



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Faculdade de Engenharia

# Projeto e caracterização de composições cerâmicas com resíduos refratários industriais

**José Miguel Neto Alvares Nunes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Electromecânica**  
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

**Covilhã, outubro de 2015**



# Agradecimentos

Expresso o meu maior agradecimento ao meu orientador científico professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva, com quem tive um enorme prazer de trabalhar, pela sua enorme dedicação e apoio durante a realização deste trabalho. O seu apoio, interesse demonstrado pela realização deste estudo desde o primeiro momento, o enorme empenho na orientação, na partilha de conhecimento e na disponibilidade sempre que precisei de respostas, foi indispensável para a realização deste trabalho.

Exprimo o meu agradecimento à UBI pelas condições facultadas para a realização deste trabalho através da disponibilização dos meios laboratoriais do Departamento Engenharia Electromecânica, do Departamento Engenharia Civil e do Centro de Ótica.

Agradeço ao C-MAST (Centro de Ciência e Tecnologia Mecânica e Aeroespacial) pelo apoio na aquisição de consumíveis, serviços e pela participação num congresso internacional (Materiais 2015).

Agradeço à empresa *DURICAST, SA*, pela disponibilização dos resíduos de desmantelamento do revestimento refratário e à matéria-prima comercial coral A.

Agradeço ao Centro de Ótica da UBI pelas imagens SEM, análises EDX e DRX, em especial à Doutora Ana Paula Gomes e ao Sr. João Nuno.

Agradeço ao Professor João Castro Gomes (coordenador do C-MADE) a facilidade de acesso ao laboratório de materiais do departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da UBI, nomeadamente para os ensaios de densidade (picnómetro de Hélio).

Quero agradecer também aos meus pais e à minha avó, por sempre me apoiarem ao longo desta longa caminhada. Por último, agradeço aos meus amigos que sempre me apoiaram e sempre estiveram do meu lado durante o meu percurso académico.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.



# Resumo

Para produzir refratários é necessário o acesso a diversas matérias-primas naturais como argilas, areias de zircão, bauxites, caulinos, dolomites, grafite, entre outros. A disponibilidade destas matérias-primas concentram-se maioritariamente em países emergentes, com riscos de instabilidade política e socioeconómica. Desta forma, é esperado que países desenvolvidos promovam a aposta em tecnologias capazes de aumentar a eficiência das matérias-primas, reutilizar e reciclar os seus produtos, nomeadamente os refratários.

Neste trabalho foram caracterizados os resíduos provenientes do desmantelamento do revestimento refratário de um forno elétrico de indução usado na fundição de aço. Após a moagem do resíduo e divisão granulométrica aplicou-se uma metodologia de separação magnética com o objetivo de minimizar o número de impurezas. Posteriormente, com uma matriz de alta-alumina e agregados de resíduo, desenharam-se granulometricamente duas misturas (auto-escoante e vibrada), que após adição de dois teores de água (0,160 g/m<sup>2</sup> e 0,175 g/m<sup>2</sup>) obteve-se corpos de prova (100 mm x 25 mm x 25 mm) que se sinterizaram às temperaturas de 1350 e 1500 °C.

As propriedades físicas das misturas foram avaliadas através de ensaios de índice de fluidez, retração linear, porosidade, absorção de água e densidade. Determinou-se o módulo de rutura e o módulo de elasticidade dinâmico através de flexão em três pontos e velocidade de propagação ultrassónica, respetivamente. Foram também realizadas, análises mineralógicas (DRX) às diferentes amostras, de modo a avaliar quais as fases presentes às diferentes temperaturas de sinterização. As superfícies de fratura foram observadas através de microscopia ótica. A microestrutura das superfícies polidas foi analisada em SEM, procedendo-se à sua análise química elementar (EDX), de modo a observar a forma do grão, a interface matriz-agregado e eventuais impurezas. Por fim, compara-se o comportamento da melhor mistura com resíduo refratário, com uma mistura similar com refratário virgem (coral A).

Por último, é discutida a viabilidade da reutilização do resíduo refratário proveniente do desmantelamento do revestimento de fornos elétricos de fundição de aço, como agregado num novo produto refratário.

## Palavras-chave

Refratários, Reciclagem, Matérias-primas, Resíduo industrial.



# Abstract

In order to produce refractory materials, several raw materials are needed such as clay, zircon sands, kaolin, dolomites, graphite, bauxite and magnesite, among other types.

The availability of these raw materials is more evident in emerging countries that are close to politic and social-economic instabilities. For this reason, is to be expected that more countries promotes the use of technologies with capacities to improve the efficiency of the referred raw materials and to re-use and recycle its derived products, namely, refractories.

In this work, the waste from the dismantlement of the refractory lining of a steel melting electric induction oven was characterized. The waste was grinded and a granulometric division was applied. Subsequently, a magnetic separation methodology was applied to minimize the quantity of impurities. After, two granulometric mixes ( $q=0.21$  for self-flowing and  $q=0.26$  for pumping) were designed using an high-alumina matrix and waste aggregates. Two volume quantities of water ( $0.160 \text{ g/m}^2$  e  $0.175 \text{ g/m}^2$ ) were added to the mixes and, as result, test specimens ( $100 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ) were obtained after being synthetized under temperatures of  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Physical properties of the mixes were assessed based on flowability index, linear shrinkage, porosity, water absorption and density tests. The modulus of rupture and the dynamic young modulus were determined by three points bending and ultrasonic velocity pulse propagation tests. Also, mineralogical analysis was performed the different samples in order to determine which phases were present in the distinct synthesis temperatures. Fracture surfaces were observed through optical microscopy. The polished surfaces microstructures were analyzed in SEM followed by its chemical elemental assessment in order to evaluate the grain shape, the matrix-aggregate interface and eventually impurities. The best mixture composed by the refractory waste are compared with similar mixtures of raw refractory material (coral A).

Finally, is presented a discussion about the viability of the reutilization the waste obtained from the dismantlement of the refractory coating of steel melting electric oven as agglomerate in a new refractory product.

## Keywords

Refractories, Recycling, Raw-materials, Industrial waste.



# Índice

1 Introdução .....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.2.1 Objetivo Geral.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos.....	2
1.3 Organização da dissertação .....	3
2 Estado da arte.....	5
2.1 Refratários.....	5
2.2 Mercado dos refratários e do aço .....	6
2.2.1 Tendências na indústria dos refratários .....	9
2.3 Os materiais e o ambiente.....	10
2.3.1 Matérias-primas .....	11
2.3.2 Matérias-primas críticas na UE .....	12
2.3.3 Matérias-primas para os refratários .....	14
2.4 Reciclagem de Refratários.....	14
2.4.1 Exemplos de sucesso na reciclagem de refratários .....	15
3 Materiais e metodologia experimental .....	19
3.1 Preparação da matéria-prima.....	19
3.1.1 Moagem do resíduo refratário .....	19
3.1.2 Caracterização granulométrica da matéria-prima .....	19
3.1.3 Separação do resíduo refratário.....	20
3.1.4 Densidade das matérias-primas .....	22
3.2 Desenho das misturas.....	22
3.3 Fabrico dos corpos de prova .....	23
3.3.1 Processo de dosagem.....	24
3.3.2 Processo de mistura .....	25
3.3.3 Processo de secagem .....	25
3.3.4 Processo de sinterização .....	26
3.4 Técnicas de caracterização .....	27
3.4.1 Índice de Fluidez.....	27
3.4.2 Retração linear .....	28
3.4.3 Módulo de Rutura .....	29
3.4.4 Porosidade, densidade e absorção de água .....	30
3.4.5 Medição da velocidade de propagação dos ultra-sons.....	31
3.5 Análise química e estrutural .....	33
3.5.1 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) .....	33

3.5.2 Difração de raios X (DRX).....	34
4 Análise de resultados .....	37
4.1 Separação magnética .....	37
4.2 Composição química do resíduo refratário .....	38
4.3 Desenho das Misturas .....	39
4.4 Índice de fluidez .....	40
4.5 Corpos de prova .....	42
4.6 Retração linear .....	43
4.7 Módulo de Rutura (MOR) .....	44
4.7.1 Superfícies de fratura dos corpos de prova .....	45
4.8 Resultados dos ensaios de porosidade, densidade e absorção de água .....	46
4.8.1 Densidade aparente e densidade de corpo.....	46
4.8.2 Porosidade aparente .....	47
4.8.3 Absorção de água .....	48
4.9 Módulo de elasticidade dinâmico ( $E_{dyn}$ ) .....	49
4.10 Análises mineralógicas.....	50
4.11 Análises microestruturais .....	53
4.11.1 Análises microestruturais e elementares (EDX).....	55
4.11.2 Análise das impurezas .....	58
4.12 Comparação dos resultados.....	61
4.12.1 Comparação do índice de fluidez.....	61
4.12.2 Comparação da retração linear .....	62
4.12.3 Comparação do módulo de rutura (MOR) .....	63
4.12.4 Comparação dos resultados dos ensaios de porosidade, densidade e absorção de água .....	64
5 Conclusão e Sugestões.....	67
5.1 Conclusões.....	67
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	69
Referências Bibliográficas.....	71
Anexos .....	75
Anexo A - Separação por densidade .....	76

# Lista de Figuras

Figura 2.1 - A anual produção mundial dos 23 materiais que a sociedade industrializada depende [3].

Figura 2.2 - Procura mundial de refratários, adaptado de [14].

Figura 2.3 - a) Consumo de refratários no final de 2012 [18]; b) Produção mundial de aço [14].

Figura 2.4 - Produção anual de cimento e aço desde 1995 [7].

Figura 2.5 - Produção anual de refratários monolíticos no Japão, desde 1980 [17].

Figura 2.6 - Estrutura de preços da magnesita Chinesa: custos de material, taxas de exportações e transporte para a UE [19].

Figura 2.7 - Comparação das matérias-primas críticas na UE entre 2010 e 2013 [2].

Figura 2.8 - Comparação entre as fontes primárias das 54 matérias-primas com as fontes primárias das 20 matérias-primas críticas [2].

Figura 2.9 - Processo de reciclagem adotado pela *Nippon Steel*. Adaptado de [7].

Figura 2.10 - Comparação do destino dos resíduos refratários entre 2001 e 2005 [7].

Figura 3.1 - Agitador de peneiras *retcsh* modelo AS2000 *control*.

Figura 3.2 - Técnicas utilizadas pela *Nippon Steel* para a separação magnética industrial do resíduo refratário [7].

Figura 3.3 - Exemplo da separação magnética utilizada.

Figura 3.4 - Equipamento utilizado para determinar a densidade das matérias-primas.

Figura 3.5 - Balança *OHAUS* modelo *TP2KS* utilizada na pesagem dos ingredientes das misturas.

Figura 3.6 - Procedimento de mistura: a) misturadora *Tecnotest* modelo *B205/X5* [ref google]; b) mistura no estado seco; c) homogeneização da mistura húmida [40].

Figura 3.7 - Processo de secagem: a) repouso dos provetes ao ar ambiente; b) estufa utilizada para secagem dos provetes.

Figura 3.8 - *Mufla Termolab* utilizada na sinterização dos corpos de prova.

Figura 3.9 - Curvas de sinterização dos corpos de prova.

Figura 3.10 - Representação do recipiente tronco-cônico e do procedimento para determinar o índice de fluidez, de acordo com a norma *ASTM C230*.

Figura 3.11 - Espalhamento da mistura a seco e as direções consideradas para medir o *Desp*.

Figura 3.12 - Máquina universal de ensaios utilizada.

Figura 3.13- Geometria do ensaio de flexão em três pontos.

Figura 3.14- Equipamento *TICO Proceq* em funcionamento.

