonita e a albita.

Segundo Queiroz e colaboradores (2010), o efeito da utilização de SiO_2 em cerâmica vermelha é satisfatoriamente explorado na literatura. Essa combinação possibilita o ajuste da plasticidade da massa, facilita a etapa de secagem, além de promover a redução da absorção de água da cerâmica queimada, por consequência do aumento do empacotamento das partículas. Dependendo, por exemplo, da granulometria das partículas de quartzo, a resistência mecânica da cerâmica, eventualmente, pode melhorar.

Tabela 8. Composição química das matérias-primas (% em peso).

Composto	Matéria-prima	
	Massa cerâmica	Resíduo de agente fluxante
SiO ₂	49,66	53,08
Al ₂ O ₃	23,27	16,22
Fe ₂ O ₃	8,98	5,85
TiO ₂	1,14	0,61
K ₂ O	0,97	1,37
MgO	0,29	1,26
Na ₂ O	0,17	3,01
CaO	0,16	5,19
P ₂ O ₅	0,11	0,11
ZrO ₂	0,08	0,06
SO ₃	0,06	0,3
ZnO	–	1,04
MnO	–	0,09
PbO	–	0,04
PF ^a	15,12	11,75

^a Perda ao fogo

Verifica-se que a massa cerâmica é constituída principalmente por SiO₂ e Al₂O₃, resultando em quase 73%. Comumente, a sílica em argilas apresenta-se na forma livre, como quartzo, e na forma combinada, como alumina (Al₂O₃), para formar os aluminossilicatos. A alumina, por sua vez, encontra-se, quase na sua totalidade, formando a estrutura dos aluminossilicatos, como a caulinita e minerais micáceos. Contudo, vale a pena destacar que, na massa argilosa analisada por DRX, Figura 20, detectou-se a presença de gibbsita, o que indica que nem toda a alumina presente estaria associada aos aluminossilicatos (SOUZA *et al.*, 2008).

A massa argilosa apresenta um teor relativamente elevado (8,98%) de óxido de ferro (Fe₂O₃). O resíduo possui concentração um pouco menor (5,85%), mas ainda sim, significativa. O óxido de ferro é responsável pela cor avermelhada das peças produzidas após a etapa de queima. (SOUZA & HOLANDA, 2000; VIEIRA *et al.*, 2003; BABISK *et al.*, 2012; SALEIRO & HOLANDA, 2012).

Nota-se que a massa argilosa apresenta baixos teores de álcalis (K₂O, Na₂O,

CaO e MgO). O óxido potássio (K_2O) presente na massa cerâmica está associado à presença de muscovita e do ortoclásio, identificados no difratograma de raios X. Em contrapartida, observa-se que o resíduo apresenta teores mais elevados de compostos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO), o que representa aproximadamente 10,83% dessas substâncias, com predominância de CaO e Na_2O . O óxido de cálcio (CaO) presente no resíduo está associado à wollastonita e à calcita, enquanto o óxido de sódio (Na_2O) está relacionado à albita e à criolita, corroborando com os resultados do DRX do resíduo. A presença destes óxidos é importante e desejável, pois eles possuem efeito fundente, colaborando para a formação de fase líquida necessária à consolidação de partículas, favorecendo a densificação do material e, conseqüentemente, aumentando a retração linear no processo de queima (CAPITANEO *et al.*, 2002; (CARGNIN *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2016). O óxido de titânio (TiO_2) encontrado, em baixo teor (0,61%), no resíduo está associado ao mineral anatásio, presente na forma de traços.

Adicionalmente, observa-se que o maior percentual de perda ao fogo (PF), ocorre na massa cerâmica (15,12%) quando a mesma é comparada com o resíduo (11,75%). A perda ao fogo é, fundamentalmente, associada à perda da água de constituição dos argilominerais, principalmente da caulinita, e a água relacionada aos hidróxidos existentes, no caso da massa cerâmica, a gibbsita. Ademais, a PF pode estar associada a componentes voláteis de matéria orgânica, carbonatos, sulfetos e sulfatos (SALEIRO & HOLANDA, 2012).

6.1.3. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico do resíduo de agente fluxante e da massa cerâmica foi averiguado por meio da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Figura 22 apresenta as curvas de DSC/TG do resíduo. Pode-se verificar que o resíduo tem uma perda de massa total de 11,85%, valor muito próximo ao percentual de perda ao fogo (11,75%) apresentado na Tabela 8. O pico endotérmico em torno de 28,53 °C ocorreu, possivelmente, devido à perda de água de umidade do material, associado a uma ínfima perda de massa. Nota-se que a aproximadamente 118,24 °C há um pico endotérmico, com razoável perda de massa, que pode ser atribuído a perda de água adsorvida da amostra.

O terceiro pico endotérmico, acompanhado de perda de massa, ocorre por

volta de 575,60 °C e está relacionado à transformação alotrópica do quartzo. Finalmente, apresenta um evento exotérmico em torno de 737,44 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 4,53%, que pode estar associado à decomposição da calcita, confirmando o resultado da difração de raios X.

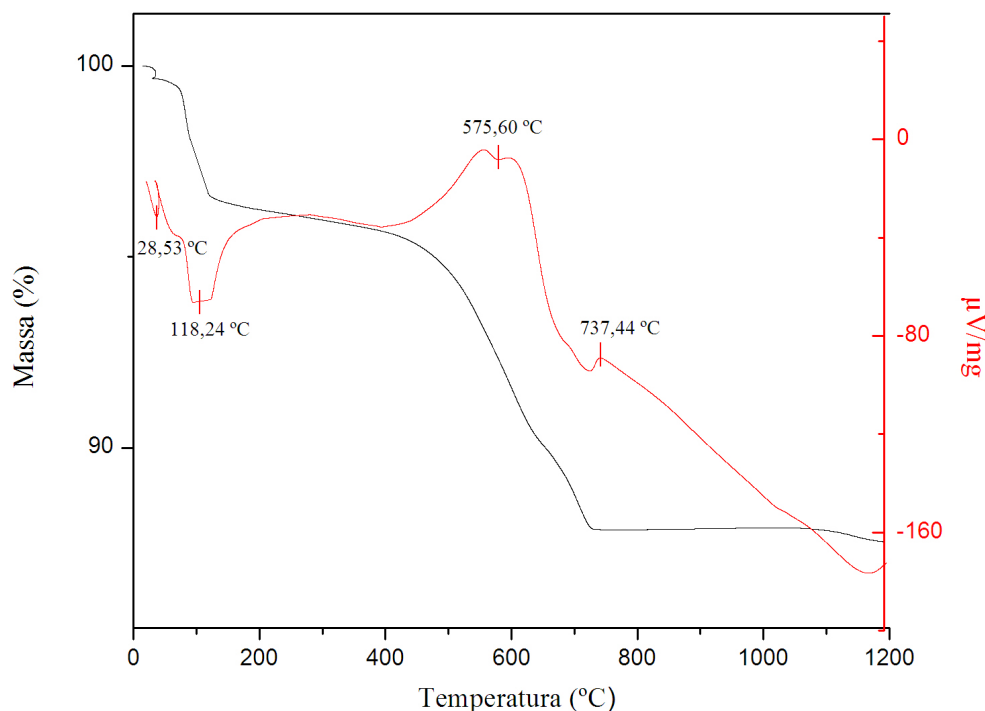


Figura 22. Curvas de DSC/TG do resíduo de agente fluxante.

A Figura 23 exibe a análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC/TG) da massa cerâmica. Inicialmente, observa-se um pico endotérmico em torno de 68,78 °C que, provavelmente, corresponde à eliminação da água de umidade presente na amostra. Em aproximadamente 258 °C é verificado um pico endotérmico possivelmente relacionado à desidroxilação da gibbsita, corroborando com o resultado obtido na análise mineralógica por DRX.

Em torno de 503,62 °C nota-se um pico endotérmico que está associado à eliminação de água da caulinita, processo de desidroxilação, no qual esse argilomineral é transformado na fase amorfa metacaulinita (ABAJO, 2000). O último pico endotérmico verificado se encontra por volta de 578,80 °C e está relacionado a

inversão polimorfa do quartzo (SiO_2). Por fim, observa-se um pico exotérmico a aproximadamente 961 °C possivelmente referente à decomposição da metacaulinita.

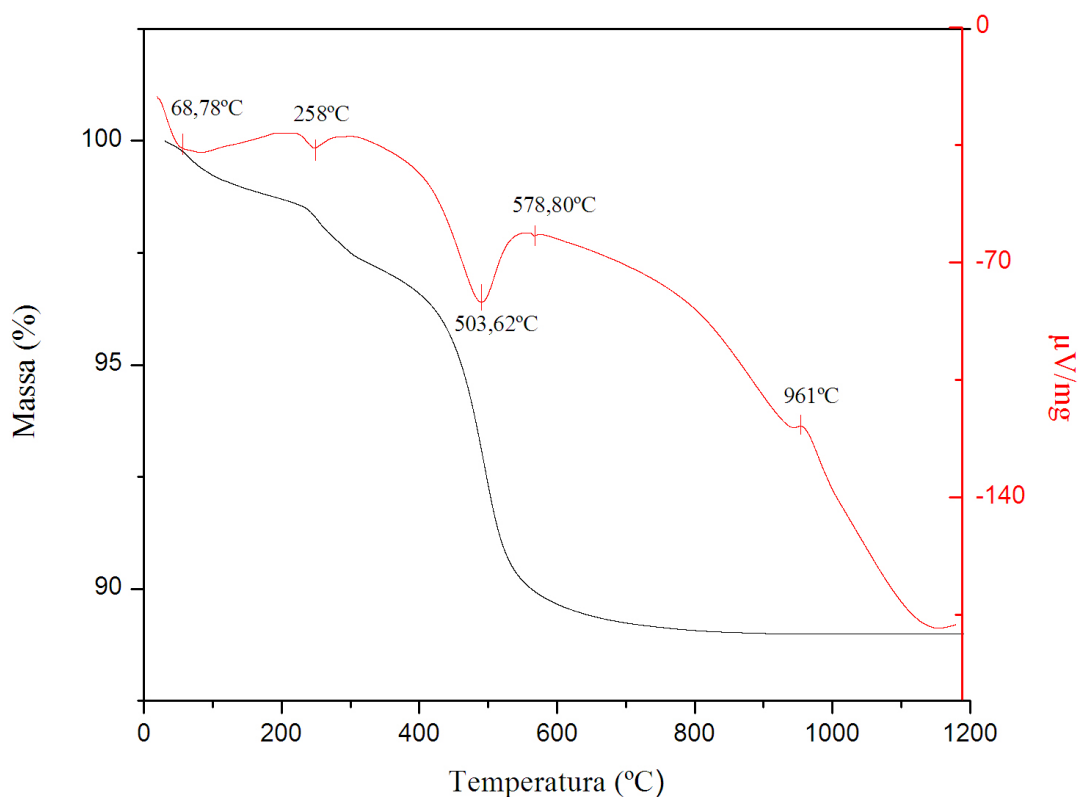


Figura 23. Curvas de DSC/TG da massa cerâmica.

6.1.4. Análise granulométrica

A Tabela 9 apresenta resultados da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas avaliadas.

Tabela 9. Composição granulométrica da massa argilosa e do resíduo de agente fluxante.

Matéria-prima	Composição granulométrica (%)		
	<2 μm	2-20 μm	>20 μm
Massa argilosa	39	16	45
Resíduo	16	34	50

Na Tabela 9, nota-se que o teor de argilomineral ou “fração argila” é de 39% para a massa argilosa. Segundo Santos (1989), a fração argila é relativa ao tamanho de partícula inferior a $<2\ \mu\text{m}$ e confere à massa argilosa plasticidade, em mistura com água, proporcionando, dessa forma, o alcance de uma consistência plástica que torna possível a conformação das peças por extrusão. O teor de silte é de 16%, percentual situado na faixa entre $2\text{-}20\ \mu\text{m}$, e o teor de areia, correspondente às partículas maiores que $20\ \mu\text{m}$, é de 45%.

Ainda na Tabela 9, observa-se que o teor de argilomineral ou “fração argila” no resíduo é de 16%, enquanto o teor de silte verificado foi de 34% e o de areia corresponde a 50%.

Percebe-se que a massa argilosa exibe um grande percentual de fração granulométrica grossa ($>20\ \mu\text{m}$) levando em consideração à fração granulométrica média ($2\text{-}20\ \mu\text{m}$) e a fina ($<2\ \mu\text{m}$). Vale a pena ressaltar que a massa argilosa utilizada no estudo é composta por duas argilas diferentes e 14% de areia.

