

RECICLAGEM EM CERÂMICA VERMELHA DE PÓ DE CAREPA DA  
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

**João Rangel Ribeiro Junior**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ

MARÇO - 2019

RECICLAGEM EM CERÂMICA VERMELHA DE PÓ DE CAREPA DA  
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

**João Rangel Ribeiro Junior**

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências 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”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

Co-orientadora: Dra. Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Comissão Examinadora:

---

Afonso Rangel Garcez de Azevedo (D.Sc. Eng. Civil) – UFF

---

Micaela Nicolite (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – INEA/RJ

---

Michelle Pereira Babisk (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – UENF

---

Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF

Orientador

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Carlos Maurício Vieira, pela disponibilidade em ajudar, compreensão diante das dificuldades que tive e confiança em mim para a realização deste trabalho.

A minha coorientadora Monica Borlini, pela cooperação e disponibilização para o desenvolvimento do projeto.

A técnica do laboratório Geovana por seu tempo dispendido para me ajudar nas etapas experimentais e das análises dos resultados.

A Michelle Babisk, Carlos Guimarães e a Thais Queiroz, por todo o auxílio durante a etapa experimental deste trabalho.

A minha irmã Julia Rangel, por ter me ajudado em todos momentos necessários.

A minha noiva Juliana, por ter entendido minha ausência além de ter me ajudado nesta caminhada

A UENF, pela oportunidade oferecida para a realização do mestrado.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT .....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Aspectos gerais.....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Justificativas.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Materiais Cerâmicos .....	3
2.1.1. A indústria de cerâmica vermelha .....	7
2.1.2. Processamento de cerâmica vermelha .....	7
2.1.2.1. Extração da matéria-prima .....	9
2.1.2.2. Preparação da matéria-prima .....	9
2.1.2.3. Conformação da peça .....	10
2.1.2.4. Secagem .....	12
2.1.2.5. Queima .....	12
2.1.3. Caracterização da massa pela literatura .....	14
2.1.3.1. Composição química da massa.....	14
2.1.3.4. Análise mineralógica da massa argilosa.....	15
2.2. Indústria Siderúrgica .....	16
2.2.1. Introdução a siderurgia.....	16
2.2.2. Produção brasileira de minério de ferro .....	17
2.2.3. Reserva brasileira de minério de ferro .....	17
2.2.4. Processo siderúrgico .....	18
2.2.4.1. Histórico.....	18
2.2.4.2. Processo Produtivo.....	19
2.2.4.2.1. Preparação do minério.....	20
2.2.4.2.2. Redução do minério.....	20
2.2.4.2.3. Refino do aço.....	21

2.2.4.2.4. Laminação do aço.....	22
2.3. Resíduos.....	25
2.3.1. Classificação dos resíduos.....	25
2.3.1.1. Classificação dos resíduos sólidos pela norma .....	25
2.3.1.2. Classificação de resíduos na indústria cerâmica .....	28
2.3.2. Resíduos siderúrgicos.....	31
2.3.3. Carepa e sua reciclagem em cerâmica vermelha .....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
3.1. Materiais .....	41
3.2. Métodos .....	41
3.2.1. Preparo da matéria-prima .....	41
3.2.1.1. Beneficiamento das matérias-primas.....	41
3.2.1.2. Formulação das massas.....	41
3.2.2. Análise química.....	42
3.2.3. Análise mineralógica .....	42
3.2.3.1. Difração de raios X .....	42
3.2.3.2. Análise Morfológica .....	42
3.2.4. Análise das distribuições de partículas .....	43
3.2.5. Análise térmica.....	43
3.2.5.1 Análise dilatométrica.....	43
3.2.6. Plasticidade.....	43
3.2.7. Processamento dos corpos de prova.....	44
3.2.8. Queima e análise pós-queima dos corpos de prova .....	44
3.2.8.1. Densidade aparente a seco.....	44
3.2.8.2. Absorção de água.....	44
3.2.8.3. Retração linear de queima.....	45
3.2.8.4. Resistência mecânica.....	45
3.2.9. Análise microestrutural.....	47
3.2.9.1. Microscopia Ótica .....	47
3.2.9.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	47
3.2.10. Lixiviação .....	47

3.2.11. Solubilização .....	47
3.2.12. Distribuição de Weibull .....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	50
4.1. Caracterização .....	50
4.1.1. Difração de raios-X .....	50
4.1.2. Composição química .....	51
4.1.3. Distribuição do tamanho das partículas .....	52
4.1.4. MEV do resíduo em pó .....	54
4.2. Análise térmica.....	55
4.2.1 Análise dilatométrica.....	55
4.3. Propriedades.....	56
4.3.1. Plasticidade .....	56
4.3.2. Densidade aparente .....	57
4.3.3. Retração linear a secagem .....	58
4.3.4. Retração linear a queima.....	60
4.3.5. Absorção de água.....	61
4.3.6. Resistência mecânica.....	63
4.3.7. Distribuição de Weibull .....	64
4.4. Análise Microestrutural.....	68
4.4.1. Difração de raios-X .....	68
4.4.2. Microscopia ótica .....	69
4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	70
4.5. Análise ambiental.....	75
5. CONCLUSÕES .....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Análise elementar da massa cerâmica.....	14
Tabela 2 - Análise elementar da carepa encontrada por três autores.....	34
Tabela 3 - Análise elementar da massa cerâmica utilizada por Meller et.al.....	37
Tabela 4 - Análise elementar da massa cerâmica utilizada por Spiliotis et.al.....	37
Tabela 5 - Formulações das massas cerâmicas (% em peso) .....	42
Tabela 6 - Análise elementar da carepa.....	51
Tabela 7 - Densidade aparente a úmido/seco e a densidade real dos grãos das massas estudadas.....	58
Tabela 8 - Valores encontrados no presente estudo, em cada composição de massa com resíduo adicionado, e aqueles orientados por MÁ S (2005) para retração linear de secagem e água de extrusão.....	60
Tabela 9 - Parâmetros de Weibull.....	67
Tabela 10 - Resultados do teste de lixiviação da cerâmica sem resíduo (LA) e com 20% de resíduo (LR) .....	76
Tabela 11 - Resultados do teste de solubilização da cerâmica sem resíduo e com 20% de Resíduo.....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais cerâmicos.....	6
Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação da cerâmica vermelha.....	8
Figura 3 - Extração de argila.....	9
Figura 4 - Empilhamento por camadas lineares.....	10
Figura 5 - Jazidas com argilas dispostas em camadas .....	10
Figura 6 - Esquema para extrusão.....	11
Figura 7 - Difratoograma da massa cerâmica.....	15
Figura 8 - Produção de minério de ferro no Brasil em 2015.....	17
Figura 9 - Fluxo simplificado da produção do aço.....	19
Figura 10 - Fluxograma do alto forno.....	21
Figura 11 - Mecanismo de formação da carepa de temperatura.....	24
Figura 12 - Mecanismo de formação da carepa em faixa.....	24
Figura 13 - Classificação e caracterização de resíduos sólidos.....	27
Figura 14 - Pilha de pó de carepa no ETA na ArcelorMittal.....	33
Figura 15 - Carepas eliminadas do tarugo de aço.....	33
Figura 16 - Análise mineralógica da carepa.....	35
Figura 17 - Análise mineralógica da carepa.....	35
Figura 18 - Estrutura esquemática da carepa em aços.....	36
Figura 19 - Composição da carepa em função da temperatura.....	36
Figura 20 - Gráfico de retração linear x temperatura.....	38
Figura 21 - Absorção de água em função da temperatura de queima.....	39
Figura 22 - Densidade em função da temperatura de queima.....	39
Figura 23: Difratoograma da carepa.....	50
Figura 24 - Distribuição do tamanho de partícula da massa argilosa.....	52
Figura 15 - Localização da massa argilosa no diagrama de Winkler. ....	53
Figura 26 - Distribuição do tamanho de partícula do resíduo.....	53
Figura 27 – MEV da carepa .....	55
Figura 28 - Curvas dilatométrica da massa argilosa com 0% e 20% de resíduo ..	55
Figura 29 - Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg .....	57
Figura 30 - Percentuais de retração linear de secagem nas peças cerâmicas da massa argilosa e das composições com resíduo incorporado .....	59

Figura 31 - Retração linear das cerâmicas queimadas indicando a variação do tamanho da peça .....	61
Figura 32 - Absorção de água em função do teor de carepa incorporado e da temperatura de queima .....	62
Figura 33 – Tensão de Ruptura a Flexão em função do teor de carepa incorporado e da temperatura de queima .....	63
Figura 34 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 0% de carepa .....	65
Figura 35 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 5% de carepa .....	66
Figura 36 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 10% de carepa .....	66
Figura 37 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 20% de carepa .....	67
Figura 38: Difratoograma da massa cerâmica queimada a 950°C .....	68
Figura 39: Difratoograma da massa cerâmica com 20% de resíduo queimada a 950°C .....	69
Figura 40 – Microscopia óptica das peças com 0% queimada a 750°C (a), queimada a 850°C (b) e 20% queimada a 750°C (c), queimada a 850°C (d) aumentadas em 430x .....	70
Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0% (a), (b) e EDS da peça (c) queimada a 750°C .....	71
Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 10% (a), (b), (c) e EDS da peça (d) queimada a 750°C .....	72
Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0% (a), (b) e EDS da peça (c) queimada a 850°C .....	73
Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 10% (a), (b) e EDS da peça (c) queimada a 850°C .....	74

## RESUMO

Este trabalho tem por finalidade estudar a utilização da carepa, resíduo este proveniente da laminação a quente na indústria siderúrgica, incorporando-o na cerâmica vermelha. Atualmente é gerado uma grande quantidade deste resíduo na indústria siderúrgica e a indústria cerâmica tem se mostrado bastante receptível quando se trata de destinação para resíduos industriais. A reciclagem do pó de carepa se mostra interessante na perspectiva de redução do impacto ambiental, além da possível redução do custo de estocagem do resíduo pela indústria siderúrgica. As matérias-primas utilizadas foram uma mistura argilosa utilizada pela cerâmica em sua produção com 14% de areia, 28% de argila vermelha do município de Itaboraí-RJ e 58% de argila amarela de Campos dos Goytacazes-RJ, além do pó de carepa proveniente da laminação a quente que foi coletado na usina ArcelorMittal Tubarão, em Vitória-ES. Foi adicionado o pó de carepa à massa argilosa em percentuais de 0, 5, 10 e 20% em peso. Os corpos-de-prova foram produzidos através de extrusão e queimados nas temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C. Foi estudado o comportamento do resíduo através dos ensaios de análise química, análise mineralógica, distribuição granulométrica, análise térmica, análise ambiental, análise microestrutural e análise das propriedades físicas e mecânicas afim de verificar a receptibilidade do resíduo por parte dos produtos da cerâmica vermelha de modo a atender as normas e padrões vigentes. Os resultados mostraram que a incorporação do resíduo de uma maneira geral se mostrou positiva, sendo a incorporação de 10% e 20% responsável por uma elevada redução na absorção de água, além da melhora na trabalhabilidade se comparado com a massa pura.

Palavras chave: resíduo, carepa, cerâmica vermelha, indústria siderúrgica.

## ABSTRACT

The purpose of this research is studying the use of mill scale, waste that was generated by steel maker companies, in the red ceramics industry. Nowadays, a large amount of this waste is produced in the steel industry and the ceramic industry has been very receptive when it comes to industrial waste disposal. The recycling of grease powder is interesting in the perspective of reducing the environmental impact, besides the possible reduction of the cost of storing the waste by the steel industry. The raw materials used were a clay mixture used by the ceramic in its production with 14% of sand, 28% of red clay of Itaboraí-RJ and 58% of yellow clay of Campos dos Goytacazes-RJ, and the mill scale from the rolling mill process was collected at ArcelorMittal Tubarão, from Vitória-ES. The mill scale was incorporated in the clay in the amounts of 0, 5, 10 and 20% by weight. The specimens were produced by extrusion and burned at temperatures of 750°C, 850°C and 950°. The behavior of the residue was studied through chemical analysis, mineralogical analysis, granulometric distribution, thermal analysis, environmental analysis, microstructural analysis and physical and mechanical properties analysis to verify the acceptability of the residue by the ceramic product in order to meet standards and standards. The results showed that the incorporation of the residue was generally positive, with the incorporation of 10% and 20% being responsible for a high reduction in the water absorption, besides the improvement in the workability when compared to the pure mass.

Key words: waste, mill scale, red ceramics, steel industry.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Aspectos gerais

Com o fortalecimento das economias emergentes, a produção do setor industrial aumentou em todo o mundo. Porém, intimamente ligado a este aspecto positivo, existe a produção de resíduos. Todos os anos, a indústria siderúrgica produz mais de 400 milhões de toneladas de resíduos de ferro e aço. Esses resíduos não podem ser reintroduzidos na produção de aço devido à sua granulometria grosseira. Na ausência de alternativa para seu depósito, eles terminam em aterros sanitários: esta solução está se tornando menos viável do ponto de vista financeiro e ambiental (CARLINI et al., 2016).

A carepa proveniente da laminação a quente é um dos resíduos mais perigosos gerados pela indústria siderúrgica. De acordo com a World Steel Association, em 2018, mais de 1.800 milhões de toneladas de aço bruto foi produzido em todo o mundo, com uma estimativa de 10-20 kg de carepa gerada por tonelada de aço produzida. Portanto, pode-se calcular que cerca de 16,4 a 32,8 milhões de toneladas de carepa foram geradas em 2014. Há muitos estudos sobre a carepa, incluindo campos como a produção de artefatos de cimento, pigmentos, e também cerâmicas, com o objetivo encontrar uma melhor disposição mais adequada para este tipo de resíduo (MONTEDO et al., 2017).

A incorporação de vários resíduos industriais e agrícolas na indústria cerâmica para construção civil tem como foco principal a disposição ambientalmente correta destes tipos de resíduos. O estudo deste campo é interessante tanto para as empresas produtoras de resíduos como para os produtores de artefatos cerâmicos, como tijolos, blocos, telhas, entre outros. Por um lado, a temperatura elevada para a queima de cerâmica vermelha possibilita neutralizar e armazenar de forma confiável em um corpo cerâmico muitos tipos de resíduos e, por outro lado, tais aditivos para matérias-primas de argila tornam possível aumentar a qualidade do produto. Os resíduos industriais podem conter substâncias minerais que aumentam a resistência do material cerâmico, fornece uma pigmentação, otimiza a absorção de água e a resistência a geadas, ou

reduz o consumo de energia para a queima. O gerenciamento correto nesta esfera pode resolver uma série de problemas importantes: (1) disposição correta dos resíduos sem prejudicar o meio ambiente, (2) melhora na qualidade dos produtos cerâmicos por meio do uso de resíduos locais, e (3) gerar a instalação de novas empresas cerâmicas considerando as propriedades locais de produção de argila e resíduos (BOLTAKOVA et al., 2016).

## **1.2. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência da adição do pó de carepa proveniente do processo de laminação a quente da usina siderúrgica integrada de Tubarão, analisando as propriedades dos produtos cerâmicos com a adição do resíduo afim de utiliza-los na construção civil.

Como objetivos específicos tem-se:

- Verificar se há e quais são as modificações apresentadas nas propriedades das peças cerâmicas, tais como resistência mecânica, absorção de água, microestrutura, entre outras, realizando a comparação com das peças com e sem a incorporação do resíduo.
- Determinar um percentual ótimo para incorporação do resíduo nas peças cerâmicas.
- Analisar os efeitos das temperaturas de queima e do teor de resíduo na qualidade das peças cerâmicas com e sem a incorporação do resíduo.

## **1.3. Justificativas**

As principais justificativas para este trabalho proposto são:

- Viabilizar uma destinação ambientalmente adequada para um resíduo gerado na indústria siderúrgica, que segundo a literatura é considerado perigoso, além de ser produzido em grandes quantidades;
- Possibilidade de melhoria das propriedades dos produtos cerâmicos;
- Possibilidade da diminuição do custo na produção de peças cerâmicas.
- Possibilidade da substituição da argila, um bem não renovável.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Materiais Cerâmicos

A Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM) define materiais cerâmicos como materiais inorgânicos, não metálicos obtidos após tratamentos térmicos em altas temperaturas (queima). O setor cerâmico é amplo e heterogêneo, o que torna possível dividi-lo em segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Dessa forma, de acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica, a seguinte classificação, em geral, é adotada:

#### Abrasivos

Parte da indústria de abrasivos, por utilizarem matérias-primas e processos semelhantes aos da cerâmica, constituem-se num segmento cerâmico. Entre os produtos mais conhecidos podemos citar o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.

#### Cerâmica de alta tecnologia/cerâmica avançada

Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. Eles são classificados, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares. Os produtos deste segmento são de uso intenso e a cada dia tende a se ampliar. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

### Cerâmica branca

É um grupo bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e, em geral, recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor e que eram assim agrupados pela cor branca da massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas.

Dessa forma é mais adequado subdividir este grupo em: louça sanitária, louça de mesa, isoladores elétricos para alta e baixa tensão, cerâmica artística (decorativa e utilitária) e cerâmica técnica para fins diversos (químico, elétrico, térmico e mecânico).

### Cerâmica vermelha

Compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é em materiais de revestimento.

### Fritas e corantes

Estes dois produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos que requerem determinados acabamentos. Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. É aplicado na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características.

Corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou

aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais.

#### Isolantes térmicos

Os produtos deste segmento podem ser classificados em:

- Refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários;
- Isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, que são obtidos por processos distintos aos do item anterior e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1100°C;
- Fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes as citadas no item anterior, porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000°C ou mais.

#### Materiais de revestimento (placas cerâmicas)

São aqueles materiais, na forma de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos. Recebem designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc.

#### Materiais refratários

Este grupo compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Dessa forma, podemos classificar

os produtos refratários quanto a matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnésiano cromítico, cromítico-magnésiano, carbeto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros.

Vidro, cimento e cal

São três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.

MOTTA *et al.* (2001) classificaram os materiais cerâmicos relacionando a natureza de sua matéria prima com os processos de fabricação, conforme ilustrado na Figura 1.

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima							Processo de conformação		Temperatura de Queima (°C)										
Tipo de cerâmica <sup>a</sup>	GRUPO**/ SETOR		Plástica			Não-plástica				Moagem via úmida	Moagem via seca	Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200	>1.200	
			Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato (***)	Filito	Talco	Calcário													Quartzo
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica	Blocos, lajes	P								P										
		Vermelha	Telha	P				O				P	P									
			Agregado leve	P								P										
	2	Cerâmica		Grés sanitário		P S	P	O	S	O	P											
				Porcelana Mesa		P	P				P	P	S	S	O							
				Porcelana Eletr.		P	P					P	P	S	S	O						
		3	Revestimentos		Faiança		P O	S S	S S	P S	S	P			P							
					Pisos rústicos	P	O						O		P							
					Pisos via seca	P								P			P					
					Azulejo		P P			O S	S S		P			P						
	Piso gresificado		O P	S S	P O			S	P		O	P										
	Grés porcelânico		P S	P		O	S	O	P			P										
Outras	4		Refratários			O				O P												
	5		Isolantes				O			O P												
	6		Especiais							O P												
	7		Cimento	S						P S	O	P										
	8		Vidro				S			S P	P											
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)							O	Processo ou composição ocasional										

Figura 1 - Classificação dos materiais cerâmicos. Fonte: Motta (2001).

O grupo cerâmico estudado neste trabalho, a cerâmica vermelha, é conhecido também como cerâmica estrutural.

### **2.1.1. A indústria de cerâmica vermelha**

A cerâmica estrutural ou vermelha faz parte do ramo da indústria de minerais não-metálicos, que em conjunto com outros setores como os de cerâmica de revestimento, sanitários, indústria cimenteira e vidreira, compõem o Complexo Industrial da Construção Civil. Dentre os materiais produzidos por este tipo de indústria pode-se citar os blocos de vedação e estruturais, telhas, tijolos maciços, lajotas, tubos e piso intertravados, além de produtos com diversas utilidades como argilas expandidas, objetos ornamentais e utensílios domésticos (CABRAL JUNIOR e AZEVEDO, 2017).

Este ramo da indústria cerâmica recebe este nome devido ao óxido de ferro presente nas argilas, que ao ser queimada, confere a cor avermelhada aos produtos cerâmicos (PADILHA, 2000).

Os componentes utilizados na massa para fabricação na indústria cerâmica são divididos em duas classes: os plásticos (argila) e os não plásticos (fundentes e inertes). Os materiais plásticos apresentam como principais contribuições para o material cerâmico a trabalhabilidade e a resistência mecânica a cru. Já a matéria-prima não plástica tem um papel mais relevante na fase de processamento térmico, controlando as transformações, deformações e a sinterização (MOTTA et al, 2002).

### **2.1.2. Processamento de cerâmica vermelha**

O comportamento dos produtos cerâmicos está relacionado diretamente com as características da matéria-prima e a metodologia utilizada na produção. Portanto, é essencial ter o conhecimento destes aspectos a fim de avaliar suas influências nas propriedades dos materiais produzidos. O processamento da cerâmica vermelha, geralmente é composto por cinco etapas: extração da matéria-prima, preparação, conformação da peça, secagem e queima. A Figura 2 ilustra a metodologia de produção adotada na maioria das indústrias cerâmicas, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica(2019).

## PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

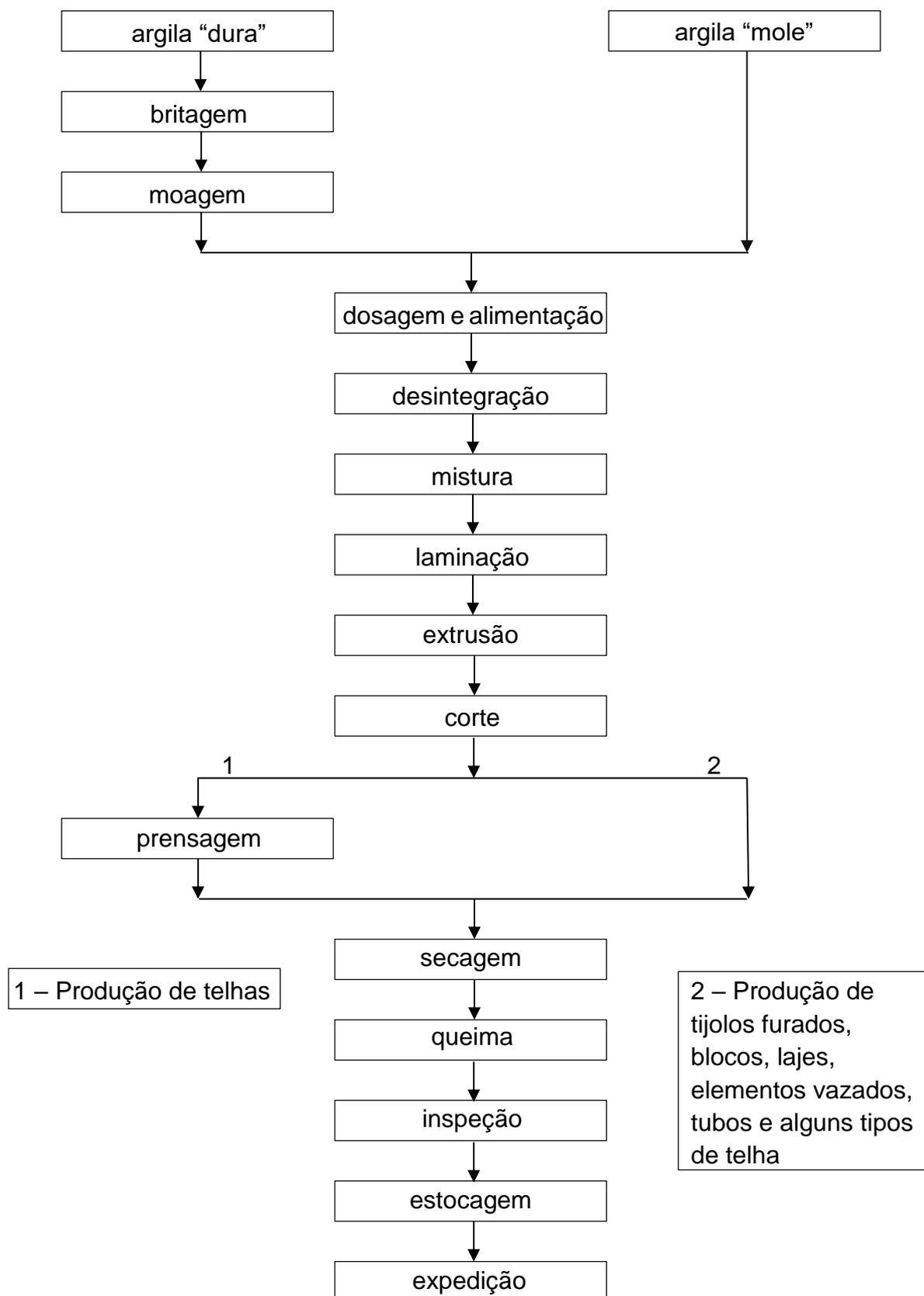


Figura 2 – Fluxograma do processo de fabricação da cerâmica vermelha.  
 Fonte: Adaptado de Abceram, 2018.

### 2.1.2.1. Extração da matéria-prima

A indústria da cerâmica vermelha tem como ponto de partida a extração da argila. A mesma pode ser realizada manualmente ou mecanizada, com auxílio de escavadeiras, pás carregadeiras, trator de esteira com lâmina, entre outros equipamentos. A Figura 3 ilustra a extração de argila com escavadeira.