Figura 3.15- Representação dos três métodos de leitura: a) método direto; b) método semi-direto; c) método indireto [51].

Figura 3.16 - Microscópio eletrônico de varrimento modelo *Hitachi S-3400N* com detetor *Brucker Quantax 400* e software de aquisição *Espirit 1.9* [54].

Figura 3.17 - Polideira *Struers* modelo *RotoPol-21*.

Figura 3.18 - Equipamento de difração de raios X da marca *Rigaku* modelo *DMAX IIIIC*.

Figura 4.1 - Volume de partículas contaminadas separadas magneticamente, de acordo com o seu tamanho [55].

Figura 4.2 - Curva de distribuição otimizada e respectivo módulo de distribuição segundo *Andreasen*, neste caso para  $q=0,21$  [55].

Figura 4.3 - Curva de distribuição otimizada e respectivo módulo de distribuição segundo *Andreasen*, neste caso para  $q=0,26$  [55].

Figura 4.4 - Índice de fluidez para as diferentes misturas a seco e húmidas [55].

Figura 4.5 - Testes de fluidez efetuados para as misturas húmidas: a) Mistura auto-escoante; b) Mistura vibrada.

Figura 4.6 - Corpos de prova e respectivas terminologias: a) Corpos de prova sinterizados a  $1350^{\circ}\text{C}$ ; b) Corpos de prova sinterizados a  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Figura 4.7 - Retração linear durante a sinterização dos corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

Figura 4.8 - Módulo de rutura dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

Figura 4.9 - Imagens das superfícies de fratura: a) provetes com módulo de distribuição  $q=0,21$ ; b) provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$ .

Figura 4.10 - Densidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, temperatura de sinterização e teor de água.

Figura 4.11 - Densidade de corpo real dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização.

Figura 4.12 - Porosidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

Figura 4.13 - Absorção de água dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização.

Figura 4.14 - Módulo de elasticidade dinâmico dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

Figura 4.15 - Análises DRX para os provetes com módulo de distribuição 0,21, teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, variando a temperatura de sinterização (1350°C e 1500°C) [55].

Figura 4.16 - Análises DRX para os provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$ , teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, variando a temperatura de sinterização (1350°C e 1500°C).

Figura 4.17 - Imagens SEM de baixa ampliação (100x) das superfícies polidas dos corpos de prova com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>: a) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1350°C; b) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1500°C; c) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1350°C; d) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1500°C [55].

Figura 4.18 - Imagens SEM de elevada ampliação (1000x) das superfícies polidas dos corpos de prova com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>: a) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1350°C; b) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1500°C; c) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e

temperatura de sinterização de 1350°C; d) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1500°C.

Figura 4.19 - Microestrutura e análise EDX do corpo de prova B1 (módulo de distribuição 0,21, teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, e 1350°C), com vista da interface entre o agregado e a matriz para uma ampliação de 903x.

Figura 4.20 - Imagem da microestrutura e áreas onde se realizou EDX do corpo de prova B6 (módulo de distribuição 0,21, teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, e 1500°C). Observa-se a interface entre o agregado e a matriz. Ampliação de 789x [55].

Figura 4.21 - Imagem da microestrutura e áreas onde se realizou as análises EDX do corpo de prova D4 (módulo de distribuição 0,26, teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, e 1350°C). Observa-se a interface entre o agregado e a matriz. Ampliação de 646x.

Figura 4.22 - Imagem da microestrutura e áreas onde se realizou a análise EDX do corpo de prova D6 (módulo de distribuição 0,26, teor de água 0,175 g/cm<sup>2</sup>, e 1500°C). Vista da interface entre o agregado e a matriz. Ampliação de 160x.

Figura 4.23 - Imagem SEM e análise EDX de um agregado alongado de cor branca no corpo de prova D4, com módulo de distribuição 0,26, com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização de 1350°C.

Figura 4.24 - Imagem SEM e análise DRX de um agregado poroso no corpo de prova D4, com módulo de distribuição 0,26, com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização 1350°C.

Figura 4.25 - Imagem SEM e análise EDX de partículas brancas no corpo de prova B1, com módulo de distribuição q=0,21, com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização de 1350°C.

Figura 4.26 - Imagem SEM e análise EDX de partículas brancas no corpo de prova B6, com módulo de distribuição q=0,21, com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização de 1500°C.

Figura 4.27 - Comparação do índice de fluidez das misturas a húmido.

Figura 4.28 - Comparação da retração linear durante a sinterização dos corpos de prova, em função do teor de água e temperatura de sinterização.

Figura 4.29 - Módulo de rutura dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

Figura 4.30 - Densidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

Figura 4.31 - Densidade de corpo dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

Figura 4.32 - Porosidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

Figura 4.33 - Absorção de água dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

Figura A.1 - Resultado da separação por vibração: a) Recipiente (diâmetro 70mm) com resíduo refratário após a separação; b) Recipiente (diâmetro 40mm) com resíduo refratário após a separação.



# Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Distribuição granulométrica das matérias-primas.

Tabela 3.2 - Densidade das matérias-primas.

Tabela 3.3 - Composição e área superficial específica de cada mistura

Tabela 4.1 - Composição química do resíduo refratário não contaminado.

Tabela 4.2 - Composição química do resíduo refratário contaminado.

Tabela 4.3 - Designação das misturas e respectivos teores de matriz e agregado.

Tabela 4.4 - Representação dos nomes atribuídos a cada corpo de prova.

Tabela 4.5 - Composição da mistura com agregado “puro”.



# Lista de Acrónimos

ASTM	“American Society for Testing and Materials”
BS	“British Standards”
CPFT	“Cumulative Percentage Finer Than D”
DIN	“Deutsches Institut für Normung”
DRI	“Direct-reduced iron”
DRX	“X ray diffractometry”
EDS	Espectroscopia dispersiva de Raios-X
EDX	“Energy Dispersive X-ray”
EUA	Estados Unidos da América
ISO	“International Standards Organization”
MOR	“Modulus of Rupture”
MR	Materiais refratários
PRE	Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Refratários
REE	“Rare Earth Elements”
RMI	“Raw Materials Initiative”
SEM	“Scanning Electron Microscopy”
SSA	“Specific Surface Area”
UE	União Europeia
UNI	“Ente Nazionale Italiano di Unificazione”
UPVT	“Ultrasonic Pulse Velocity Method”
WTO	“World Trade Organization”



# 1 Introdução

No presente capítulo é feito um enquadramento da importância do trabalho desenvolvido nesta dissertação, bem como o motivo que levou a estudar a viabilidade da reciclagem dos resíduos refratários provenientes do desmantelamento de fornos de indução de uma empresa de fundição de aço (Duricast, Águeda).

## 1.1 Motivação

Nos dias de hoje, a população mundial continua em constante crescimento assim como as taxas de consumo de bens materiais. Desta forma, futuramente, o acesso a matérias-primas tornar-se-á cada vez mais limitado e valioso. Esta tendência tem vindo a tornar a reciclagem uma opção mais viável e comum no meio empresarial, uma vez que permite às empresas criarem vantagens competitivas utilizando modelos de reciclagem adequados [1]. Embora a importância de matérias-primas energéticas, como o petróleo e o gás sejam frequentemente destacadas, recentemente economias como as da UE, EUA e Japão, tem-se debatido com uma crescente preocupação de garantir o acesso de forma confiável e sustentável a matérias-primas não energéticas [2].

Os principais materiais usados anualmente pela sociedade industrializada são o carvão, o petróleo, os metais e as cerâmicas [3]. Refratários são materiais cerâmicos concebidos para suportar altas temperaturas, e estão sujeitos a variações bruscas de temperatura, tensões mecânicas elevadas, ataques químicos severos, entre outros [4]. Empresas que produzem metais, cerâmicas, cimentos e vidros, usam refratários. Neste sentido os materiais refratários (MR) têm uma grande importância na produção de vários produtos indispensáveis à sobrevivência e desenvolvimento da população mundial, como referiu *William Lee e Robert Moore* “*Sem refratários, a maioria dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos dos últimos 100 anos não teriam acontecido*” [5].

Para produzir refratários é necessário o acesso a diversas matérias-primas naturais como argilas, areias de zircão, bauxites, caulinos, dolomites, grafite, entre outros [6]. A maioria destas matérias-primas concentram-se em grandes quantidades nos países emergentes, o que leva a que estes apliquem elevadas taxas às suas exportações ou que as reivindiquem para consumo interno, pondo em causa as economias de países desenvolvidos dependentes destas matérias-primas [2]. Desta forma é esperado que países desenvolvidos, como os EUA, a UE e o Japão, futuramente apostem em tecnologias capazes de aperfeiçoar ou reutilizar e reciclar os seus produtos, nomeadamente os refratários.

Além destes problemas relativos à dificuldade de obtenção de matéria-prima, nos últimos anos várias empresas têm vindo a deparar-se com outra problemática referente à quantidade de MR que são desperdiçados e despejados em aterros. Na siderurgia, os MR são utilizados no fabrico de ferro e de aço, sendo utilizados no revestimento dos fornos de fundição e em processos de refinação e transporte [7]. Quando os MR chegam ao fim da sua vida útil, são substituídos por refratários fabricados a partir de matéria-prima virgem, sendo os refratários usados normalmente despejados em aterros, o que resulta num grande desperdício de valiosos recursos naturais [4].

Do ponto de vista da minimização de resíduos industriais que são despejados em aterros, a reciclagem de refratários é agora mais importante do que nunca. A gestão de resíduos, é uma questão muito importante da perspectiva da saúde pública uma vez que traz consequências para o meio ambiente. Por outro lado, o aumento da quantidade de resíduos que têm de ser despejados em aterros traz custos associados para as empresas. [8]. A aposta na reciclagem ou na reutilização de refratários possibilita a redução de aterros e por consequência reduz o impacto ambiental causado. Apesar da mentalidade no que diz respeito à reciclagem de refratários estar a mudar, ainda existe um longo caminho a percorrer, pois a grande maioria das empresas opta por não fazer reciclagem devido aos custos da matéria-prima virgem ainda compensar em comparação com a tecnologia de reciclagem [1].

## **1.2 Objetivos**

O desmantelamento de revestimentos refratários produz resíduos industriais que têm de ser despejados em aterros, o que acarreta elevados custos para as empresas, desde o custo do transporte até às taxas de aluguer do espaço no terreno. Foi então proposto que fosse realizada uma análise sobre a possibilidade de reutilizar ou reciclar estes resíduos provenientes do desmantelamento dos revestimentos refratários utilizados nos fornos elétricos de indução de aço.

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Usando resíduo refratário reciclado, proveniente do desmantelamento de revestimentos de fornos elétricos de fundição, pretende-se construir um betão refratário e compará-lo com outro betão refratário construído com material refratário virgem.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

Realizar uma separação do resíduo refratário, através de uma técnica de separação por vibração e magnética, com o objetivo de minimizar o número de impurezas do resíduo.

Desenhar duas misturas (auto-escoante e vibrada) utilizando o resíduo resultante da separação como agregado numa matriz de alta alumina.

Verificar o efeito da aplicabilidade do modelo teórico de empacotamento de partículas (modelo de *Andreasen*) na reologia de partículas e de pastas.

Implementar uma metodologia de trabalho experimental adequada ao processamento de misturas a húmido.

Avaliar o efeito do módulo de distribuição, do teor de água e da temperatura de sinterização na produção dos corpos de prova.

Analisar as propriedades fundamentais do produto final, tais como a resistência mecânica, retração linear, densidade, a porosidade, o mecanismo de fratura, a formação de fases refratárias, a microestrutura e quantificar eventuais impurezas.