A Figura 24 é apresenta a distribuição de tamanho da massa argilosa e do resíduo de agente fluxante.

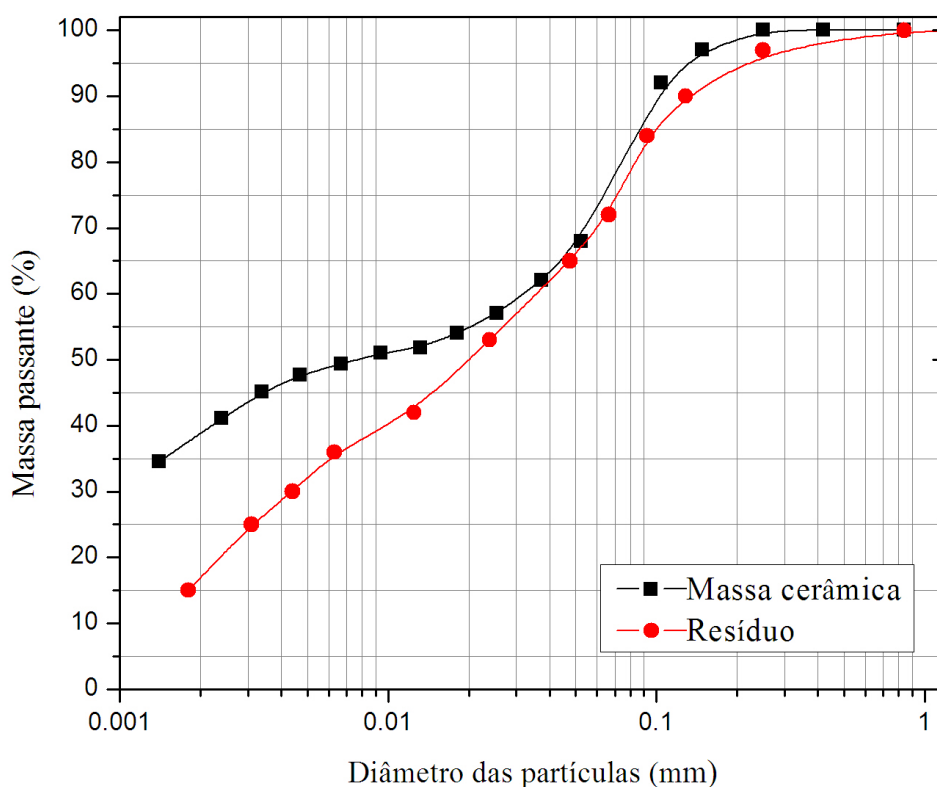


Figura 24. Distribuição granulométrica da massa cerâmica e do resíduo de agente fluxante.

Verificou-se que tanto a massa argilosa quanto o resíduo em questão são constituídos por argila, silte e areia. É importante destacar que ambos apresentaram teores acima de 40% de areia. Tais partículas grosseiras, comumente, estão associadas ao quartzo. Este resultado corrobora com a análise mineralógica das matérias-primas.

O diagrama de Winkler, como mostrado na Figura 25, ajuda no estudo da composição granulométrica ótima, mostrando a dosagem de partículas finas, médias e grossas que proporcionariam a obtenção de melhores propriedades no produto final. O diagrama define as regiões de granulometria mais adequada para produtos de cerâmica vermelha, como materiais de difícil produção (região A), telhas (região B) tijolos furados (região C) e tijolos maciços (região D) (PRACIDELLI & MELCHIADES, 1997).

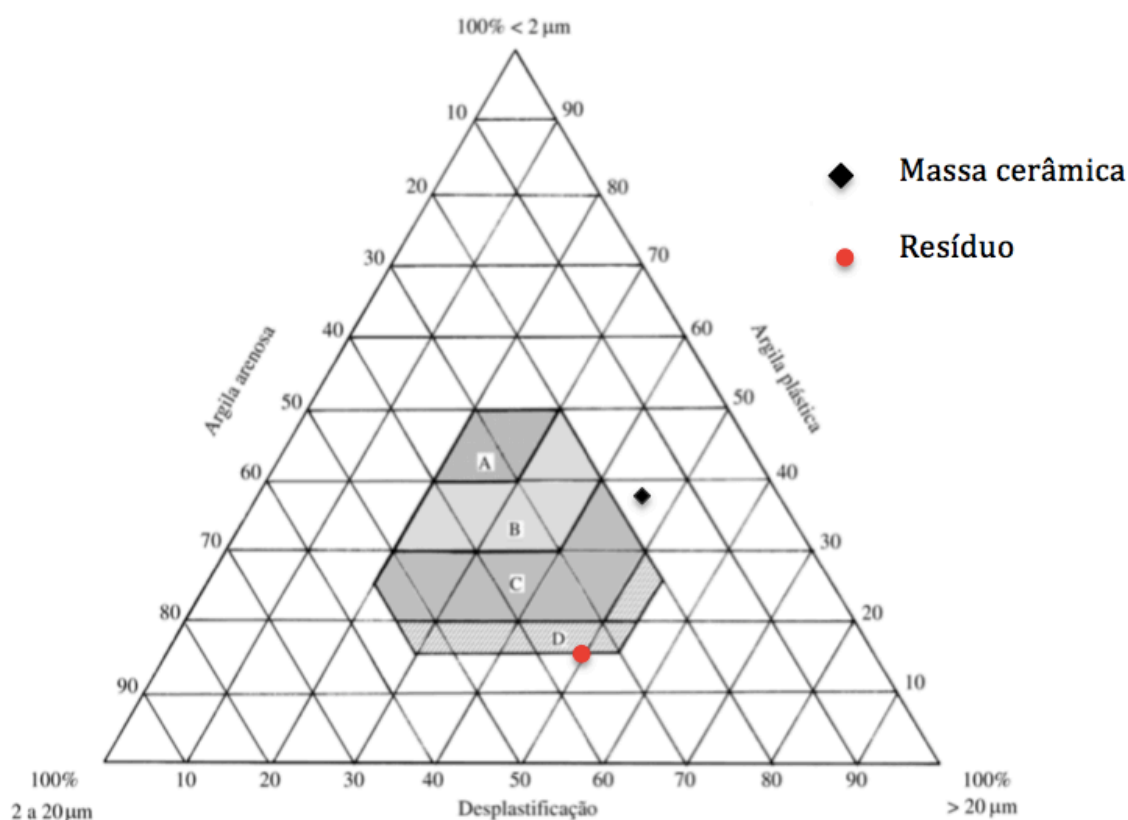


Figura 25. Localização das massas cerâmicas no diagrama de Winkler.

Vale a pena ressaltar que, em virtude de dificuldade que surge no processamento, uma massa cerâmica não pode ser constituída somente por argila. Ela é desenvolvida contendo materiais plásticos e não plásticos, resultando numa “mistura” de granulometrias, sendo a fração mais “fina” relacionada à argila e as demais, “mais grosseira”, associadas aos materiais friáveis (PRACIDELLI & MELCHIADES, 1997).

Em conformidade com o diagrama de Winkler, Figura 25, a massa argilosa utilizada neste estudo está posicionada fora das regiões apropriadas para fabricação de cerâmica vermelha. No entanto, estudos a respeito da utilização de argilas em cerâmica vermelha exibiram argilas, cujas composições granulométricas não se encaixavam na região adequada do diagrama de Winkler, como apropriadas para produção de blocos cerâmicos (MACEDO *et al.*, 2008). Como se pode observar, o resíduo está localizado fora das faixas granulométricas sugeridas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Entretanto, situa-se no limite da região indicada para fabricação de tijolos maciços.

6.1.5. Análise de área superficial específica (ASE)

A área superficial específica é uma propriedade do solo que está estreitamente relacionada à textura. É uma análise importante pois determina a superfície disponível para adsorção de água (CESSA *et al.*, 2009; MULAZZANI & GUBIANI, 2016). A Tabela 10 exibe os valores de superfície específica externa, pelo método de BET, encontrados para a massa argilosa e para o resíduo de agente fluxante. Foi identificado o valor de 31,39 m²/g de superfície específica para a massa argilosa. O valor encontrado é esperado para esse tipo de material, uma vez que as argilas são sólidos naturalmente ativos exibindo áreas específicas maiores que 1,0 m²/g (COELHO *et al.*, 2007).

Observa-se que o valor encontrado de superfície específica para o resíduo, 4,51 m²/g, foi excessivamente menor em comparação com a massa argilosa. Isso pode estar relacionado ao fato da massa argilosa exibir uma maior concentração de matéria orgânica e de argilominerais, além de maiores teores de óxido de ferro (GROHMANN, 1972), em conformidade com a Tabela 8. O tamanho das partículas afeta intimamente a área superficial de um sólido, em que quanto menor as

partículas de uma determinada massa de solo, maior será a área superficial disponível (REIS, 2013; MULAZZANI & GUBIANI, 2016).

Tabela 10. Valores de superfície específica pelo método BET.

Matéria-prima	Superfície Específica Externa - BET (m ² /g)
Massa argilosa	31,39
Resíduo	4,51

6.1.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 26 apresenta micrografias do resíduo de agente fluxante obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

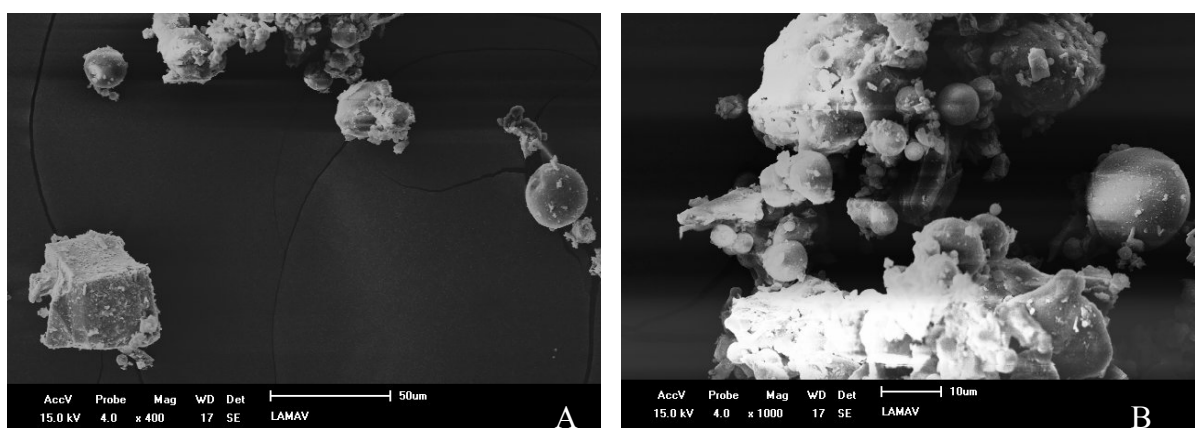


Figura 26. Morfologia das partículas do resíduo de agente fluxante: (A) 400x; (B) 1000x.

De modo geral, observa-se diferentes tamanhos e formatos de partículas. Verifica-se a presença de esferas quase perfeitas, menores que 50 µm, assim como partículas com formatos irregulares. É possível notar que as partículas menores encontram-se aderidas às partículas maiores ou formando aglomerados. No trabalho de Mymrin *et al.* (2016), foi verificada uma ocorrência semelhante para o resíduo de vidro, constituído principalmente por quartzo. Mymrin e seus colaboradores constataram que, assim como o resíduo de agente fluxante, o resíduo de vidro apresenta uma mistura de esferas perfeitamente regulares e seus fragmentos. Toniolo e seus contribuintes (2018), investigou, em seu estudo, a morfologia esférica

de algumas partículas encontradas nas cinzas volantes e concluíram que essas partículas estão associadas à composição inicial das cinzas, ricas em sílica e alumina, de percentual semelhante ao do resíduo de agente fluxante, e, igualmente, constituídas mineralogicamente por quartzo.

Outra consideração importante, no que diz respeito ao aspecto predominantemente esférico do resíduo, é com relação à sua área superficial específica. De acordo com Mulazzani e Gubiani (2016), a esfera é a forma geométrica com menor superfície em relação ao volume, por esse motivo, ao considerar uma mesma quantidade de massa, quanto mais esférica for a forma da partícula, menor será sua superfície e, portanto, menor será sua ASE, em concordância com o resultado obtido na Tabela 10.