Figura 3 - Extração de argila. Fonte: <http://www.ceramicasalema.com.br/a-importancia-da-argila-para-fabricacao-de-ceramica-vermelha/> acessado em 15-02-2018.

### 2.1.2.2. Preparação da matéria-prima

O processo de preparação da matéria-prima é importante para o produto a ser fabricado. Diversos benefícios são gerados ao se preparar a matéria-prima antes da produção, como: minimização da variação das propriedades das peças finais, menor consumo de energia e desgaste por parte dos equipamentos, além de reduzir as perdas nas etapas de conformação, secagem e queima. Esta última etapa almeja propriedades adequadas para o produto final, como resistência mecânica, absorção de água e tolerância dimensional (AMARAL, 2016).

Depois da retirada, a argila é estocada por meio de sazonalamento ou descanso, como também é conhecido. Geralmente, o material fica exposto ao tempo em áreas abertas sujeito ao sol e a chuva, o que contribui para o alívio das tensões e auxilia na plasticidade do material, na homogeneização, e distribuição da umidade da massa (MOTTA et al., 2001).

A homogeneização das matérias-primas é utilizada de forma a minimizar a variação natural. O método geralmente utilizado é a formação de pilhas de descanso. Este método consiste no empilhamento por camadas lineares (Figuras 4 e 5) em que as argilas extraídas são depositadas em forma de camadas paralelas e uniformes. Essas camadas não devem ser muito espessas, com intuito de minimizar as variações das características da argila (GAIDZINSKI, 2006).

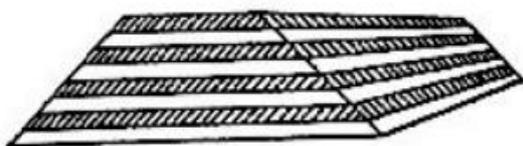


Figura 4 – Empilhamento por camadas lineares. Fonte: Gaidzinski (2006)



Figura 5 – Argilas dispostas em camadas. Fonte: Mineropar (2007)

Esta etapa tem por objetivo a obtenção de uma massa homogênea, garantindo, assim, a plasticidade e a regularização de componentes químicos na matéria-prima a fim de propiciar qualidade ao produto.

### 2.1.2.3. Conformação da peça

O processo de conformação das peças consiste em dar a forma definitiva ao material. Os dois principais métodos utilizados para conformar as peças na indústria de cerâmica vermelha são a extrusão e a prensagem.

Segundo BOCH e NIÉPCE (2007), a extrusão é uma técnica utilizada para processamentos de materiais plásticos, que consiste em forçar a massa cerâmica através de uma matriz (boquilha), utilizando um embolo ou um parafuso sem fim, conformando-a de acordo com o produto a ser fabricado. A Figura 6 apresenta um esquema da extrusora do tipo parafuso, sendo esta a mais utilizada na região de Campos dos Goytacazes.

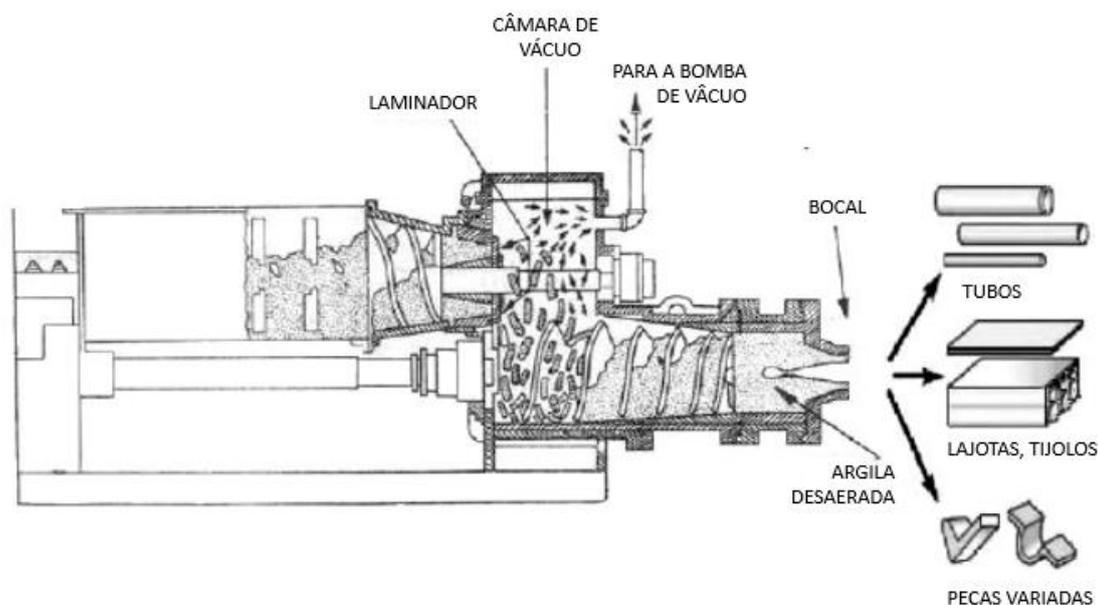


Figura 6 – Extrusora. Fonte: Guimarães, 2017.

A plasticidade da massa é a principal responsável pela qualidade final dos produtos extrudados. Desta forma, sempre que for possível, a extrusão deverá ser feita na zona de máxima plasticidade, pois isso evita problemas na utilização do equipamento. As massas ditas gordas, ou seja, com nível alto de plasticidade, perto do limite de liquidez, tendem ao deslizamento de partículas, acarretando a possibilidade da massa agarrar-se às hélices da extrusora e seguir pelo centro da fieira com maior velocidade.

O contato com a parede aumenta o atrito com a extrusora, e com isso a massa também tenderá a seguir com maior velocidade no centro, enquanto as forças de compressão e o desgaste dos diversos componentes metálicos aumentam (CORDEIRO, 1993). Por outro lado, as massas magras, com baixa plasticidade, devido possuir grande quantidade de grãos inertes, devem ser utilizadas na fabricação de peças com grandes dimensões, uma vez que acarretará o menor travamento no molde e o menor impacto na utilização do equipamento (RIBEIRO et al., 2003).

A prensagem é o método que consiste na compactação de uma massa granulada e com baixo teor de umidade contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através de pressão. Existem dois tipos de prensagem: a uniaxial e a isostática. A prensagem uniaxial se dá aplicando uma pressão uniaxial na massa cerâmica em uma matriz rígida. Já a prensagem isostática é

realizada no interior de um molde dúctil, sobre o qual atua um fluido pressurizado (ALBERO, 2000).

Este procedimento é aplicado a alguns tipos de telhas, com maior valor agregado, por ser um método mais caro, onde a extrusão é uma etapa intermediária do processo de conformação, seguindo-se após o corte da coluna extrudada, a prensagem.

#### **2.1.2.4. Secagem**

A secagem é um processo importante, uma vez que nesta etapa é eliminada a água de conformação de forma lenta e uniforme, a fim de evitar trincas e deformações na superfície das peças.

Esta etapa é considerada delicada e complexa. Para que a secagem seja bem-sucedida deve-se levar em consideração, antes do seu início, as seguintes propriedades da matéria-prima: quantidade de argilominerais presentes, grau de preparação e homogeneização, desenho e formato da peça, tensões que podem ter sido formadas durante a moldagem, uniformidade da secagem, dentre outros (ABAJO, 2000).

A secagem pode ser feita de duas maneiras: artificial ou natural.

A secagem natural é a mais comum na região de Campos dos Goytacazes, pois apresenta baixo custo de execução. Em contrapartida este processo precisa de um maior tempo de duração, representando uma baixa produtividade. Devido apresentar dependência do fator clima, acaba demandando uma dificuldade maior para controlar o processo, o que pode ocasionar uma série de problemas nas peças, tais como: imperfeições, trincas, homogeneidade não adequada, podendo gerar grandes prejuízos.

A secagem artificial permite otimizar a produção, melhorar a qualidade e reduzir as perdas. Porém, devido à necessidade de equipamentos, acaba tornando esse processo mais oneroso.

#### **2.1.2.5. Queima**

A queima ou cozimento é uma etapa importante para a indústria cerâmica, pois a energia dispendida representa um grande percentual do gasto na

produção das peças. Com um ciclo de queima adequado é possível obter um produto de qualidade, com um baixo gasto energético (DUTRA et al., 2009).

Do ponto de vista estrutural, este processo é importante devido o mesmo ser responsável por conferir ao produto final propriedades como dureza, resistência mecânica, baixa absorção de água, resistência a intempéries e agentes químicos.

Após o processo de secagem, as peças cerâmicas são submetidas a queima em fornos a temperaturas que variam de 750°C (tijolos) até 1200°C (tubos cerâmicos). Durante este processo de queima são verificadas transformações em determinadas temperaturas (SANTOS, 2001):

O primeiro fenômeno que ocorre é a eliminação de água residual, que consiste em externar a água presa nos poros das peças. Este processo ocorre em temperaturas até 110°C (CHIARA et al., 2000).

Na temperatura próxima a 280°C ocorre a desidroxilação da gibsite  $[Al(OH)_3]$ . Já entre 320 e 360°C ocorre a desidroxilação da goethita  $[FeO(OH)]$ . Entre 200 e 600°C ocorre a combustão da matéria orgânica (TOLEDO, 2003).

Entre 450 e 650°C, dá-se a decomposição dos minerais de argila propriamente ditos, com libertação de água de constituição fundamental da argila, contendo sílica e alumina. No momento da perda da água de constituição, as propriedades argilosas serão extintas de modo irreversível (MÁS, 2005).

Em temperaturas próximas a 570 °C, ocorre o fenômeno de transformação do quartzo na sua forma cristalina  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ , ocasionando um aumento no volume (durante o resfriamento, nessa temperatura, ocorre retração) (SANTOS, 2001).

Acima dos 700°C acontecem as reações químicas da sílica  $[SiO_2]$  e da alumina  $[Al_2O_3]$  com os elementos fundentes, gerando assim os complexos sílico-aluminatos, que trazem consigo características como dureza, resistência, propriedades físicas, químicas e estabilidade à peça cerâmica (SANTOS, 2001).

Após 1000°C, ocorre a fusão dos sílico-aluminatos, sendo apresentados na forma vítrea, que ao englobar as partículas menos fundentes aumenta a dureza e compactação do material. A diminuição da absorção de água evidencia o fechamento dos poros com mais ligações vítreas (MÁS, 2005).

### 2.1.3. Caracterização da massa pela literatura

#### 2.1.3.1. Composição química da massa

A composição química da massa argilosa utilizada foi determinada pelo método de espectroscopia de fluorescência de raios X, no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL-USP), utilizando o equipamento Axiox max da marca Panalytical. O material foi destorroado a massa até as partículas passarem na peneira com abertura de 0,84mm (#20), por Gomes (2019). E como resultados foi apresentado a Tabela 1.

Tabela 1 - Análise elementar da massa cerâmica

Componente	Massa Cerâmica
SiO <sub>2</sub>	49,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,98
TiO <sub>2</sub>	1,14
K <sub>2</sub> O	0,97
MgO	0,29
Na <sub>2</sub> O	0,17
CaO	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
ZrO <sub>2</sub>	0,08
SO <sub>3</sub>	0,06
PF	15,12

É possível verificar na composição química da massa argilosa que ela é predominantemente constituída de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os quais estão em sua maior parte combinados formando os aluminossilicatos como a muscovita e a caulinita, por exemplo. A presença da sílica na forma de quartzo favorece a trabalhabilidade, diminui o tempo de secagem, assim como a retração de secagem/queima. O óxido de ferro em quantidades maiores do que 5% conferem a coloração avermelhada ao produto após a queima (MURRAY, 2006).

Os compostos alcalinos e alcalinos terrosos ( $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ) apresentam como característica funcionar como material fundente, ou seja, facilitam a formação de fase líquida necessária à consolidação das partículas, em contrapartida aumenta a retração linear no processo de queima (CARGNIN *et al.*, 2011). A perda ao fogo (PF) ocorre principalmente devido à eliminação de água de constituição da caulinita. A desidratação de hidróxidos e oxidação de matéria orgânica também contribuem para a perda ao fogo das argilas de Campos.

#### 2.1.3.4. Análise mineralógica da massa argilosa

A Figura 7 apresenta o difratograma de raios X da massa cerâmica utilizada neste estudo e obtida por Gomes (2019).

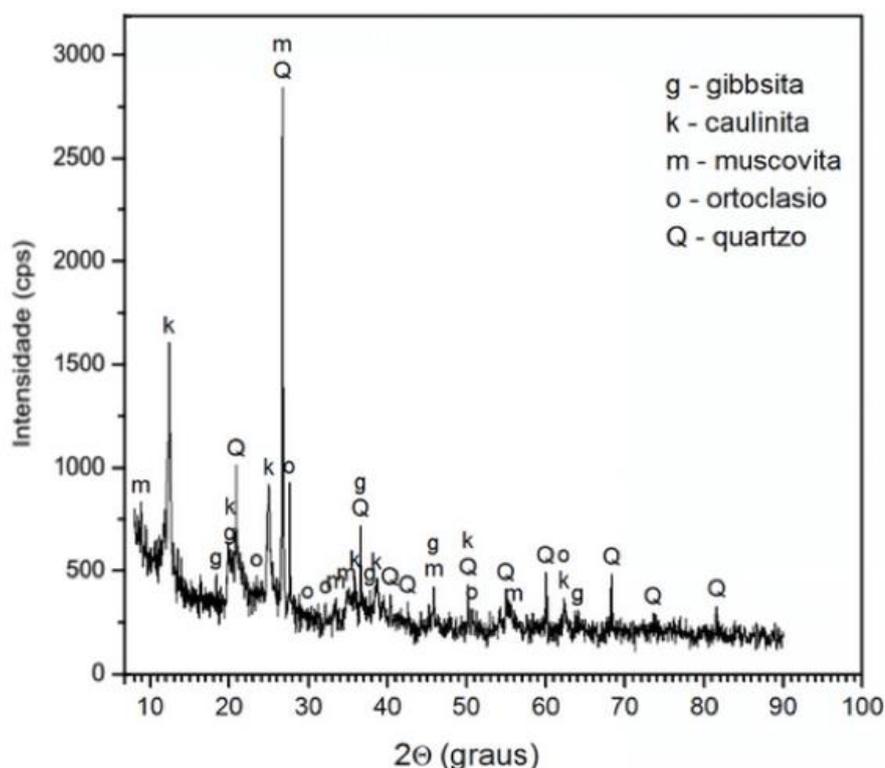


Figura 7: Difratograma da massa cerâmica.

Na massa cerâmica pura, a temperatura ambiente, foram observados picos característicos às principais fases cristalinas: a caulinita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) e o quartzo ( $SiO_2$ ). Ainda foram detectados traços dos

argilominerais: muscovita( $KAl_2(OH)_2(AlSiO_{10})$ ), gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) e ortoclásio ( $KAlSi_3O_8$ ).

A argila de Campos dos Goytacazes apresenta como característica a presença elevada de caulinita, sendo que este mineral é responsável por conferir, segundo a literatura (ALEXANDRE, 1997; HOLANDA e SOUZA, 1999; VIEIRA, 2001), a massa plasticidade e resistência mecânica. O quartzo é apresentado como matéria-prima inerte e não plástica ao se realizar a sinterização das peças, já a gibbsita é responsável por contribuir para o aumento da refratariedade além de responder pela redução de massa durante a queima (HOLANDA et. al., 2000). A muscovita, por possuir em sua composição óxidos alcalinos, pode se tornar uma matéria-prima fundente, desde que possua tamanho de partículas reduzidos.

## **2.2. Indústria Siderúrgica**

### **2.2.1. Introdução a siderurgia**

O ferro é um metal que é utilizado pelo homem desde as civilizações antigas, através da fabricação de armas e dos mais diversos utensílios encontrados em sítios ocupados por povos pré-históricos. O processo mais comum da produção de ferro nos dias de hoje é através do processo do alto-forno, a partir do minério de ferro (CHIAVERINI, 1986).

Segundo a ISO 11323 (2010) os minérios de ferro são quaisquer rochas, minerais e agregados minerais, naturais ou processados, a partir dos quais o ferro pode ser produzido comercialmente.

As principais formas em que são encontrados os minérios de ferro são a hematita,  $Fe_2O_3$ , a magnetita,  $Fe_3O_4$ , a limonita,  $FeO(OH)$  e a siderita,  $FeCO_3$ . Pequenas quantidades de pirita,  $FeS_2$ , também são encontradas (LEE, 1999).

O aço é uma liga metálica de ferro e carbono com teor que varia entre 0,08 até 2,11% além de elementos residuais (CHIAVERINI, 1996). Atualmente é um dos materiais mais utilizados, devido à sua grande versatilidade e seu baixo custo. Sua aplicação varia desde minúsculas peças até estruturas imensas, como plataformas e prédios. A produção do aço é intimamente relacionada ao crescimento econômico do país, uma vez que sua produção necessita de mão

de obra qualificada, além de utilizar de insumos e serviços, atraindo para a região indústrias que fornecem equipamentos e componentes.

### 2.2.2. Produção brasileira de minério de ferro

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, a produção bruta de minério, obtida diretamente da mina, sem sofrer qualquer tipo de beneficiamento no Brasil, em 2017, foi de aproximadamente 453 milhões de toneladas. A Figura 8 ilustra este dado, além de apresentar a contribuição dos estados para este tratamento estatístico.

Substância	Quantidade		Contido		Teor Médio		
		t		t		%	Fe
<b>Ferro</b>	<b>453.703.525</b>	<b>t</b>	<b>289.089.904</b>	<b>t</b>	<b>63,72</b>	<b>%</b>	<b>Fe</b>
Minas Gerais	281.458.480	t	176.435.250	t	62,69	%	Fe
Pará	169.151.575	t	110.612.621	t	65,39	%	Fe
Mato Grosso do Sul	2.676.938	t	1.729.844	t	64,62	%	Fe
São Paulo <sup>(1)</sup>	413.280	t	309.960	t	75,00	%	Fe
Ceará	3.252	t	2.230	t	68,56	%	Fe

Figura 8 – Produção de minério de ferro no Brasil em 2017. Fonte: Agência Nacional de Mineração, 2019.

A coluna denominada “contido” representa a quantidade de metal e/ou mineral de interesse econômico, inserido na produção bruta. Já o teor médio é a razão entre o contido e a produção bruta, discriminado em percentual.

Interpretando os dados apresentados, verifica-se que o estado de Minas Gerais é o maior produtor de minério de ferro do país com produção aproximada de 62%, seguido pelo Pará com 37%. Porém, é importante ressaltar que o teor de ferro apresentado no minério do Pará é maior que em Minas Gerais, ocasionado assim uma maior parte aproveitável.

### 2.2.3. Reserva brasileira de minério de ferro

De acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) em 2016 as reservas de minério de ferro no Brasil alcançam 23 bilhões de toneladas, situando o País em terceiro lugar em relação às reservas mundiais, de 170 bilhões de toneladas. Entretanto, considerando-se as reservas em termos de ferro contido no minério, o Brasil assume lugar de destaque no cenário internacional.

## **2.2.4. Processo siderúrgico**

### **2.2.4.1. Histórico**

De acordo com o Instituto Aço Brasil (2018), a produção do aço é uma grande indicadora de desenvolvimento econômico para um país. Santos e Precioso (2014) e Perentelli (2007) acrescentam que a Indústria Siderúrgica sempre foi importante para o desenvolvimento da humanidade e é conhecida como Indústria de base, visto a sua versatilidade na fabricação de insumos essenciais para a infraestrutura, como armas e ferramentas, nos primórdios e máquinas, equipamentos e itens essenciais no nosso dia a dia.

O Instituto Aço Brasil (2018) afirma que o ferro metálico, por volta de 4500 anos atrás, era utilizado como matéria-prima para enfeites e adornos, devido à sua difícil obtenção e sua maleabilidade, e era considerado metal precioso. O metal nesta época era encontrado por tribos nômades em desertos na Ásia Menor, e eram provenientes de meteoritos que caíam no solo.

Ainda de acordo com o Instituto, o aço já era utilizado bem antes dos nômades encontrarem, em torno de 6000 e 4000 a.C. e também tinham a mesma destinação, mas nesta época, era utilizado como joia, pois a matéria bruta, próxima das fogueiras, se transformava em bolinhas brilhantes, que encantavam a todos.

No Brasil, a primeira Indústria Siderúrgica iniciou de seus trabalhos em 1587, quando Afonso Sardinha trabalhou em redução de minério de ferro, no interior de São Paulo. Após a morte de Afonso, em 1616, a Indústria viveu um período de estagnação, até o século seguinte. Apesar da primeira indústria instalada no estado de São Paulo, o estado de Minas Gerais possuía uma imensidão de minério, e, portanto, foi considerado o estado pioneiro em produção de ferro no Brasil (PERENTELLI, 2007).

O Brasil hoje tem o maior parque industrial de aço da América do Sul, composto por 30 usinas. O país é o maior produtor da América Latina e ocupa o 5º lugar como exportador líquido de aço. Entretanto, o parque brasileiro é relativamente novo e passa por um processo de atualização tecnológica constante (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018).

### 2.2.4.2. Processo Produtivo

O principal processo de fabricação do aço consiste na produção de ferro fundido no alto-forno e posterior obtenção do ferro-gusa que passará por refino na aciaria obtendo-se o aço. Este é o processo realizado nas usinas integradas (aciarias de alto-forno). O outro processo é realizado pelas usinas semi-integradas (aciarias elétricas) e consiste em fundir sucata de ferro em forno elétrico cuja energia é fornecida por arcos voltaicos entre o ferro fundido e os eletrodos (PFEIL e PFEIL, 2009).

Partindo do princípio que o resíduo utilizado neste trabalho foi gerado por uma usina integrada, será feita uma abordagem apenas desse processo. O processo siderúrgico de uma usina integrada compreende basicamente quatro etapas, se realizado a partir do minério de ferro: preparação do minério, redução do minério, refino do aço, e laminação do aço. A Figura 9 ilustra as etapas de produção do aço.



Figura 9 - Fluxo simplificado da produção do aço. Fonte: Instituto Aço Brasil (2019).

#### **2.2.4.2.1. Preparação do minério**

Esta etapa tem a intenção de gerar melhorias de rendimento e economia no processo, sendo efetuado o processamento dos principais componentes utilizados na produção do aço (RIZZO, 2005). O carvão é destilado e transformado em coque, que posteriormente será misturado ao minério e também utilizado como combustível na etapa seguinte. Este processo ocorre nas coquerias. Do calcário é extraída a cal por intermédio do processo de pirólise. Ambos os produtos refinados, coque e cal, são combinados ao minério num processo chamado de sinterização. O sínter, produto proveniente da sinterização, constitui-se em um material com características químicas e físicas que propiciarão uma maior eficiência na etapa de redução (OZORIO, 2010).

#### **2.2.4.2.2. Redução do minério**

O processo de redução consiste na transformação do minério de ferro, geralmente na forma de um óxido de ferro, em uma liga metálica de ferro-carbono, a partir do uso de um agente redutor – no caso, o elemento carbono. Do processo de redução, obtém-se o ferro gusa (CARVALHO et al., 2015).

O ferro-gusa é a forma intermediária pela qual passa praticamente todo o ferro utilizado na produção do aço. É um produto de primeira fusão obtido a partir da redução do minério em alto-forno. É uma liga composta de ferro e carbono, na forma de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), além de possuir impurezas como o silício, o enxofre, o fósforo e o manganês (ROMEIRO, 1997).

O processo mais utilizado no mundo para a produção do ferro gusa é através do alto forno a coque, no qual o minério de ferro, o coque e os fundentes são carregados pelo topo, enquanto pelas ventaneiras, localizadas na base do forno, é injetado ar quente, dando início ao processo de fusão da carga sólida. A temperatura nos alto-fornos varia de  $1000^\circ\text{C}$  no topo a  $1500^\circ\text{C}$  na base. A combinação do carbono do coque com o oxigênio do minério libera o calor necessário para fundir o metal. Na base do alto-forno, vai se depositando o ferro-

gusa, que, depois, é retirado e levado aos conversores para seu refino (CARVALHO et al., 2015). A Figura 10 apresenta o aspecto de um alto-forno.

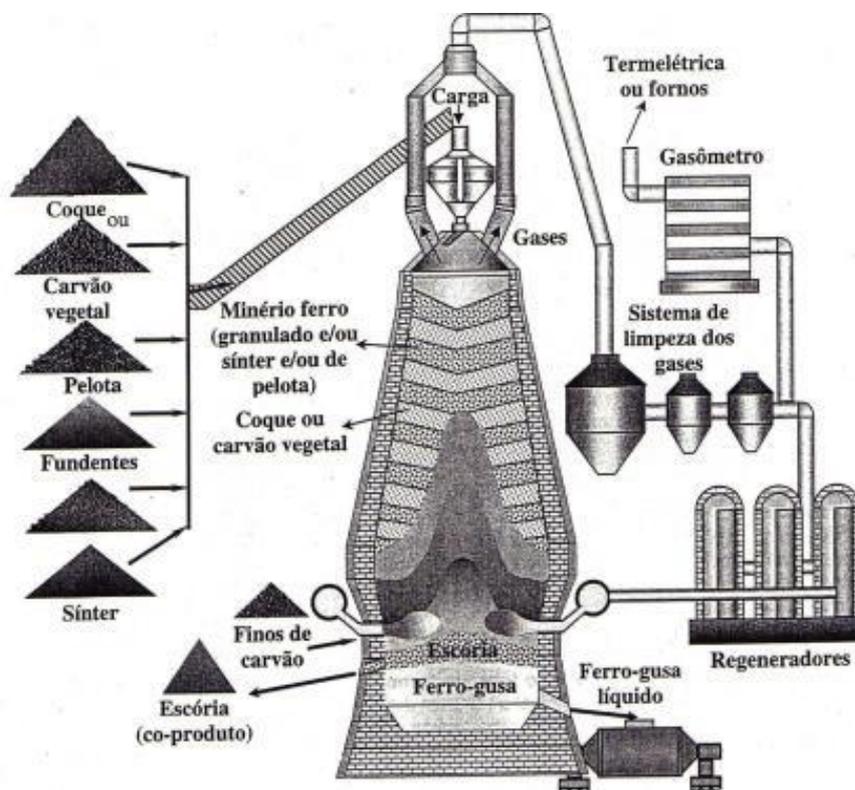


Figura 10 – Fluxograma do alto forno. Fonte: Rizzo (2005).