Comparar as propriedades dos corpos de prova, produzidos com resíduo refratário, com os corpos de prova produzidos com material refratário virgem.

### **1.3 Organização da dissertação**

No capítulo 2 é feita uma revisão da literatura introduzindo conceitos fundamentais sobre a classificação de materiais refratários, o mercado dos refratários, tendências futuras na indústria dos refratários e as matérias-primas críticas. Por último são apresentadas questões ambientais e a necessidade de reciclagem de matérias-primas, faz-se ainda um sumário de casos de sucesso de reciclagem de materiais refratários.

No capítulo 3 faz-se uma descrição das metodologias de trabalho e descreve-se e caracteriza-se as matérias-primas. São descritos os métodos adotados para separar o resíduo refratário, descreve-se os procedimentos efetuados para o fabrico dos corpos de prova e por último são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas.

No capítulo 4 são analisados os resultados da separação do resíduo refratário, os resultados da otimização da densidade de empacotamento das misturas, o índice de fluidez das misturas e os resultados de caracterização (módulo de rutura, porosidade, densidade de corpo, etc). São ainda realizadas análises mineralógicas e microestruturais. No final deste capítulo são comparados os resultados dos corpos de prova, produzidos com resíduo refratário, com os que foram produzidos com material refratário virgem.

No capítulo 5 segue-se a síntese das principais conclusões obtidas no decurso do trabalho e aponta-se também um conjunto de sugestões relevantes para trabalhos futuros.



## 2 Estado da arte

Ao longo deste capítulo faz-se um sumário de casos de estudo de sucesso de reciclagem de materiais refratários. Referem-se diversas aplicações para diferentes tipos de refratários e introduzem-se conceitos fundamentais sobre a classificação de materiais refratários e materiais críticos.

### 2.1 Refratários

Os materiais refratários (MR) inserem-se na categoria das cerâmicas técnicas. Essencialmente, define-se um material refratário como um material cerâmico otimizado, capaz de suportar temperaturas elevadas, diversas ações mecânicas, químicas e oscilações térmicas [9], [10]. Diferentes tipos de MR podem ser sintetizados de acordo com a natureza das matérias-primas e do processo utilizado. O desempenho de um refratário (resistência ao calor, corrosão, erosão e choque térmico) está diretamente relacionado com a riqueza dos minerais utilizados, tais como por exemplo mulita, *corundum*, periclase, dolomite, espinela e alumina [10].

Os países produtores conceberam normas onde referem as condições para que se possa considerar que os materiais são refratários, como as normas *DIN B 40001*, *UNI 4450* ou, as recomendações da Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Refratários (PRE), da *International Standard Organization (ISO)* e da *British Standards (BS)*, que estabelecem quando, e em que condições de ensaio, é que um material pode ser considerado refratário. Em geral, um material cerâmico é considerado refratário, se resistir sem fundir, amolecer ou deformar a uma temperatura superior a 1500°C [6].

Os refratários podem ser classificados relativamente à sua composição química (ácidos, básicos ou neutros) e quanto ao método de instalação (moldados ou não moldados). Esta classificação é bastante importante para os produtores de metais, uma vez que eles escolhem o tipo de refratário de acordo com a compatibilidade com as suas práticas metalúrgicas [4].

Os refratários ácidos são produzidos essencialmente através de materiais como sílica e argila. Em geral, os refratários ácidos tendem a ser usados a temperaturas mais baixas e são menos dispendiosos do que as outras classes de refratários [4]. Estes refratários são resistentes a escórias ácidas (ricas em sílica), por outro lado reagem rapidamente com escórias básicas [6], [11].

Os refratários básicos mais comuns são constituídos por magnésia, espinela e dolomite. Normalmente estes materiais apresentam, dentro da classe dos refratários, maior refratariedade, logo são usados em processos que envolvem temperaturas mais elevadas [4].

Os refratários básicos são resistentes a escórias básicas (ricas em magnésia), mas reagem com escórias ácidas [6], [11].

A produção de refratários constituídos por crómio tem diminuído ao longo das últimas décadas devido a problemas ambientais relacionados com a formação de crómio hexavalente ( $\text{Cr}_6$ ). Deste modo, os refratários constituídos por alumina são os mais utilizados, quando nos referimos à classe dos refratários neutros. Estes materiais são muito utilizados na metalurgia devido ao seu ponto alto de fusão, preço moderado e a possibilidade de serem utilizados tanto em ambientes ácidos como básicos [4].

Outra forma de classificar os refratários, além da sua composição química, é classificar de acordo com o método de instalação. Estes podem ser moldados, ou seja, são produtos preformados, normalmente prensados, cujas propriedades finais são desenvolvidas após a sinterização a temperaturas suficientemente elevada, para que se estabeleça uma ligação cerâmica entre os grãos da matriz refratária. A “cozedura” pode ser realizada antes da instalação ou no local de instalação. A vantagem de usar refratários pré moldados é que estes não necessitam de pós secagem antes do arranque da unidade, possuem uma boa resistência mecânica, à corrosão e à erosão. Por outro lado têm as suas desvantagens como o transporte, a instalação, o facto de em alguns casos poderem aparecer fissuras devido ao coeficiente de expansão térmico em geometrias mais complexas e de possuírem juntas de dilatação [4], [6].

Os refratários não moldados (monolíticos) são fornecidos em mistura de pós e são instalados no local (*in situ*), através de bombeamento e vibração para remover o ar e permitir o enchimento total [12]. Este tipo de instalação tem a vantagem de fazer com que o refratário seja ajustável a qualquer tipo de geometria, de fácil montagem, tenha uma boa resistência ao choque térmico e não possua juntas de dilatação. Por sua vez a qualidade final do MR será altamente dependente dos procedimentos de mistura e instalação utilizados [4], [6].

Atualmente, tudo aquilo de que a sociedade moderna depende e tudo o que consome, desde a alimentação, saúde, segurança e mobilidade, depende direta ou indiretamente, de processos de fabrico realizados a altas temperaturas. Os processos de fabrico referidos incluem a produção, moldagem ou tratamento de metais, cerâmicas, incluindo o vidro, e cimentos, materiais eletrónicos, combustíveis, diversos produtos químicos, orgânicos e inorgânicos, entre outros. Os refratários industriais tornam possível e economicamente viável, realizar estes processos que requerem altas temperaturas [13].

## **2.2 Mercado dos refratários e do aço**

Desde o final do século XIX e início do século XXI, têm-se verificado um aumento acentuado da população mundial. O crescimento é o sangue que dá vida às economias impulsionadas pelo consumidor, uma economia que não está a crescer, está estagnada, doente (termo utilizado

pelos economistas). As empresas também parecem precisar de crescimento para sobreviver e todos estes crescimentos causam um aumento do consumo de materiais e energia [3].

Globalmente consome-se 10 mil milhões de toneladas de materiais de engenharia por ano, uma média de 1,5 toneladas por pessoa, embora não seja distribuído desta forma. Através da Figura 2.1 pode se ter uma perspetiva da quantidade dos materiais mais produzidos anualmente de que a sociedade industrializada depende. No extremo esquerdo do gráfico estão os combustíveis fósseis, carvão e petróleo, que atualmente se consome: uns colossais 9 mil milhões de toneladas por ano! Logo a seguir vêm os metais, dominados pela produção de aço. A escala do gráfico é logarítmica o que faz parecer que a produção de aço seja apenas um pouco superior à produção do alumínio, mas na realidade o consumo de aço excede, por um fator de 10, todos os outros metais somados. Maior ainda é o consumo de cerâmicas, neste caso dominado pelo betão [3].

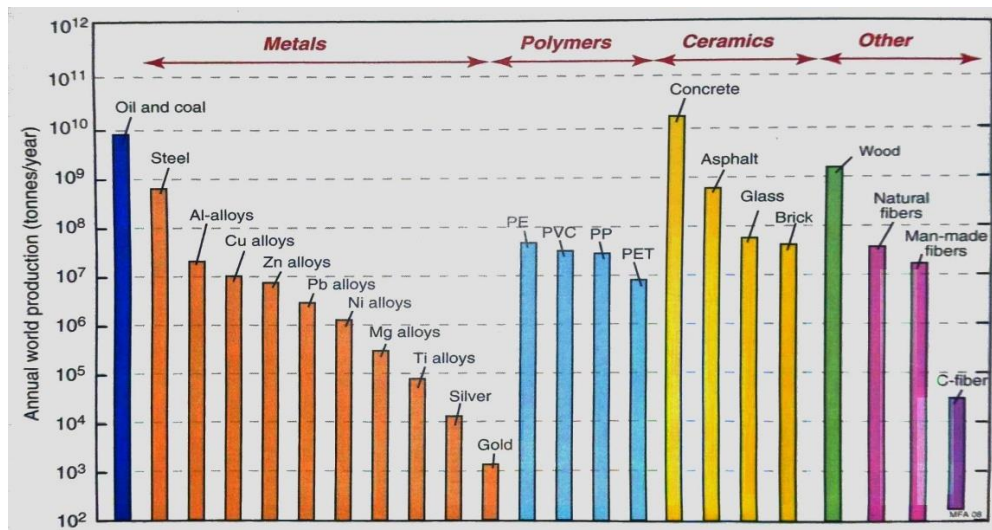


Figura 2.1 - A anual produção mundial dos 23 materiais que a sociedade industrializada depende [3].

A procura mundial de refratários tem aumentado nos últimos anos (Figura 2.2). Em 2007, a procura foi de 38,1 milhões de toneladas gerando receitas de 22,9 mil milhões de dólares. Em 2009 houve uma diminuição da procura no entanto em 2012 a procura chegou aos 40 milhões de toneladas [14], [15]. De acordo com um estudo realizado no início de 2013 pelo grupo *The Freedonia*, a procura de refratários deverá atingir os 46,3 milhões de toneladas até 2016 [14], [16], [17].

A Ásia domina a procura de refratários, em 2012 correspondia a dois terços da procura total, com a China a ser o principal consumidor. A procura de refratários na Europa Ocidental diminuiu bastante com a crise económica registada em 2008, tendo a partir de 2012 registado um ligeiro acréscimo. No entanto os valores registados em 2014 não foram superiores aqueles que foram registados antes da crise económica. Além disso, a América do Norte encontra-se abaixo do

nível registado antes da crise económica, enquanto a América Latina e a Europa Oriental estão a ganhar cotas no mercado [14], [15].

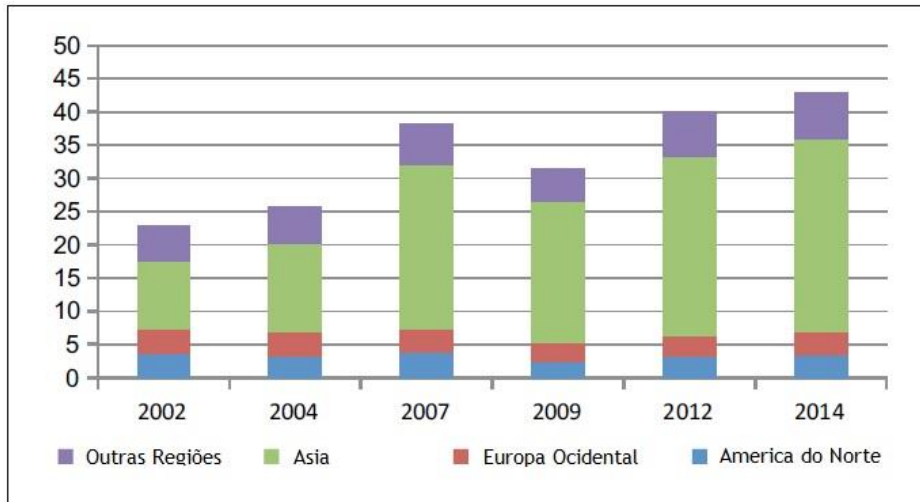


Figura 2.2 - Procura mundial de refratários, adaptado de [14].