6.2. Ensaio de plasticidade

A Tabela 11 apresenta os resultados de plasticidade das formulações com adição de 0; 5; 10 e 20% de resíduo em peso seco, determinados por meio dos limites de consistência de Atterberg.

Tabela 11. Limites de consistência de Atterberg das formulações com teores de resíduo de agente fluxante adicionados.

Limites de consistência de Atterberg (%)			
Formulações	Limite de liquidez	Limite de plasticidade	Índice de plasticidade
0%	51	26,8	24,2
5%	48,4	24,5	23,9
10%	45,1	23,7	21,4
20%	37,4	21,7	15,7

A plasticidade é a capacidade de determinado material ser moldado em qualquer formato. O limite de liquidez (LL) e o limite de plasticidade (LP) são usados como referência para medir quantitativamente a plasticidade (CAMPOS *et al.*, 1999; MAROTO & AZCÁRATE, 2018). A plasticidade das massas argilosas é de muita

importância para cerâmica vermelha, uma vez que aponta sua adequação para ser conformada por extrusão (VIEIRA *et al.*, 2003).

Segundo Santos (1992), os valores relacionados aos limites de consistência de Atterberg, estabelecidos como referência para produtos de cerâmica vermelha conformados por extrusão, são: de 30 a 60% para o limite de liquidez, 15 a 30% para o limite de plasticidade e 10 a 35% para o índice de plasticidade. Os valores encontrados, no presente trabalho, para os limites acima mencionados estão dentro da faixa de referência para conformação por extrusão, de acordo com a Tabela 11.

Argilas com limite de plasticidade acima de 15% são consideradas de alta plasticidade, ou seja, propiciam excelente moldagem dos blocos de modo a adquirir elevada densidade durante a produção por extrusão (ALMEIDA *et al.*, 2015).

Nota-se que a incorporação do resíduo de agente fluxante promoveu uma redução tanto do limite de plasticidade quanto do índice de plasticidade da massa argilosa (formulação 0% de resíduo), Tabela 11.

A Figura 27 apresenta os resultados com os limites de plasticidade de Atterberg que delimita regiões de extrusão aceitável e ótima no gráfico de prognóstico de extrusão (DONDI e MARSIGLI, 1997b). Esse gráfico permite avaliar a trabalhabilidade de extrusão das formulações.

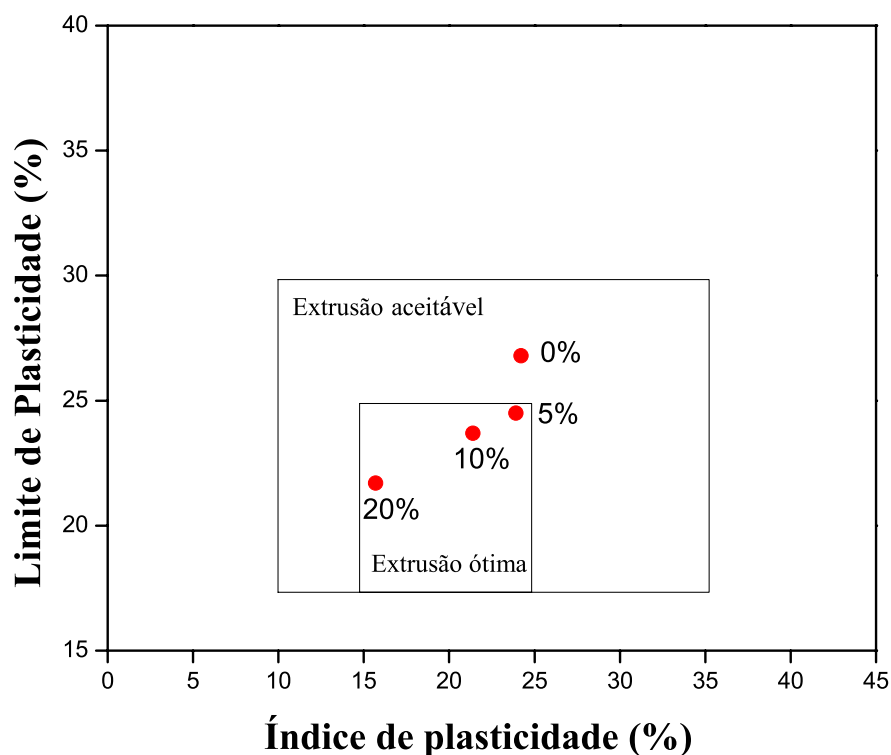


Figura 27. Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg.

Observa-se no gráfico da Figura 27 que a formulação 0% se encontra dentro da faixa considerada extrusão aceitável, enquanto todas as formulações com adição de resíduo (5, 10 e 20%) se encontram dentro da faixa considerada extrusão ótima. Em vista disso, percebe-se que a incorporação do resíduo possibilitou o deslocamento em direção à região de extrusão ótima. O resultado encontrado é devido à composição mineralógica do resíduo que é, principalmente, constituído de quartzo. Esse mineral atua como desplastificante, favorecendo a redução da plasticidade da massa argilosa, indicando que a adição deste resíduo em massa argilosa, pode ser realizada nas composições em peso, aqui avaliadas, não prejudicando a trabalhabilidade da formulação. Vale a pena ressaltar que o formato esférico exibido pelo resíduo (Figura 26) e sua relação com uma maior área superficial específica (Tabela 10), estão diretamente relacionados com a necessidade de maior percentual de água a ser adicionado a massa.

6.3. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova

6.3.1. Densidade aparente a seco e densidade relativa

A Tabela 12 indica os valores médios da densidade aparente a úmido (mensurada imediatamente após a conformação das peças cerâmicas), densidade aparente a seco, determinada pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança, e da densidade aparente relativa a seco. A densidade real dos grãos, também apresentada na Tabela 12, foi determinada por picnometria.

A densidade aparente a seco para a massa sem adição de resíduo é de 1,87 g/cm³. Observa-se que, para todas as composições, com exceção da formulação com adição de 5% de resíduo, a densidade aparente a seco tende a reduzir em comparação à massa argilosa.

Tabela 12. Densidade aparente (DA) a úmido e a seco, densidade aparente relativa ($DA_{relat.}$) e densidade real (D_{real}) dos grãos das formulações estudadas.

Formulações	Água de conformação	DA (g/cm^3)		$DA_{relat.}$	D_{real} (g/cm^3)
		a úmido	a seco	a seco	
0%	24,2 %	$2,02^{\pm 0,03}$	$1,87^{\pm 0,02}$	$0,72^{\pm 0,01}$	2,60
5%	25,5 %	$1,94^{\pm 0,01}$	$1,90^{\pm 0,01}$	$0,74^{\pm 0,01}$	2,57
10%	28,7 %	$1,98^{\pm 0,04}$	$1,80^{\pm 0,03}$	$0,71^{\pm 0,01}$	2,54
20%	29,6 %	$2,03^{\pm 0,05}$	$1,75^{\pm 0,01}$	$0,70^{\pm 0,01}$	2,49
Resíduo	--	--	--	--	2,03

Os valores encontrados para densidade real das matérias-primas foram diferentes, sendo 2,60 para massa argilosa e 2,03 para o resíduo de agente fluxante. Por esse motivo, torna-se necessário a análise da densidade relativa, uma vez que apenas por meio dessa investigação é possível verificar o efeito do resíduo no empacotamento da argila (MORAIS, 2013).

A Figura 28 apresenta a densidade relativa das composições estudadas. O decréscimo na densidade aparente relativa, para as composições com incorporação de 10 e 20% resíduo, revela um comprometimento ao empacotamento da massa cerâmica, existindo a necessidade de maior adição de água para conformação das peças, o que pode prejudicar o adensamento das partículas na massa. Isto demonstra que estas composições não otimizam o empacotamento do sistema.

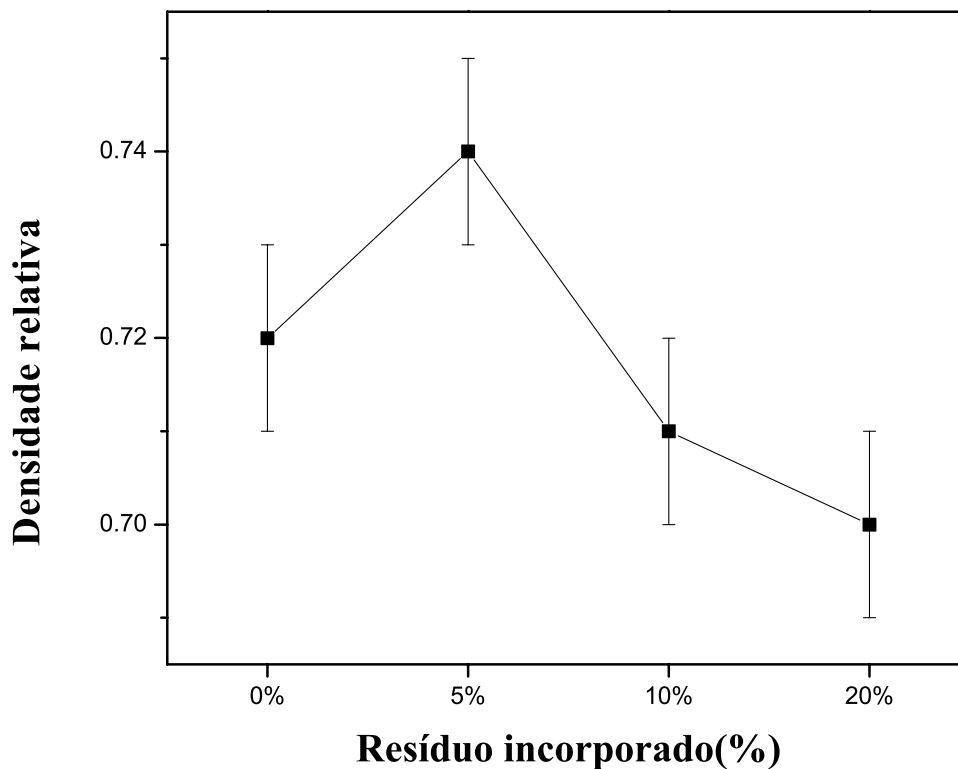


Figura 28. Densidade relativa das composições avaliadas.

Em contrapartida, para a composição com 5% de resíduo houve um aumento na densidade aparente relativa, quando comparada com a da formulação sem adição de resíduo. Segundo Babisk e contribuintes (2012), esse acréscimo está relacionado com o maior empacotamento das partículas durante a conformação devido à deformação plástica dos grânulos que, ao se deformarem, ocupam os espaços vazios que existia entre eles.

6.3.2. Absorção de água

A Figura 29 apresenta a absorção de água das peças cerâmicas queimadas a 750, 850, 950 e 1050 °C, em função do teor de resíduo de agente fluxante incorporado. Observa-se que a incorporação do resíduo tende a diminuir a absorção de água para todas as temperaturas analisadas.

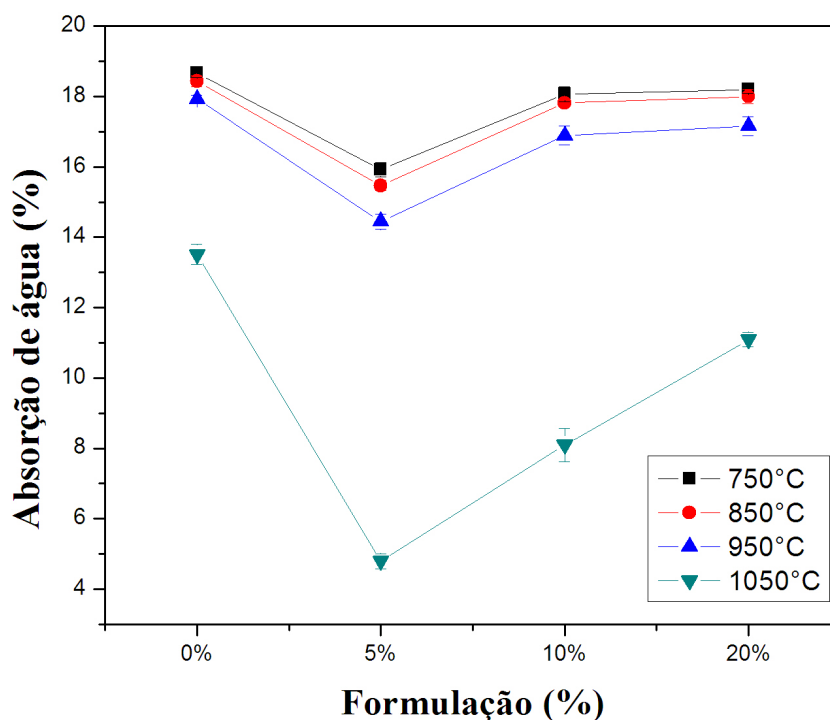


Figura 29. Absorção de água em função do teor de resíduo incorporado e da temperatura de queima.