#### 2.2.4.2.3. Refino do aço

Esta etapa é onde ocorre a conversão do ferro em aço líquido. Utiliza-se o chamado refino secundário ou metalurgia de panela quando se deseja conferir ao aço características mais nobres, seja pela adição de elementos de liga, seja pela utilização de atmosferas controladas para tratamento do aço líquido (Carvalho et al., 2015).

Saindo do alto-forno o ferro-gusa é transportado por carros torpedos para outro forno, cujo combustível é o oxigênio, chamado de convertedor. Nesta etapa a gusa é fundida uma segunda vez, com o intuito de retirar parte do carbono e outras substâncias indesejáveis ainda existentes. Retiradas as impurezas, o aço ainda em estado líquido é levado para equipamentos de lingotamento, onde após

resfriamento é solidificado e transformado em aço bruto, assumindo, dependendo do uso que se deseja, formatos diversos como chapas, blocos ou tarugos (OSORIO, 2010).

Basicamente, existem três processos de produção de aço líquido, caracterizados pelo emprego de diferentes fornos de refino: o conversor a oxigênio (LD/BOF), o forno elétrico a arco (EAF – Electric Arc Furnace) e o forno Siemens-Martin (OH – Open Heart) (CARVALHO et al., 2015).

#### **2.2.4.2.4. Laminação do aço**

A laminação é o processo metalúrgico de conformação mecânica mais utilizado na indústria siderúrgica. O mesmo consiste na passagem do material semiacabado (placa ou barra) entre dois cilindros, visando à diminuição da espessura da placa/barra (CARVALHO et al., 2015). Na laminação o material é submetido a altas tensões compressivas, resultantes da ação de prensamento dos rolos, e a tensões cisalhantes superficiais, resultantes da fricção entre os rolos e o material. As forças de fricção são também responsáveis pelo ato de puxar o metal (DIETER, 1981).

A fase inicial do processo é a laminação a quente que é realizada no laminador primário de desbaste, onde é recebido o lingote solidificado transformando-o em uma chapa espessa. Este tipo de laminador usualmente apresenta configuração de duo reversível (quando a passagem do material é feita por dois rolos nos dois sentidos). Geralmente a laminação a quente de aços começa com temperaturas entre 1100 e 1300°C e se encerra entre temperaturas da ordem de 700 a 900°C, porém normalmente acima da temperatura crítica, pois tem como objetivo a produção de grãos de ferrita uniformemente equiaxiais (IDT, 2006; LOPES, 2017).

Durante o desbaste, é gerado a carepa denominada de secundária, sendo esta retirada no descarepador secundário na entrada do trem acabador. Durante a laminação nas cadeiras do trem acabador se forma a carepa denominada de carepa terciária, para a maioria das linhas de laminação de tiras a quente. Na usina ArcelorMittal Tubarão, local de origem do resíduo a ser utilizado neste trabalho, a carepa denominada terciária é dividida em três diferentes tipos,

dependendo da morfologia e origem: carepa em faixa, carepa de temperatura e carepa de cilindro (IDT, 2006).

Durante toda a linha de laminação do aço há a presença de jatos de água que tem como objetivo a retirar a carepa formada, fazendo com que ela caia no canal transportador de água inferior. Entretanto não é toda a carepa que consegue ser retirada do produto. A remanescente é tratada como um defeito e não como resíduo (IDT, 2006; RIZZO, 2005).

A temperatura elevada, 930° em questão, do material tem forte influência na formação da carepa, pois favorece a formação de óxidos de ferro mais duros, como hematita e magnetita, podendo causar desgaste dos cilindros laminadores. (IDT, 2006; LOPES, 2017).

De acordo com o manual técnico do departamento de laminação de tiras a quente da ArcelorMittal, a carepa de temperatura é formada a partir de óxidos duros que são fragmentados e incrustados na superfície da tira. A carepa em faixa combina os óxidos duros formados em temperatura elevada com condições de processamento que provocam remoção localizada do filme de óxido da superfície dos cilindros de trabalho do trem acabador. A superfície que sofre essa perda de filme em contato com os óxidos duros, favorece a incrustação do mesmo durante a laminação. E por fim a carepa de cilindro é uma combinação de temperaturas elevadas com desgaste acentuado dos cilindros de trabalho, resultando numa rugosidade que é transmitida para a superfície da tira (IDT, 2006; LOPES, 2017).

As figuras 11 e 12 a seguir ilustram a formação da carepa de temperatura e em faixa como defeito:

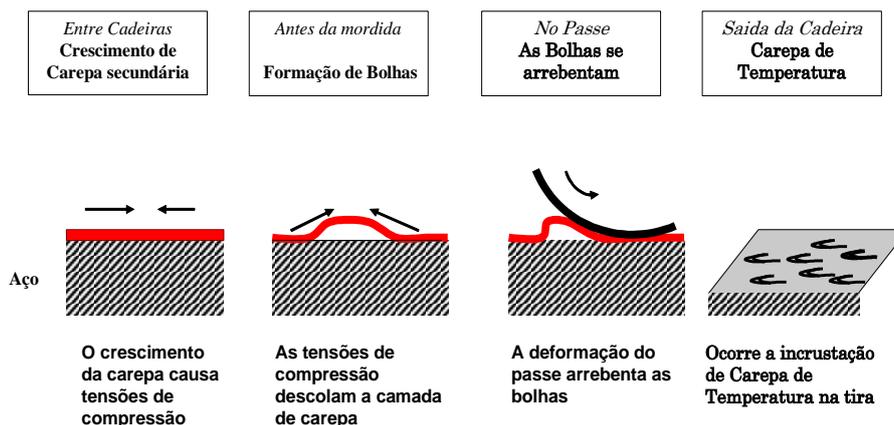


Figura 11 – Mecanismo de formação da carepa de temperatura (LOPES, 2017).

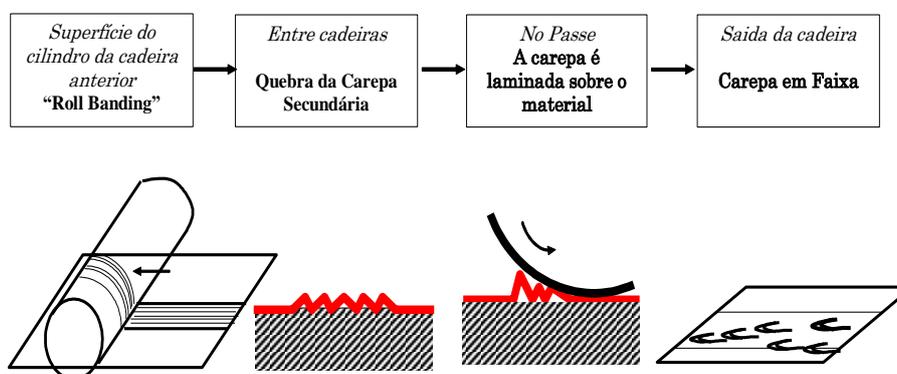


Figura 12 – Mecanismo de formação da carepa em faixa (LOPES, 2017).

O processo de produção do aço, independentemente de qual metodologia utilizada para sua fabricação, gera quantidade considerável de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em praticamente todas as etapas. A toxicidade desses resíduos varia e sua reciclagem e reutilização dependem de suas características. De acordo com o Instituto Aço Brasil, a produção brasileira de aço bruto em 2017 totalizou 34,4 milhões de toneladas. E segundo o Centro de Coprodutos do setor, a quantidade em média gerada de resíduo é de 19 milhões de toneladas (Instituto Aço Brasil, 2018).

## 2.3. Resíduos

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, NBR 10004 (2004) define resíduos sólidos como:

*“Resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades da comunidade, de origem industrial, doméstica, de serviços de saúde, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Os lodos oriundos de sistemas de tratamento de água, gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, também são considerados resíduos sólidos”* (ABNT, 2004).

### 2.3.1. Classificação dos resíduos

#### 2.3.1.1. Classificação dos resíduos sólidos pela norma

A NBR 10004 (2004) classifica os resíduos como:

- Resíduo Classe I (perigosos);
- Resíduo Classe II (não - perigosos):

*Resíduo classe II A – Não inertes;*

*Resíduo classe II B – Inertes;*

Os resíduos classe I, classificados como perigosos pela norma, são todos aqueles que apresentam periculosidade ou alguma das seguintes características:

- Corrosividade: consiste na deterioração de materiais devido a suas características ácidas ou básicas intensas;
- Reatividade: capacidade de reagir com outras substâncias, podendo liberar calor e energia;
- Toxicidade: consiste na capacidade de reagir com organismos vivos, causando danos a suas estruturas biomoleculares;
- Patogenicidade: apresentam características biológicas infecciosas, contendo microorganismos ou suas toxinas.
- Inflamabilidade: ter a facilidade de entrar em combustão ou até mesmo inflamar de forma espontânea;

Qualquer resíduo que apresente pelo menos uma das características acima descritas será classificado como resíduo perigoso e deverá ser tratado ou disposto em obediência a condições especiais.

Os resíduos classe II A - Não Inertes, são definidos pela norma, como aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo classe I – Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta norma. Os resíduos não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos classe II B – Inertes, são definidos como qualquer resíduo que, quando amostrado de forma representativa e, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, a temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizado a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, executando-se aspecto, cor, dureza e sabor.

Segundo a NBR 10004/2004, alguns exemplos de resíduos classe II, são:

- Sucata de metais ferrosos.
- Sucata de metais não ferrosos.
- Resíduo de restaurante (restos de alimentos);
- Resíduo de papel e papelão;
- Resíduo de madeira;
- Resíduo de borracha e plástico.

A Figura 13 estabelece através de um fluxograma a classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco ao meio ambiente e à saúde pública conforme a NBR ABNT 10004 (ABNT, 2004).

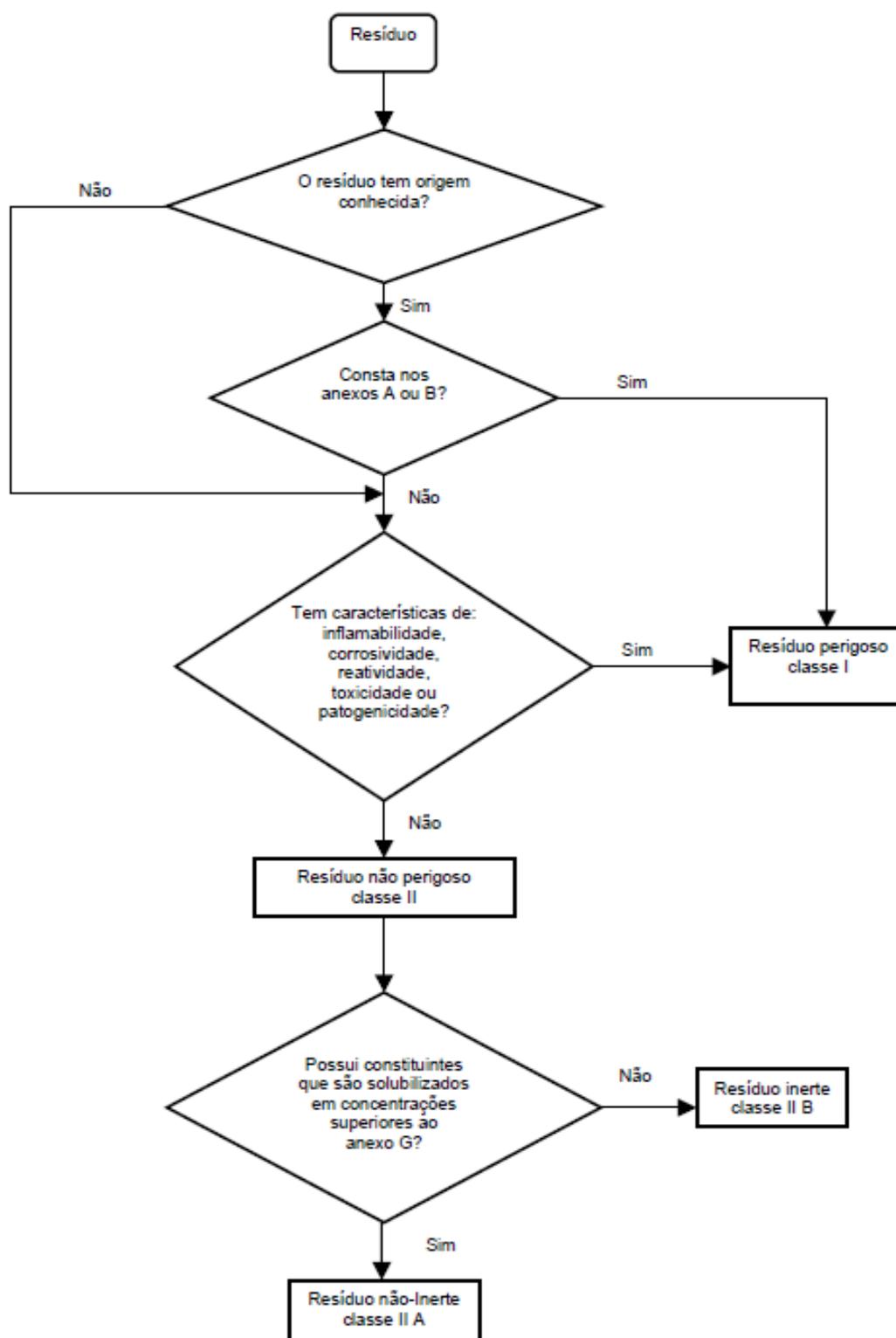


Figura 13 - Classificação e caracterização de resíduos sólidos. Fonte: NBR ABNT 10004 (ABNT, 2004).

### **2.3.1.2. Classificação de resíduos na indústria cerâmica**

A incorporação de resíduos industriais em cerâmica pode trazer benefícios ao processo produtivo, como a redução do consumo de combustível, na etapa de queima e a melhoria na plasticidade, o que gera a economia na utilização da matéria-prima, que é um recurso natural finito e do combustível trazendo como consequência a redução do desmatamento para esse fim (DIAS, 2011).

As indústrias de cerâmica vermelha podem ter um papel fundamental como receptoras de resíduos sólidos visando sua destinação final, uma vez que a sua grande produção facilita a incorporação de vários resíduos. Esta reciclagem, feita de maneira adequada, permite dar um destino ambientalmente correto para resíduos que seriam fontes de poluição (VIEIRA e MONTEIRO, 2006).

Dentre os resíduos absorvidos pela indústria cerâmica expõe-se os resíduos de mineração, de vidro, da indústria de papel e celulose, da indústria siderúrgica, de saneamento e limpeza pública, energética, entre outros.

DONDI et al.(1997) ressaltaram, que a incorporação de resíduos pode melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica. Devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos, com o objetivo de fazer a destinação correta dos resíduos provenientes de atividades diversificadas. O estudo destes autores, classificou os resíduos em quatro classes, quanto a sua incorporação em cerâmica vermelha como: resíduos combustíveis; cinzas volantes; resíduos fundentes e resíduos redutores de plasticidade e plastificantes.

#### **Resíduos Combustíveis**

Os resíduos ditos combustíveis possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações que a liberam calor para o processo. Esta categoria inclui resíduos de rejeitos urbanos, resíduos derivados da indústria de processamento de carvão, da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e indústria de madeira e de papel. Uma desvantagem ocasionada pela incorporação de resíduos

combustíveis é a liberação de gases, ocasionando um aumento da porosidade do material após o processo de queima (DONDI et al., 1997).

#### Cinzas Volantes

As cinzas volantes são resíduos provenientes da utilização de carvão como combustível para a produção de energia termoelétrica produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis. Os tipos de carvão e dos fornos utilizados influenciam nas suas propriedades (DONDI et al., 1997).

#### Resíduos Fundentes

Os resíduos fundentes são aqueles que possuem metais alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição, que ao entrar em contato com a sílica e alumina auxiliam na formação da fase líquida do material. Este tipo de resíduo diminui a porosidade do material cerâmico, ocasionando assim um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico. Esses resíduos são geralmente provenientes do resíduo de vidros e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica (DONDI et al., 1997).

#### Resíduos Redutores de Plasticidade e Plastificantes

Os resíduos redutores de plasticidade e plastificantes apresentam como principal característica a redução da plasticidade dos materiais cerâmicos, quando incorporados aos mesmos. Eles são provenientes de resíduos das indústrias de mineração. Este tipo de resíduo apresenta composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos redutores de plasticidade incorporados às massas cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração linear e absorção de água (DONDI et al., 1997).

VIEIRA e MONTEIRO (2009) propuseram uma atualização para a classificação dos tipos de resíduos sólidos incorporados a cerâmica vermelha,

resumindo em: resíduos combustíveis; resíduos fundentes e resíduos que afetam as propriedades cerâmicas.

#### Resíduos Combustíveis

Aqueles que apresentam alto poder calorífico devido à elevada concentração de matéria orgânica. O principal objetivo deste resíduo é, a princípio, a economia de energia. Essa categoria inclui resíduos derivados da extração e refino de petróleo, lama de alto-forno e resíduos da indústria de papel (VIEIRA e MONTEIRO, 2009).

#### Resíduos Fundentes

São os resíduos que apresentam uma quantidade relativamente alta de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) que em reação com a sílica e a alumina promovem a formação de fase líquida aumentando a sua densidade. Nessa categoria os autores incluem resíduo de serragem de rochas ornamentais, cinzas, resíduo de vidro e resíduos contendo boro (VIEIRA e MONTEIRO, 2009).

#### Resíduos que afetam as propriedades cerâmicas

Aqueles que interferem nas propriedades dos materiais cerâmicos, porém não foram classificados como nenhum dos tipos de resíduos anteriores. Os autores classificam como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas os resíduos da construção civil, rejeitos de fundição metalúrgica, resíduos de mineração, lodo de estação de tratamento de água e cinzas (VIEIRA e MONTEIRO, 2009).

O estudo sobre a incorporação de resíduos em cerâmicas vermelhas tem se tornado cada vez mais idealizado, uma vez que apresentam vantagens na produção. Além disso, a incorporação de resíduos em cerâmica vermelha pode minimizar os prováveis impactos causados ao ambiente se forem descartados no meio.

### 2.3.2. Resíduos siderúrgicos

Os resíduos provenientes de indústria siderúrgica foram estudados por vários autores (ABREU, 2013; RIBEIRO, 2010; LOBATO, 2015; MELLER et al, 2014; CUNHA et al., 2008; OLIVEIRA et al, 2017). Os principais resíduos gerados pela indústria siderúrgica são:

- **Escórias:** as escórias se formam pela fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque. A escória fundida é uma massa que, por sua insolubilidade e menor densidade, sobrenada no ferro-gusa e é conduzida por canais, até o lugar de resfriamento. A sua composição química varia dentro de limites relativamente estreitos. Os elementos que participam são os óxidos de: cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al) e magnésio (Mg). Há ainda, em quantidades menores, FeO, MnO, TiO<sub>2</sub> e enxofre. É importante ressaltar que essa composição vai depender das matérias-primas e do tipo de gusa fabricado. A composição química é de extrema importância e vai determinar as características físico-químicas das Escórias (ARCELORMITTAL, 2018).
- **Lamas:** A lama é um material heterogêneo obtido no processo de lavagem dos gases do alto-forno e sua composição pode variar significativamente de acordo com a matéria-prima empregada no processo de produção. Este resíduo apresenta em sua composição elementos na forma de óxidos como ferro (Fe), alumínio (Al) e cálcio (Ca). Há também a presença em pequenas quantidades de potássio (K), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Titânio (Ti), Zinco (Zn), Chumbo (Pb), Sódio (Na), fósforo (P) e enxofre (S)(OLIVEIRA et al., 2017).
- **Pós:** é o resíduo gerado quando o tratamento dos gases de processo ocorre por via seca, sua geração alcança quase 15% do total de resíduos sólidos. Divididos em pó do alto-forno e pó de aciaria elétrica, ambos são

considerados como resíduos classe I – perigoso segundo a NBR 10004/2004. O primeiro é composto principalmente de óxidos metálicos e materiais carbonosos; já o segundo contém grande quantidade de metais como zinco, cromo, cádmio e chumbo (SILVA et al., 2016).

- Carepa: é o resíduo gerado sobre a superfície de chapas metálicas, provenientes da oxidação superficial do aço quando este passa por processamentos térmicos, tratamentos superficiais e ação do tempo, as carepas são óxidos de ferro, nas formas FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, identificadas como wüstita, hematita e magnetita, respectivamente (MELLER et al., 2014).

O objeto de estudo deste trabalho foi a carepa, logo o tópico 2.3.3 será o detalhamento deste resíduo.

### **2.3.3. Carepa e sua reciclagem em cerâmica vermelha**

A indústria siderúrgica brasileira gera grandes quantidades de diversos resíduos, ou subprodutos, dos quais, grande parte é reciclada na indústria cerâmica. Um deles é conhecido como carepa, que é gerada durante o processo de laminação de aço (ALVES et al., 2015).

A carepa é um dos resíduos mais perigosos gerados pela indústria siderúrgica, este resíduo deve ser disposto em locais adequados, pois seguindo as normas ambientais eles podem ser classificados como resíduos perigosos (Classe I, NBR 10004:2004), devido à presença de grande quantidade de óleo em sua composição (CUNHA et al., 2008).

Em 2014, valores entre 16,4 e 32,8 milhões de toneladas deste resíduo foram geradas em todo o mundo (MONTEDO et al., 2017). No Brasil são produzidas mais de 245 mil toneladas por ano de carepa (LOBATO et al., 2015), sendo sua produção específica na faixa de 35 a 40 kg por tonelada de aço produzido (MARTÍN et al., 2012).

Bagatini *et al.* (2011) definiu a carepa como um resíduo formado durante a laminação, quando o aço é submetido a gradientes térmicos em atmosferas oxidantes, que promovem o crescimento de camadas de óxidos na superfície do aço. A carepa é removida através de jatos de água, afim de evitar inclusões que diminuem a qualidade do aço durante sua conformação mecânica pela

laminação ou outro processo de deformação plástica. As Figuras 14 e 15 ilustram a carepa que foi gerada através da laminação a quente.



Figura 14 - Pilha de pó de carepa no ETA na ArcelorMittal (LOPES, 2017).



Figura 15 - Carepas eliminadas do tarugo de aço (CUNHA, 2006).

A composição química deste resíduo varia de acordo com o tipo de aço produzido e qual o método utilizado para obtenção do mesmo. Geralmente, a carepa é composta, em sua maior parte pelo ferro e ainda apresenta pequenos percentuais de metais não ferrosos e metais alcalinos (LOPES, 2017).

Além disso, a carepa apresenta contaminação por restos de lubrificantes e outros óleos e graxas provenientes dos equipamentos que realizam a laminação. O teor de óleo geralmente varia entre 0,1 e 2%, mas em casos extremos pode atingir até 30% (VARVARA et al.,2017). A Tabela 2 apresenta as composições químicas das carepas encontradas por Montedo et al. (2017), Bagatini et al. (2011) e Martín et al. (2012) em seus estudos sobre a carepa. O resultado ilustra que a composição do resíduo pode variar de usina para usina e do tipo de materiais utilizados no processo.

Tabela 2: Análise elementar da carepa encontrada por três autores.

Elemento	% em massa (Autores)		
	MONTEDO et al. (2017)	MARTÍN et al. (2012)	BAGATINI et al. (2011)
<b>Fe</b>	96,91	68,20	69,00
<b>Al</b>	0,63	-	1,95
<b>Zr</b>	0,02	-	-
<b>Mn</b>	1,41	0,48	0,65
<b>Cu</b>	0,19	0,47	-
<b>Ni</b>	0,05	0,11	0,10
<b>Si</b>	0,75	0,25	0,05
<b>P</b>	0,02	-	-
<b>S</b>	0,01	-	-
<b>W</b>	-	-	0,83
<b>Cr</b>	-	0,07	0,32
<b>Ca</b>	-	0,13	-
<b>Mg</b>	-	0,05	-

As análises mineralógicas demonstradas nas Figuras 16 e 17 feitas por Martín et al. (2012) e Bagatini et al. (2011) determinaram que a carepa é composta basicamente por três tipos de óxidos de ferro: wüstita (FeO), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) além do ferro metálico (Fe).