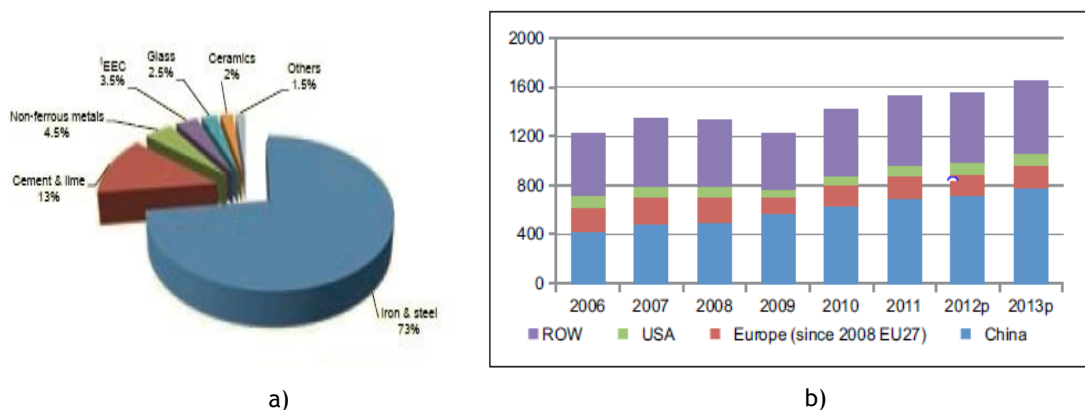


Figura 2.3 - a) Consumo de refratários no final de 2012 [18]; b) Produção mundial de aço [14].

O consumo mundial de MR está fortemente vinculado à indústria siderúrgica (Figura 2.3a). Em 2012, o consumo de refratários por parte deste setor foi de 73%, seguindo-se as indústrias do cimento (13%) e dos materiais não-ferrosos (4,5%). O futuro da procura de MR estará largamente dependente do crescimento da produção de aço e de ferro [18]. Na Figura 2.4 é possível ver a linha de crescimento da produção global de cimento e aço desde 1995. A produção destes materiais aumentou 3,5% e 3% respetivamente em 2013, o que também foi bom para a indústria refratária, uma vez que estas indústrias estão diretamente relacionadas [14], [17].

Em 2012, a produção global de aço foi de cerca de 1,55 mil milhões de toneladas (Figura 2.3b), para o ano de 2015 está previsto um volume de produção até 1,75 mil milhões de toneladas. A China produziu 49% do aço total, em 2012, assim não é surpreendente que a China seja também líder mundial na produção de refratários, com 28,2 milhões de toneladas produzidos nesse

mesmo ano [14], [17]. Entre 2012 e 2020, estima-se que a produção de aço mundial deva crescer em média 3,5% por ano, sendo o Médio Oriente a obter o maior crescimento com 5,5% por ano, seguido da Ásia que irá crescer cerca de 4,1% por ano. Este aumento na procura irá ser ligeiramente compensado pela redução global do consumo de refratários por tonelada de aço produzido, devido ao aperfeiçoamento dos métodos de produção de aço e ao aumento da qualidade dos materiais refratários [18].

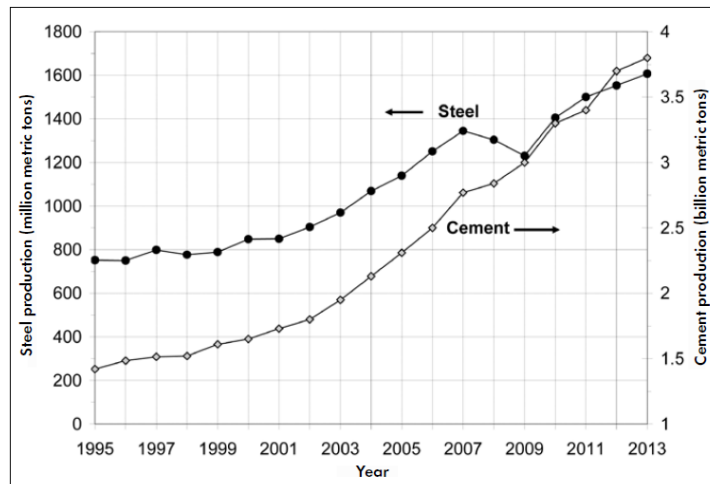


Figura 2.4 - Produção anual de cimento e aço desde 1995 [7].

A produção europeia de MR corresponde a cerca de 14% da produção mundial, devido à grande qualidade dos seus produtos, que são na maioria exportados. A indústria refratária fornece aproximadamente 17% dos 21 mil milhões de euros do mercado mundial. A indústria refratária europeia emprega cerca de 28000 trabalhadores e produz cerca de 5,5 milhões de toneladas de cerâmicas refratárias anualmente, avaliadas em cerca de 3,6 mil milhões de euros [19].

### 2.2.1 Tendências na indústria dos refratários

Os avanços contínuos na tecnologia dos refratários resultou em produtos com uma vida útil maior e com um melhor desempenho. Ao longo das décadas, a diminuição da taxa de consumo de refratários pela indústria do aço ilustra bem este ponto. Entre 1950 e 2010, a média global da taxa de consumo de refratários pela indústria siderúrgica diminuiu de 61 para 15 kg por tonelada de aço produzido. Em 2013 as empresas siderúrgicas mais eficientes de alguns países consumiram cerca de 7 a 8 kg por tonelada de aço produzido [17].

Os inúmeros melhoramentos ao longo das décadas resultaram num aumento do tempo de vida útil dos revestimentos refratários utilizados nos fornos de fundição, o que permitiu um aumento do tempo de trabalho das linhas de produção resultando em benefícios de custos para as empresas. Estas melhorias permitiram que por exemplo, os refratários utilizados nos fornos de fusão de vidro aumentassem de 8 para 14 ou 15 anos o seu tempo de vida útil. Em contraste, o

desempenho do refratário pode por vezes diminuir, geralmente quando as condições de operação são mais severas, tais como temperaturas mais elevadas, mais tempo de exposição e mais aditivos químicos [17].

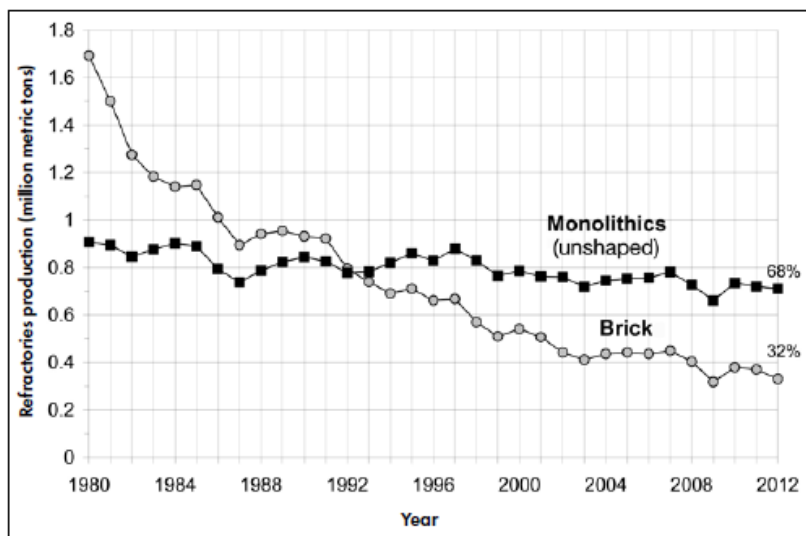


Figura 2.5 - Produção anual de refratários monolíticos no Japão, desde 1980 [17].

Outra importante tendência na indústria dos refratários é a diminuição do uso de refratários moldados ou pré formados (tijolos, blocos), em detrimento dos refratários monolíticos (Figura 2.5). Em 2012 a produção de monolíticos no Japão foi 68% do mercado, o que equivale ao dobro da produção de refratários moldados.

## 2.3 Os materiais e o ambiente

Nós não “usamos” simplesmente os materiais, nós somos totalmente dependentes deles. Há cerca de 300 anos atrás, a atividade humana subsistia quase totalmente com materiais renováveis, tais como a pedra, madeira, couro, fibras naturais, entre outros. Alguns não-renováveis como o ferro, cobre, latão e zinco eram utilizados em quantidades tão pequenas, para fins práticos, que eram praticamente inesgotáveis. Depois, progressivamente, a natureza dessa dependência mudou. Aos poucos a dependência de materiais não-renováveis superou a dos renováveis e no final do século XX a nossa dependência dos materiais é quase total [3].

Toda a atividade humana tem impacto no meio ambiente onde vivemos. Parte deste impacto provém do fabrico, do uso e do desperdício de produtos, que são, sem exceção, feitos de materiais. Os materiais e a energia necessária para fazê-los e moldá-los são provenientes de recursos naturais, os quais não são infinitos, no entanto até recentemente eles pareciam ser. Nos séculos XVIII, XIX e XX estes recursos aparentavam ser infinitos pois a taxa de descoberta de novas fontes de recursos naturais ultrapassava sempre a taxa de consumo. Essa percepção agora está mudada e percebeu-se que estamos a aproximar-nos de certos limites fundamentais.

A escalada na procura das matérias-primas minerais e a sua localização na crosta terrestre levam a que seja importante promover a reciclagem e também a uma gestão mais eficaz das reservas [3], [20].

### 2.3.1 Matérias-primas

As matérias-primas são fundamentais para a economia Europeia, e a sua existência é fundamental para o crescimento da economia e do emprego de modo a sustentar a qualidade de vida da população. Todos os países dependem de matérias-primas, isto é particularmente evidente na Europa onde essa dependência está intimamente ligada a toda a economia. Estima-se que 30 milhões de postos de trabalho na UE estão diretamente dependentes do acesso a matérias-primas, no entanto, é reduzida a produção primária dentro dos Estados-Membros [2], [21].

Recentemente o acesso de forma sustentável e confiável a matérias-primas não energéticas, tem sido um motivo de preocupação para economias desenvolvidas como a UE, EUA e o Japão. Neste sentido, em 2008, a Comissão Europeia lançou a “*Raw Materials Initiative (RMI)*” que tem como objetivo gerir as questões relacionadas com as matérias-primas na UE [2], [20], [21]. A estratégia da UE em relação às matérias-primas centra-se em três pontos. O primeiro é garantir o acesso a matérias-primas nos mercados internacionais ao abrigo das mesmas condições que outros concorrentes industriais. Neste sentido em 2009 a UE, juntamente com os EUA e o México lançaram uma queixa à WTO (*World Trade Organization*) contra as restrições de exportações impostas pela China sobre várias matérias-primas, incluindo a bauxite, magnesite, zinco o silício, entre outros [2], [22], [23].

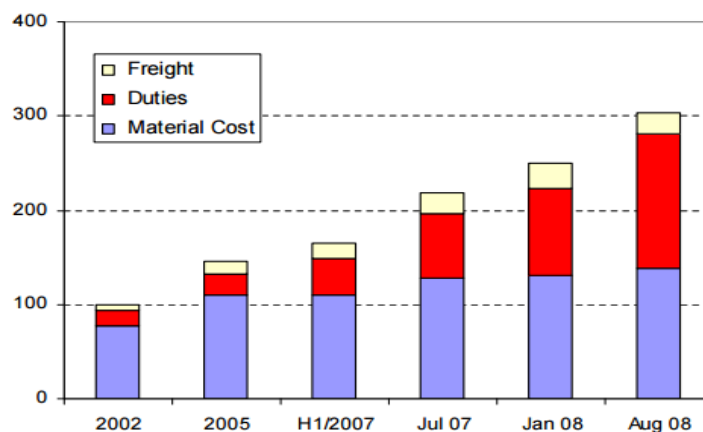


Figura 2.6 - Estrutura de preços da magnesita Chinesa: custos de material, taxas de exportações e transporte para a UE [19].