A adição de 5% de resíduo na massa argilosa, na temperatura de 750°C, reduziu o valor de absorção de 18,63% para 15,92%. Esse resultado pode estar relacionado ao fato da composição 5% ter apresentado maior empacotamento das partículas a seco.

A massa 20%, em comparação com as composições 5 e 10%, apresentou o maior índice de absorção de água (18,16%), na temperatura de 750°C. Apesar disso, não ultrapassa os valores estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, que define limite de 20% de absorção de água para a confecção de telhas (NBR 15310: 2005). Essa mesma composição atingiu o valor de 11,04% de absorção de água, na temperatura de 1050°C. Assim como a massa 20%, todas as outras com resíduo adicionado reduziram a absorção de água, à medida que a temperatura foi aumentada, com destaque da massa 5% que passou de 15,92% (750°C) para 4,79% (1050°C).

A norma para fabricação de blocos de vedação é um pouco menos restritiva que a anterior, onde a NBR 15270-1 (2005) determina que os valores para absorção de água não devem ser superiores a 22% nem inferiores a 8%. Nessas

circunstâncias, a composição 5%, queimada a 1050°C, não se enquadra nas especificações determinadas por essa norma para confecção de tijolos. Por outro lado, essa mesma composição se adequa à norma, para fabricação de telhas, em todas as outras temperaturas avaliadas.

Quanto ao efeito do resíduo em si, nota-se que sua incorporação à massa argilosa parece produzir corpos cerâmicos mais densificados. Isto se deve à fusão dos óxidos fundentes presentes no resíduo que preenchem os poros contidos na matriz cerâmica, característica que reflete diretamente na diminuição da absorção de água das peças produzidas, porosidade aberta (SOUZA & HOLANDA, 2000; BABISK *et al.*, 2012).

Observa-se também que o acréscimo dos percentuais de resíduo (10 e 20%) tiveram maiores valores de absorção de água, quando comparados à formulação de apenas 5% de resíduo. Isto pode estar relacionado à formação de trincas nas peças, possivelmente pela maior quantidade de quartzo, que é concentrador de tensão. Além disso, o empacotamento a seco dessas formulações (10 e 20%) é menor do que o da composição com 5% de resíduo, Figura 28, o que pode influir nesse resultado encontrado.

6.3.3. Retração linear de queima

A Figura 30 apresenta o comportamento de retração linear dos corpos cerâmicos em função das temperaturas 750, 850, 950 e 1050 °C. Ao considerar a barra de erros, nota-se que a retração linear de queima praticamente não sofre variações significativas, em todas as composições, nas temperaturas de 750 e 850°C. Segundo Moreira *et al.* (2003), esse efeito está relacionado à baixa sinterabilidade das peças cerâmicas, sendo caracterizado pela fraca soldagem entre os grãos.

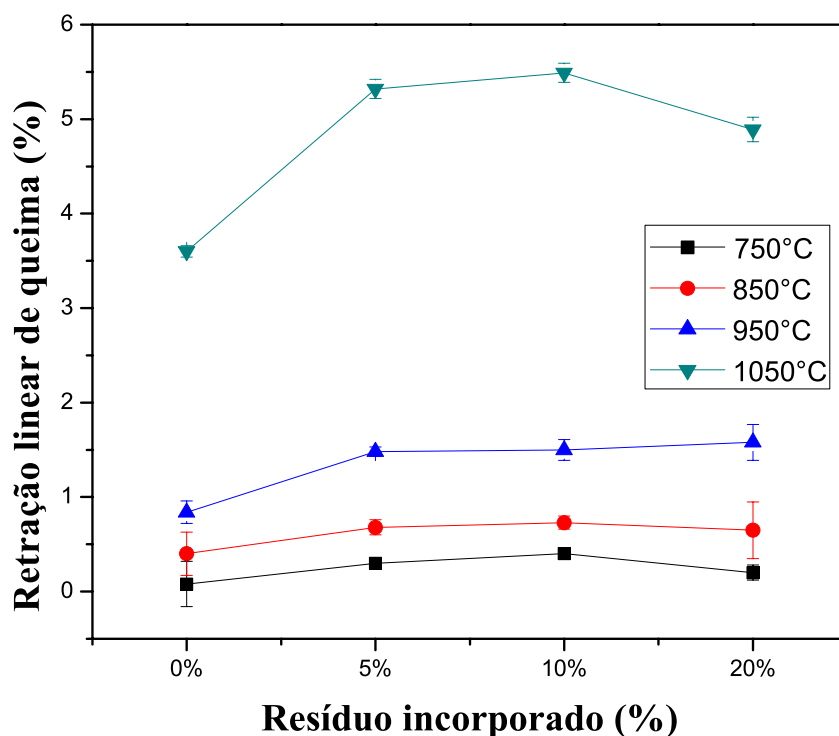


Figura 30. Retração linear em função do teor de resíduo incorporado e da temperatura de queima.

Na temperatura de 950°C, verifica-se um aumento pouco significativo da retração linear de queima nas formulações com adição de resíduo, em comparação com a composição 0% de resíduo. Este aumento torna-se mais acentuado na temperatura de 1050°C. Estas alterações são decorrentes, principalmente, da vitrificação que preenche, de modo parcial, os poros entre as partículas mais refratárias, propiciando a retração e densificação da peça cerâmica (MOREIRA *et al.*, 2003; QUEIROZ *et al.*, 2010). É evidente que a temperatura de queima influi de modo significativo na retração das peças cerâmicas com e sem incorporação de resíduo. Percebe-se que, com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da retração das peças. Este comportamento está associado à formação de fase líquida pelos óxidos fundentes existentes no material.

6.3.4. Tensão de ruptura à flexão

Na Figura 31 são apresentados os valores para resistência mecânica das peças cerâmicas com as formulações estudadas em todas as temperaturas. Verifica-se que, em todos os casos, a resistência mecânica aumentou com o acréscimo da temperatura, especialmente na temperatura de 1050 °C. A massa cerâmica, sem adição de resíduo, na temperatura de 750 °C, por exemplo, obteve um valor de 4,19 MPa para resistência mecânica enquanto esta mesma massa, na temperatura patamar de 1050 °C, atingiu o valor de 8,49 MPa, isto é, houve um aumento de quase 103%. Essa consequência pode ser explicada pela redução da porosidade em virtude da maior eficiência no processo de sinterização, que acontece em temperaturas mais altas (MOREIRA *et al.*, 2003).

Observa-se que o incremento de resíduo de agente fluxante contribuiu na melhoria da resistência mecânica das peças cerâmicas. A formulação 5% destacou-se, em relação às outras massas com adição do resíduo. Esta atingiu os maiores valores para resistência mecânica em todas as temperaturas avaliadas.

Considerando as especificações técnicas, conforme Santos (1989), todos os corpos cerâmicos ultrapassaram a resistência mínima para confecção de tijolos de alvenaria (2MPa). Para tijolos furados, a recomendação é de 5,5MPa, o que integra a formulação 5% na temperatura de 750°C. É possível notar que, a partir da temperatura de 950°C, todas as formulações com inserção de resíduo alcançaram o limite recomendado para fabricação de telhas (6,5MPa)

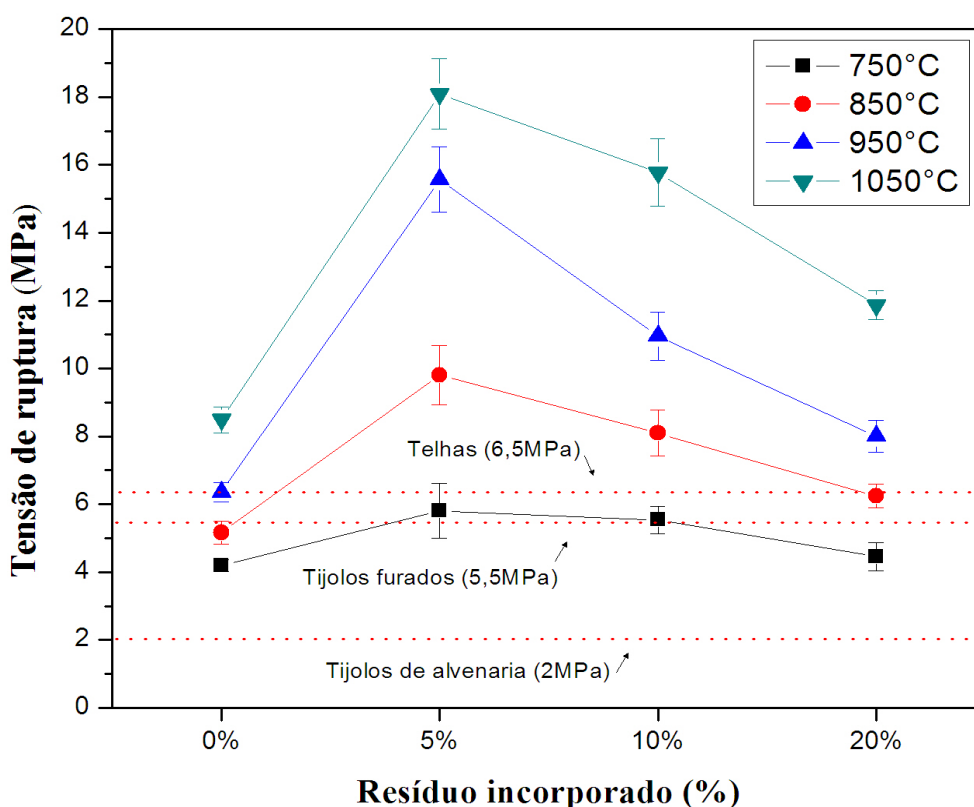


Figura 31. Tensão de ruptura à flexão em função do teor de resíduo incorporado e da temperatura de queima.

Como visto anteriormente, o resíduo de agente fluxante atua como fundente, contribuindo para a redução da porosidade aberta. Nesse sentido, é esperado um aumento da resistência mecânica com a adição do mesmo à massa cerâmica. No entanto, embora o resíduo promova uma densificação aprimorada na peça, acredita-se que o diâmetro médio dos poros aumente acentuadamente. Isto, juntamente com a maior quantidade de quartzo presente nas composições 10 e 20%, pode introduzir poros e microfissuras de tamanho suficiente para comprometer a resistência mecânica das peças com maior percentual de resíduo (VIEIRA *et al.*, 2004).

6.4. Análise de fases e microestrutural dos corpos cerâmicos

6.4.1. Análise de fases

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios X dos corpos cerâmicos com incorporação de 0% do resíduo de agente fluxante, após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C, respectivamente.