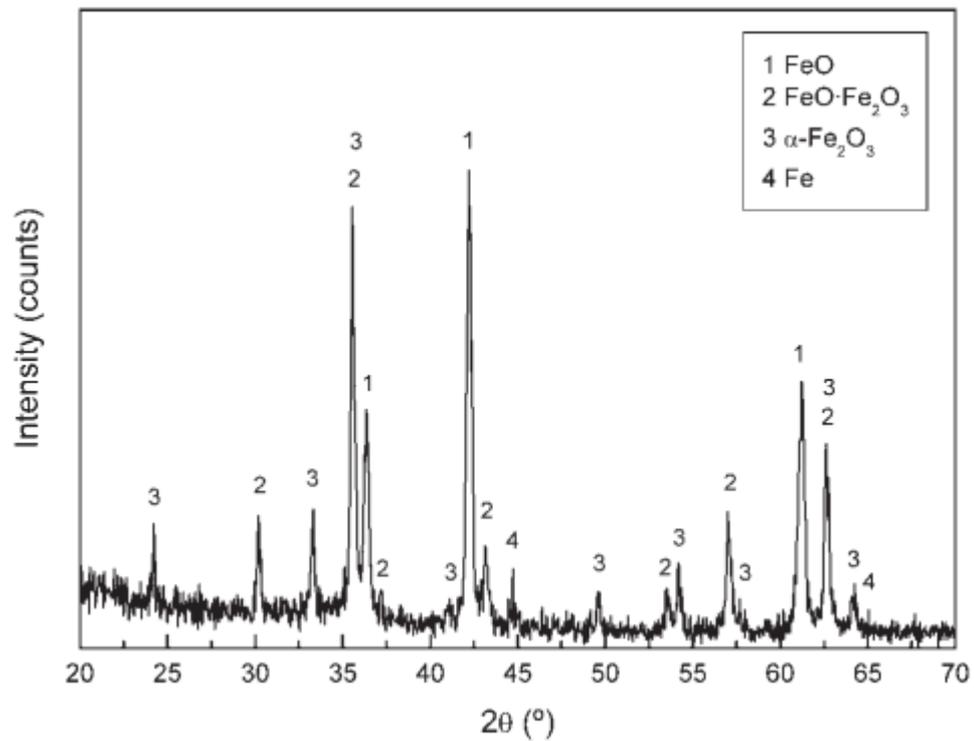


Figura 16: Análise mineralógica da carepa. (MARTÍN, 2012).

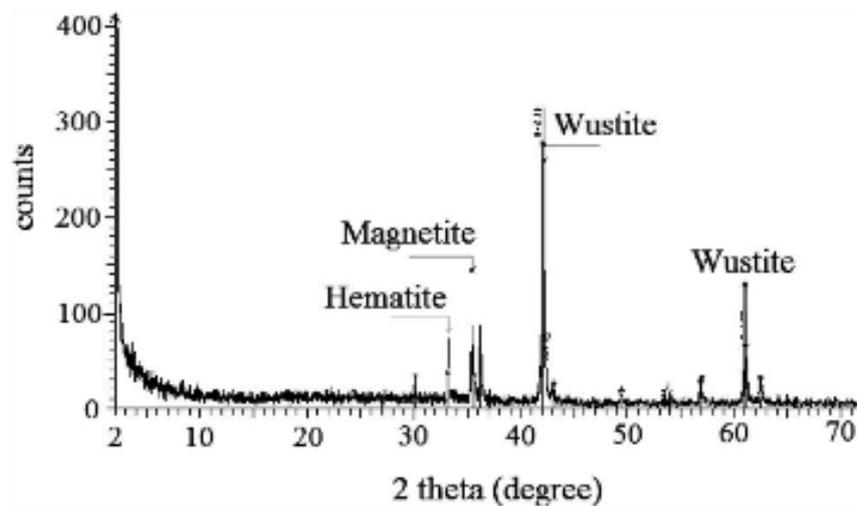


Figura 17: Análise mineralógica da carepa. (BAGATINI, 2011).

A wüstita a camada mais predominante na carepa (BAGATINI et al., 2011). A Figura 18 faz a ilustração as camadas de óxidos ferrosos na carepa.

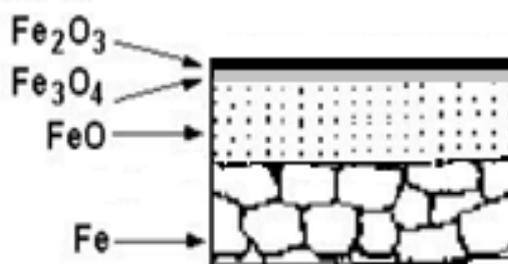


Figura 18 - Estrutura esquemática da carepa em aços (LOBATO, 2015).

As partículas de carepa geralmente são frágeis e normalmente apresentam tamanho menores do que 5 mm. A distribuição do tamanho das partículas depende em qual ponto do processo elas foram geradas. As micropartículas (menores que 0.01 mm), são conhecidas como lodo de carepa, e normalmente são coletados nas unidades de tratamento de água (MARTÍN et al., 2012).

No que diz respeito aos óxidos constituintes da carepa, a hematita apresenta elevada dureza e baixa plasticidade, enquanto a wüstita, apresenta menor dureza e maior plasticidade. Logo, a maior presença de hematita e magnetita na composição da carepa favorece a sua fragilidade e incrustação. A Figura 19 apresenta a composição da carepa em função da temperatura, a partir de temperaturas próximas de  $930^\circ$  a hematita e magnetita têm sua formação favorecida, em contrapartida ao há redução na produção de wüstita, sendo esta a justificativa para a maior dureza da carepa em temperaturas comuns da laminação, podendo causar desgaste aos cilindros laminadores (IDT, 2006; LOPES, 2017).

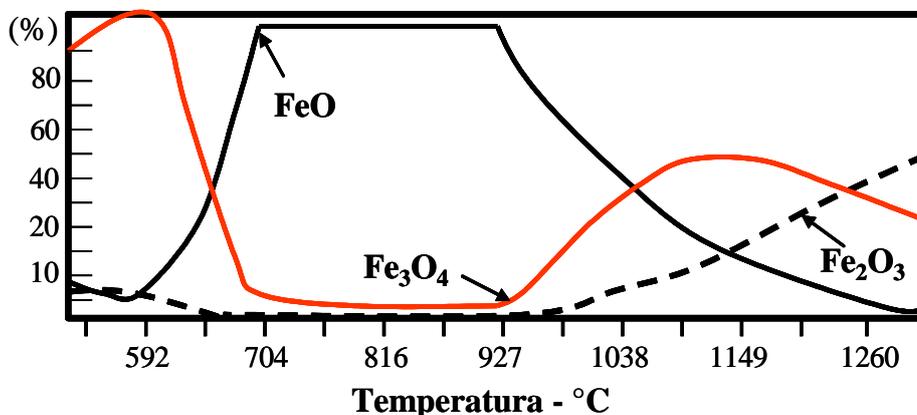


Figura 19 – Composição da carepa em função da temperatura (IDT, 2006).

Meller et al. (2014) e Spiliotis et al. (2014) estudaram a incorporação da carepa de laminação a quente na indústria cerâmica. Em seu estudo Meller et. al. (2014) utilizaram a massa cerâmica pura e compararam com a massa aditivada com 5% do resíduo. Já Spiliotis et. al. utilizaram três tipos de argila e seu material teve a adição de 3%, 6% e 9%, além da produção sem o resíduo para o efeito de comparação. As Tabelas 3 e 4 ilustram as composições químicas das massas cerâmicas utilizadas por estes autores.

Tabela 3: Análise elementar da massa cerâmica utilizada por Meller et.al.

<b>Elemento</b>	<b>% em massa</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,20
<b>CaO</b>	0,13
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,73
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,39
<b>MgO</b>	0,40
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69,88
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,62
<b>Bal.</b>	6,62

Tabela 4: Análise elementar da massa cerâmica utilizada por Spiliotis et al. (2014)

<b>Elemento</b>	<b>% em massa</b>		
	Argila 01	Argila 02	Argila 03
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,40	52,79	51,02
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,89	13,53	8,55
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,10	7,57	4,66
<b>CaO</b>	8,58	6,29	11,62
<b>MgO</b>	4,86	4,31	3,89
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,88	3,19	1,55
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,56	1,57	1,42
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,818	0,855	0,621
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	14,72	-	24,46
<b>CO<sub>2</sub></b>	6,47	-	10,75
<b>L.O.I.</b>	11,95	9,87	16,54

De acordo com Meller et al. (2014), a retração linear aumenta com a queima em temperaturas mais altas, quando há a incorporação de carepa no corpo de prova. Segundo Spiliotis et al. (2014), essa retração é atribuída principalmente devido queima da mistura de argila. No entanto, uma ação

fluxante de óxidos de ferro remanescentes a altas temperaturas de queima poderia facilitar a vitrificação. A Figura 20 ilustra o aumento da retração.

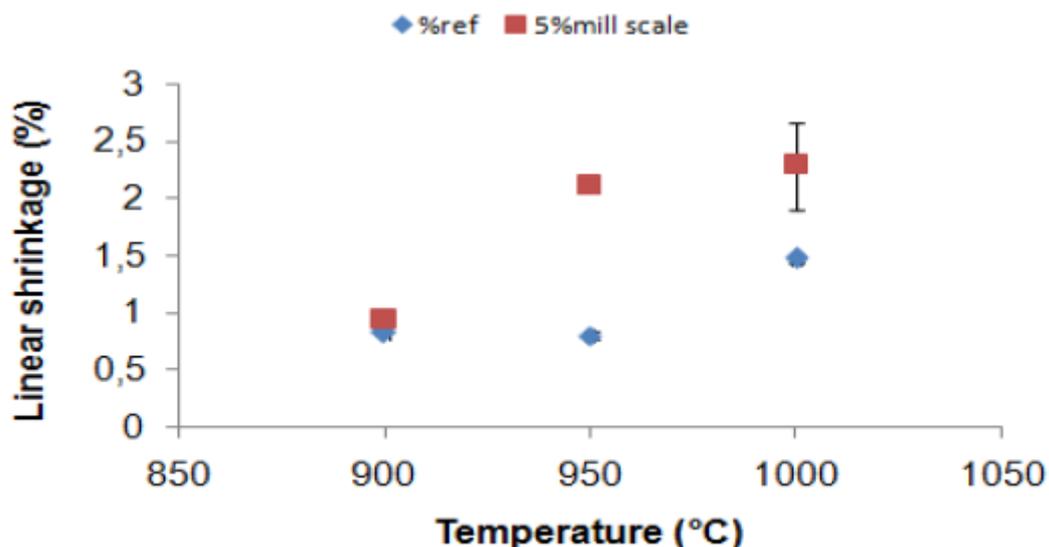


Figura 20 – Gráfico de retração linear x temperatura (Meller et al., 2014).

Com relação à absorção de água, (Figura 21), ambos os autores relatam que houve pouca alteração nas amostras queimadas em diferentes temperaturas. As amostras (referência e com a adição de carepa) tiveram absorção de água de cerca de  $13 \pm 1\%$ . A absorção de água é indicativa de nível de porosidade aberta em materiais cerâmicos. Embora tenha havido maior densificação do material a temperaturas entre  $950^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$  (Figura 22), isso não mudou a absorção de água devido aos poros interligados presentes nas amostras.

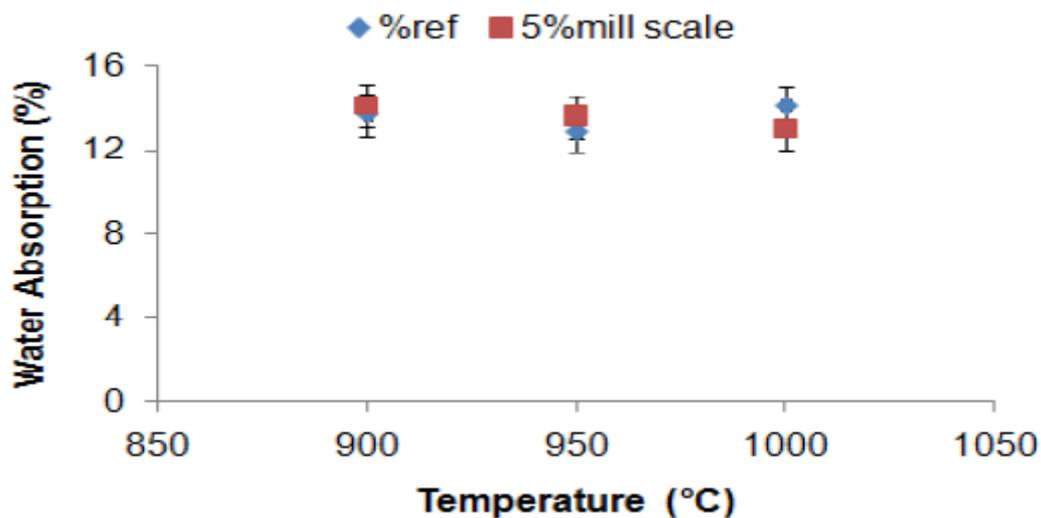


Figura 21 – Absorção de água em função da temperatura de queima (MELLER et.al.,2014).

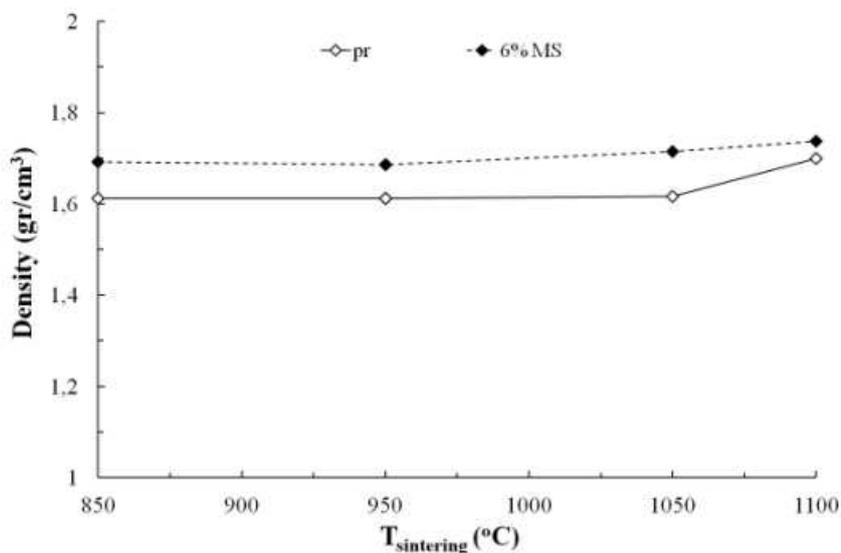


Figura 22 – Densidade em função da temperatura de queima (SPILIOTIS et.al., 2014).

Meller et.al.(2014) relatou em seu estudo que as amostras queimadas a temperatura de 950° C, sem e com adição de carepa mostrou a resistência a flexão igual a 9MPa e 18MPa, respectivamente. Isso evidencia a contribuição da adição de 5% da carepa na resistência mecânica das amostras produzidas.

Nas temperaturas de 900°C e 1000°C, a resistência mecânica apresentada pelas formulações com carepa apresentaram valor de 5 MPa. Estes resultados atendem a norma brasileira ABNT NBR 15270 (2005) para uso como blocos de construção (maior que 3 MPa), o que indica que a adição da carepa

contribui para aumentar a resistência mecânica do material e aumenta seu uso, além de use como um pigmento (MELLER et.al., 2014).

A incorporação dos resíduos de carepa em cerâmica vermelha pode ser uma alternativa segura, do ponto de vista ambiental, para a destinação desses resíduos. A literatura apresenta poucas informações sobre o efeito deste tipo de resíduo na microestrutura e nas propriedades tecnológicas das peças cerâmicas, bem como se ao ser realizada incorporação desses resíduos realmente acontece a inertização dos elementos tóxicos nele contidos.

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades e a viabilidade de sua incorporação em cerâmica vermelha. Também é realizada a caracterização de uma massa argilosa onde há a mistura de argilas provenientes de polos cerâmicos do Estado do Rio de Janeiro: os municípios de Campos dos Goytacazes e Itaboraí.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

Para a realização desse trabalho foram utilizados como matérias-primas uma massa argilosa utilizada para produção de blocos, a qual tem em sua composição 14% de areia, 28% de argila vermelha de Itaboraí e 58% de argila amarela de Campos dos Goytacazes. Também foi utilizado como matéria prima o resíduo de pó de carepa proveniente do processo de laminação de tiras a quente (LTQ), coletado no pátio de carepa seca (dry bed) na Estação de Tratamento de Água (ETA), da usina siderúrgica ArcelorMittal Tubarão, localizada na cidade de Vitória, ES. A massa cerâmica foi fornecida pela Arte Cerâmica Sardinha do município de Campos dos Goytacazes, RJ.

As matérias-primas foram coletadas e levadas para o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) na Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF para realização das análises e procedimentos experimentais.

#### **3.2. Métodos**

##### **3.2.1. Preparo da matéria-prima**

###### **3.2.1.1. Beneficiamento das matérias-primas**

As matérias-primas secaram em estufa na temperatura de  $\pm 110$  °C até a massa ficar constante. Em seguida, foram destorroadas com auxílio de almofariz e pistilo. A massa argilosa e o resíduo de carepa foram passados em peneira com a abertura de 0,84mm (#20).

###### **3.2.1.2. Formulação das massas**

Para o presente projeto foi utilizada a massa argilosa com incorporação do resíduo nos seguintes percentuais em peso: 0; 5; 10 e 20%, com a justificativa de que na literatura é encontrado a avaliação da cerâmica com o resíduo em pequenas proporções, então decidiu-se fazer uma análise com um volume maior de resíduo.

As composições foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas durante 20 minutos e depois foram armazenadas em sacos plásticos.

A Tabela 5 apresenta a composição das formulações da massa cerâmica com pó de carepa.

Tabela 5 – Formulações das massas cerâmicas (% em peso).

Formulações	Composição	
	Massa Argilosa (%)	Carepa (%)
M0	100	0
M1	95	5
M2	90	10
M3	80	20

### 3.2.2. Análise química

A composição química do resíduo foi fornecida pela usina siderúrgica ArcelorMittal Tubarão.

### 3.2.3. Análise mineralógica

#### 3.2.3.1. Difração de raios X

A composição mineralógica do resíduo foi determinada pelo método de difração de raios X, que foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). O difratômetro utilizado foi o XRD7000, da marca Shimadzu, e operou com radiação cobre (Cu-K $\alpha$ ) e varredura 2 $\theta$  variando de 3 $^{\circ}$  a 60 $^{\circ}$ , com passo de 0,02 $^{\circ}$  e tempo de 5s.

#### 3.2.3.2. Análise Morfológica

A morfologia do resíduo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O ensaio foi feito no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, utilizando microscópio Tabletop Microscope TM3030, da marca Hitachi.

### 3.2.4. Análise das distribuições de partículas

A curva para análise granulométrica das matérias-primas foi executada de maneira que o material passou por peneiramento e logo após pelo processo de sedimentação seguindo o descritivo da norma NBR 7181/84. Estes ensaios foram feitos no Laboratório de Engenharia Civil – LECIV da UENF. Inicialmente, as amostras passaram por operações preliminares de peneiramento grosseiro (#10) e peneiramento fino (até #200). Para o ensaio de sedimentação da massa argilosa utilizou-se o material peneirado em #200, o resíduo por possuir elevada densidade não se enquadrava no ensaio de sedimentação, uma vez que ao entrar em contato com a água o mesmo imergia instantaneamente.

### 3.2.5. Análise térmica

#### 3.2.5.1 Análise dilatométrica

Foi realizada análise dilatométrica nas matérias-primas. O DIL 402 PC foi o equipamento utilizado, da marca Netzsch, e funcionou de acordo com os seguintes parâmetros: temperaturas finais de 850 °C, 950 °C e 1050°C com taxa de aquecimento de 10 K/min. Foram utilizados 2g das amostras, prensadas com 5% de umidade e diâmetro de aproximadamente 10mm.

### 3.2.6. Plasticidade.

O índice de plasticidade das massas foi determinado seguindo os princípios determinados pelos limites de Atterberg, em que o limite de liquidez baseou-se na NBR 6459/84 e o limite de plasticidade na NBR 7180/84. O índice de plasticidade é dado por:

$$IP=LL-LP \quad (1)$$

Em que:

IP: Índice de plasticidade;

LP: Limite de plasticidade, expresso em %;

LL: Limite de liquidez, expresso em %.

### 3.2.7. Processamento dos corpos de prova

Foram conformados 13 corpos de prova de cada massa para ser queimado em três temperaturas (750°C, 850°C e 950°), por extrusão à vácuo, nas dimensões 120 mm x 30 mm x 18 mm, em uma extrusora laboratorial localizada no LECIV- UENF. No total serão produzidos 156 corpos de prova.

### 3.2.8. Queima e análise pós-queima dos corpos de prova

A queima dos corpos de prova foi realizada utilizando um forno laboratorial para queima da marca MAITEC, modelo FSCQ – 1300/3. Os corpos de prova foram aquecidos à taxa constante de 2 °C/min até atingir as temperaturas de patamares de queima (750, 850 e 950°C), sendo mantidos por 3 horas nestas temperaturas. Após a queima a taxa de resfriamento utilizada foi desligado o forno e esperou-se o resfriamento até a temperatura ambiente.

#### 3.2.8.1. Densidade aparente a seco

A densidade aparente das peças secas foi determinada pelo método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373-72 (1977a), calculada pela seguinte Equação 2:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2)$$

onde:

$\rho$  = densidade bulk da peça seca (em g/cm<sup>3</sup>);

m = massa (em g)

v = volume dos corpos de prova secos (em cm<sup>3</sup>).

#### 3.2.8.2. Absorção de água

A absorção de água foi determinada utilizando-se o princípio de imersão em água de acordo com a norma ABNT, NBR 13818/97.

Os corpos de prova foram secos em estufa, à temperatura de 110 °C, até atingirem massa constante e foi obtida a massa (M<sub>1</sub>). Posteriormente foram

imersos em um recipiente com água com, aproximadamente, 5 cm da água acima deles. A água foi aquecida até a fervura e mantida em ebulição durante 2 horas; o nível de água foi mantido constante durante todo o ensaio. Em seguida, foi retirada a água residual, e, imediatamente após esse processo, foram pesados os corpos de prova, obtendo assim a massa úmida ( $M_2$ ) do material. A absorção de água foi obtida percentualmente pela Equação 3:

$$AA = \frac{(M_2 - M_1) \times 100}{M_1} \quad (3)$$

onde:

AA = Absorção de água, expressa em % de água absorvida;

$M_2$  = massa do corpo de prova úmido (em grama);

$M_1$  = massa do corpo de prova após secagem (em grama).

### 3.2.8.3. Retração linear de queima

Os comprimentos dos corpos de prova foram medidos antes e depois da queima, com o auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, afim de determinar a retração linear de queima. Para determinar a RL foi utilizada a Equação 4:

$$RL = \frac{(L_0 - L) \times 100}{L_0} \quad (4)$$

onde:

RL = retração linear de queima (%);

$L_0$  = comprimento do CP após a secagem em estufa (em milímetro);

L = comprimento do CP após a queima (em milímetro)

### 3.2.8.4. Resistência mecânica

Para determinar a resistência mecânica, foi efetuado o ensaio de tensão de ruptura à flexão (TRF) com carregamento em três pontos de acordo com a norma ASTM C674-77 nos 13 corpos de prova, de cada um dos quatro

percentuais de resíduo (0%; 5%; 10% e 20%) e queimados nas três temperaturas (750, 850 e 950°C). Este ensaio determinou a resistência mecânica utilizando a Equação 5. A resistência mecânica de cada lote foi obtida a partir da média aritmética desses resultados. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaio da marca Instron, modelo 5582, no LAMAV/UENF.

$$\sigma = \frac{3LP}{2bd^2} \quad (5)$$

onde:

$\sigma$  = Tensão de ruptura à flexão (em MPa);

P = Carga aplicada (em N);

L = Distância entre apoios (em mm);

b = Largura do corpo de prova (em mm);

d = Altura do corpo de prova (em mm).

### **3.2.9. Análise microestrutural**

As peças queimadas às temperaturas de 750, 850 e 950°C tiveram suas microestruturas avaliadas por meio de MO e MEV.

#### **3.2.9.1. Microscopia Ótica**

Os corpos de prova das cerâmicas destinadas à análise microestrutural foram cortadas e lixadas utilizando-se lixas de grana em ordem crescente até lixa de nº 1200. Para realização da análise por MO, foi usado microscópio confocal Olympus, modelo CGA.

#### **3.2.9.2. Microscopia eletrônica de varredura**

A superfície das cerâmicas queimadas também foi analisada por MEV. As amostras foram preparadas de forma similar à análise de MO. O ensaio foi feito no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, utilizando microscópio Tabletop Microscope TM3030, da marca Hitachi.

### **3.2.10. Lixiviação**

O ensaio de lixiviação foi realizado seguindo os parâmetros da norma ABNT, NBR 10005/2004. Este ensaio determina a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido para o meio de dissolução no meio extrator. O objetivo deste ensaio é determinar se a massa argilosa agregada do resíduo é perigoso (classe I) ou não perigoso (classe II). As amostras foram enviadas ao CETEM para realização do ensaio.

### **3.2.11. Solubilização**

O ensaio de solubilização foi executado de acordo com a norma ABNT, NBR 10006/2004. Este ensaio consiste na obtenção de extrato solubilizado da massa argilosa agregada dos resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes. As amostras foram enviadas ao CETEM para realização do ensaio.

### 3.2.12. Distribuição de Weibull

A dispersão dos resultados é importante na hora de analisar a resistência mecânica apresentada experimentalmente, uma vez que só a apresentação do resultado médio pode não representar a amostra corretamente. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull. O módulo de Weibull “m” fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica (DODSON, 2006).

O número mínimo de amostras adotadas para que a estatística de Weibull possa ser válida é 13, e o módulo de Weibull pode ser obtido utilizando as seguintes equações.

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right] \quad (6)$$

onde  $F$  é a função *rank* mediano, uma entre diversas opções para determinação deste estimador de probabilidade (CARVALHO, 2007).

$$F = \frac{j - 0,3}{n + 0,4} \quad (7)$$

onde  $j$  é a ordem de falha e  $n$  é o tamanho da amostra.