Esta medida foi essencial para a UE uma vez que a China tinha vindo a aumentar significativamente os preços das matérias-primas nos últimos anos. Veja-se o caso específico

da magnesite, desde 2002 o preço no mercado interno Chinês aumentou 80%, principalmente devido aos custos mais elevados da energia. Para os compradores estrangeiros (UE, EUA, Japão, etc), devido aos custos de transporte e às taxas de exportações impostas pela China, o valor da magnesite aumentou mais de 250% até 2008 (Figura 2.6)[19], [24]. Em Dezembro de 2012 os planos Chineses de implementar tarifas já não incluíram taxas de exportação para algumas destas matérias-primas mencionadas anteriormente [2], [22], [23].

O segundo ponto é definir o enquadramento correto dentro da UE de modo a promover o abastecimento sustentável de matérias-primas através de fontes Europeias. Deste modo uma das iniciativas passa por reduzir os encargos administrativos para as empresas aquando da abertura de uma mina ou pedreira. O último ponto passa por impulsionar a eficiência e a reciclagem dos recursos [22].

### **2.3.2 Matérias-primas críticas na UE**

No âmbito da primeira iniciativa (RMI) a Comissão Europeia juntamente com um grupo de peritos “*The ad-oc Working Group*”, realizaram um relatório onde descrevem uma lista de matérias-primas críticas para a UE. A primeira criticidade de matérias-primas foi publicada em 2010, tendo sido identificadas catorze como sendo críticas, de uma lista de quarenta com risco. No exercício efetuado em 2013 foram analisadas cinquenta e quatro matérias-primas aplicando os mesmos critérios de seleção. Uma matéria-prima é considerada crítica quando os riscos de escassez de oferta e os seus impactos na economia são mais elevados em comparação com a grande maioria das outras matérias-primas. Existem dois tipos de riscos a ser considerados, o primeiro é o risco da disponibilidade da matéria-prima tendo em conta a estabilidade político-económica dos países produtores, o nível de concentração da produção, a possibilidade de substituição e a taxa de reciclagem. Outro risco está relacionado com a necessidade da redução dos impactos ambientais por parte dos países poluidores, de modo a proteger o ambiente [2], [20], [22].

Em 2013 a lista de matérias-primas críticas cresceu face à lista de 2010. Dos cinquenta e quatro materiais analisados, vinte foram considerados como críticos. Esta nova lista inclui treze dos materiais identificados no primeiro relatório, onde apenas o tântalo saiu desta lista e seis novos materiais entraram para a lista (borato, crómio, carvão de coque, magnesite, rocha fosfática e silício metálico) [2]. Na Figura 2.7 estão sumariadas as mudanças entre a lista de matérias-primas críticas em 2010 e 2013.

É de referir ainda que todas as matérias-primas, mesmo não sendo críticas, são importantes para a economia Europeia, portanto, não ser crítica não implica que uma determinada matéria-prima deva ser negligenciada, pois como é possível constatar pode haver variações de ano para ano. Neste sentido, as ações políticas não devem limitar-se exclusivamente às matérias-primas críticas.

2010 Assessment only	Common to both Assessments	2013 Assessment only
Tantalum	Antimony Beryllium Cobalt Fluorspar Gallium Germanium Indium Magnesium Natural Graphite Niobium PGMs Rare Earths (Heavy) Rare Earths (Light) Tungsten	Borates Chromium Coking coal* Magnesite Phosphate Rock* Silicon Metal*

**2010 Critical Raw Materials**
**2013 Critical Raw Materials**

Figura 2.7 - Comparação das matérias-primas críticas na UE entre 2010 e 2013 [2].

A disponibilidade geopolítica económica apresenta-se como um dos aspetos a considerar e de forte impacto na procura e no fornecimento das matérias-primas. Analisando os cinquenta e quatro materiais usados no estudo das matérias-primas críticas na UE, é possível verificar que 90% destes são provenientes de fontes externas à UE. A China é o principal fornecedor, no entanto outros países são importantes fornecedores de materiais específicos. De todos os materiais, apenas 9% são provenientes de fontes da UE, no caso das matérias-primas críticas esse valor é ainda menor, como se pode constatar através da Figura 2.8 [2], [20].

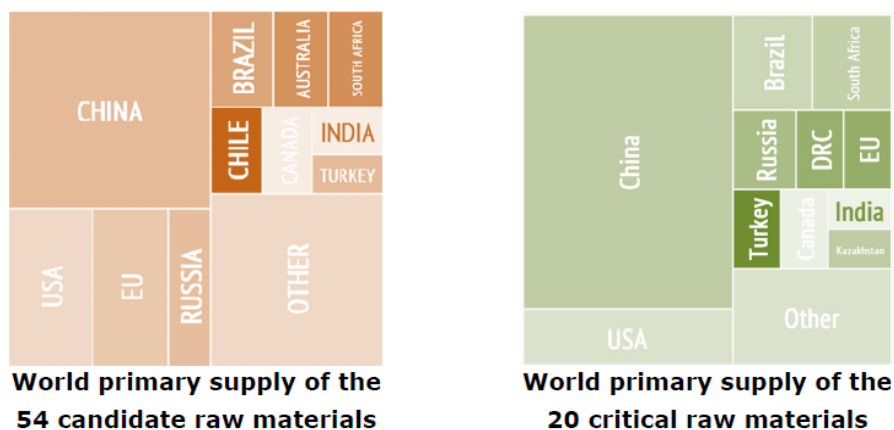


Figura 2.8 - Comparação entre as fontes primárias das 54 matérias-primas com as fontes primárias das 20 matérias-primas críticas [2].

### 2.3.3 Matérias-primas para os refratários

A indústria Europeia produtora de cerâmicas refratárias é vital para toda a restante indústria, no entanto esta é fortemente dependente da importação de matérias-primas necessárias para a produção de refratários. Estas cerâmicas refratárias são produzidas com recurso a um vasto número de minerais naturais e sintéticos. Os mais importantes em termos quantitativos são: a magnesite, argilas (fireclay), dolomita, bauxite, sílica, grafite, carboneto de silício e crómio [19], [22]. De acordo com as estatísticas da Federação Europeia dos Produtores de refratários (PRE-European Federation of Refractory Producers), os refratários de magnesite são responsáveis por 40% da produção total de refratários na UE, enquanto os refratários *fireclay* são responsáveis por 20% e os refratários de alta alumina por 15%. É ainda importante referir que a produção de alguns metais especiais e minerais de terras raras (REE-Rare Earth Elements), que têm particular importância para o desenvolvimento de produtos de alta tecnologia, tais como computadores, telefones, telemóveis, dependem destes materiais refratários.

### 2.4 Reciclagem de Refratários

A reciclagem é um conjunto de técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos ou resíduos e reintroduzi-los no ciclo de produção. A reciclagem de resíduos, independentemente do seu tipo, apresenta inúmeras vantagens em relação à utilização de recursos naturais virgens, pois permite reduzir o volume de extração de matérias-primas, reduzir o consumo de energia, reduzir as emissões de produtos poluentes e permite melhorar a qualidade de vida e segurança da população em geral [25].

A recuperação e reciclagem de materiais refratários é agora mais importante do que nunca. A gestão de resíduos é uma questão bastante pertinente do ponto de vista da saúde pública, ambiental e industrial pois quantidades cada vez maiores de materiais precisam de ser eliminados de uma forma segura e economicamente viável, ou de preferência reutilizados. Na verdade, os resíduos produzidos por um determinado setor de atividade podem ser considerados como matérias-primas úteis para serem recicladas, reduzindo deste modo o impacto ambiental relacionado com os aterros, os custos para as empresas e a preservação de recursos naturais não-renováveis [26].

Devido à importância crítica das matérias-primas para os refratários, as empresas refratárias estão a agir cada vez mais no sentido de ter maior controlo sobre o seu fornecimento e os custos associados, e de fazer um maior uso de matérias-primas recicladas [17]. Nos processos de fabrico do ferro e do aço, vários tipos de refratários são utilizados para o revestimento de fornos de fundição, refinação e para operações de transporte. Quando o revestimento refratário fica danificado de tal modo que a operação estável do forno já não pode ser garantida, o revestimento refratário é desmantelado e descartado. Nos últimos anos, tem havido uma

crecente pressão para reduzir o volume de resíduos refratários na indústria do ferro e do aço [7].

Segundo *Bennett and Kwong, 1997* [1], cerca de três milhões de toneladas de refratários por ano estavam a ser utilizadas pelas indústrias nos EUA e menos de 10% do total era reciclado. A maioria dos desperdícios refratários eram diretamente enviados para aterros sem tratamento intermédio (*Maginnis and Bennette, 1995; Bennet and Kwong, 1997; Fang, 1999*) [1], o que, para além do mais, acelera o fim de vida do aterro. Um estudo realizado em 1999 por *Fang et al* [4] concluiu que se algumas das maiores empresas do estado do *Missouri* reciclassem os seus resíduos refratários, haveria uma redução de 95% dos refratários depositados em aterros.

Neste sentido tornou-se cada vez mais importante promover a utilização eficaz dos resíduos refratários. Na Europa, a quantidade de resíduos, resultado do uso de refratários tem vindo a diminuir consideravelmente. Quase 100% de alguns resíduos refratários não infiltrados, com base em MgO (Óxido de magnésio), SiO<sub>2</sub> (Óxido de Silício), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Óxido de alumínio), ZrO<sub>2</sub> (óxido de zircónio) e SiC (carboneto de silício) são reutilizados como matérias-primas secundárias [18], [27].

#### **2.4.1 Exemplos de sucesso na reciclagem de refratários**

Um estudo sobre o uso de refratários de magnésia-carbono reciclados, em fornos de arco elétrico e em fornos de panela durante a fundição de DRI (*Direct-reduced iron*), realizado por *Lule et al* [28] em colaboração com a empresa Ispat Mexicana (IMEXSA), concluiu que a utilização de uma tonelada de refratário de magnésia-carbono reciclado, no início de cada processo de aquecimento do forno, permite melhorar as propriedades de formação de espuma de escória, resultando numa redução no consumo de energia elétrica, maior tempo de vida do refratário, devido ao facto do refratário atingir uma concentração de oxido de magnésio mais perto do limite de saturação, e além disso, ele também diminui o fluxo de consumos e o tempo de fusão do aço. Este estudo concluiu ainda que o benefício económico do uso de uma tonelada de refratário reciclado por cada processo de aquecimento do forno permite à empresa uma poupança de 1,26 milhões de dólares por ano e por cada forno [28].