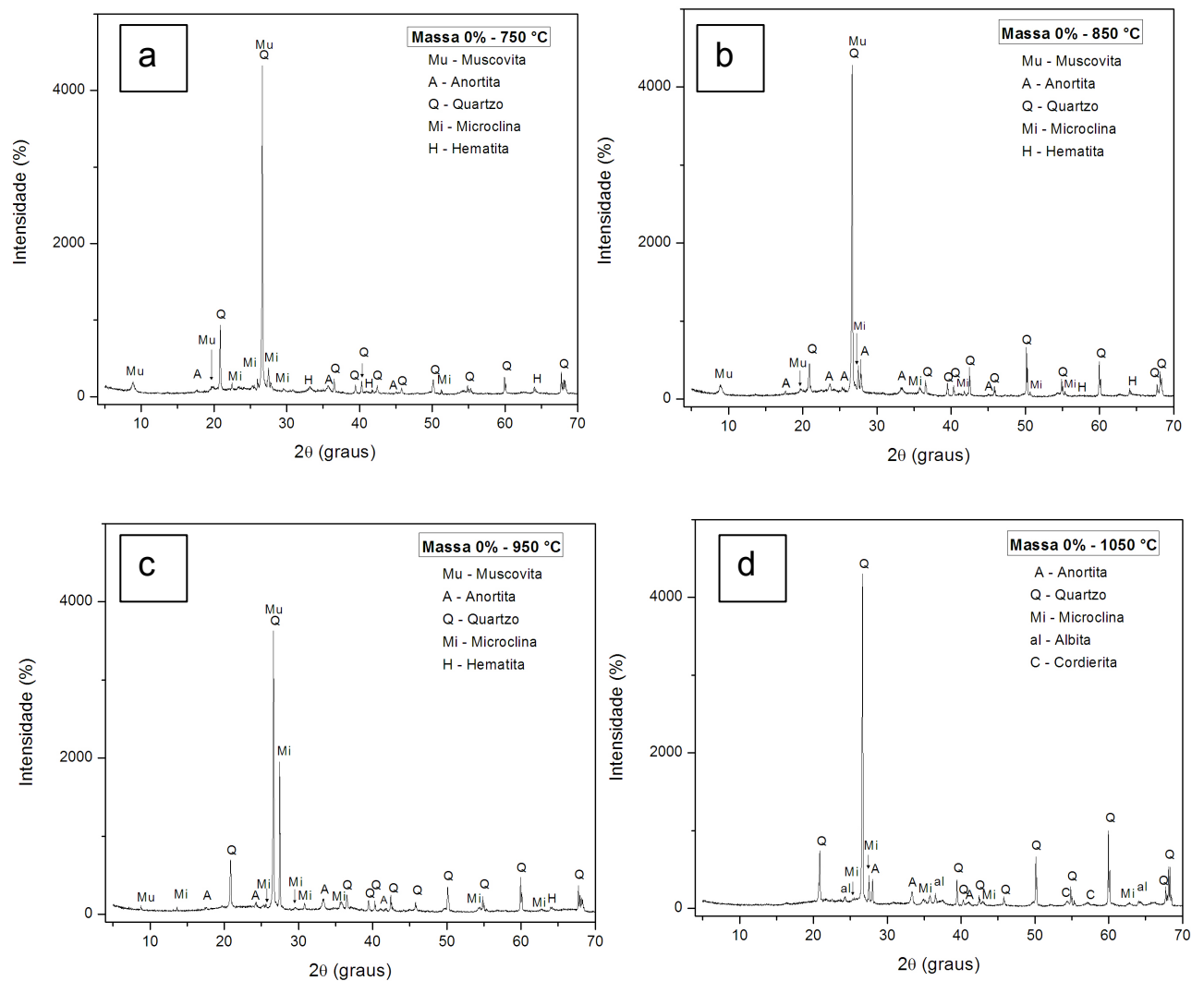


Figura 32. Difratogramas dos corpos cerâmicos com incorporação de 0% de resíduo após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C (a, b, c, d, respectivamente).

Verifica-se as fases presentes para todas as amostras nas temperaturas estudadas: Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Quartzo e Microclina (KAlSi_3O_8).

A muscovita, presente nos difratogramas “a”, “b” e “c”, microclina e o quartzo são fases ditas residuais, em outras palavras, são oriundos da matéria-prima no seu estado natural (VIEIRA *et al.*, 2007).

A fase hematita (Fe_2O_3), identificada nos difratogramas “a”, “b” e “c”, corrobora os teores de Fe_2O_3 encontrados no FRX da massa cerâmica. Entretanto, precursores como a goethita ou magnetita não foram identificados. Isto pode estar relacionado às pequenas concentrações deste mineral na massa, o qual é apresentado na forma de traço.

A inexistência da caulinita é por conta do processo de desidroxilação, transformando-a na fase amorfa metacaulinita, no intervalo entre 400 e 600 °C (TOLEDO, 2003). Em temperaturas ainda mais elevadas, a metacaulinita dá origem à formação da mulita. Desse modo, espera-se que em torno de 980 °C ocorra a nucleação da mulita, ocorrência não registrada neste trabalho.

A presença de novas fases como cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) e albita no difratograma da letra “d” ressalta o início de formação de uma fase vítrea em 1050 °C (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

Com o intuito de avaliar as transformações de fases ocorridas com a incorporação do resíduo, foram obtidos difratogramas de raios X para as composições de massa cerâmica com 20% de resíduo incorporado após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C, respectivamente, conforme apresentado na Figura 33.

Em comparação com os difratogramas da Figura 32, a diferença mais expressiva é a identificação da wollastonita, que está presente no resíduo (Figura 21), em todas as temperaturas avaliadas com incorporação de 20% de resíduo. Segundo Bragança e seus colaboradores (2012), em temperaturas acima de 1100 °C a wollastonita atua como fundente cerâmico, quando associada a outras matérias-primas, como feldspato e quartzo, devido a sua reatividade com as mesmas.

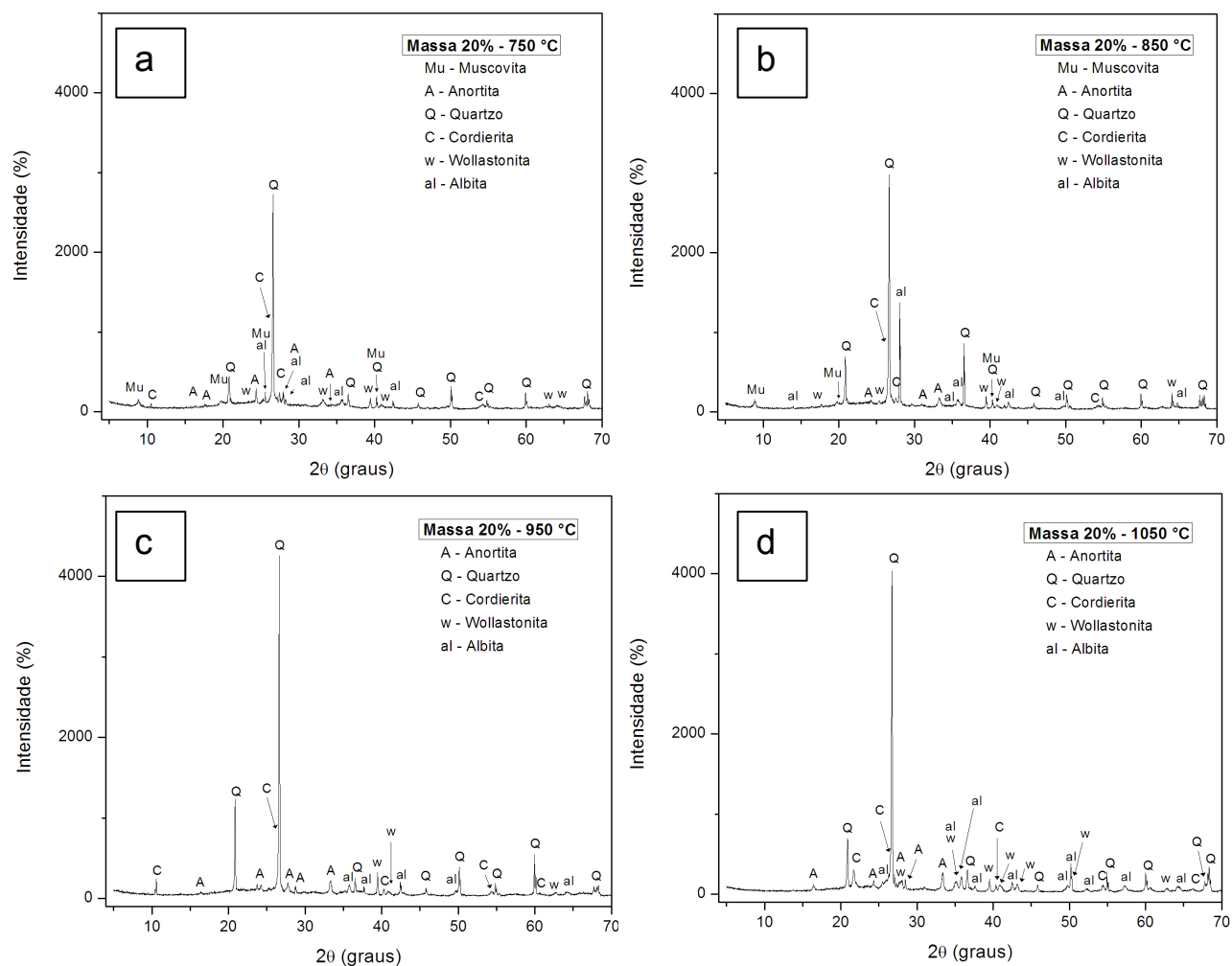


Figura 33. Difratogramas dos corpos cerâmicos com incorporação de 20% de resíduo após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C (a, b, c, d, respectivamente).

A muscovita, que estava presente nos difratogramas da massa 0%, permaneceu apenas para as temperaturas de 750 e 850 °C. Verifica-se a presença de anortita, quartzo, cordierita e albita para todas as temperaturas estudadas.

As fases albita e cordierita, que somente surgiram na temperatura de 1050 °C para massa 0% (Figura 32), estão presentes em todas as temperaturas avaliadas para massa com incorporação de 20% de resíduo. De acordo com Tamborenea e seus contribuintes (2004), o método mais usual de se obter a fase cordierita é a partir de misturas de pós sólidos, como: argilas, alumina, talco, gibbsita, entre outros. A fase cristalina referente à albita consiste em um feldspato de sódio, importante para atuação como fundente, auxiliando na formação de fase líquida.

6.4.2. Análise microestrutural

6.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 34 exibe a micrografia obtida por MEV da região de fratura da cerâmica com incorporação de 0% (A) e 20% (B) em peso de resíduo de agente fluxante queimada à temperatura de 750 °C.

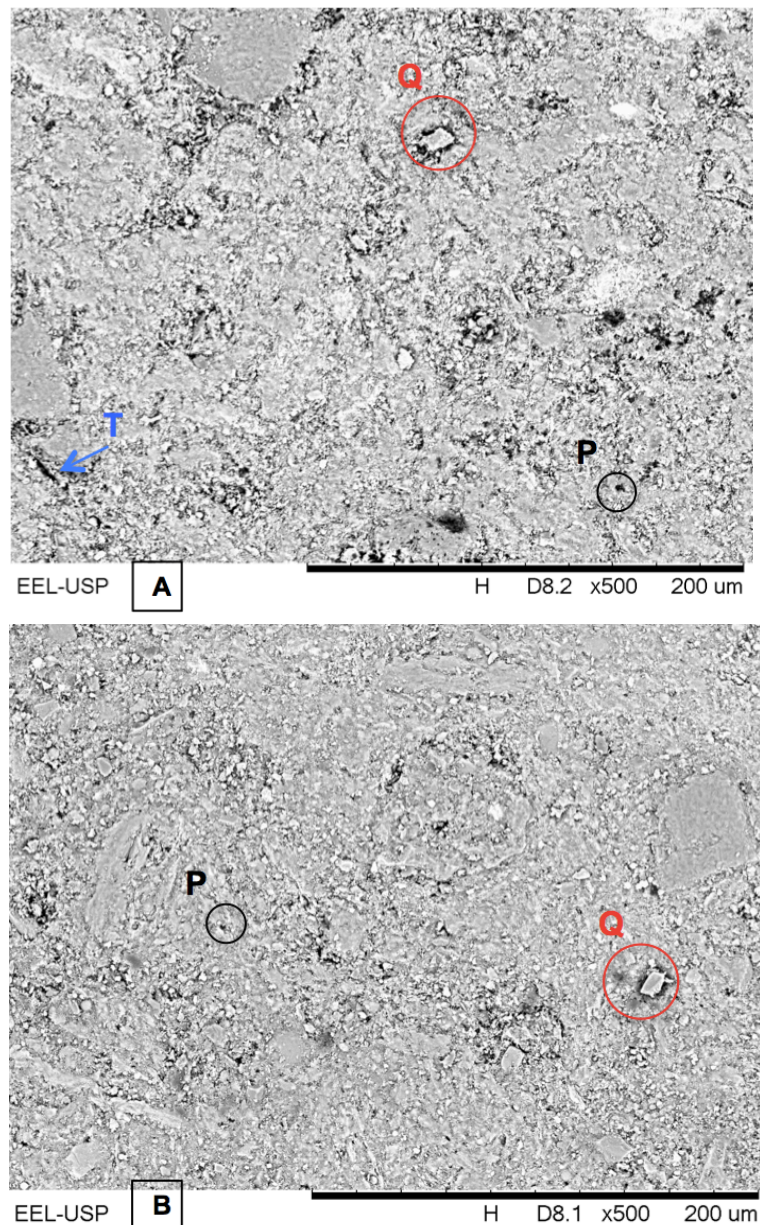


Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de peças queimadas à 750°C, em (A) massa 0% e (B) com 20% de resíduo (500x). Q- quartzo, T- trinca, P – poro.