O Módulo de Weibull é definido como a inclinação da reta que melhor represente os pontos definidos como descrito anteriormente.

onde  $x = \ln \delta$ ,  $y = \ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right]$  e  $n$  é o número de amostras;  $a = y_0$  (coeficiente linear da reta) e  $b = m$  (Módulo de Weibull). O parâmetro de escala ( $\sigma$ ) é determinado por:

$$\sigma = e^{\left(\frac{y_0}{\beta}\right)} \quad (8)$$

De acordo com Carvalho (2007) se  $\beta$  aumenta a média  $\mu$  se aproxima do parâmetro de escala  $\sigma$  e a variância tende a zero. Nos casos em que o parâmetro de localização  $\delta$  é igual zero,  $\sigma$  é a vida característica, isto é, em um estudo de tensão de ruptura, por exemplo,  $\sigma$  é a tensão de ruptura característica da amostra. Isto significa que 62,3 % das amostras sofrerão rompimento sob tensões inferiores a  $\sigma$ , independente do valor de  $\beta$ .

Para realizar a avaliação estática foram produzidos 13 corpos de prova de cada uma das 4 formulações para serem queimadas nas três temperaturas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização

#### 4.1.1. Difração de raios-X

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X da carepa em temperatura ambiente.

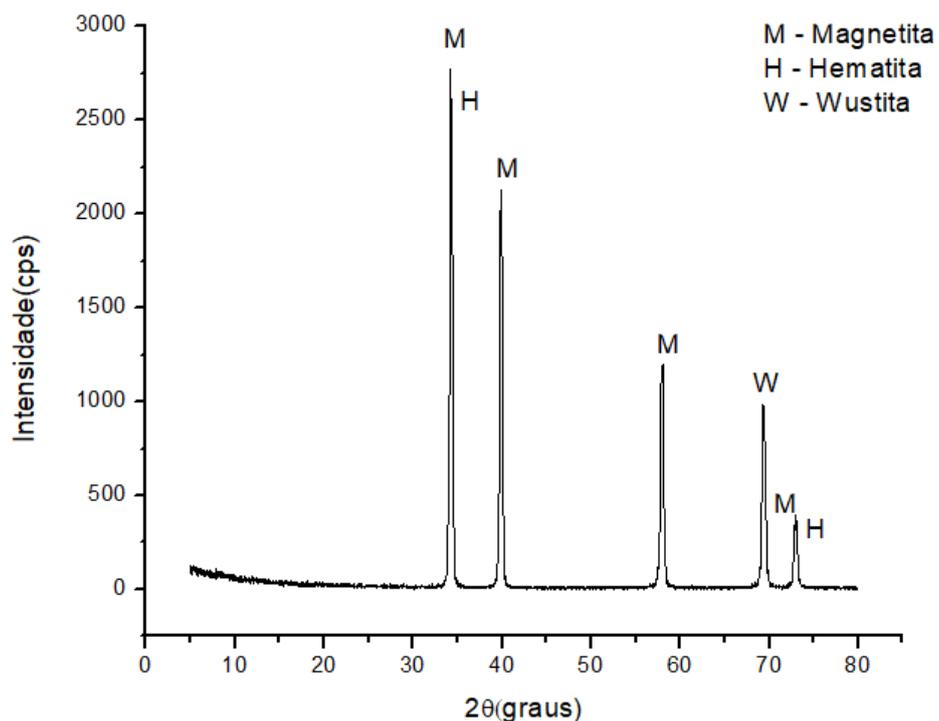


Figura 23: Difratograma da carepa.

O resíduo apresenta como característica a presença de óxidos de ferro em diferentes formas como Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Wustita ( $\text{FeO}$ ), condizente com o encontrado por Martín (2012) que descreve a carepa como a mistura destes três minerais. Devido a sensibilidade do método e à evidência dos picos atribuídos às formas do ferro é possível que outras formas cristalinas e partes amorfas contidas na carepa possam estar ocultas (PEREIRA et. al., 2011)

#### 4.1.2. Composição química

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise química do resíduo estudado.

Tabela 6: Análise elementar da carepa.

Componente	Carepa
SiO <sub>2</sub>	1,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,55
TiO <sub>2</sub>	-
K <sub>2</sub> O	0,01
MgO	0,17
Na <sub>2</sub> O	0,36
CaO	1,85
FeO	60,16
Fe	6,21
C	0,70
P	0,04
S	0,03
ZnO	0,01

A composição química da carepa foi disponibilizada pelo pelo laboratório da aciaria da usina siderúrgica ArcelorMittal Tubarão em Serra – ES. A carepa apresenta como principal componente o ferro com composição aproximadamente 72% sendo presente em maior parte como FeO. O resíduo apresentou também 0,71% de óleo, resultado esse dentro do proposto por Martín (2012).

### 4.1.3. Distribuição do tamanho das partículas

A Figura 24 demonstra a distribuição de tamanho de partículas da massa cerâmica na forma com a qual foi recolhida na fonte fornecedora e com a granulometria utilizada na formulação das composições pela indústria cerâmica.

Na curva de distribuição granulométrica da massa argilosa, observa-se que o teor de argilomineral ou “fração areia” é de 31,1% em massa. A “fração areia” está associada com tamanho de partícula superior a 20  $\mu\text{m}$ . O teor de silte é de 9,9% (entre 2 e 20  $\mu\text{m}$ ) e o teor de argila é de 59% (menor que de 2  $\mu\text{m}$ ), esta fração do material é importante, pois confere à massa cerâmica plasticidade em mistura com água, possibilitando assim alcançar uma consistência plástica que possibilita conformar as peças por extrusão.

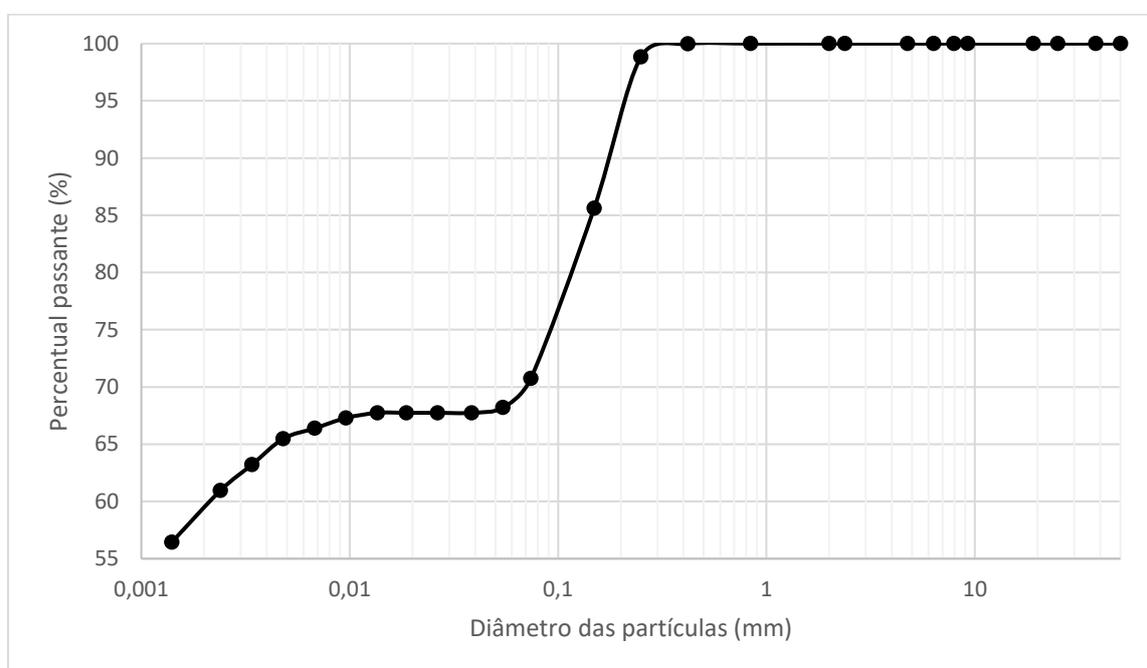


Figura 24 - Distribuição do tamanho de partícula da massa argilosa.

De acordo com o Diagrama de Winkler apresentado na Figura 25, a massa argilosa utilizada neste estudo está localizada fora das regiões apropriadas para fabricação de cerâmica vermelha (Ponto azul), o que se dá devido ao material ser praticamente fino, porém ao se adicionar o resíduo gera um equilíbrio, uma vez que o mesmo apresenta partículas mais grosseiras.

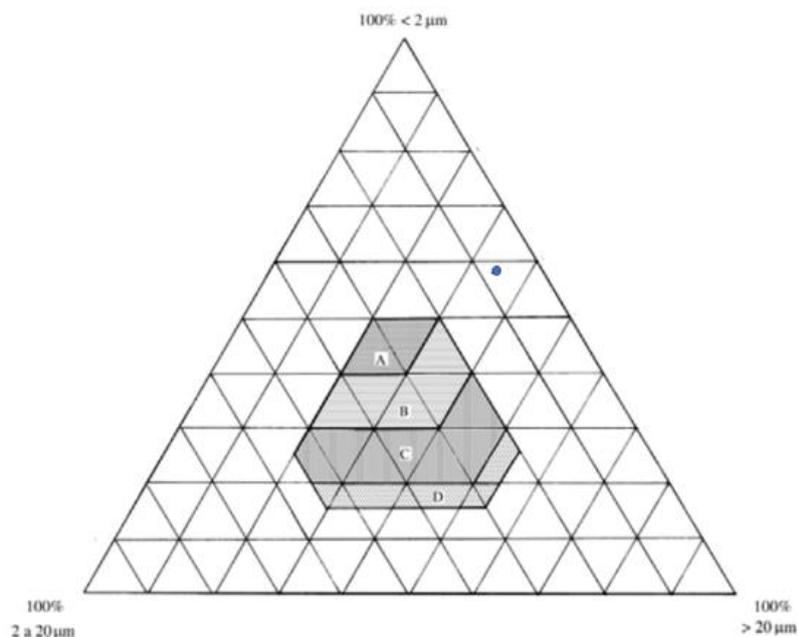


Figura 25 - Localização da massa argilosa no diagrama de Winkler. (Classificação das regiões: A - materiais de qualidade com dificuldade de produção, B - produção de telhas, C- tijolos furados e D - tijolos maciços).

O resíduo apresenta uma particularidade que por apresentar grande massa específica, não é possível utilizar a metodologia usual para determinação do tamanho das partículas, uma vez que ao se realizar o ensaio de sedimentação as partículas submergem ao entrar em contato com a água.

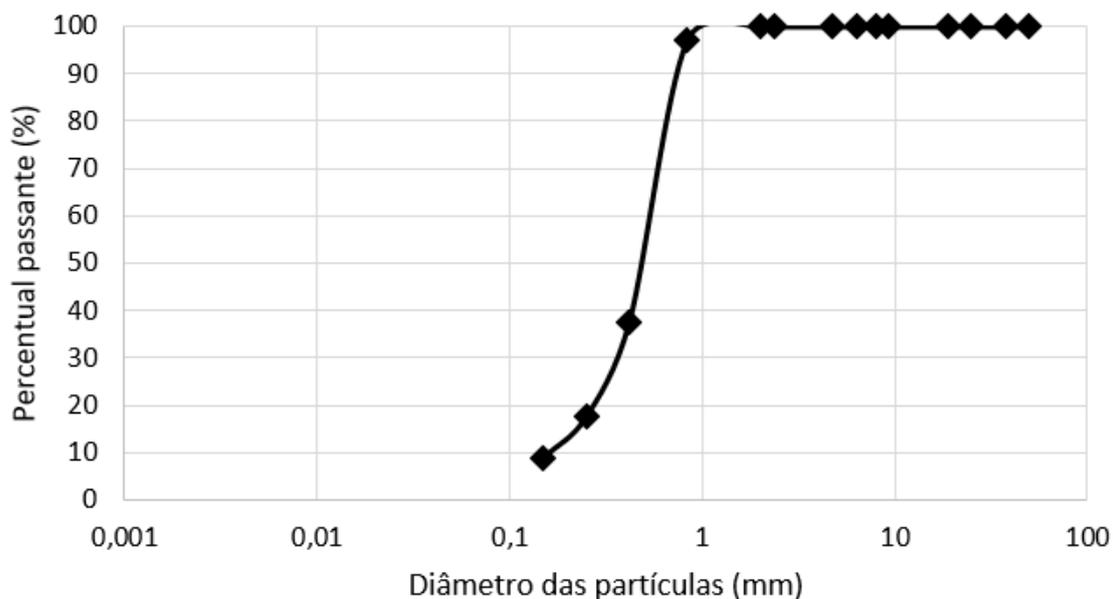


Figura 26 - Distribuição do tamanho de partícula do resíduo.

Conforme ilustrado na Figura 26, cerca de 82,41% das partículas apresentam seu tamanho superior a 20  $\mu\text{m}$ , indicando assim que o resíduo atuará como material não plástico na massa, sendo uma boa combinação para atuar com material com grandes quantidades de finos.

Segundo Pracidelli e Melquiades (1997) para que atuação dos materiais não plásticos sobre as argilas seja eficaz é recomendado que as partículas tenham tamanho de 0,6mm e nesse caso a utilização da carepa seria interessante, uma vez que cerca de 60% das partículas possuem este tamanho.

Como consequência a adição de não plásticos produz poros provenientes da formação de pontos de descontinuidade entre as partículas argilosas e as partículas do resíduo. A produção de poros por sua vez faz com que a resistência a compressão possa ser reduzida.

A mistura dos dois materiais se torna proveitoso do ponto de vista que o tamanho dos grãos se complementam fazendo com que possa ter uma melhor compactação, diminuindo assim a absorção de água, a retração linear de secagem e queima.

#### **4.1.4. MEV do resíduo em pó**

As imagens do resíduo bruto obtidas por MEV são apresentadas na Figura 27 que assim como encontrado por Martin (2012), é possível observar que o resíduo é constituído por partículas angulosas e irregulares, com distintos tamanhos conforme exibido na distribuição granulométrica. Essas partículas ilustradas são de óxido de ferro, principal constituinte da estrutura da carepa. A figura mostra partículas com uma aparência esponjosa, irregular mas arredondada, com uma grande área de superfície específica que o torna altamente adequado para aplicações de metalurgia do pó (MARTÍN, 2012).

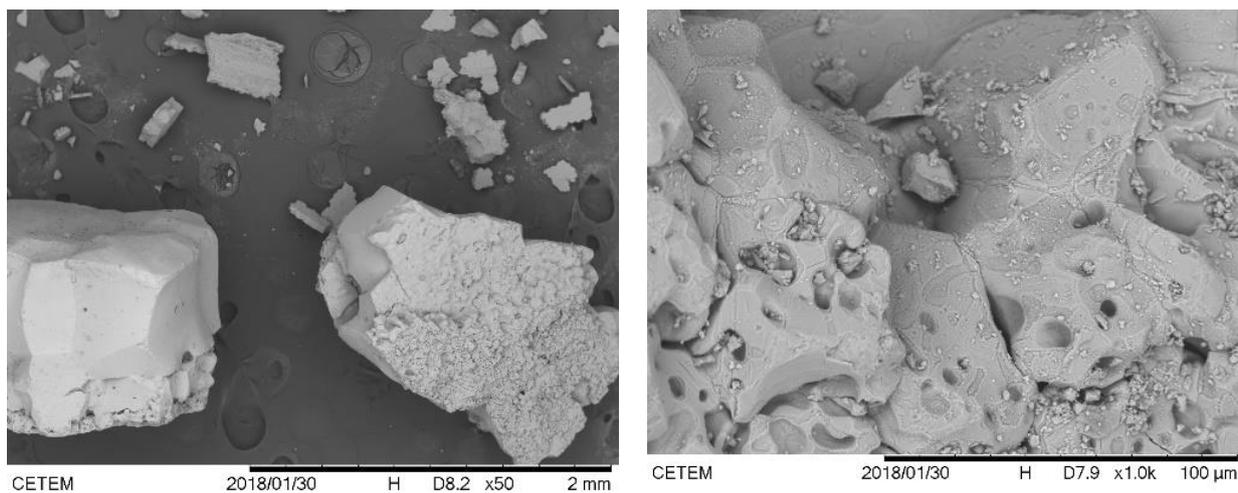


Figura 27 – MEV da carepa.

## 4.2. Análise térmica

### 4.2.1 Análise dilatométrica

A Figura 28 apresenta as curvas dilatométrica da massa argilosa com 0% e 20% de resíduo. É possível verificar que as duas massas se comportam de maneira similar, quando a temperatura chega a valores entre 100 °C e 200°C nota-se uma redução no valor da massa devido a eliminação da água residual, sendo esta mais acentuada com o resíduo incorporado.

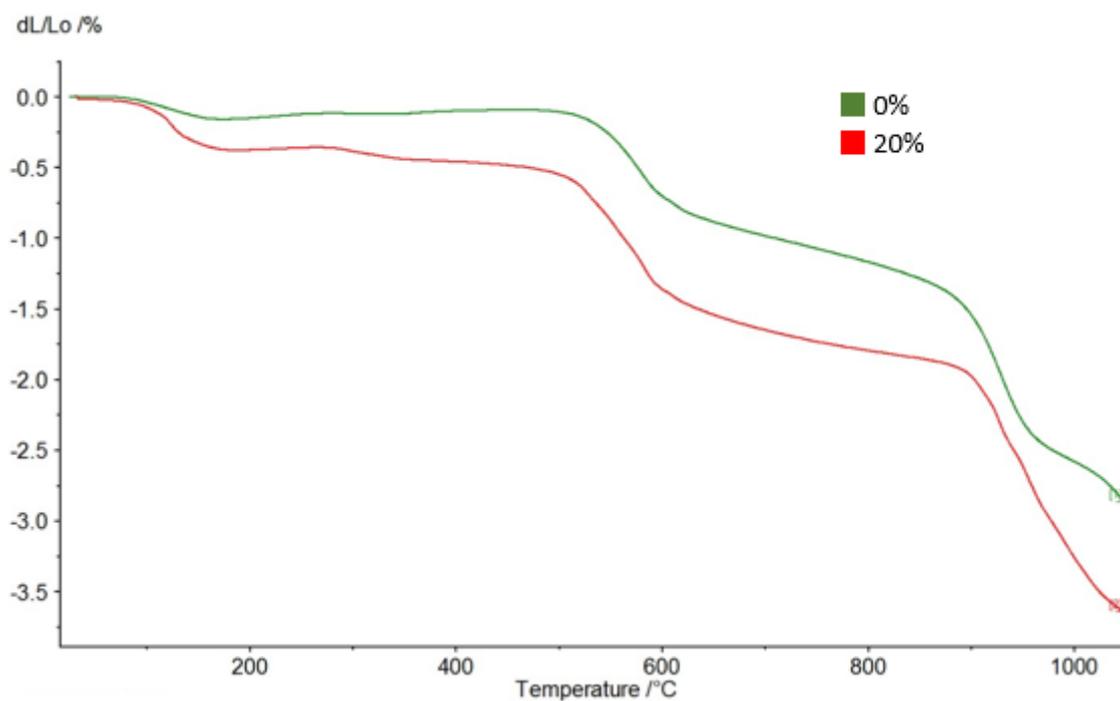


Figura 28 - Curvas dilatométrica da massa argilosa com 0% e 20% de resíduo.

Entre 500 °C e 650 °C, é possível verificar uma queda brusca, o motivo é devido a decomposição dos argilominerais, com libertação de água de da caulinita, constituição fundamental da argila, contendo sílica e alumina. No momento da perda da água de constituição, as propriedades argilosas serão extintas de modo irreversível (MÁS, 2005).

A última retração aparece a partir de 920°C e vai até o término do ensaio a 1050°C, e está pode ter sido ocasionada pela sinterização e consolidação das partículas em cerâmicas argilosas pela formação da fase líquida da sílica e dos óxidos fundentes (AMARAL, 2016).

### **4.3. Propriedades**

#### **4.3.1. Plasticidade**

##### Limites de Atterberg

A Figura 29 ilustra a posição no gráfico das composições determinadas através do limite de plasticidade de Atterberg. Através desta metodologia é possível determinar uma hipótese de como o material irá se comportar na etapa de conformação por extrusão, ou seja, indica em quais composições o material apresenta extrusão aceitável e ótima. Observa-se que as composições com 0 e 5% localizam-se fora da região de extrusão aceitável, com elevado limite de plasticidade (LP) que indica a quantidade de água necessária para o material alcançar a consistência plástica. Este comportamento ocorre provavelmente em função da plasticidade da massa argilosa estudada. O posicionamento do material fora do limite aceitável é um indicativo de maior probabilidade de defeitos nas peças após a extrusão (AMARAL, 2016)

A adição de carepa, um material não-plástico acarretou diminuição do LP, porém somente as formulações com 10 e 20% apresentaram melhor trabalhabilidade, posicionando-se na região de extrusão aceitável.

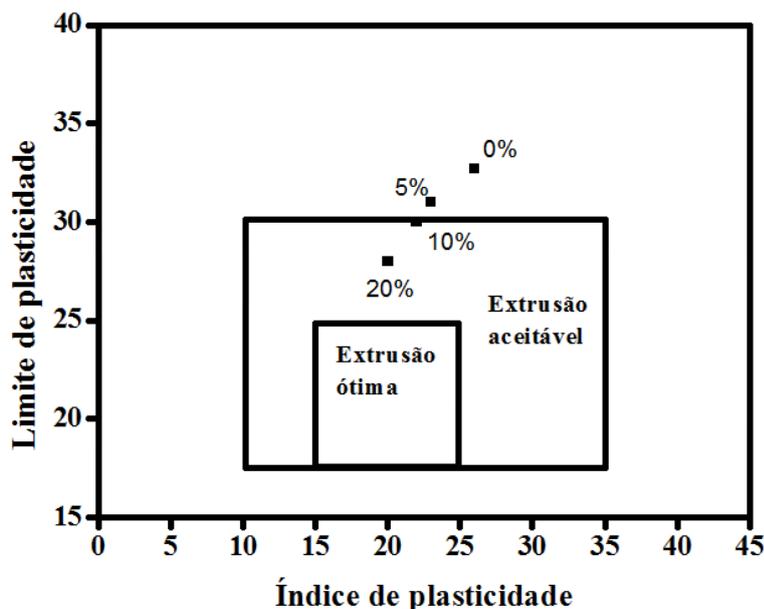


Figura 29 - Prognóstico de extrusão por meio dos limites de Atterberg.

A obtenção de telhas cerâmicas ou outros produtos de elevado valor agregado e de menor porosidade em comparação aos blocos de vedação, com a massa argilosa investigada e com percentual de absorção de água comparável com as melhores telhas nacionais, por exemplo, só é possível com a diminuição da plasticidade e da perda de massa durante a queima. Isto pode ser obtido com a incorporação de material não-plástico que pode ainda fornecer óxidos alcalinos para facilitar a formação de fase líquida durante a etapa de queima (VIEIRA *et al.*, 2003).

#### 4.3.2. Densidade aparente

A Tabela 7 apresenta os valores médios das densidades aparentes a úmido (medida imediatamente após a conformação dos corpos de prova) e a seco, determinadas pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança, bem como a densidade aparente relativa a seco e a densidade real dos grãos.

Tabela 7 - Densidade aparente a úmido/seco e a densidade real dos grãos das massas estudadas.

Formulações	DA (g/cm <sup>3</sup> )		DA <sub>relat</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	D <sub>real</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
	A seco	A úmido		
0%	1,61 ± 0,01	1,88 ± 0,01	0,75	2,52
5%	1,63 ± 0,01	1,90 ± 0,02	0,75	2,53
10%	1,71 ± 0,01	1,97 ± 0,01	0,78	2,54
20%	1,86 ± 0,02	2,09 ± 0,02	0,82	2,55
Resíduo	-	-	-	2,71

A densidade a seco foi determinada pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança. A densidade real da carepa, determinada por picnometria, foi encontrada como 2,71 g/cm<sup>3</sup>. Isso se aproxima do valor de 2,52 g/cm<sup>3</sup> para as partículas da argila, o que acaba gerando uma expectativa de boa compatibilidade durante os processos de mistura e conformação das massas.

Como as matérias-primas apresentam densidades reais próximas, porém diferentes, somente por meio da densidade relativa é possível verificar o efeito do resíduo no empacotamento da argila. A adição do resíduo aumentou o empacotamento do material e isso é útil uma vez que ocasionou a diminuição da absorção de água, além da retração linear após a queima.

#### 4.3.3. Retração linear a secagem

Os percentuais de retração sofridos pelas peças cerâmicas da massa argilosa pura e das composições com resíduo são apresentados na Figura 30. Para moldar a massa foi utilizado um percentual de 23,5% de umidade de extrusão e a retração foi de 4,95%, sendo o segundo menor valor registrado em comparação com as formulações com resíduo adicionado. As composições contendo 10 e 20% de adição de resíduo apresentaram os maiores percentuais de retração, 5,33 e 5,92% respectivamente. A adição de resíduo de 5% foi a que apresentou o menor valor de retração chegando a 4,82%, porém apresenta o maior desvio padrão.