Outro trabalho, de *Luz et al* [29] sobre a reciclagem de refratários de magnésia-carbono (MgO-C), realizado em 2013, avaliou a utilização de refratários MgO-C e dolomitas finas (*dolomite fines*) como condicionadores de espuma de escória. O processo de formação de escória espumante é atualmente muito aplicado na produção de aço devido aos grandes benefícios que apresenta, tais como a redução das perdas de energia, aumento da produtividade e do tempo de serviço do refratário. Dolomita, oxigénio e carbono são normalmente adicionados durante a operação do forno de arco elétrico, para ajustar a basicidade, a saturação e ainda providenciar condições adequadas para a formação de espuma. Considerando a elevada concentração de magnésia e carbono contido nos resíduos refratários MgO-C e dolomita (derivada de fornos rotativos), uma boa alternativa consiste na reciclagem destes materiais como condicionadores

de escória. Neste estudo foram realizados vários testes experimentais e cálculos termodinâmicos de modo a avaliar o impacto de algumas misturas (compostas essencialmente por resíduo refratário MgO-C e dolomita) no comportamento da formação de espuma numa escória sintética a 1700 °C. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que a utilização de resíduo refratário de MgO-C e de dolomita permitiu uma saturação da escória mais rápida, obter condições adequadas para a formação de espuma e ainda, o aumento do teor de FeO (óxido de ferro) na composição da escória apresenta uma relação com a altura de espuma medida, indicando que o óxido de ferro desempenha um papel importante no fenómeno de formação de espuma (*foaming phenomenon*) [29].

Em 2005, *Othman et al* [8] realizaram um estudo sobre o uso de resíduo refratário de magnesite contendo até 10% de resíduo de ZAS ( $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ), sinterizado a 1450°C e 1550°C, para a fabricação de novos refratários básicos. Foram realizadas análises microestruturais e microquímicas, através de raios-X, de forma a estabelecer as fases presentes e foram realizados testes de resistência ao choque térmico e de refratariedade sob carga. Os resultados revelaram que a adição de 5% de resíduo ZAS ao resíduo de magnesite reforça as propriedades físico-mecânicas, térmicas e refratárias, devido ao desenvolvimento de fases altamente refratárias como a espinela [8].

No Brasil, *Yoshimura et al* [30], avaliaram a utilização de resíduos de escória de alumínio, provenientes do processamento a plasma para alumínio metálico recuperado, como substitutos de matérias-primas em refratários. Este resíduo foi testado para substituir alumina calcinada em betões e barros refratários. Os resultados físicos e mecânicos indicaram que a escória pode ser aplicada diretamente sem calcinação prévia, como substituto para os componentes estruturais finos em refratários, no entanto o conteúdo de água e resíduos utilizados deve ser otimizado, para evitar que haja defeitos microestruturais (micro fissuras) [30].

Um grupo de investigadores brasileiros e argentinos realizou um estudo sobre a utilização de resíduo refratário proveniente de fornos de arco elétrico, utilizados na produção de aço, juntamente com dois tipos de cerâmicas argilosas utilizadas na construção civil. Os corpos cerâmicos foram preparados com várias quantidades de resíduo (0%, 5%, 10%, 15% e 20%) juntamente com diferentes argilas, uma proveniente da Argentina e outra do Brasil, e posteriormente foram sinterizados a 850°C. Após a obtenção dos corpos de prova foram analisadas várias propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que é tecnologicamente viável reciclar resíduos provenientes da produção de aço, usando-os em cerâmicas vermelhas fabricadas a partir dos dois tipos de argilas [31].

No presente ano de 2015, um estudo realizado na Eslovénia estudou a utilização de resíduos refratários ricos em alumina para fabricar, através do processo de cura a frio (*cold bonding process*), novos betões. Para o fabrico dos betões foi misturado o resíduo refratário juntamente com dois tipos de aglutinantes, cimento de silicato de alumina (*alumino-silicate cement*) e

silicato de potássio (*potassium water glass*), diferentes concentrações e combinações, onde alguns exemplos foram endurecidos à temperatura ambiente e outros cozidos a 1200°C. Para testar as amostras foram realizados vários testes para determinar, a resistência à tração e à compressão, a densidade e porosidade, bem como análises dilatométricas e SEM (*Scanning Electron Microscope*). Como esperado, a resistência à compressão aumenta em função da quantidade de silicato de potássio. Quando foram utilizadas combinações de ambos os aglutinantes, a resistência à compressão foi ainda maior, mas um aumento significativo na resistência foi obtido pela queima das amostras. Os valores da resistência à compressão das amostras “cruas” (não sujeitas a queima) variou entre 0,8 e 2,4 MPa, após a queima estes valores dispararam para 36 MPa. Durante a queima das amostras a densidade aumentou, a porosidade diminuiu e o tamanho médio dos poros aumentou. Os resultados da análise dilatométrica mostrou que o granulado produzido com cimento contraiu após a queima até 300°C, mas de seguida começou lentamente a expandir. O granulado produzido com silicato de potássio começou a expandir até chegar aos 800°C e de seguida começou a contrair rapidamente. Por último, neste estudo foi concluído que a metodologia proposta poderia resolver o problema do que fazer com os resíduos refratários, que podem ser processados para incorporar novos agregados [32].

Por último, um caso de sucesso de reciclagem de resíduos refratários é empresa Japonesa *Nippon Steel*, que tem vindo a fazer melhorias significativas em tecnologias de reciclagem ao longo dos anos. Esta empresa adotou a filosofia dos 3 R's (Reduzir, Reutilizar e Reciclar), de modo a reduzir a quantidade de resíduos refratários enviados para os aterros. Reduzir, referem-se à redução do consumo de refratários melhorando o seu desempenho e durabilidade; Reutilizar está relacionado com a utilização de resíduos refratários como material auxiliar de matérias-primas e como modificadores de escória; Reciclar significa reutilizar os resíduos refratários como material para o revestimento de fornos, ou seja, converter os resíduos refratários em refratários monolíticos [7].

O fluxograma do processo de reciclagem adotado está esquematizado na Figura 2.9. Numa primeira fase, os resíduos refratários são classificados de acordo com o seu tipo (refratários MgO, refratários Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc), uma vez que estes refratários contêm escórias e óxido de ferro é necessário triturá-los para posteriormente fazer a sua remoção ou separação. Para a remoção do óxido de ferro foi utilizado o método da separação magnética. Os resultados obtidos com este método permitiram reduzir até 2% a quantidade de óxido de ferro presente nas partículas de resíduo refratário. Após a separação o material reciclado é peneirado e separado de acordo com o tamanho das partículas.

A adição deste material reciclado aos refratários monolíticos tende a diminuir a resistência ao desgaste, uma vez que este contém, ainda que em pequenas quantidades, impurezas provenientes da escória como dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de cálcio (CaO) que têm tendência a reagir com materiais de alta pureza como o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de magnésio

(MgO) e carbetto de silício, presentes nos refratários virgens. Com o aumento do material reciclado presente no refratário é necessário adicionar um teor de água maior para manter a mesma fluidez. Por outro lado, uma maior quantidade de água significa maior porosidade, o que leva à diminuição da resistência ao desgaste do refratário. Neste sentido o estudo concluiu que a quantidade máxima de material reciclado a adicionar ao refratário seria de 20%, e mesmo verificando-se uma ligeira diminuição da resistência ao desgaste o procedimento é economicamente viável [7].

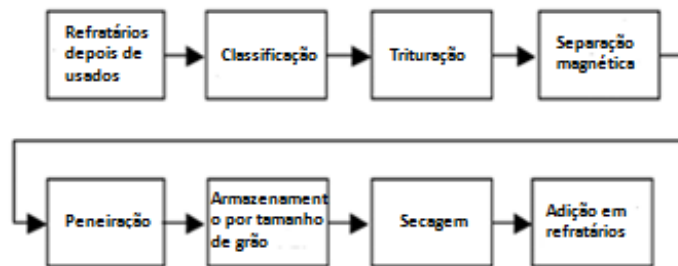


Figura 2.9 - Processo de reciclagem adotado pela *Nippon Steel*. Adaptado de [7].

Em 2005, através do desenvolvimento da tecnologia de reciclagem esta empresa reduziu para 0% a quantidade de refratários desmantelados dos fornos de fundição que foram enviados para aterros, como se pode verificar na Figura 2.10. O uso de refratários reciclados como matéria-prima passou de 11% em 2001 para 32% em 2005 [7].

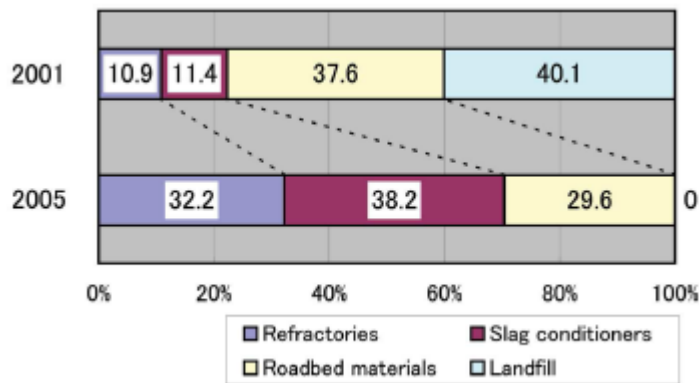


Figura 2.10 - Comparação do destino dos resíduos refratários entre 2001 e 2005 [7].

## 3 Materiais e metodologia experimental

Os materiais utilizados para obter os corpos de prova na análise experimental são o material refratário comercial virgem, ao qual se chama coral A (*capital refractories*), o resíduo refratário (proveniente do desmantelamento do revestimento de fornos elétricos de fundição da empresa Duriscast), Alumina comercial tabular e reativa, e cimento de aluminato de cálcio da *Almatis*.

Esta atividade experimental tem como objetivo reutilizar o material refratário proveniente do revestimento de fornos elétricos, utilizando diferentes amostras com composições distintas. Numa primeira fase a matéria-prima é moída, separada e caracterizada, utiliza-se a metodologia adequada para a obtenção dos corpos de prova, e por último são efetuados vários procedimentos experimentais com base na análise de resultados microestruturais, físicos e mecânicos.

### 3.1 Preparação da matéria-prima

Na preparação do resíduo refratário é necessário proceder à moagem e à separação, de forma a poder caracterizar e reutilizar a maior quantidade de resíduo. Esta separação é essencial para se eliminar o resíduo contaminado e assim ficar apenas o resíduo não contaminado.

#### 3.1.1 Moagem do resíduo refratário

Numa primeira fase, como os blocos do resíduo refratário são de grandes dimensões é necessário efetuar um processo de moagem. O processo de moagem foi realizado num moinho de maxilas *Resch* tipo B200 *rostfrei* em duas etapas (abertura de 5mm, seguido de uma abertura de 2mm)

#### 3.1.2 Caracterização granulométrica da matéria-prima

A caracterização granulométrica é bastante importante pois vai influenciar o empacotamento das misturas, bem como as propriedades finais dos corpos de prova. Existem vários métodos para medir o tamanho das partículas, tais como a peneiração, análise de imagem, a difração de raios-x e a difração de luz. Para obter diferentes classes de tamanhos do resíduo refratário realizou-se um processo de peneiração num agitador de peneiras *retcsh* modelo AS2000 *control* (Figura 3.1) com peneiras de abertura: 2,36mm; 1,18mm; 850µm; 106µm.

O coral A (material refratário comercial virgem) tem uma distribuição granulométrica bimodal, ou seja, o coral A é constituído por duas classes de tamanhos distintos de partículas [33].

Posteriormente foi utilizado o analisador de partículas *Coulter*, controlado pelo *software LS32*, com o módulo de *Variable Speed Fluid Module Plus* que possibilita análises da distribuição

granulométrica de uma mistura de pós no intervalo 0,4 a 2000  $\mu\text{m}$ , para caracterizar a distribuição granulométrica de todas as matérias-primas utilizadas na preparação das misturas (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Distribuição granulométrica das matérias-primas.

<i>Matéria-prima</i>	<i>d50 (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>d90 (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
<i>CA25</i>	4,42	11,5
<i>CT3000SG</i>	0,88	5,1
<i>T60_200 <math>\mu\text{m}</math></i>	85,5	185,2
<i>Coral A fino</i>	16,8	40,7
<i>Coral A grosso</i>	1766,5	3418,3
<i>Resíduo &gt;1,18mm</i>	1977	3600
<i>Resíduo &lt;850 <math>\mu\text{m}</math></i>	351	834
<i>Resíduo &lt;106 <math>\mu\text{m}</math></i>	4,52	8,97



Figura 3.1 - Agitador de peneiras *retcsch* modelo AS2000 *control*.