A microscopia eletrônica da região da fratura revela na Figura 34 (A) a massa argilosa sem adição de resíduo, queimada à 750°C, com a matriz cerâmica rugosa e àspera, apresentando poros e com presença de grãos de quartzo evidentes (círculo vermelho). A adição de 20% de resíduo, micrografia (B), na mesma temperatura, proporcionou, mesmo que de modo ameno, uma microestrutura melhor sinterizada e com menos defeitos quando comparada a massa sem adição de resíduo. Evidentemente, nesta temperatura, não há formação suficiente de fase líquida para propiciar uma sinterização eficiente.

A 1050 °C, Figura 35, observa-se que a formulação 0% (A) exibe uma microestrutura com grãos de quartzo separados da matriz. O quartzo oportuniza o aparecimento tanto de trincas ao seu redor quanto de poros de grande tamanho derivados do seu arrancamento da cerâmica. Nesta mesma temperatura, percebe-se que a cerâmica com 20% de resíduo (B) apresenta uma microestrutura mais densa, quando comparada com a formulação 0%, e com presença de poros isolados. É possível verificar que a presença do resíduo contribui para uma maior sinterização da massa, certamente, devido à presença de elementos fundentes presentes nele. Além do mais, observa-se que com a incorporação do resíduo e o aumento da temperatura, a porosidade fica bem perceptível.

De acordo com Sánchez *et al.* (2002), existe uma região entre a temperatura ótima de queima e a temperatura onde a peça perde estabilidade dimensional. Nessa região, formam-se poros fechados que contêm gases, oriundos da decomposição das inclusões ricas em elementos voláteis provenientes dos feldspatos. À medida em que ocorre o aquecimento, os gases presos nos poros tendem a se expandir, derivando em uma força contrária à retração por densificação, produzindo, desse modo, a porosidade observada nas peças da Figura 35.

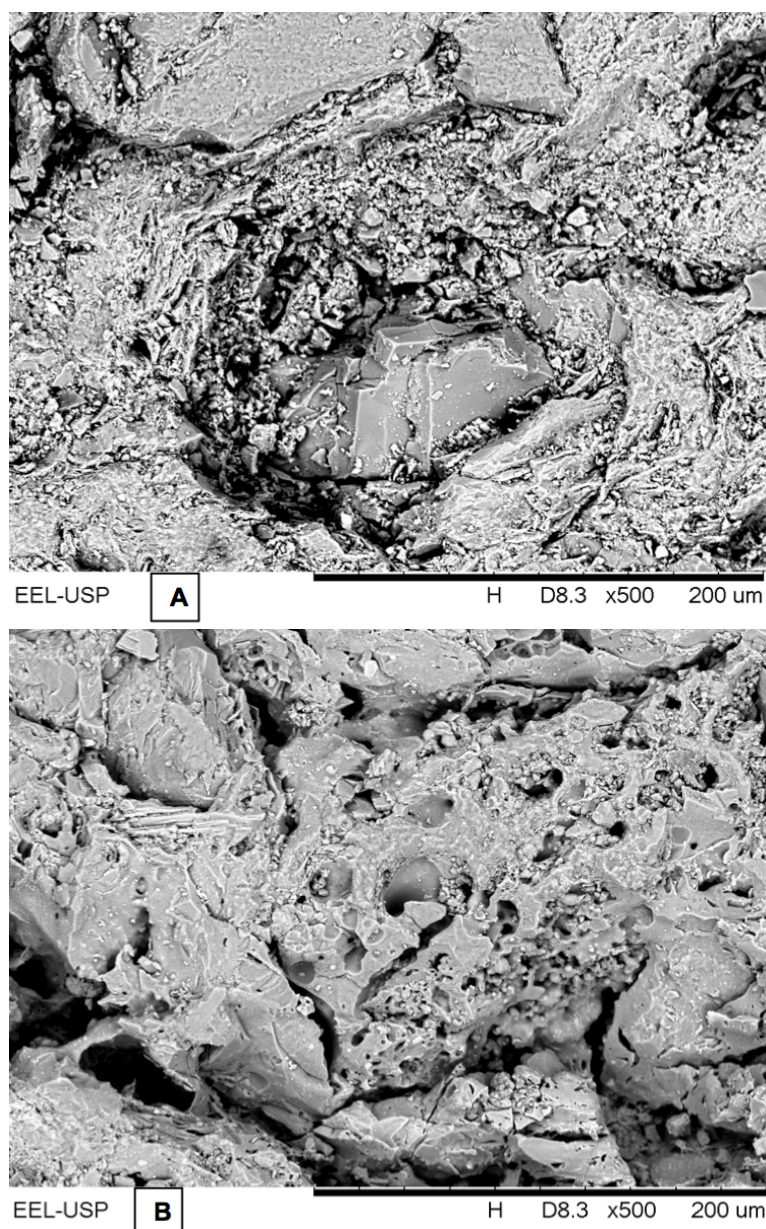


Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de peças queimadas à 1050°C, em (A) formulação 0% e (B) com 20% de resíduo (500x).

6.4.2.2. Microscopia ótica (MO)

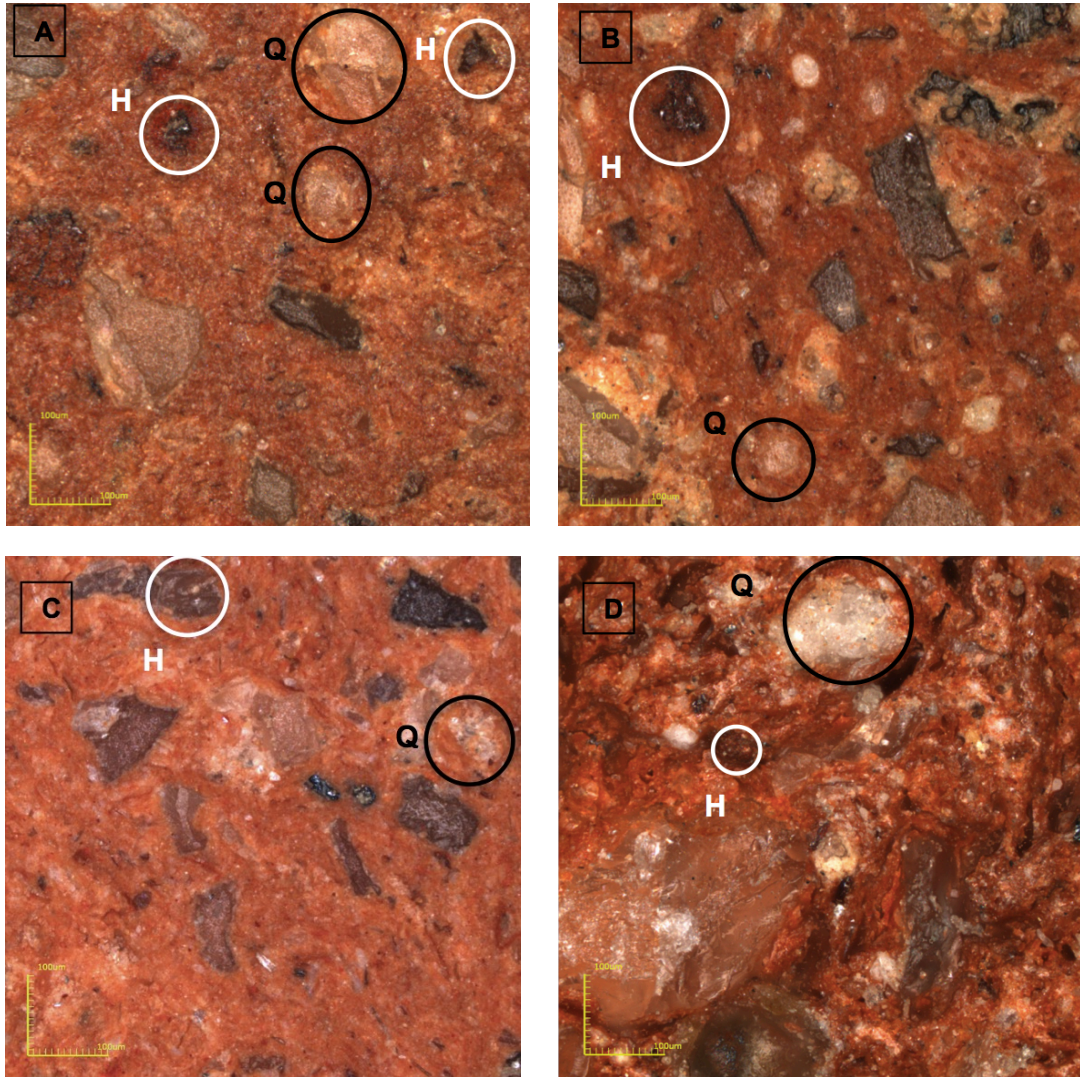
A análise microestrutural dos corpos cerâmicos sob estudo auxilia no maior entendimento do comportamento das suas propriedades em função da adição de resíduo de agente fluxante na massa cerâmica. A Figura 36 apresenta micrografias óticas da superfície de fratura para as peças cerâmicas preparadas sem incorporação de resíduo, nas temperaturas de queima de 750 °C (A) e 1050 °C (C),

e com adição de 20% de resíduo em 750 °C (B) e 1050 °C (D).

Nota-se a presença do composto de ferro que, segundo verificado tanto na composição química das argilas quanto na do resíduo, é responsável pela coloração avermelhada das cerâmicas.

Observa-se que a cerâmica sem resíduo adicionado apresenta grande quantidade de quartzo, identificado pelos círculos pretos. Pode-se relacionar isso ao elevado teor de partículas de quartzo livre (SiO_2) encontrado na massa argilosa (Tabela 8). Esse cenário é amplificado pela presença predominante de grãos de quartzo com grande variação de tamanho, quando analisa-se a cerâmica com 20% de resíduo adicionado. Isto já era esperado, de acordo com a caracterização química e mineralógica do resíduo, que apresenta um teor de quartzo livre ainda maior que a massa argilosa. Os círculos brancos, que evidenciam partículas mais escuras, podem estar associados à hematita. É importante ressaltar que partículas de quartzo e a hematita podem atuar como pontos de concentração de tensão acarretando no aparecimento de trincas que podem diminuir a resistência mecânica do material, como identificado na Figura 31.

Na temperatura mais elevada, 1050 °C, Figura 36 (D), é possível verificar uma melhor desinficação do material. Este fato pode estar relacionado ao fluxo viscoso mais intenso nesta temperatura. Nota-se, também, a presença de trincas para a formulação com adição de 20% de resíduo, o que pode estar associado à redução da resistência mecânica e aumento da absorção de água observadas para essa composição.



Figuras 36. Micrografia ótica da superfície de fratura das peças cerâmicas com 0% de resíduo adicionado em 750°C (A) e 1050°C (C) e com adição de 20% de resíduo em 750°C (B) e 1050°C (D) – 216x.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1. Conclusões

Nesta dissertação de mestrado foi estudada a incorporação de resíduo de agente fluxante para lingotamento contínuo de aços em cerâmica vermelha. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- ✓ O resíduo de agente fluxante é composto principalmente por quartzo, tendo presença de outros minerais como wollastonita, calcita, albita, anatásio e criolita. Possui uma diversidade de óxidos em sua composição, como, Si_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O e MgO . Sua granulometria é composta por 15% de fração argila, 36% de silte e 49% de fração areia.
- ✓ Os resultados indicaram que o resíduo de agente fluxante exibe grande desempenho de uso pelo segmento de cerâmica vermelha, sobretudo, devido à possibilidade de ajuste da trabalhabilidade/plasticidade, beneficiando o processo de extrusão e de redução da absorção de água.
- ✓ Todas as peças cerâmicas produzidas com incorporação de resíduo atendem às recomendações para a confecção de telhas no que tange a absorção de água, para todas as temperaturas analisadas. Além disso, as mesmas peças em questão atendem às recomendações para confecção de tijolos de alvenaria, no que tange a resistência mecânica.
- ✓ O resíduo, quando incorporado em 5%, aumentou a densidade relativa a seco, melhorando a densificação da massa a seco. Essa mesma composição exibiu os melhores resultados tecnológicos, apresentando os menores valores de absorção de água e maiores valores de resistência à flexão, quando comparada às outras composições, para todas as temperaturas avaliadas. Na temperatura de 750 °C, essa formulação atende às normas para fabricação de tijolos furados e, a partir de 850 °C, para confecção de telhas.

- ✓ A incorporação de resíduo de agente fluxante mostrou-se benéfica para a incorporação em cerâmica na composição de 5%. Acima disto, composições 10 e 20%, a incorporação do resíduo não apresentou grandes melhorias nas propriedades mecânicas.