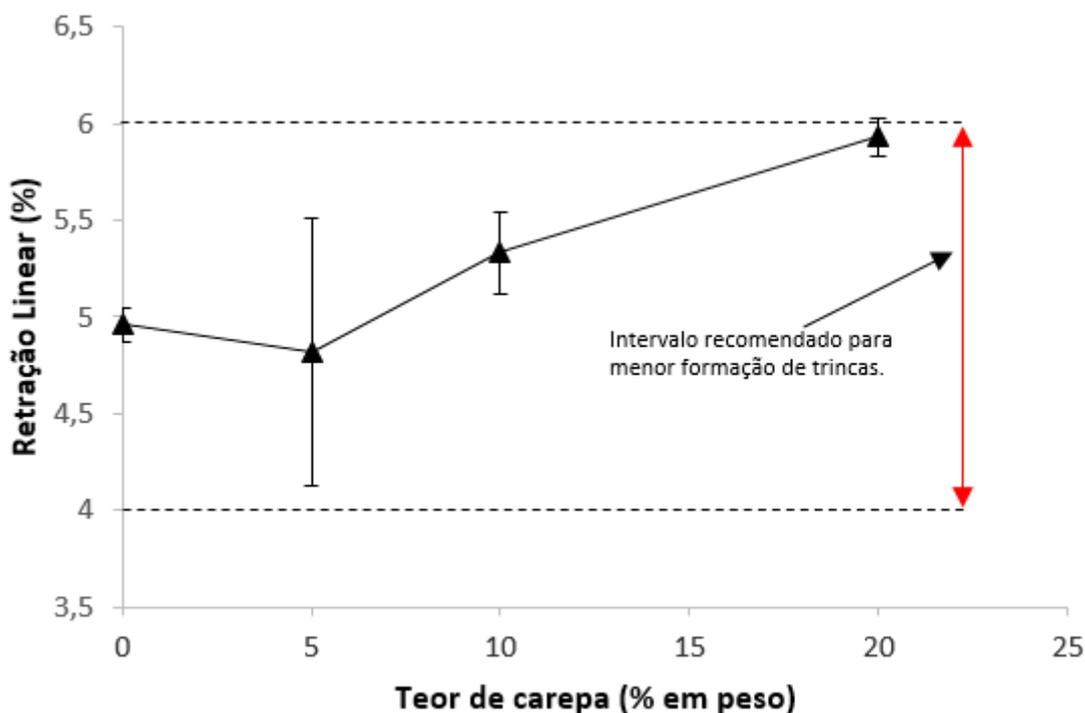


Figura 30 - Percentuais de retração linear de secagem nas peças cerâmicas da massa argilosa e das composições com resíduo incorporado. O intervalo mostrado é uma recomendação de MÁ S (2005).

Os valores encontrados para a retração de secagem e do percentual de água necessária para extrusão das peças são apresentados na Tabela 8. É feito uma comparação entre os resultados encontrados e os valores recomendados por MÁ S (2005). É possível notar que os resultados obtidos para todas as composições se encontram no intervalo de 4 a 6%, o que segundo o autor é um intervalo adequado para menor produção de trincas de secagem. Valores acima de 7% refletem excesso de plasticidade e formação de trincas de secagem.

Tabela 8 - Valores encontrados no presente estudo, em cada composição de massa com resíduo adicionado, e aqueles orientados por MÁ S (2005) para retração linear de secagem e água de extrusão. Fonte: Adaptado de MÁ S (2005).

Ensaio	Valores encontrados (%)	Intervalo	Interpretações
Retração de Secagem	4,96 ± 0,09	4% até 6%	Material magro, baixa formação de trincas de secagem.
	4,82 ± 0,69		
	5,33 ± 0,21		
	5,93 ± 0,10		
	-	6% até 7%	Faixa considerada normal para argilas.
-	7% até 11%		

#### 4.3.4. Retração linear a queima

É possível identificar na Figura 31 que a adição de resíduo na massa cerâmica não apresenta uma grande interferência na retração após a queima. Estão representados no gráfico, os limites de retração linear de queima e a variação no tamanho da peça, classificados por MÁ S (2005). Constata-se que, que a maioria das composições não ultrapassaram 1% de retração, valor este, indicativo de poucas variações no tamanho da peça queimada. A massa sem resíduo incorporado na temperatura de queima de 750°C retraiu em média 0,42%, enquanto na temperatura de queima 950°C reduziu 1,24% do seu tamanho. Isso representa um aumento de 3 vezes na retração. Com relação à temperatura de 850°C esse aumento foi de cerca de 1,35 vezes para a mesma massa.

A temperatura de queima tem papel importante na retração das peças cerâmicas com e sem resíduo. Quanto maior a temperatura, maior a retração das peças. Este comportamento está relacionado à formação de fase líquida pelos óxidos fundentes presentes no material.

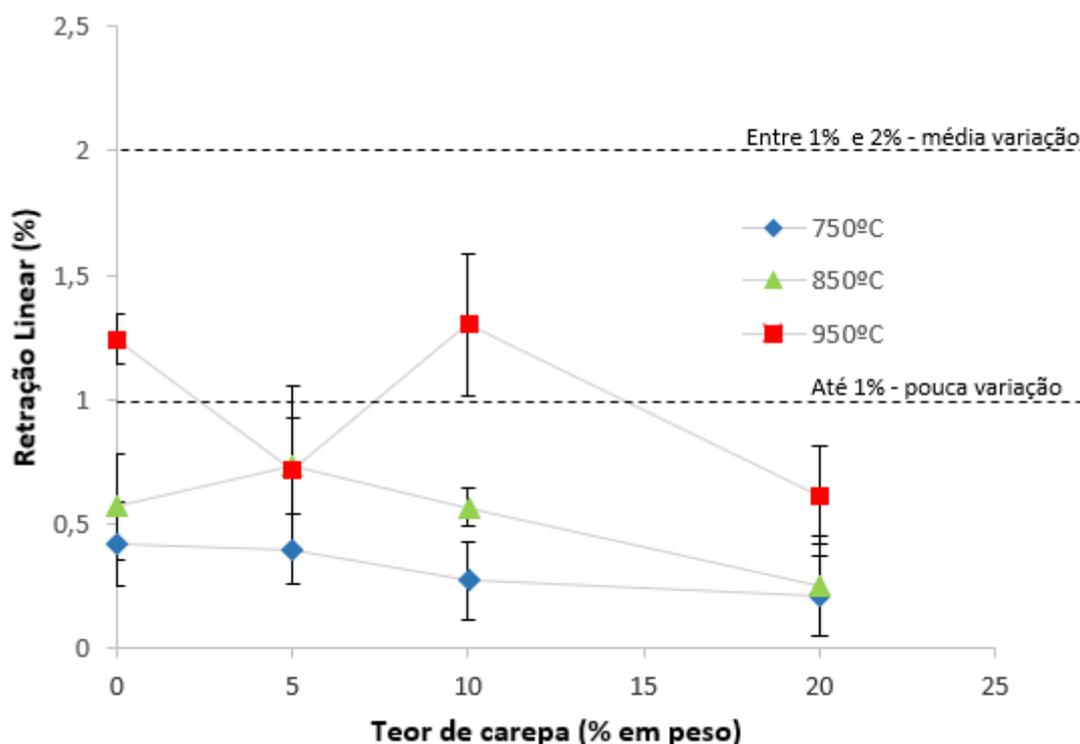


Figura 31 - Retração linear das cerâmicas queimadas indicando a variação do tamanho da peça de acordo com MÂS (2005).

Os resultados apresentados sobre a retração linear divergem aos encontrados por Meller et al.(2014), sendo uma possível causa para esta divergência a utilização de uma massa argilosa diferente.

#### 4.3.5. Absorção de água

A Figura 32 apresenta a absorção de água das massas cerâmicas queimadas a 750 °C, 850 °C e 950 °C em função do teor de resíduo de carepa incorporado. Os resultados indicaram que com o aumento do teor de carepa e da temperatura de queima, os valores de absorção de água diminuem.

Para tijolos segundo a norma (ABNT NBR15270-1, 2005) o índice de Absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%. Já a norma (ABNT NBR 15310:2009) indica que o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20%. É possível observar que os valores de

absorção de água das peças sem incorporação do resíduo, em todas as temperaturas investigadas não se enquadraram na norma para fabricação de telhas, nem para blocos cerâmicos.

A incorporação de 5% da carepa influenciou a absorção de água por parte das peças queimadas de forma bastante limitada. Nota-se que nas temperaturas inferiores a 950°C, as peças cerâmicas incorporadas com 10% de resíduo ainda apresentam elevada absorção de água, atingindo aproximadamente 21%. Com 20% de resíduo incorporado, verifica-se a queda no percentual de absorção de água, otimizando assim o rendimento das peças cerâmicas, uma vez que ela pura não seria aconselhável sua utilização para produção de telhas e adotando esta incorporação a todas as temperaturas de queima, é possível a produção de telhas.

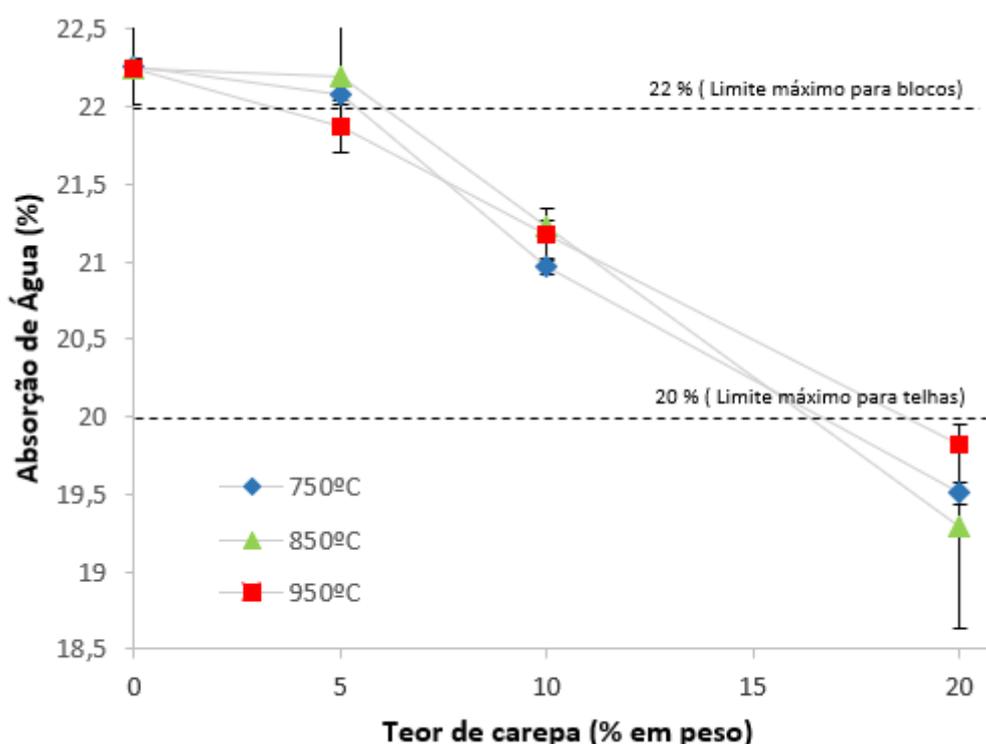


Figura 32 - Absorção de água em função do teor de carepa incorporado e da temperatura de queima.

É importante destacar que a incorporação de 20% de resíduo acarretou redução de 12,36% na absorção de água da massa argilosa queimada a 750°C, 13,30% na massa argilosa queimada a 850°C e 10,88% na massa

argilosa queimada a 950°C quando comparado com a massa sem a incorporação de resíduo.

#### 4.3.6. Resistência mecânica

A Figura 33 demonstra os valores adquiridos para a resistência mecânica dos corpos cerâmicos com as formulações estudadas em todas temperaturas, avaliados por meio da resistência à flexão por três pontos. Em todos os casos, a resistência mecânica aumentou com o incremento da temperatura, porém sempre se mantendo abaixo do recomendado por Santos (1989) para a produção de telhas. Porém os valores se mostram adequados a produção de tijolos de alvenaria seguindo a orientação de Santos (1989)

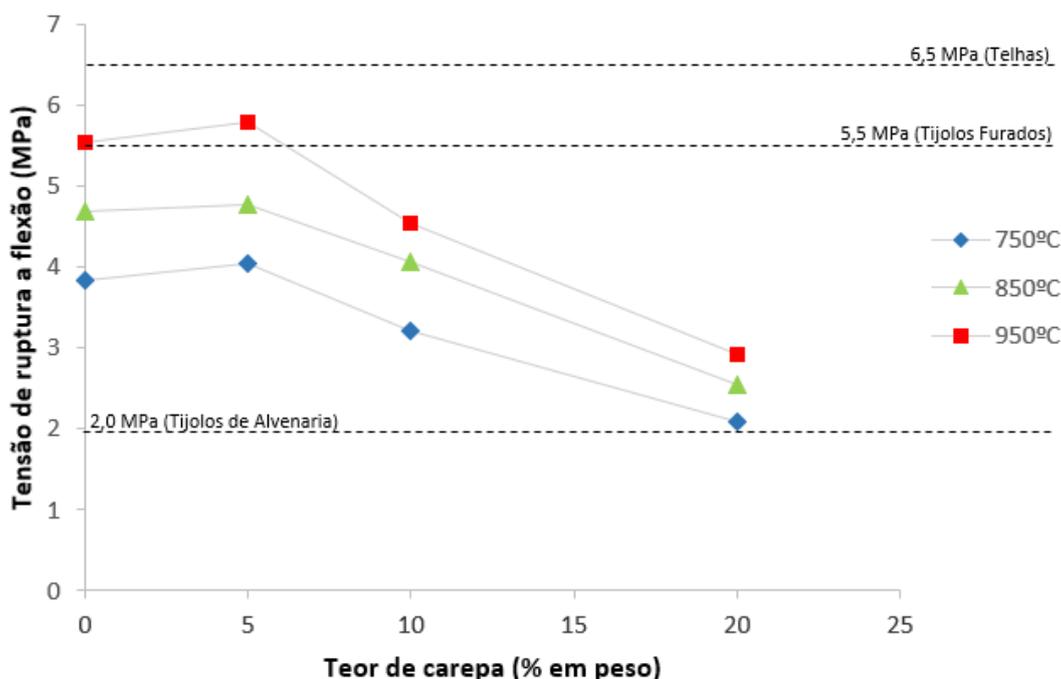


Figura 33 – Tensão de Ruptura a Flexão em função do teor de carepa incorporado e da temperatura de queima.

Na massa argilosa sem resíduo (750°C) obteve valor para resistência mecânica de 3,84 MPa, enquanto esta mesma massa à temperatura de 950°C atingiu valores de 5,54MPa, ou seja, houve um aumento de 44%. Isto é explicado pela redução da porosidade devido à maior eficiência no processo de sinterização que ocorre em temperaturas mais elevadas. É importante destacar

que a massa argilosa utilizada pura já não mantém uma resistência mecânica recomendada para a produção de telhas.

A resistência mecânica, com 5% de resíduo incorporado teve um leve acréscimo de resistência, compactuando assim com os valores encontrados na literatura (SPILIOTIS et.al., 2014; MELLER et al., 2014). Entretanto os percentuais de 10% e 20% adicionados reduziram consideravelmente a resistência mecânica, esta redução pode ser motivada, uma vez que ao aumentar a quantidade do resíduo, aumenta a reação de redução da hematita em magnetita liberando assim  $O_2$  aumentando a existência de poros, reduzindo assim resistência (MELLER, 2014). Outra hipótese seria o aumento da quantidade de pontos concentradores de tensão devido a morfologia das partículas do resíduo.

Santos (1989) sugere que o valor limite de tensão de ruptura para telhas seja de 6,37 MPa (65 kgf/cm<sup>2</sup>). É possível verificar que, mesmo com a massa argilosa pura sinterizada a 950°, não é possível atingir este valor. A recomendação para tijolos furados é de 5,5 MPa, o que inclui a formulação de pura e com 5% de resíduos na temperatura de 950°C. As demais composições podem ser utilizadas na confecção de tijolos de alvenaria, cuja recomendação é 2MPa.

Assim, verifica-se que é possível a incorporação de pequenas quantidades de resíduo sem alterações significativas nas propriedades mecânicas.

#### **4.3.7. Distribuição de Weibull**

São apresentados nas Figuras 34 a 37 os diagramas de Weibull ( $\ln(\ln(1/(1 - F)))$  versus  $\ln \sigma$  para os corpos de prova produzidos com a adição de 0%, 5%, 10% e 20% em massa e queimados nas temperaturas de 750, 850 e 950°C. Para cada gráfico foi utilizado uma linha de tendência linear a fim de se obter a equação, que apresenta como objetivo calcular o valor exato do Módulo de Weibull ( $m$ ) que é indicado pelo valor de inclinação da reta e a tensão característica ( $\sigma$ ) obtida quando a reta toca o eixo y.

O parâmetro de Weibull é um critério importante na confiabilidade de materiais cerâmicos, uma vez que caracteriza a dispersão dos dados de

resistência mecânica das peças de cerâmica vermelha. A tensão característica é um parâmetro de localização, na qual a probabilidade de falha é de 63,2% (DODSON, 2006).

A regressão linear para os corpos de prova com adição de carepa em 5% queimado a 850°C e 20% queimados a 750°C e 950°C se mostra pouco eficientes para a realizar a análise estatística, uma vez que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), apresentou valores abaixo de 0,90, considerado razoável para análise, pois mostra que o comportamento heterogêneo dos corpos de prova apresentado através da dispersão dos dados.

A menor probabilidade de falha para a temperatura de 750°C ocorre para o lote com adição de 10%, apesar de os valores estarem próximos, foi o que apresentou o maior valor do módulo de Weibull, sendo este 24,248. O lote que apresenta os resultados mais homogêneos é o que sofreu 20% de incorporação queimado a 850°C com  $R^2$  de 0,98.

De uma maneira geral os resultados que apresentaram menor probabilidade de falha (maior valor do módulo de Weibull) e os que se mostraram mais confiáveis (maiores valores de  $R^2$ ) foram os confeccionados com 10% de incorporação.

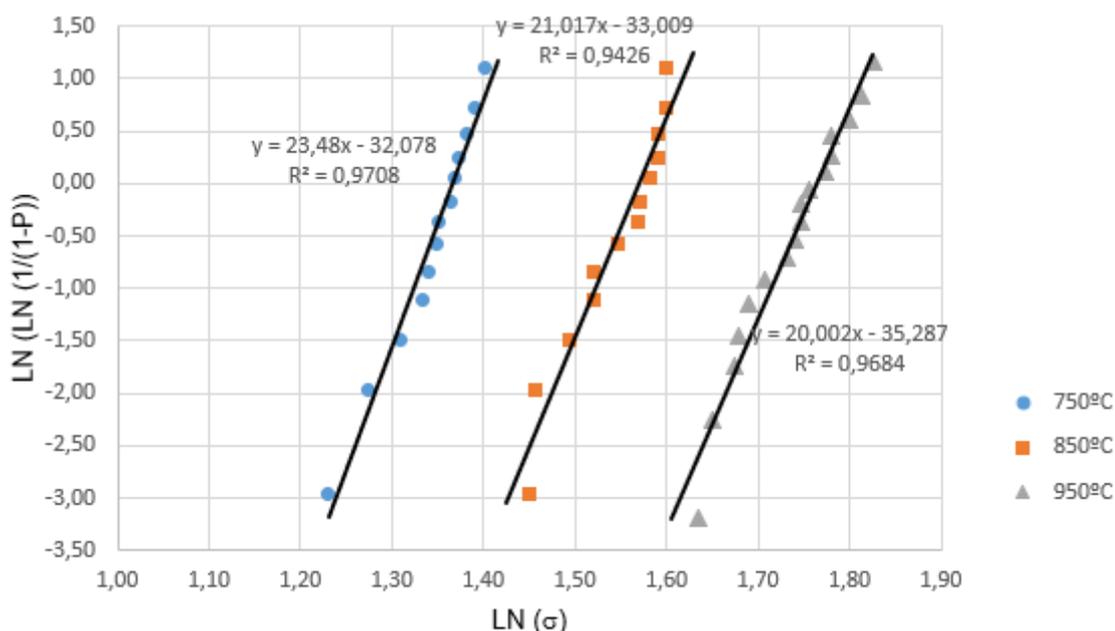


Figura 34 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 0% de carepa.

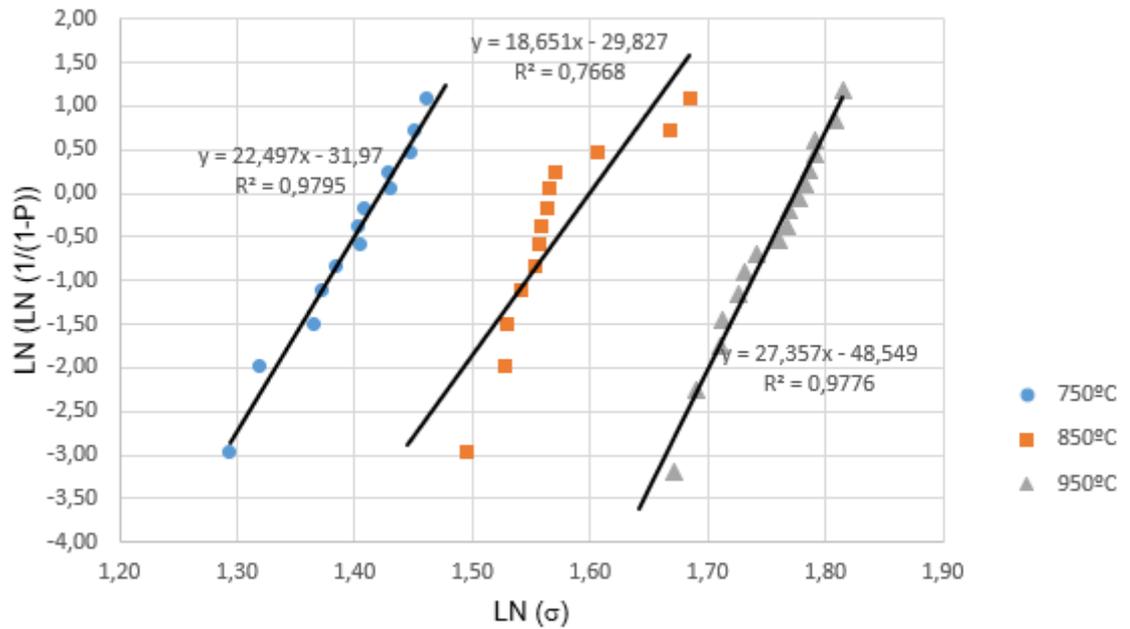


Figura 35 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 5% de carepa.

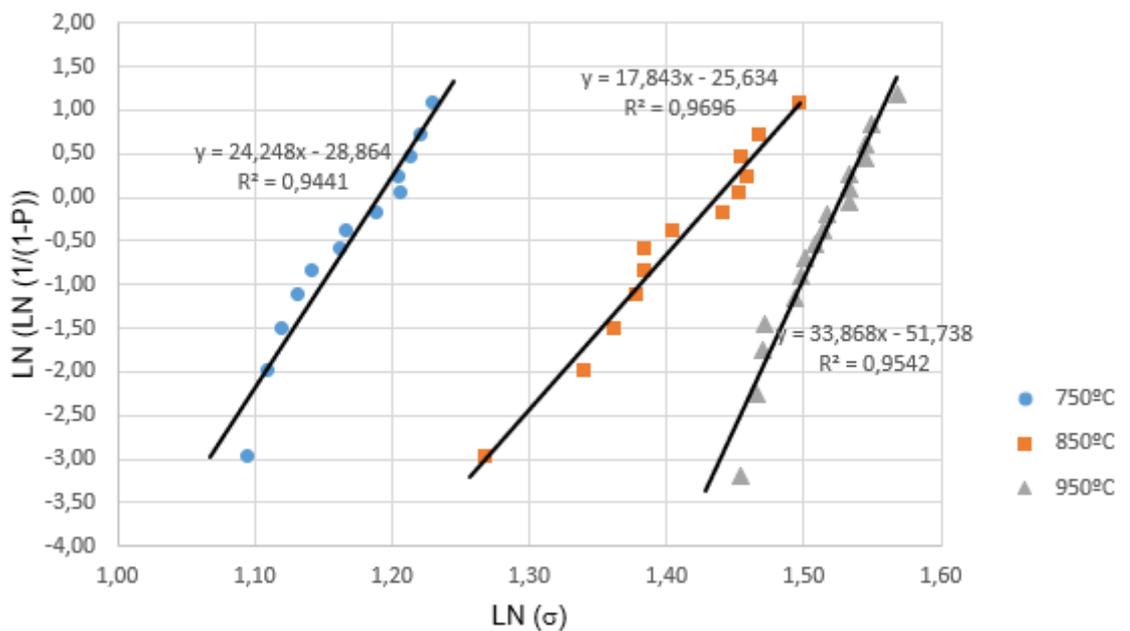


Figura 36 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 10% de carepa.