### 3.1.3 Separação do resíduo refratário

Sabendo que o resíduo refratário possui óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), foi utilizada a técnica de separação por vibração e a separação magnética de modo a conseguir separar o resíduo contaminado. A separação por vibração consiste em usar um vibrador de partículas, de modo a conseguir separar as partículas por densidade, ficando assim as partículas de maior densidade depositadas e as de menor densidade no topo. Para realizar este tipo de separação, utilizou-se dois recipientes (diâmetro de 40 mm e 70 mm) com 120ml de resíduo refratário contaminado (Anexo A), e colocou-se no agitador de peneiras *retcsch* modelo AS2000 *control*.

Existem vários métodos para remover magneticamente o óxido de ferro do resíduo refratário. A empresa japonesa *Nippon Steel* utiliza com sucesso duas técnicas para realizar a separação magnética do óxido de ferro do resíduo refratário. A primeira técnica (Figura 3.2a) é utilizada quando a quantidade de óxido de ferro existente no resíduo refratário é menor, ao passo que a segunda técnica (Figura 3.2b) é utilizada quando existem grandes quantidades de óxido de ferro [7].

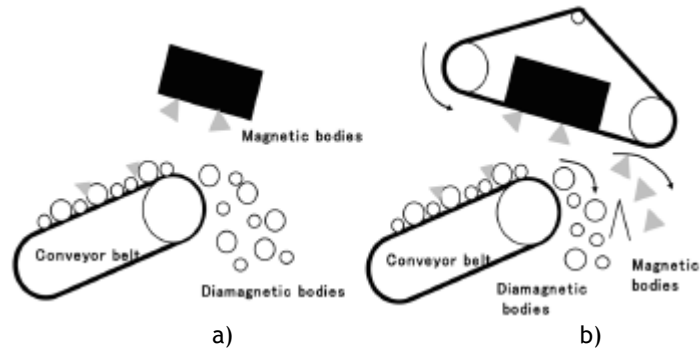


Figura 3.2 - Técnicas utilizadas pela *Nippon Steel* para a separação magnética industrial do resíduo refratário [7].

O método adotado em laboratório foi baseado nas metodologias referidas anteriormente, mas mais simplificado, onde o resíduo refratário, que é colocado numa superfície plana, é separado através de um íman neodímio ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) que é movido manualmente ao longo de toda a superfície do refratário, mas sem entrar em contacto direto com este (Figura 3.3). Através da imagem vê-se o íman com partículas magnéticas resultantes da separação do resíduo. Para os tamanhos grossos ( $>1,18\text{mm}$ ) e médios ( $<850\mu\text{m}$ ) de partículas, cada ensaio foi realizado com 200g de resíduo refratário, enquanto que para o resíduo refratário fino ( $<106\mu\text{m}$ ) foram utilizadas 100g em cada ensaio.

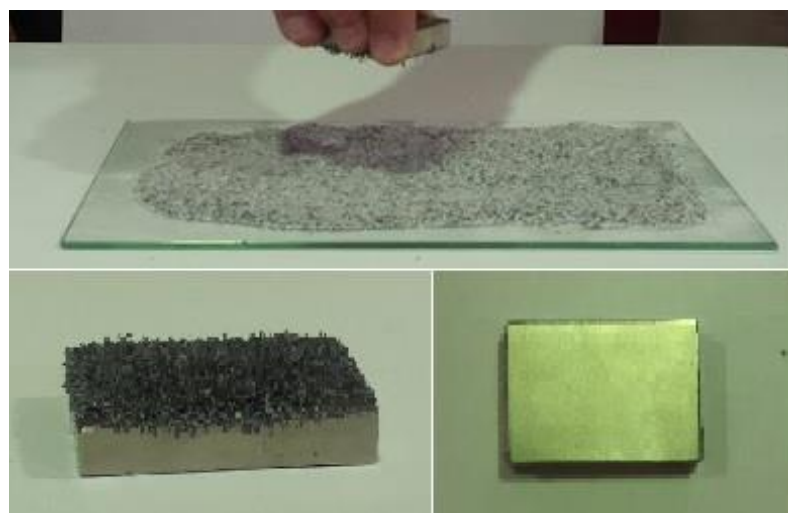


Figura 3.3 - Exemplo da separação magnética utilizada.

### 3.1.4 Densidade das matérias-primas

A densidade das matérias-primas (Tabela 3.2), utilizadas para o desenho das misturas, foram determinadas no equipamento *Micromeritics AccuPyc 1330, Gas Pycnometer*, usando hélio como gás.

Tabela 3.2 - Densidade das matérias-primas.

Matéria-prima	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
CA25	3,56
CT3000	4,44
T60_200 µm	3,79
Coral A	3,78
Resíduo > 1,18 mm	3,47
Resíduo < 850 µm	3,62
Resíduo < 106 µm	3,66



Figura 3.4 - Equipamento utilizado para determinar a densidade das matérias-primas.

## 3.2 Desenho das misturas

O princípio de empacotamento pode ser definido como a seleção adequada de partículas de diferentes tamanhos e proporções apropriadas de material, de modo a que os interstícios deixados pelas partículas de maior tamanho sejam preenchidos com partículas menores, e os interstícios deixados por estas sejam preenchidos com partículas de tamanho ainda menor, e assim sucessivamente [34], [12].

Com o intuito de maximizar a densidade de empacotamento existem vários modelos matemáticos de distribuição do tamanho de partículas. Entre estes, o modelo de *Andreasen* é um dos mais conhecidos. Este modelo é baseado numa condição de similaridade entre partículas grandes e partículas menores distribuídas ao seu redor, de onde resulta a equação (1). Através

de simulações computacionais sabe-se que um valor de  $q=0,37$  proporciona a máxima densidade de empacotamento [12], [35], [36], [37].

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L}\right)^q \quad (1)$$

Onde a percentagem cumulativa de partículas mais finas que  $D$  é CPFT (*Cumulative Percentage Finer Than D*), ( $D$ ) é o tamanho da partícula atual, ( $D_L$ ) é o tamanho da partícula maior e ( $q$ ) é o módulo de distribuição.

Foram utilizados dois módulos de distribuição distintos ( $q$ ), um  $q=0,21$  de forma a obter uma mistura auto-escoante, e outra mistura “vibrada” com  $q = 0,26$  [38], [12], [36], [37], [39]. Para proceder à otimização das misturas de modo a aproximá-las da linha teórica pretendida pelo modelo de *Andreasen*, recorreu-se ao *software* EMMA (*Elkem Materials*). Com este programa de cálculo é possível efetuar o desenho da mistura, manipulando-se o peso das classes granulométricas em função da distribuição granulométrica desejada.

Numa primeira etapa, para ser possível efetuar o cálculo, é necessário criar uma biblioteca com informações que caracterizam os diferentes materiais usados como matérias-primas. As informações essenciais são a distribuição granulométrica cumulativa e a densidade da matéria-prima. Depois da construção desta biblioteca, pode iniciar-se o cálculo da mistura, escolhendo quais os ingredientes que serão utilizados, depois o modelo de referência, se o de *Andreasen* ou o de *Alfred* e por último o módulo de distribuição desejado. O acerto da mistura foi feito por aproximação gráfica entre a representação teórica do modelo seguido, neste caso o modelo de *Andreasen*, e a curva da distribuição da mistura pretendida. Este processo é efetuado de forma iterativa, uma vez que a modificação num dos componentes da mistura altera toda a distribuição da curva. Após obtida visualmente a curva de trabalho, exportou-se a informação da função cumulativa da distribuição para o *Excel*, de modo a confirmar através de análise matemática e estatística o rigor da aproximação conseguida.

Em cada mistura foram utilizadas as mesmas matérias-primas, as mesmas classes granulométricas [ $<2,36\text{mm}$ - $1,18\text{mm}$ ]; [ $850\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ ]; [ $200\mu\text{m}$ - $63\mu\text{m}$ ]; [ $<63\mu\text{m}$ ], e uma massa total por mistura de 1500g, obtendo-se a composição da Tabela 3.3.

### 3.3 Fabrico dos corpos de prova

Após o desenho das misturas, obteve-se uma mistura M21 (auto-escoante) e uma mistura M26 (vibrada). Neste trabalho, foram realizadas quatro misturas, duas auto-escoantes e duas auto-compactáveis, em ambos os casos foram adicionados dois teores de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$  e  $0,175 \text{ g/m}^2$ ) em função do valor de SSA. Os valores da área superficial específica, de cada ingrediente utilizado nas misturas, foi calculado pelo analisador de partículas *Coulter*. Este equipamento calcula a área superficial específica ( $SSA_{int}$ ) com base na densidade dos pós ( $d$ ), no tamanho

médio das partículas ( $D_m$ ) de cada intervalo e no número de partículas ( $N$ ) num dado volume, como se pode verificar na equação (2).

$$SSA_{int} = \frac{N * \pi * D_m^2}{d} \quad (2)$$

Tabela 3.3 - Composição e área superficial específica de cada mistura

Matéria-prima		SSA- Área superficial específica (cm <sup>2</sup> /g)	Mistura M21 (% peso)	Mistura M26 (% peso)	SSA total da Mistura q21 com 1500g (cm <sup>2</sup> /g)	SSA total da Mistura q26 com 1500g (cm <sup>2</sup> /g)
Matriz	CA25	6799	1,0	1,0	101,99	101,99
	CT3000SG	15293	26,9	18,2	6175,31	4170,40
	T60 <200 µm	729,4	13,0	7,2	142,45	78,45
	Coral A fino	2202	11,3	14,3	372,91	473,65
Agregado	Resíduo <850 µm	161	24,3	28,7	58,73	69,31
	Resíduo >1180 mm	0,49	23,5	30,6	0,17	0,23
	Total		100	100	6851,6	4894,0

### 3.3.1 Processo de dosagem

As pesagens individuais de cada ingrediente que compuseram as misturas foram sempre executadas na mesma balança de marca *Ohaus* (Figura 3.5) que apresenta uma resolução máxima de 0,01g e uma capacidade máxima de medida até 2000g. A preparação das misturas foi sempre executada na quantidade de 1500g cada, com os ingredientes e as proporções indicadas na Tabela 3.3.



Figura 3.5 - Balança *OHAUS* modelo *TP2KS* utilizada na pesagem dos ingredientes das misturas.

### 3.3.2 Processo de mistura

As várias matérias-primas foram introduzidas, nas proporções certas e após a sua pesagem, no balde da misturadora em aço inox. A introdução dos ingredientes no recipiente foi feita para que os componentes do agregado estivessem na base e os mais finos da matriz na parte superior. Desta forma é possível evitar que pós secos sejam retidos no fundo do recipiente durante a mistura. Para garantir a homogeneidade da mistura a húmido, durante o processo de mistura foi utilizada uma misturadora (Figura 3.6) da marca *Tecnotest* (modelo *B205/X5*), com 600W de potência, uma capacidade para 5 litros e 6 velocidades de rotação. Esta apresenta uma pá misturadora de movimento planetário e tem uma velocidade de rotação mínima de 28/64 rpm e 125/285 rpm de velocidade máxima.