- ✓ Conclui-se, desse modo, que a incorporação de resíduo de agente fluxante tem bom potencial para uso em cerâmica vermelha. Esta aplicação promove melhoria da qualidade cerâmica, além de ser uma alternativa ambientalmente correta para a destinação do resíduo.

7.2. Sugestões

Como sugestões para a realização de trabalhos futuros propõem-se:

- ✓ Realizar análise de lixiviação e solubilização a fim de investigar possíveis metais pesados no produto final;

- ✓ Realizar análise de gases para identificar e quantificar os gases liberados durante o processo de queima;

- ✓ Realizar testes de resistência à compressão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAJO, M. F. (2000). *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos*. Beralmar.

ALBUQUERQUE, F. R.; SANTOS, I. M. G.; LIMA, S. J. G.; CASSIA-SANTOS, M. R.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; MARTINELLI, A. E. (2007). Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. *Cerâmica*, v. 53, n. 327, p. 300-398, 2007.

ALMEIDA, P. H. S.; FRANCO, J. D. M.; TAVARES, C. R. G. (2015). Influência do tipo de argila no processo de solidificação/estabilização de lodo têxtil. *Cerâmica*, 61(357), 137-144.

ALVES, M. L.; NUNES FILHO, E.; ZUCOLOTTO JR, C. G. ; CARDOSO, V. T. (2012). *Materiais Carbonosos e Cerâmicos: Propriedades e Aplicações Tecnológicas*. 52º Congresso Brasileiro de Química. Recife –PE.

AMARAL, L.F. (2016). *Formulação de massa cerâmica para fabricação de telhas*. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência dos materiais) - Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense –UENF, p. 104.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM; C373-72 (1977a) *Water Absorptin, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, USA*.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM; C674-77 (1977b) *Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, USA*.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (2016). ABCERAM; *Cerâmica Vermelha*. Disponível em: <http://abceram.org.br/materias-primas-naturais/> Acesso em: 27 nov. de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (2017). ABCERAM; *Números do Setor*.

2017. Disponível em: <http://abceram.org.br/numeros-do-setor/> Acessado em 17 out. 2018

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984a). ABNT; NBR 7180
Determinação de limites de plasticidade: método de ensaio, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984b). ABNT; NBR 6459
Determinação do limite de liquidez: método de ensaio, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984a). ABNT; NBR 7181
Determinação da Análise Granulométrica dos solos.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1995). ABNT; NBR 6502
Rochas e solos, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). ABNT; NBR 10004
Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2005). ABNT; NBR 15270-1
Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação —
Terminologia e requisitos.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2005). ABNT; NBR 15310
Componentes cerâmicos — Telhas — Terminologia, requisitos e métodos de ensaio.

Babisk, M. P., Vidal, F. W. H., Ribeiro, W. S., Aguiar, M. C., Gadioli, M. C. B., &
Vieira, C. M. F. (2012). Incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica
vermelha. *HOLOS*, 6.

BARRAL, C. E. P. (2006). Efeito de parâmetros geométricos e operacionais sobre o
comportamento do pó fluxante no molde de lingotamento contínuo de
placas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Belo
Horizonte, MG - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, p.97.

BERNARDES, Laura B.; BERNARDES, Laudo JL. (2011). Cal de Filtro: Resíduo e Matéria-prima. *Cerâmica*, v. 2, n. 850.000, p. 6-8.

BEZERRA, M. C. (2006). Avaliação do efeito do carbono em fluxantes para lingotamento contínuo de aços. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Lorena, SP - Universidade de São Paulo - USP, p. 8 – 51.

BEZERRA, M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; CAPOCCHI, J. D. T. (2008). Estudo do efeito do carbono na aplicação de fluxantes para lingotamento contínuo de aços. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 5(2): 65-71.

BEZERRA, M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; CAPOCCHI, J. D. T. (2005). Avaliação da taxa de fusão de fluxantes para lingotamento contínuo de aços. *XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais*.

BEZERRA, M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; ROCHA, I. P.; BOLOTA, J. R.; CARBONI, M. C.; SCRIPNIC, I. L.M.; SANTOS, C.R.; MILLS, K.; LEVER, D. (2006). Impact of Fluorine Free Mould Flux use on Continuous Casting Process. In *XXXVII Steelmaking Seminar ABM, Porto Alegre, Brazil*.

BEZUIDENHOUT, G. A.; PISTORIUS, P. C. (2000). Effect of alumina pickup on mould flux viscosity in continuous slab casting. *Ironmaking & steelmaking*, 27(5): 387-391.

BRAGANÇA, S. R.; LENGLER, H. C. M.; BERGMANN, Carlos Pérez. (2012) Wollastonite as a flux for ceramics bodies. In: *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications,. p. 1016-1021.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010). Brasília: Diário Oficial da União, 2010.

CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. D. S. ; TANNO, L. C. (2005). RMI: argilas para cerâmica vermelha. CETEM/MCT.

CALIXTO, C. M. F.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. (2008). Eletrodo compósito à base de grafite-araldite®: aplicações didáticas. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2194-2198, 2008.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma introdução*, 8 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2012.

CAMPOS, L. F. A. et al . Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. *Cerâmica*, São Paulo , v. 45, n. 295, p. 140-145, May 1999

CAPITANEO, J. L.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.(2002). Caracterização Tecnológica de Argila Branca do Município de Silva Jardim-RJ. *Anais do XV CBECIMAT*, 173-179.

CARDOSO, V. T.; NUNES FILHO, E. ; ALVES, M. L. (2012). Materiais Carbonosos: Estudo, caracterização e aplicações do Negro de Fumo. 52º Congresso Brasileiro de Química. Recife –PE.

CARGNIN, M., DE SOUZA, S. M. A. G. U., DE SOUZA, A. A. U., DE NONI JR, A. (2011). Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa (Determination of kinetic parameters of sintering of ceramic type BIIa single firing). *Cerâmica*, 57(344), 461-466.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V. ; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. D. (2008). Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. *Cerâmica Industrial*, 13(1/2): 34-42.

CASTRO, J. M.; SOUZA, E. A.; ESPIRITO SANTO, J. G. V.; PEREIRA, G. C. A.; ALVES, R. N.; PATROCÍNI, E. G. (2017). Implicações dos Resíduos Sólidos a Saúde Humana: Explorando Publicações de Enfermagem. *UNICIÊNCIAS*, 21(1): 45-49.

CESSA, R. M. A., CELI, L., VITORINO, A. C. T., NOVELINO, J. O., BARBERIS, E. (2009). Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, 33(5), 1153-1162.

CETEM Centro de Tecnologia Mineral. (2016) Polo Cerâmico move a economia de Campos dos Goytacazes (RJ) e gera impactos socioambientais negativos. Disponível em: <http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=215>. Acesso em: 10 Jan. 2018.

CHO, J. W.; SHIBATA, H. (2001). Effect of solidification of mold fluxes on the heat transfer in casting mold. *Journal of non-crystalline solids*, 282(1): 110-117.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P.; SANTOS, H. (2007). Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30(1): 146-152.

COELHO, J M.; SUSLICK, S. B.; SOUZA, M. C. A. (2000). Uma abordagem sobre a indústria de Fledspato no Brasil. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 1

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2002). Resolução nº 313/02. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.

CROZETTA, J. R.; NANDI, V. S.; ROSSO, F. ZACCARON, A.; NIERO, D. F. (2016). Influência da Granulometria na Plasticidade e Retração de Secagem das Argilas. *Cerâmica Industrial* 21(1): 21-29.

CRUZ, T. T. (2002). Qualidade e variabilidade de matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica Industrial*, 7 (5): 40-43.

DIEGO, A. A.; DEMUNER, L. M.; SANTOS, G. R. T.; MATOS, K. T.; BEZERRA, M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; DUDA, R.V.; VERNILLI JR, F. (2015). The impact of chemical composition change of mold flux applied in low carbon steel in the wear of SEN. METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days Conference. Düsseldorf, Germany.

DIEGO, A. D. A. (2015) Influência da substituição de matérias primas nas propriedades dos fluxantes para lingotamento contínuo de aços médio carbono. Dissertação(Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Lorena, SP - Universidade de São Paulo - USP, p.94.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. (1997a). Recycling of industrial and urban wastes in brick production- A review (Part 1). *Tile & brick international*, 13(3): 218-225.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. (1997b). Recycling of industrial and urban wastes in brick production- A review (Part 2). *Tile & brick international*, 13(4): 302-308.

GERVÁSIO, Helena. A sustentabilidade do aço e das estruturas metálicas. In: Congresso Latino-Americano da construção metálica CONSTRUMETAL: São Paulo, Brasil. 2008. Disponível em: http://www.abcem.org.br/construmetal/2008/downloads/PDFs/27_Helena_Gervasio.pdf. Acesso em: 10 Jan. 2018.

GÖRNERUP, M.; HAYASHI, M.; DÄCKER, C. Å.; SEETHARAMAN, S. (2004). Mold fluxes in continuous casting of steel—characterization and performance tuning. In *Proc. 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, Cape Town* (p. 745-752).

GROHMANN, F. (1972). Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do Estado de São Paulo. I-Estudo de perfis com horizonte B textural e horizonte B latossólico. *Bragantia*, 31(13), 145-165.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P. (2012). What a waste: a global review of solid waste management.

<http://www.carbon-black.org/index.php/carbon-black-uses>. Acesso em 3 mar. de 2018.

IMERYYS (2017). Grupo Imerys. Retrieved from Imerys transform to perform. Disponível em: <http://www.imerys.com.br/content/1/grupo-imerys>. Acesso em: 18 dez. 2017.

INSTITUTO AÇO BRASIL. (2015). Processo Siderúrgico: etapas. Retrieved from Instituto Aço Brasil. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site2015/processo.html>. Acesso em: 20 out. 2017.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. (2011). Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. *Estudos avançados*, 25(71): 135-158.

KOKHANOVSKAYA, O. A.; RAZDYAKONOVA, G. I.; LIKHOLOBOV, V. A. (2016). New applications of carbon black. An aerogel-like composite material with heat insulating properties. *Procedia Engineering*, v. 152, p. 540-544.

KOSHIMIZU, L.; MORELLI, M. R. (2012). Addition of graphite in the conformation of ceramic porous substrates processed by cold roll pressing. *Cerâmica*, v. 58, n. 348, p. 516-520.

KROMHOUT, J. A. (2011). Mould powders for high speed continuous casting of steel. Tese (Doutorado). Technische Universiteit Delft, p. 208

LAVINAS, A. O. et al. Fluxante Granulado por Spray Dryer Uma Realidade Nacional. In: Seminário sobre fusão refino e solidificação dos metais ABM, 29, 1998.

LI, Y.; THOMAS, B.G. (2014). Transient Model of Preheating a Submerged Entry Nozzle, AISTech, Indianapolis, Assoc. Iron Steel Technology, p. 2907-2922.

LIRA, C.; ALARCON, O. E.; SILVEIRA, M. D. M.; BIANCHI, J. A. A.; HONORATO, E. L.; COSTA, L. (1997). Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por umidade de corpos cerâmicos. *Cerâmica industrial*, v. 2, n. 01-02, p. 27-30.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. (2013). Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, 8(3), 110-117.

LIRA, Helio L.; NEVES, Gelmires A. (2013). Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8, n. 3.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. (2008). Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 54(332): 411-417.

MALDONADO, Y. G.; CASTILLEJOS, A. E. (2015). A new method for estimating the isothermal devitrification and crystallization of mold powder slags from non-isothermal DSC data. *Materials & Design*, 83: 728-735.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; GANDOLLA, M. (2016). Contribuições para a evolução do gerenciamento de resíduos sólidos urbanos no Brasil com base na experiência Européia. *Eng. sanit. ambient*, 21(2): 379-385.

MAROTO, J. M. M.; AZCÁRATE, J. A. (2018). What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. *Applied Clay Science*, 161, 57-63.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. (2002). State of the art about the use of wastes as alternative to ceramic raw materials. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 6(2): 303-313.

MILLS, K. C. (2016). Structure and properties of slags used in the continuous casting of steel: part 1 conventional mould powders. *ISIJ International*, 56(1): 1-13.

MILLS, K. C.; FOX, A. B. (2003). The role of mould fluxes in continuous casting-so simple yet so complex. *ISIJ international*, 43(10): 1479-1486.

MILLS, K. C.; Fox, A. B.; Thackray, R. P. ; Li, Z. (2004). Performance and properties of mould fluxes. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, p. 713-722.