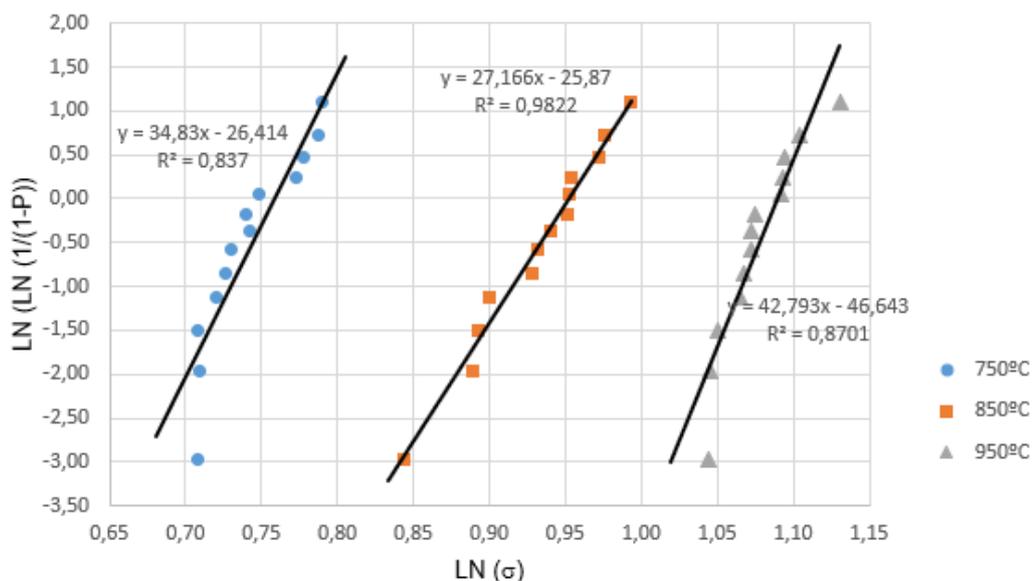


Figura 37 – Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 20% de carepa.

Os valores do parâmetro de Weibull ( $\beta$ ) e da tensão característica ( $\sigma$ ) para todas os corpos são ilustrados na Tabela 9. O parâmetro de Weibull das amostras estão compreendidos na faixa 17,843 - 42,793. Segundo Zanoto et al. (1991) a apresentação dos valores do módulo de Weibull acima entre 26 e 34 são configuradas por cerâmicas com alumina sinterizadas.

A tensão característica das peças cerâmicas se comporta de maneira similar ao encontrado na resistência a flexão (Figura 31), uma vez que aumenta ao incorporar 5% e reduz a partir da incorporação de 10%.

Tabela 9 – Parâmetros de Weibull.

Lote	Módulo de Weibull (m)		
	750°C	850°C	950°C
0%	23,480	21,017	20,002
5%	22,497	18,651	27,357
10%	24,248	17,843	33,868
20%	34,830	27,166	42,793
Tensão Característica ( $\sigma$ )			
0%	1,36	1,57	1,76
5%	1,42	1,60	1,77
10%	1,19	1,43	1,52
20%	0,76	0,95	1,09

#### 4.4. Análise Microestrutural

##### 4.4.1. Difração de raios-X

Na massa cerâmica pura queimada a 950°C foram observados picos característicos ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSiO}_3)_4$ ), microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ).

Segundo Toledo (2003), a inexistência da caulinita na massa cerâmica queimada se dá devido a transformação da mesma em sua fase amorfa, a meta-caulinita. Já a muscovita, a microclina e o quartzo presentes após a queima são fases provenientes da matéria-prima em seu estado natural (SOUZA, 2017). A presença de albita é interessante do ponto de vista deste material atuar auxiliando na formação da fase líquida (NICOLITE, 2017). A cordierita pode ter seu aparecimento justificado pelo início da fase vítrea dos minerais (RAMACHANDRAN et al., 2002). A partir da redução do Fe pode ter sido gerado o rutilo, através da oxidação e redução da titanita (BALTAR, 2005 *apud* NICOLITE, 2017). A leucita tem sua formação provável a partir de feldspatos potássicos, que na massa cerâmica, seria o ortoclasio.

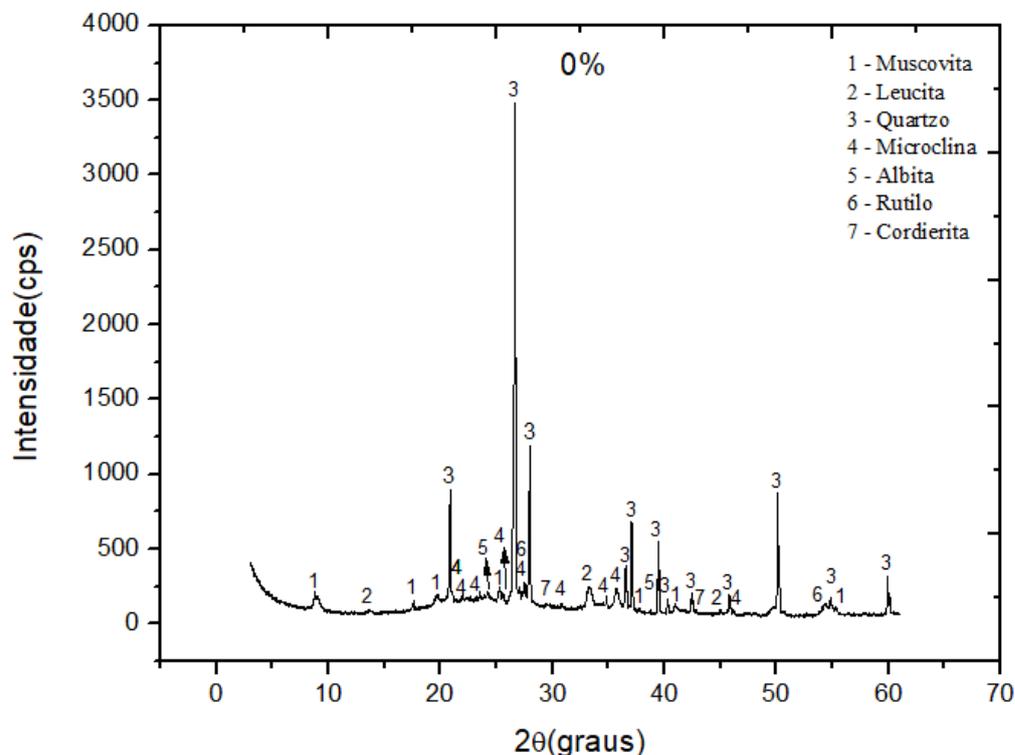


Figura 38: Difratoograma da massa cerâmica queimada a 950°C.

A massa cerâmica com a incorporação de resíduo de 20% em massa além das fases apresentadas na massa pura também se obteve como estrutura cristalina a mulita, que é formada a partir da decomposição da metacaulinita. Outras formas cristalinas encontradas foram a magnetita e a hematita provenientes em sua maioria do resíduo.

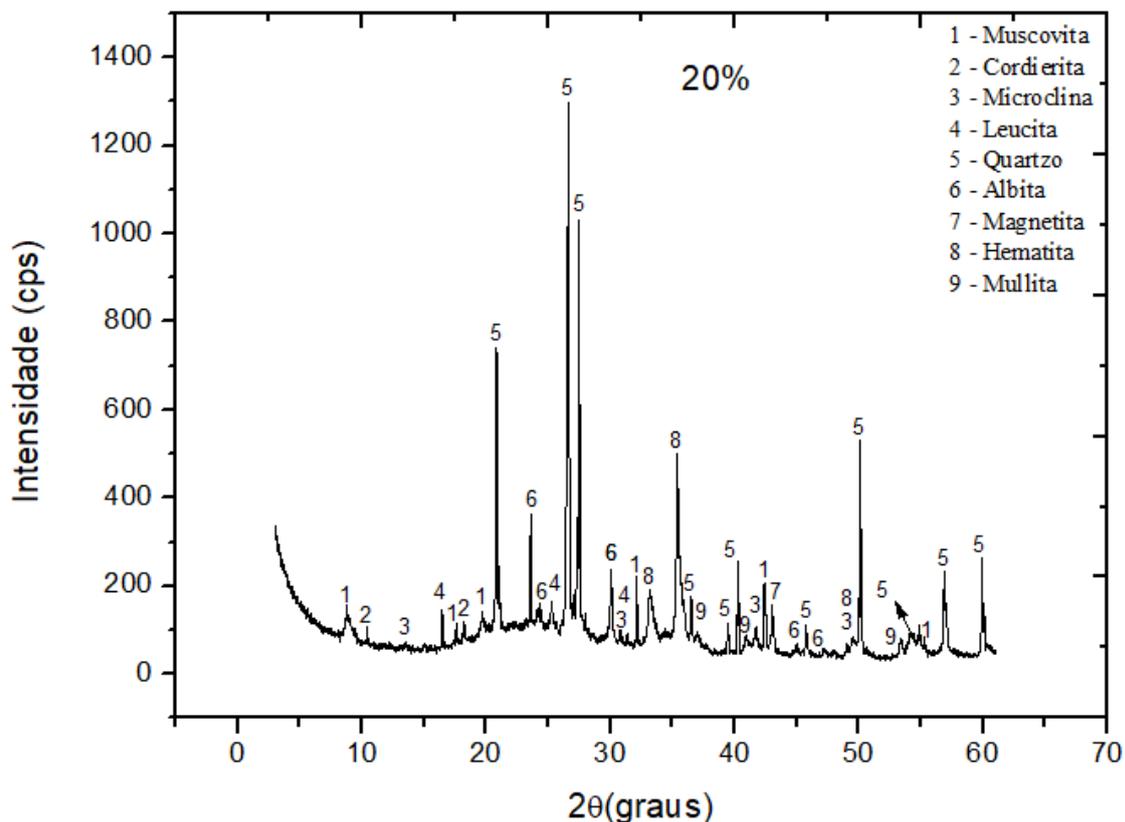


Figura 39: Difratograma da massa cerâmica com 20% de resíduo queimada a 950°C.

#### 4.4.2. Microscopia ótica

São apresentadas na Figura 40 as micrografias óticas das peças cerâmicas sem adição de resíduo sinterizadas a 750°C (a) e 850°C (b) e com adição de 20% de resíduo em 750°C (c) e 850°C (d). O aspecto geral da microestrutura apresenta uma coloração típica do grupo de cerâmica vermelha, indicando a presença dos compostos de ferro (setas azuis) sinalizada na análise elementar. Ambas as composições mostraram uma granulometria grosseira e com morfologia irregular na matriz cerâmica.

Na Figura 40 pode ser identificado através das setas verdes os grãos de quartzo, além das setas azuis apresentarem possíveis partículas de hematita. Já na Figura 40 (c) e (d) é possível identificar as partículas do resíduo através das setas vermelhas. As setas amarelas ilustram possíveis pontos de fraturas intragranulares responsáveis pela redução da resistência mecânica. Nota-se também o início da fase líquida dos grãos circundados de preto.

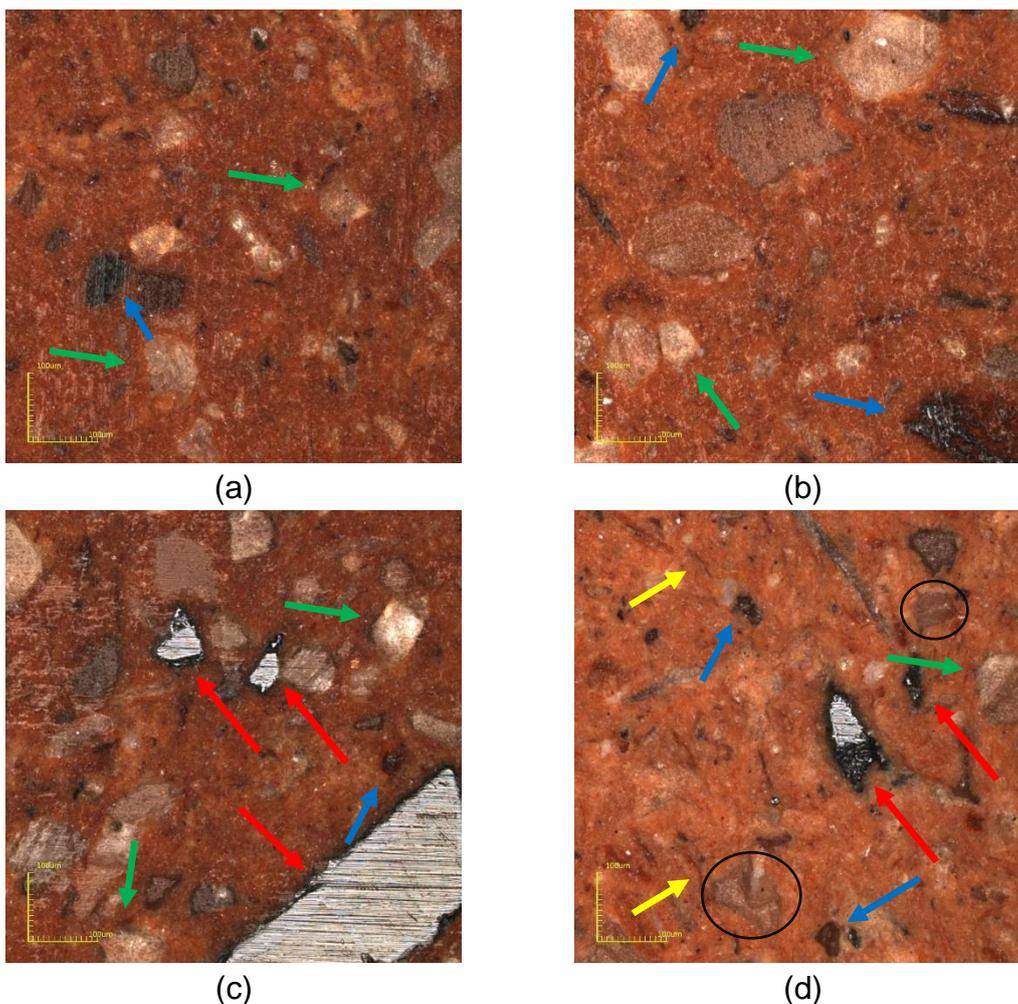


Figura 40 – Microscopia óptica das peças com 0% queimada a 750°C (a), queimada a 850°C (b) e 20% queimada a 750°C (c), queimada a 850°C (d) aumentadas em 430x.

#### 4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

São apresentadas nas Figuras de 41, 42, 43 e 44 as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras com 0% (41 e 42) e 20% de carepa (43 e 44) queimadas nas temperaturas de 750°C e 850°C. Nestas

figuras fica evidente que à medida que se adiciona resíduo tende a ocorrer o aumento gradual de porosidade, além de trincas.

A Figura 41 (a) e (b) mostra a estrutura da cerâmica queimada 750°C. Na microestrutura da amostra com a massa argilosa pura, é possível observar uma superfície lisa com presença de grãos de ferro (seta vermelha) evidentes, ao aumentar a aproximação é possível verificar a existência de poros, possíveis trincas (setas pretas) além de partículas de quartzo soltas. Em (c) é possível verificar a presença de silício, alumínio, sódio e ferro. Elementos estes presentes na composição química da massa argilosa(Tabela 1).

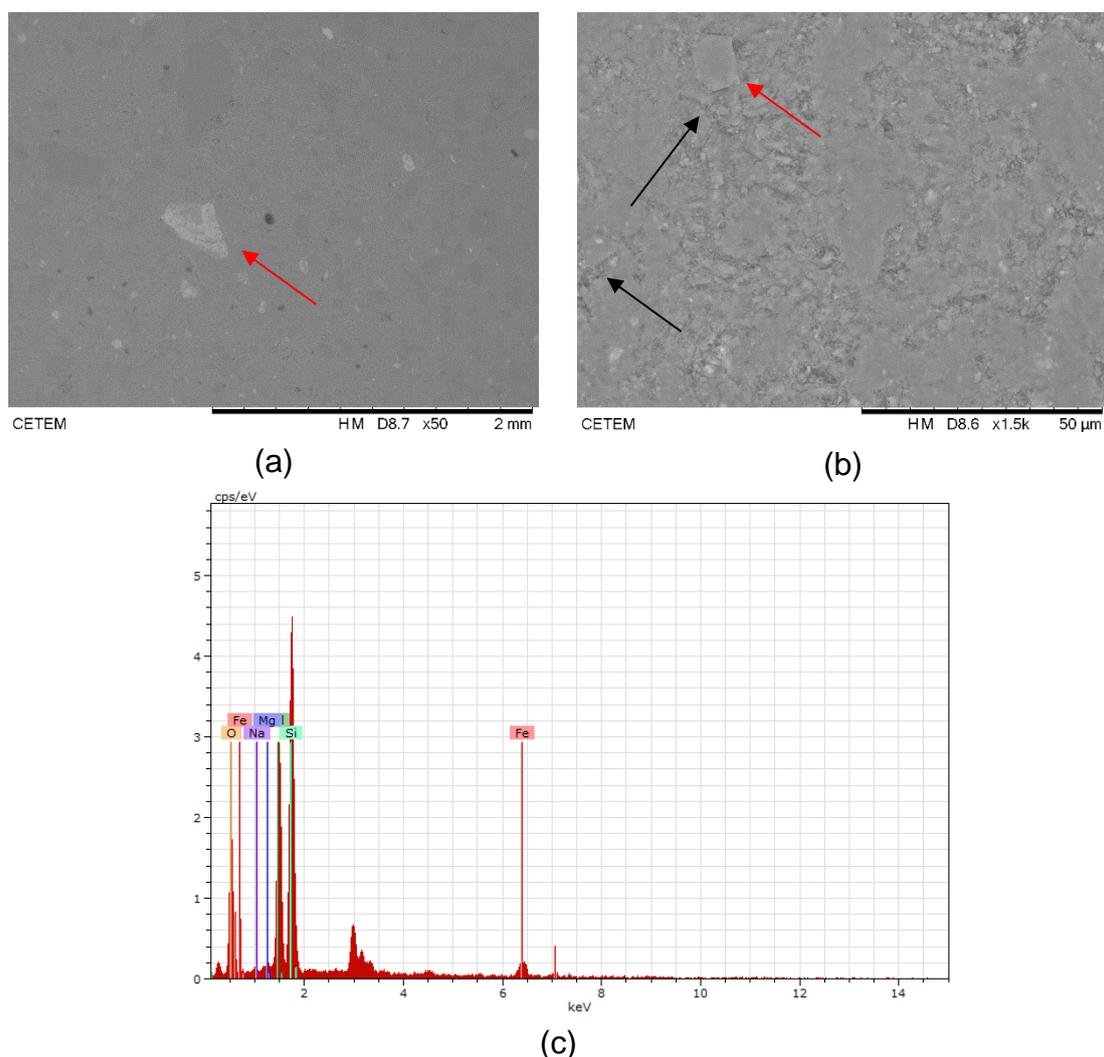


Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0% (a), (b) e EDS da peça (c) queimada a 750°C.

Na Figura 42 (a), (b) e (c) é ilustrado a estrutura da cerâmica com adição de 20% queimada 750°C. Fica evidente a presença do resíduo (setas vermelhas) além de partículas de quartzo (círculos), ao aumentar a aproximação é possível

verificar a existência de poros (c), além da possível fragilidade apresentada ao apresentar pontos concentradores de tensão ao redor das partículas (seta amarela) diminuindo assim a resistência a flexão. Em (d) é possível verificar a presença de silício, alumínio e ferro. Elementos estes presentes na composição química do resíduo (Tabela 6).

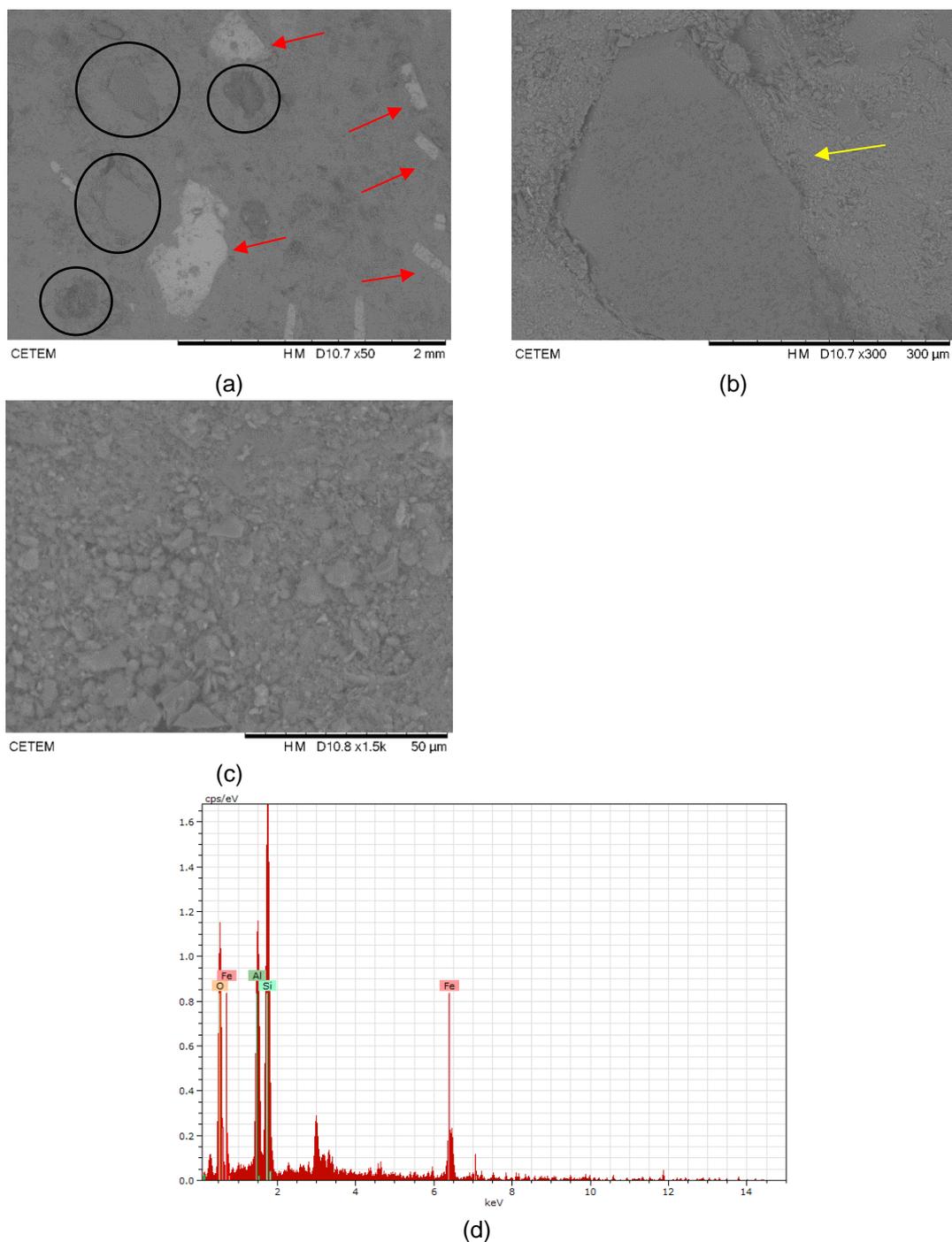


Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 20% (a), (b), (c) e EDS da peça (d) queimada a 750°C.

A Figura 43 (a) e (b) mostra a estrutura da cerâmica queimada 850°C. Na microestrutura da amostra com a massa argilosa sem a adição de resíduo, é possível observar uma superfície lisa com presença de grãos de quartzo (seta vermelha) evidentes, ao aumentar a aproximação é possível verificar a existência de poros, além de partículas de quartzo soltas. Em (c) é possível verificar a presença de silício, magnésio, alumínio, sódio e ferro. Elementos estes presentes na composição massa argilosa (Tabela 1).

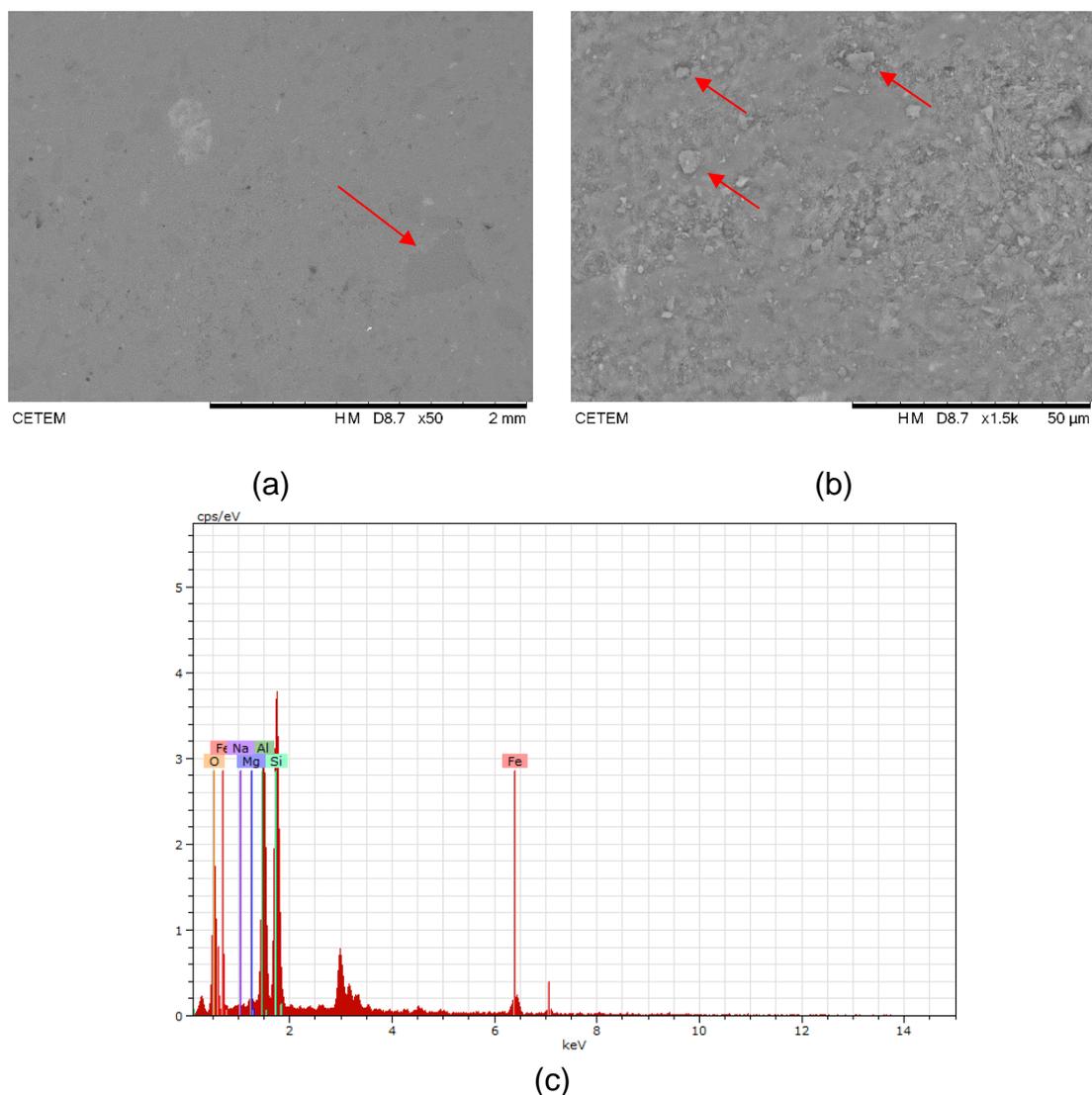


Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 0% (a), (b) e EDS da peça (c) queimada a 850°C.