MILLS, K.C. (2017). A short history of mould powders. *Ironmaking & Steelmaking*, 44(5): 326-332.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). 2018. Anuário estatístico do setor de transformações de não metálicos- Cerâmica vermelha. Disponível em: www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos. Acessado em: 07 Jan. 2019

MORAIS, A. S. C. (2013). Incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha. Tese de Doutorado, Campos dos Goytacazes RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. (2003). Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha (Utilization of granite sawing waste from Espírito Santo state in red ceramic). *Cerâmica*, 49, 262-267.

MORENO, J. M. M.; ALONSO-AZCÁRATE, J. (2018). What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. *Applied Clay Science*, 161, 57-63.

MORENO, M. M. T.; DEL ROVERI, C.; GODOY, L. H.; ZANARDO, A. (2016). Caracterização de argilas e composição de massas cerâmicas preparadas com base na análise de curvas de consistência de misturas argila-água. *Cerâmica*, 62: 21-31.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL JR, M.; TANNO, L. C.; ZANARDO, A. (2002). As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. (2004). As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. *Cerâmica Industrial*, 9(2): 33-46.

MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; MALYNOWSKYJ, A.; TAKANO, C. A. D. S. L.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. L.; BOLOTA, J. R.; GONÇALVES, M.; FACO, R. J. (2007). Introdução à siderurgia. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.

MULAZZANI, R.P.; GUBIANI, P.I. (2016). Modelo de estimativa da área superficial específica do solo por meio da curva granulométrica. XI Reunião Sul-Brasileira de Ciência do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

MYMRIN, V.; ALEKSEEV, K.; CATAI, R.E.; NAGALLI, A.; AIBULDINOV, Y.K.; BEKTURGANOV, N.S.; ROSE, J.L.; IZZO, R.L. (2016). Red ceramics from composites of hazardous sludge with foundry sand, glass waste and acid neutralization salts. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 753-761.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. (2006). Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. *Eng. sanit. ambient*, 3: 196-202.

NOLASCO SOBRINHO, P. J.; TENÓRIO, J. A. S. (2004). Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. *Rem: Revista Escola de Minas*, 57(2): 121-127.

OFFICE OF TECHNOLOGY ASSESSMENT. (1979). OTA. Benefits of Increased Use of Continuous Casting by the U.S. Steel Industry. A technical memorandum. Congress of the united states.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. (2000). Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. *Cerâmica*, v. 46, n. 300, p. 186-195, 2000.

OLIVEIRA, J. C.; SPERB, A. F. N. (2016). Análise da evolução da concentração na indústria siderúrgica brasileira entre os anos de 1991 e 2013. *Estudos do CEPE*, (43): 84-100.

OLIVEIRA, J.C.S.; LIRA, B.B.; YADAVA, Y.P.; SILVA, C.M.M.; SANTOS, T.W.G. (2011). Importância do carbonato de cálcio na fabricação de tijolos. *Cerâmica industrial*, v.16,n.5-6, p. 34-38.

OLIVEIRA, M. R. C. D.; MARTINS, J. (2003). Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó do balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal:-estudo de um caso na região de Sete Lagoas/MG. *Química Nova*, 26(1): 5-9.

OLIVEIRA, Y. L., LINHARES JÚNIOR, Z., ANCELMO, L., SOARES, R. A. L. (2016). Estudo da Reutilização de Resíduos de Telha Cerâmica (Chamote) em Formulação de Massa para Blocos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 21(2), 45-50.

PANDEY, B. K.; VYAS, S.; PANDEY, M.; GAUR, A. (2016). Municipal solid waste to energy conversion methodology as physical, thermal, and biological methods. *Curr. Sci. Perspect*, 2: 39-46.

PEREIRA, P. S.; MORAIS, A. S. C.; CALDAS, T. C. C.; RIBEIRO, M. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. (2011). Caracterização de argila utilizada para fabricação de cerâmica vermelha. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Porto de Galinhas, PE, p. 807-816.

PEREIRA, R. O. S. (2004). Modelamento matemático do escoamento turbulento, da transferência de calor e da solidificação no distribuidor e na máquina de lingotamento contínuo. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Belo Horizonte, MG - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, p. 342.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. (1997). Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial* 2: 31-35.

PRADO, U. D.; BRESSIANI, J. C. (2013). Panorama da indústria cerâmica brasileira na última década. *Cerâmica Industrial. São Paulo*, 18(1): 07-11.

QUEIROZ, L. F. T., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. (2010). Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha (Effect of the use of sand in the processing and properties of red ceramics). *Cerâmica*, 56(339), 279-284.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. (2002). *Handbook of thermal analysis of construction materials*. William Andrew.

RAMOS, I. D. S.; ALVES, M. D. G.; Alexandre, J. (2006). Diagnóstico do polo cerâmico de Campos dos Goytacazes-RJ. *Cerâmica Industrial*, 11(1), 28-32.

RAMOS, S. O.; MACEDO, R. S.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; NAVARRO, L. N. L.; NEVES, G. A. (2010). Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 5(3): 65-70.

REIS, D. C. N. S. P. (2013). Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico.

RIBEIRO, A. P.; BABISK, M. P.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. (2012). Desenvolvimento de massa cerâmica com argilas de Campos dos Goytacazes e Itaboraí. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba, PR, p. 756-767.

Saleiro, G. T., Holanda, J. N. F. (2012). Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. *Cerâmica*, 58(347), 393-399.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; BALTAR, C. A. M. (2005a). Fluorita. Rochas e Minerais Industriais. CETEM/MCT.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. (2005b) Bauxita. Rochas e Minerais Industriais. CETEM/MCT.

SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S. L.M. (2008) Calcário e dolomito. Rochas e Minerais Industriais–: usos e especificações. Editores: Adão Benvindo da Luz, Fernando Antonio Freitas Lins CETEM/2008, 2ª Edição, p. 363-391.

SÁNCHEZ , L. M.; CAVA, S. D. S. M.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARDA, J. B. (2002). Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. *Cerâmica*, 48(308), 217-222.

SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia das Argilas, 3a edição, Edgard Blücher, São Paulo: Vol. 1, 4p. 1992.

SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia das Argilas. 2a edição revista e ampliada – Ed. Edgard Blucher, São Paulo, v. 1, p.408, 1989.

SARASWAT, R.; FOX, A. B.; MILLS, K. C.; LEE, P. D.; DEO, B. (2004). The factors affecting powder consumption of mould fluxes. *Scandinavian journal of metallurgy*, 33(2): 85-91.

SARASWAT, R.; MAIJER, D. M.; LEE, P. D.; MILLS, K. C. (2007). The effect of mould flux properties on thermo-mechanical behaviour during billet continuous casting. *ISIJ international*, 47(1): 95-104.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Cerâmica Vermelha para construção: Telhas, Tijolos e Tubos. Relatório completo. Estudos de mercado SEBRAE/ESPM.

SILVA, A. C.; PITHON, A. J. C.; FERNANDES, J. L.; DOS SANTOS, L. M. (2014). Análise de viabilidade econômica financeira para a implantação de uma central de massa em uma indústria cerâmica de Itaboraí, RJ. *Cerâmica*, v. 60, p. 490-500.

SILVA, D. D. R. (2010). Análise termodinâmica da formação de Al_2O_3 durante o lingotamento contínuo através da interação química entre pós fluxantes sem flúor e uma liga de Fe líquido saturada com alumínio e oxigênio. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Porto Alegre, RS -Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, p.119.

SILVA, M. A. P.; de MACEDO, D. A.; ANDRADE, J. C. S.; SILVA, J. B.; DUTRA, R. P. S.; PASKOCIMASA, C. A. (2011). Estudo da Matéria-Prima do Pólo Cerâmico de Santo Antônio do Potengi (RN) Visando sua Aplicação em Cerâmica Artística.

SOUZA JUNIOR, J. A.; PONTES JUNIOR, J. C.; SANTOS, S. S.; BEZERRA, M. C. C.; VALADARES, C. A. G.; DE ALMEIDA DIEGO, A. (2012). Análise da influência do fluxante isento de flúor no lingotamento contínuo de placas para aços baixo carbono. 43º Steelmaking Seminar - International.

SOUZA, C. C. I., VIEIRA, C., MONTEIRO, S. (2008). Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. *Revista Matéria*, 13(1), 194-202.

SOUZA, G. P., HOLANDA, J. N. F. (2000). PROPRIEDADES CERÂMICAS DE MASSAS ARGILOSAS CONTENDO RESÍDUO BORRA DE PETRÓLEO ENCAPSULADA. In Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECIMAT, São Pedro, SP (pp. 12901-912).

SOUZA, R. D. (2016). Caracterização de coque metalúrgico produzido com adição de pneu inservíveis nas misturas de carvão mineral. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Ouro Preto, MG - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, p. 101.

SRIDHAR, S., MILLS, K. C., & MALLABAND, S. T. (2002). Powder consumption and melting rates of continuous casting fluxes. *Ironmaking & steelmaking*, 29(3): 194-198.

TAMBORENEA, S., MAZZONI, A. D., AGLIETTI, E. F. (2004). Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochimica Acta*, 411(2), 219-224.

TAMBORENEA, S.; MAZZONI, A. D.; AGLIETTI, E. F. (2004). Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis. *Thermochimica Acta*, 411(2), 219-224.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. (2009). Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32(3): 809-817.

THOMAS, B. G. (2004). Continuous Casting (metallurgy). *Yearbook of Science and Technology, McGraw-Hill*. New York, p. 62-65.

THOMAS, B. G.; DENISSOV, A.; BAI, H. (1997). Behavior of argon bubbles during continuous casting of steel. In *Steelmaking Conference Proceedings*. Iron and steel society of aime. Vol. 80, p. 375-384.

THOMAS, B.G. (2001). Continuous casting: complex models. *The encyclopedia of materials: Science and Technology*, 2: 1599-1609.

TOLEDO, R. (2003). Técnicas fototérmicas e de raios-x para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos. *Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, Rio de Janeiro*.

TONIOLO, N., RINCÓN, A., ROETHER, J. A., ERCOLE, P., BERNARDO, E., BOCCACCINI, A. R. (2018). Extensive reuse of soda-lime waste glass in fly ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 188, 1077-1084.

VALADARES, C. A. G.; BEZERRA, M. C. C.; DE ALMEIDA DIEGO, A. (2013). Caracterização e desenvolvimento de fluxante isento de carbono livre para aços ultra baixo carbono. 44º Steelmaking Seminar - International.

VIEIRA, C. M. F. ; PINHEIRO, R. M. (2011). Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 57(343), 319-323.

VIEIRA, C. M. F., INTORNE, S. C., VERNILLI JR, F., MONTEIRO, S. N. (2007). Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. *Revista Matéria*, 12(2), 269-275.

VIEIRA, C. M. F., PEÇANHA, L. A., MONTEIRO, S. N. (2003). Efeito da incorporação de resíduo de serragem de granito em massa de cerâmica vermelha. *Vértices*, 5(3), 143-157.

VIEIRA, C. M. F., SOARES, T. M., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S. N. (2004). Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 373(1-2), 115-121.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. (2000). Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes - RJ. *Cerâmica*. 2000, vol.46, n.297, pp.14-17.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. (2009). Incorporation of solid wastes in red ceramics - an updated review. *Revista Matéria*, 14 (3): 881 - 905.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; DUAILIBI FILHO, J. (2001). Formulação de massa de revestimento cerâmico com argilas plásticas de campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial*, 6(6): 43-49.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; DUAILIBI, J. (2005). Considerações sobre o uso da granulometria como parâmetro de controle de uma argila sedimentar. *Cerâmica Ind*, 10 (1): 23-26.

VIEIRA, C. M. F.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. (2008). Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction and Building Materials*, 22(5), 781-787.

VIELHABER, L. (2002). Tecnología de los esmaltes. Reverte.

VITORINO, J. P. D.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. (2009). Caracterização e incorporação de resíduos provenientes de Estação de Tratamento de Água em cerâmica argilosa. *Cerâmica*, v. 55, n. 336, p. 385-392.

WEN, G. H.; ZHU, X. B.; TANG, P.; YANG, B.; XIONG, Y. (2011). Influence of raw material type on heat transfer and structure of mould slag. *ISIJ international*, 51(7): 1028-1032.

WIEMES, L.; PAWLOWSKY, U.; MYMRIN, V. (2017). Incorporation of industrial wastes as raw materials in brick's formulation. *Journal of Cleaner Production*, 142: 69-77.

ZACHARIASEN, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10): 3841-3851.