Na Figura 44 (a) e (b) é ilustrado a estrutura da cerâmica com adição de 20% queimada 850°C. É possível notar a presença de trincas e poros ao redor dos grãos diminuindo assim a resistência a flexão, porém estes são

apresentados em menor quantidade do que na peça pura. Em (c) é possível verificar a presença de silício, alumínio e ferro. Elementos estes presentes na composição química da massa argilosa e do resíduo (Tabela 6).

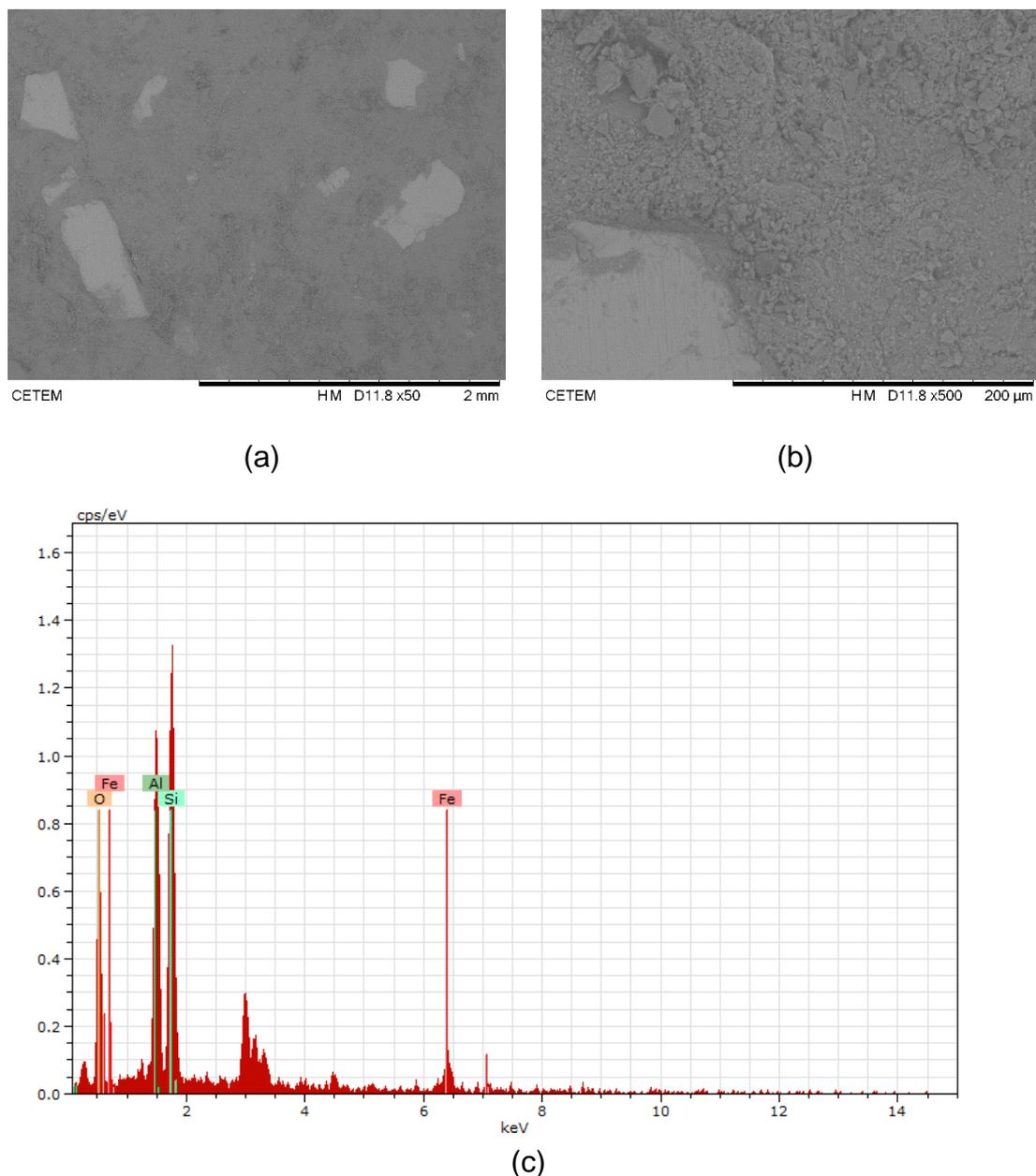


Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura das peças com 20% (a), (b) e EDS da peça (c) queimada a 850°C.

É importante destacar que a adição do resíduo, devido apresentar uma granulometria diferente da massa argilosa pura, favorece o aparecimento de trincas, uma vez são os contornos dos grãos se tornam pontos concentradores de tensão, além da porosidade fechado tornar o material mais frágil.

#### 4.5. Análise ambiental

A Tabela 10 apresenta os resultados de lixiviação das cerâmicas estudadas contendo 0 e 20% do resíduo, após realizada a sinterização a 950°C. Nota-se que ao comparar os parâmetros tanto da massa sem o resíduo (LA), quanto com 20% de resíduo (LR) com os parâmetros permitidos pela norma (LM), identifica-se que nenhum limite foi ultrapassado.

Tabela 10 - Resultados do teste de lixiviação da cerâmica sem resíduo (LA) e com 20% de resíduo (LR).

Parâmetro	[CAS]	Unid	LA	LR	LM	Resultado
Arsênio	7440-38-2	mg L <sup>-1</sup>	0,01	<0,008	1	LA,LR<LM
Bário	7440-39-3	mg L <sup>-1</sup>	0,46	0,46	70	LA,LR<LM
Cádmio	7440-43-9	mg L <sup>-1</sup>	< 0,0002	< 0,0002	0,5	LA,LR<LM
Chumbo	7439-92-1	mg L <sup>-1</sup>	< 0,008	< 0,008	1	LA,LR<LM
Cromo	7440-47-3	mg L <sup>-1</sup>	0,01	0,02	5	LA,LR<LM
Mercúrio	7439-97-6	mg L <sup>-1</sup>	0,02	0,06	0,1	LA,LR<LM
Prata	7440-22-4	mg L <sup>-1</sup>	< 0,005	< 0,005	5	LA,LR<LM
Selênio	7782-49-2	mg L <sup>-1</sup>	0,01	0,05	1	LA,LR<LM

A Tabela 11 demonstra os resultados de solubilização das cerâmicas estudadas contendo 0 e 20% do resíduo, após realizada a sinterização a 950°C. Verifica-se que ao comparar os parâmetros tanto da massa sem o resíduo (SA), quanto com 20% de resíduo (SR) com os parâmetros permitidos pela norma, o alumínio da cerâmica pura possui uma taxa de 0,88 mg L<sup>-1</sup>, acima dos 0,2 mg L<sup>-1</sup> permitidos pela norma, porém este parâmetro se torna discutível uma vez que o alumínio presente provém dos aluminossilicatos existentes nas argilas de Campos (VIEIRA, et. al., 2015). É importante citar que ao incorporar o resíduo esta taxa diminui em 50%, porém ainda se mantém acima do permitido pela norma. Outros parâmetros acima do permitido pela norma são os fluoretos e o mercúrio que se acredita estarem presentes devido a impurezas nas amostras, uma vez que os mesmos não foram acusados nas composições químicas nem nos difratogramas de raios X.

Tabela 11 - Resultados do teste de solubilização da cerâmica sem resíduo e com 20% de Resíduo.

Parâmetro	[CAS]	Unid	SA	SR	SM	Resultado
Alumínio	7429-90-5	mg L <sup>-1</sup>	0,88	0,43	0,2	SA,SR>SM
Arsênio	7440-38-2	mg L <sup>-1</sup>	<0,008	<0,008	0,01	SA,SR<SM
Bário	7440-39-3	mg L <sup>-1</sup>	0,13	0,16	0,7	SA,SR<SM
Cádmio	7440-43-9	mg L <sup>-1</sup>	< 0,0002	< 0,0002	0,005	SA,SR<SM
Chumbo	7439-92-1	mg L <sup>-1</sup>	< 0,008	< 0,008	0,01	SA,SR<SM
Cloreto	16887-00-6	mg L <sup>-1</sup>	< 10	< 10	250	SA,SR<SM
Cobre	7440-50-8	mg L <sup>-1</sup>	0,01	< 0,0003	2	SA,SR<SM
Cromo	7440-47-3	mg L <sup>-1</sup>	< 0,001	< 0,001	0,05	SA,SR<SM
Ferro	7439-89-6	mg L <sup>-1</sup>	0,17	0,06	0,3	SA,SR<SM
Fluoreto	16984-48-8	mg L <sup>-1</sup>	1,9	1,3	1,5	SA>SM>SR
Mercúrio	7439-97-6	mg L <sup>-1</sup>	0,05	0,05	0,001	SA,SR>SM
Prata	7440-22-4	mg L <sup>-1</sup>	< 0,005	0,05	0,05	SA<SM=SR
Selênio	7782-49-2	mg L <sup>-1</sup>	< 0,01	< 0,01	0,01	SA,SR<SM
Sódio	7440-23-5	mg L <sup>-1</sup>	7,2	4,9	200	SA,SR<SM
Sulfato	14808-79-8	mg L <sup>-1</sup>	5,1	5,3	250	SA,SR<SM
Zinco	7440-66-6	mg L <sup>-1</sup>	0,13	0,1	5	SA,SR<SM

De acordo com a norma ABNT, NBR 10006/2004 a massa argilosa em incorporada pelo resíduo seria classificada como não perigosa não inerte, isso se mostra benéfico uma vez que não apresentaria nenhum risco ao descartar as peças cerâmicas.

## 5. CONCLUSÕES

A partir deste estudo sobre a incorporação em cerâmica vermelha da carepa proveniente da indústria siderúrgica, conclui-se que:

- A massa cerâmica é constituída por caulinita, quartzo, ortoclásio, gibbsita e muscovita com larga distribuição do tamanho das partículas, com sua maior parte em “fração argila” (tamanho de partícula < 2 $\mu$ m).
- O resíduo carepa de laminação a quente apresenta como principal componente o óxido de ferro em suas diferentes fases, além disso apresenta uma granulometria grosseira com cerca de 80% de sua composição com tamanho de partícula > 20 $\mu$ m, o que a princípio, ao ser incorporado a massa ocasionou na redução de resistência mecânica, porém contribuiu para uma melhora na trabalhabilidade da mesma.
- A incorporação do resíduo foi benéfica em relação a plasticidade do material, uma vez que a massa pura não possui uma trabalhabilidade recomendada para a produção cerâmica e ao realizar a adição de 10% e 20% o material apresentou uma plasticidade aceitável para esta finalidade.
- A análise dilatométrica demonstrou que o comportamento da massa com e sem adição do resíduo se comportaram de maneira semelhante tendo apenas um maior destaque nas reações ao incorporar o resíduo.
- Com relação a absorção de água, a massa pura seria imprópria para a produção de blocos, porém ao ser adicionado o resíduo foi sendo reduzida a absorção de água a ponto de chegar ao limite ideal para a produção de telhas com a adição de 20% do resíduo.
- Todas as formulações atingem os valores recomendados por Santos (1989), de resistência mecânica, para a fabricação de tijolos maciços de 2,0 MPa, comprovando que há benefícios com a incorporação da carepa.
- Após a análise ambiental pode-se constatar que a incorporação do resíduo mantém as peças cerâmicas como não perigosas, porém não inertes, não gerando assim risco ao realizar o descarte das peças.

- O presente estudo mostra que as incorporações do resíduo em pequenas proporções (até 5%) melhoram propriedades como plasticidade, empacotamento dos grãos, retração linear a secagem, retração linear a queima e resistência mecânica, absorção de água.
- Já ao se adicionar grandes proporções (acima de 10%), há a melhora de propriedades como plasticidade, empacotamento dos grãos, retração linear a secagem, retração linear a queima e absorção de água.
- Por fim recomenda-se a utilização em grandes proporções do resíduo, pois se mostra uma destinação correta para o mesmo, quando utilizado para a produção de blocos cerâmicos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAJO, M. F. (2000) **Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos**. Ed. Beralmar S.A, Espanha, 360 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1997). **Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios**, Rio de Janeiro, RJ, NBR-13818.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). **Resíduos Sólidos- Classificação**, NBR 10004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005). **Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria - Parte 1: Requisitos**, Rio de Janeiro, RJ, NBR-15270.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004), **Lixiviação de Resíduos Sólidos - Procedimentos**, Rio de Janeiro, RJ, NBR 10005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas(2004). **Solubilização de Resíduos Sólidos -Procedimentos**, Rio de Janeiro, RJ, NBR 10006

ASTM - American Society for Testing and Materials (1972). **Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**, C 373-72.

ASTM. American Society for Testing and Materials (1977). **Flexural properties of ceramic whiteware Materials**, C674-77.

Agência Nacional de Mineração. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas** / Coord. Geral Osvaldo Barbosa Ferreira Filho; Equipe Técnica por Marina Dalla Costa et al.; – Brasília: ANM, 2019.

ARCELORMITTAL. Disponível em:  
[http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co\\_produtos/catalogo\\_produtos/escoria\\_forno/introducao.asp](http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/escoria_forno/introducao.asp) Acesso em: 12 de fev. 2018.

ALBERO, J.L.A. (2000) **A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde**. Revista Cerâmica Industrial, v. 5, n. 5, p. 23-28.

ALEXANDRE, J., **Caracterização de Argilas do Município de Campos dos Goytacazes para Utilização em Cerâmica Vermelha**, Dissertação de Mestrado, Ciências de Engenharia, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 1997.

ALVES, I.T.; MONTEDO, O.R.K.; FALLER, C.A.; PIVA, D.H.;PIVA, R.H.; BERTAN,F.M. (2015) **Iron-Rich Glass-Ceramics Obtained from Mill Scale**. Materials Science Forum, v. 820, p. 411-416.

AMARAL, L. F. (2016) **Formulação de massa cerâmica para fabricação de telhas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 92 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. INFORMAÇÕES TÉCNICAS - DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO. Disponível em: <http://www.abeceram.org.br>  
Acesso em: 22 jan. 2018.

BAGATINI, M.C.; ZYMLA, V.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C.F. (2011) **Characterization and reduction behavior of mill scale**. ISIJ International, v. 51, n.7, p. 1072–1079.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. (2011) **Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications**. ISTE. 573 p.

BOLTAKOVA, N.V.; FASEEVA, G.R.; KABIROV, R.R.; NAFIKOV, R.M.; ZAKHAROV, YU.A. (2016) **Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015**. Waste Management, n. 60, p.230–246.

CABRAL JUNIOR, M.; AZEVEDO, P.B.M. (2017) **Potencial Técnico e Econômico do Aproveitamento de Resíduos da Indústria de Cerâmica Vermelha**. Revista Cerâmica Industrial, v. 22, n. 3, p. 29-38.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G.; SOUZA, A. A. U.; NONI, A. J., Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa, **Revista Cerâmica Industrial**, v. 57 p. 461-466, 2011.

CARLINI, R.; ALFIERI, I.; ZANICCHI, G.; SOGGIA, F.; GOMBIA, E.; LORENZI, A. **Synthesis and Characterization of Iron-Rich Glass Ceramic Materials: A Model for Steel Industry Waste Reuse**. Journal of Materials Science & Technology, n.32, p.1105–1110.

CARVALHO, E. A. **Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do Módulo de Weibull em materiais frágeis**. Anais: 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Vitória/ES. p. 1175-1185, julho de 2007.

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P.P.D.; ARAÚJO, E.D.G. (2015) **Sustentabilidade da siderurgia brasileira: eficiência energética, emissões e competitividade**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 41, p. 181-236.

CHIARA, A. D.; CHIARA, G. D.; BARRONI, G.M. (2000) **A tecnologia do processo de produção na indústria de cerâmica vermelha**. Apostila do curso. Florianópolis: Instituto Italiano para o Comércio Exterior, 70p.

CHIAVERINI, V. (1996) **Aço e Ferros Fundidos**. 7ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 599p.

CHIAVERINI, V. (1986) **Tecnologia mecânica**. 2ª ed. Editora McGraw-Hill - São Paulo, v.3, p.382.

CORDEIRO, P. (1993) **Moldes de feira, fatores de funcionamento acerto e afinação Parte I**. Cerâmicas, n. 17, p. 81- 84.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. (2008) **Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos**. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 59, n. 1, p. 111-116.

Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro. Brasília, 2016.

DIAS, C.A.C.M. (2011) **Reciclagem de lama de alto-forno em cerâmica vermelha**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 142p.

DIETER, G. E. (1981) **Metalurgia mecânica**. 2a ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A, 653p.

DODSON, B. **The Weibull Analysis Handbook**. 2ª edição. ASQ Quality Press, 2006.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. **Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review (1997)**. Tile & Brick Int. Volume 13, n. 3, p. 208-225.

DUTRA, R. P. S.; VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A. (2009) **Estudo comparativo da queima rápida com a queima tradicional nas propriedades de materiais cerâmicos de base argilosa**. Cerâmica, v.55, n.333, p.100-105.

GAIDZINSKI, R. (2006) **Estudo do sazonalidade de argilas para a utilização na indústria cerâmica**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro. 179 p.

GUIMARÃES, C.A.O. (2017) **Avaliação do ciclo de queima nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes. 114 p.

HOLANDA J. N.; SOUZA G. P., **Caracterização de Argilas da Baixada Campista por Difração de Raios X**, 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis/SC, Anais ABC, 1999.

HOLANDA, J. N. F.; SOUZA G. P.; THURLER, L. M. **Avaliação de algumas Propriedades mecânicas de argilas caulínicas da região de**

**Campos dos Goytacazes/RJ**, CBECIMAT - Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 14, Anais p. 09701 a 09710, São Pedro/SP, 2000.

IDT - Departamento de produção de tiras a quente. ITT - Divisão de controle técnico do laminador de tiras a quente. (2006) **Manual de diagnóstico de desvio de processo por ocorrência de carepa terciária**.

Instituto Aço Brasil (2018). <http://www.acobrasil.org.br/site2015/index.asp> em 03/02/2018.

ISO - International Organization for Standardization. (2010) **Iron ore and direct reduced iron**. ISO 11323.

LEE, J. D. (1999) **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher. 527 p.

LOBATO, N.C.C.; VILLEGAS, E. A.; MANSUR, M. B. (2015) **Rotas de reaproveitamento da carepa siderúrgica**. Anais do 70º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ, pp.922-928.

LOPES, H.J.O. **Incorporação de pó de carepa proveniente da laminação a quente em cerâmica vermelha**. 2017. 57 p. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes.

MARTÍN, M. I.; LÓPEZ, F. A.; TORRALBA, J. M. (2012) **Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale**. Ironmaking and Steelmaking, v. 39, n. 3, p. 155-162.

MÁS, E., (2005) **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha**. Apostila 3, Editora Polo Produções. P. 9 a 29.

MELLER, J.G.; ARNT, A.B.C.; ROCHA, M.R. (2014) **Desempenho de massa cerâmica vermelha com adição de carepa/resíduo de laminação em diferentes temperaturas de queima**. Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, MT, pp 1864-1872.

MILANEZ, B; PORTO, M.F.S. (2008) **A ferro e fogo: impactos da siderurgia para o ambiente e a sociedade após a reestruturação dos anos 1990**. Anais do 4º Encontro Nacional da ANPPAS, Brasília, DF. 20p.

MONTEDO, O.R.K.;FALLER, C.A.; BERTAN,F.M.;JIUSTI, J.;PIVA, D.H.;PIVA, R.H. (2017) **Microstructural development and electrical behavior during crystalization of iron-rich glass-ceramics obtained from mill scale**. Ceramics International. v. 43, p. 11864-11873.

MOTTA, J. F. M., ZANARDO, A., JUNIOR, M. C. (2001) **As matérias-primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos**. Revista Cerâmica Industrial, v. 6, n. 2, p. 28-38.

MOTTA, J. F. M., ZANARDO, A., JUNIOR, M. C. (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.

MINERAIS DO PARANÁ. (2007) **A preparação de argilas para a produção de telhas e blocos cerâmicos**. Curitiba: MINEROPAR, p. 36

MURRAY, H. H. Developments in Clay Science: Applied Clay Mineralogy. Amsterdam: **Elsevier Science**, 2006, v. 2, p. 141-145.

NICOLITE, M. (2017) **Aproveitamento de resíduo da produção de alumina eletrofundida em cerâmica vermelha**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes. 106 p.

OLIVEIRA, F. R.; SILVEIRA, C. S.; ASSIS, P. S. (2017) **Análise da Lama de Alto-Forno como Insumo em Siderúrgicas e Cerâmicas**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 12, n. 1, p. 21-25.

OZORIO, L. M. (2010) **Opções Reais na Siderurgia: O caso Brasileiro**. Tese (doutorado em em Engenharia de Produção) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro. 208 p.

PADILHA, A. F., (2000) **Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo/SP, Hemus, 350p.

PEREIRA, F.M.; VERNEY, J.C.K.; LENZ, D.M. **Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto**. Rev. Esc. Minas vol.64 no.4 Ouro Preto Oct./Dec. 2011

PERENTELLI, N.D. (2007) **Aplicação da análise envoltória de dados no estudo da eficiência econômica-financeira da indústria siderúrgica brasileira dos anos 2004 e 2005**. Dissertação (Administração) – Universidade Metodista de São Paulo, São Bernardo do Campo. 87p.

PFEIL, W; PFEIL, M. (2009) **Estruturas de aço: dimensionamento prático**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, p.357.

PRACIDELLI, S., MELCHIADES, F.G. **A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha**. Revista Cerâmica Industrial, v. 2, n. 1-2, p 31-35, 1997.

GOMES, T.Q.S. (2019) **Incorporação de resíduo de agente fluxante para lingotamento contínuo de aços em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Em elaboração.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M., BEAUDOIN, J.J; DELGADO, A.H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Institute for Research in Construction National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada. 2002

RIBEIRO, M.J.; FERREIRA, A.A.L.; LABRINCHA, J.A. (2003) **Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas cerâmicas vermelhas**. Revista Cerâmica Industrial, v. 8, n. 1, p. 37-42.

RIZZO, E. M. S. (2005) **Introdução aos processos siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.150p.

ROMEIRO, S. B. B. (1997) **Química na Siderurgia. Área de Educação Química do Instituto de Química da UFRGS.** Porto Alegre-RS, UFRGS, 39p.

SANTOS, F.R.; PRECIOSO, I.P. (2014) **Avaliação de desempenho econômico-financeiro da indústria Siderúrgica brasileira por meio da análise envoltória de Dados.** Trabalho de conclusão de curso (Administração) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda. 58p.

SANTOS, G. M. (2001) **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha.** Dissertação (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 113p.

SILVA, N.G.; BREHM, F.A.; MANCIO, M.; MORAES, C.A.M. (2016) **Reutilização e reciclagem de resíduos siderúrgicos: oportunidades de pesquisa e desafios do setor.** Anais do 7º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, Porto Alegre, RS. 10p.

SPILIOTIS, X.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KASITEROPOULOU, D.; LAMPRAKOPOULOS, S.; LOLOS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. (2014) **Valorization of Mill Scale Waste by its Incorporation in Fired Clay Bricks.** Key Engineering Materials, v.608, p. 8-13.

SOUZA. C.C. (2017) **Incorporação de resíduo sólido proveniente do processo de remoção de H<sub>2</sub>S no tratamento de gás natural em cerâmica vermelha.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes. 115 p.

TOLEDO, R. (2003) **Técnicas fototérmicas e de raios X para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes. 326 p.

U.S. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p.

VARVARA, D.A.I.; ACIU, C.; PICA, E.M.; SAVA, C. (2017) **Research on the Chemical Characterization of the Oily Mill Scale for Natural Resources Conservation**. Procedia Engineering, v. 181, p. 439-443.

VIEIRA, C. M. F. **Caracterização das argilas de Campos dos Goytacazes visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso**. 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Campos dos Goytacazes. 2001.

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, v. 46 n° 297, pp.14-17.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. (2006) **Cerâmica Argilosa Incorporada com Resíduo Oleoso Proveniente do Setor Petrolífero**. Revista Matéria, v. 11, n. 3, pp. 217 – 222.

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

VIEIRA, C. M. F.; MORAIS, A. S. C.; MONTEIRO, S. N. ; DELAQUA, G. C. G. **Teste industrial de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de vidro de lâmpada fluorescente**. Revista Cerâmica, v. 62, p. 376-385, (2016).

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORI JR., A. R. **Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução**. Cerâmica 37 (247),1991.