Inicia-se a mistura (velocidade 3 da misturadora) dos diferentes ingredientes no estado seco, de modo a garantir uma homogeneização das partículas nesta primeira fase. Após a homogeneização a seco, é adicionada água à mistura, fazendo com que esta passe de um estado seco para um estado húmido, sendo este ponto de transição chamado de “ponto de viragem”. Este processo de transição exige que a misturadora tenha um binário suficientemente elevado para girar a pá, desta forma é possível verificar que momentos antes do “ponto de viragem” a misturadora tem dificuldades em manter uma velocidade de rotação da pá constante. Após ser adicionada toda a água necessária, obtém-se uma pasta refratária homogénea.

Seguindo as sugestões da literatura [5], [6], [12], [36], [41], [42], a água foi adicionada à mistura a uma velocidade inferior a 8g/min. Este procedimento permite que a distribuição de água ao longo de todas as superfícies seja otimizado, e é fundamental para diminuir e destruir eventuais aglomerados que possam surgir durante o processo de mistura.



Figura 3.6 - Procedimento de mistura: a) misturadora *Tecnotest* modelo *B205/X5* [ref google]; b) mistura no estado seco; c) homogeneização da mistura húmida [40].

### 3.3.3 Processo de secagem

Após a obtenção da mistura final, na forma de uma pasta, determinou-se o índice de fluidez da mesma (3.4.1) e foi vertida para os moldes Figura 3.7a, onde ficou a repousar durante 24h ao ar ambiente. Foram obtidos 8 provetes de ensaio, de forma paralelepípedica com as dimensões

aproximadas de 25mm x 25mm x 100mm, por cada mistura, o que fez um total de 32 provetes de ensaio. Depois de 24h ao ar ambiente e já consolidados, os corpos de prova foram desformados e colocados na estufa Carbolite a 110°C durante 24 horas (Figura 3.7b). Esta estufa é controlada por um controlador de temperatura Eurotherm, tem um volume útil de 750 x 600 x 500 mm<sup>3</sup> e permite temperaturas até 300°C.

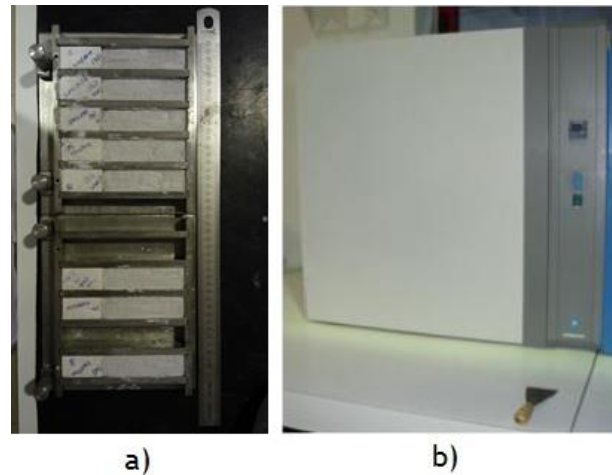


Figura 3.7 - Processo de secagem: a) repouso dos provetes ao ar ambiente; b) estufa utilizada para secagem dos provetes.

### 3.3.4 Processo de sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo físico e químico, impulsionado termicamente, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica por reação e coalescência. A sua fortificação acontece pelo decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando num corpo rígido e denso [43].



Figura 3.8 - *Mufla Termolab* utilizada na sinterização dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram queimados a 1350°C e 1500°C seguindo numa *mufla Termolab* (Figura 3.8) de volume útil 200 x 200 x 300 mm<sup>2</sup>, com um controlador *Eurotherm*. Esta *mufla* permite atingir temperaturas de trabalho até 1700°C, controlar as taxas de aquecimento e arrefecimento, e os tempos de duração de cada patamar. Os ciclos de queima utilizados foram escolhidos com base no estudo de dilatométrica realizado por André Martins em 2014 [33]. Estes ciclos de queima podem ser observados na Figura 3.9.

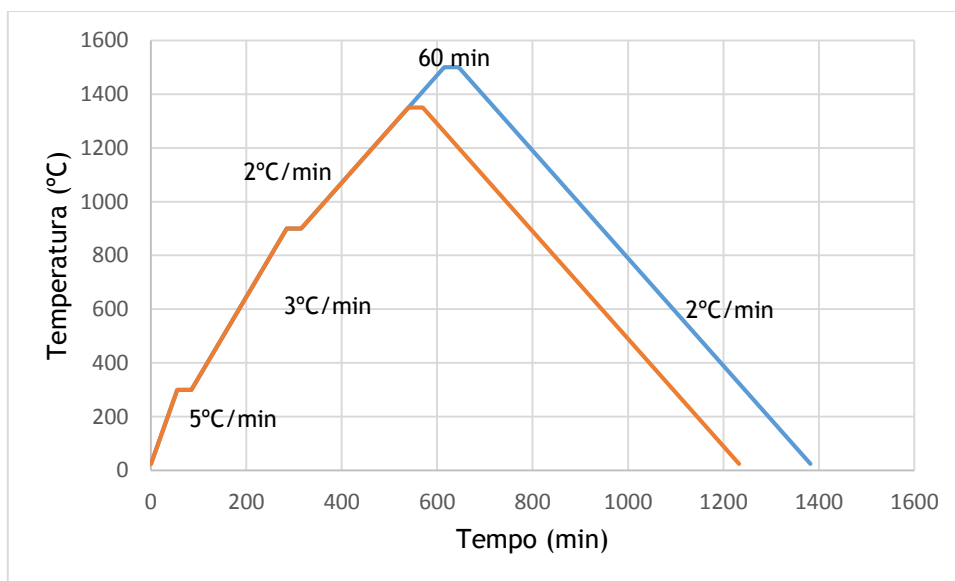


Figura 3.9 - Curvas de sinterização dos corpos de prova.

Depois do processo de sinterização obtiveram-se dezasseis provetes sinterizados a 1350°C e outros dezasseis provetes a 1500°C. Na Tabela 4.4 da secção 4.5 é possível observar a terminologia dada a cada corpo de prova de acordo com o módulo de distribuição, o teor de água e a temperatura de sinterização.

### 3.4 Técnicas de caracterização

#### 3.4.1 Índice de Fluidiez

Baseado na norma *ASTM C230* [44] e utilizando uma técnica simples, que consiste em encher uma forma de tronco-cónico com a massa homogeneizada, sem haver vibração ou compressão, foi possível determinar o índice de fluidiez das misturas e assim comparar os escoamentos de cada mistura. A forma de tronco-cónico (Figura 3.10) tem um diâmetro superior ( $D_{Sup}$ ) de 72 mm, um diâmetro inferior ( $D_i$ ) de 80 mm e uma altura ( $h_{Cone}$ ) de 60 mm. O espalhamento da mistura foi efetuado sobre um prato de vidro.

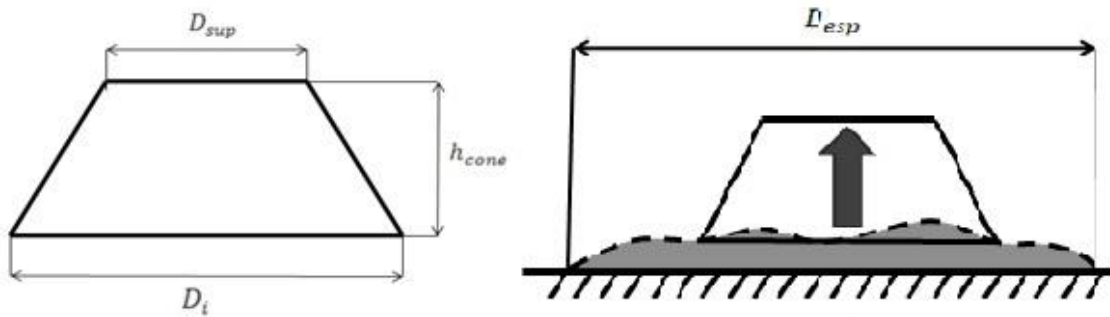


Figura 3.10 - Representação do recipiente tronco-cônico e do procedimento para determinar o índice de fluidez, de acordo com a norma ASTM C230.

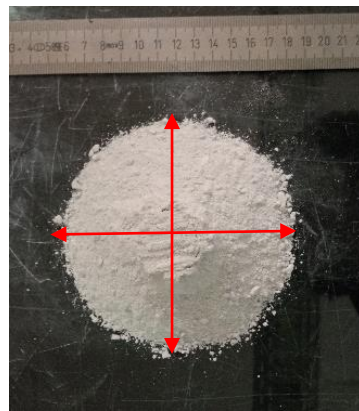


Figura 3.11 - Espalhamento da mistura a seco e as direções consideradas para medir o  $D_{esp}$ .

Para o cálculo do índice de fluidez ( $IF$ ), utilizou-se a equação (3), onde a medida adotada para o diâmetro do espalhamento ( $D_{esp}$ ) corresponde à continuidade da matéria, desprezando-se os pequenos aglomerados ou partículas que se separam da massa e considera-se como resultado a média de duas direções. Na Figura 3.11 é possível observar o espalhamento das misturas, assim como as diferentes direções de medida.

$$IF = \frac{(D_{esp} - D_i)}{D_i} * 100 \quad (3)$$

### 3.4.2 Retração linear

É esperado que um material refratário seja capaz de suportar temperaturas elevadas, de ser aquecido até (ou arrefecido desde) a temperatura de serviço sem sofrer fissuras ou lascas, e de ser mantido a essa temperatura sem contrair ou expandir indevidamente. No entanto os materiais refratários tendem a contrair ou expandir quando submetidos à temperatura de serviço, não só devido ao comportamento físico normal de qualquer material, mas também devido a inversões cristalográficas, reações físico e termoquímicas durante a sinterização e

outros fenómenos que ocorrem durante a operação a temperaturas elevadas. Quaisquer variações de volume são prejudiciais à resistência dos refratários [6], [41]. Para o fabrico dos corpos de prova, após os ensaios para determinação do índice de fluidez, as misturas foram enformadas na caixa de moldação e deixadas a secar durante 24h ao ar ambiente como foi referido na secção 3.3.3. Após 24h na estufa a 110°C e após o ciclo de queima, foram avaliadas as alterações dimensionais dos corpos de prova, de acordo com a norma *ASTM C-113*. Para os resultados foi considerada a média da alteração linear na direcção axial, de cada grupo de provetes, utilizando a equação (4).

$$\text{Retração Linear} = \frac{\text{Comprimento}_{final} - \text{Comprimento}_{inicial}}{\text{Comprimento}_{inicial}} * 100 \quad (4)$$

### 3.4.3 Módulo de Rutura

As propriedades mecânicas dos materiais refratários, principalmente as relacionadas com a resistência mecânica, são as mais críticas, pois no tempo de serviço dos fornos industriais se os blocos refratários colapsam precocemente, num sentido estrutural, deixam de ser capazes de satisfazer as funções para as quais foram desenvolvidos. Os revestimentos dos fornos estão sujeitos a várias solicitações mecânicas, como a compressão, tração, flexão e impacto [6], [45].

A força necessária para que um refratário seja quebrado varia muito, pois esta depende da natureza superficial e das falhas volumétricas de cada um. Normalmente a fratura começa a partir de pequenas falhas que são descontinuidades na microestrutura, tanto na superfície como no interior, designadas por microfissuras. Assim, a força necessária para o material ceder depende do tamanho do defeito crítico [46].

O módulo de rutura (MOR) [46] é uma medida importante na determinação da resistência mecânica de um material. O ensaio de flexão é comum na caracterização de produtos cerâmicos, fornecendo informações que possibilitam determinar as limitações de cada material.



Figura 3.12 - Máquina universal de ensaios utilizada.

Os corpos de prova anteriormente fabricados foram sujeitos ao ensaio de flexão em três pontos, na máquina universal de ensaios *Instran* (Figura 3.12), com uma célula de carga de 100kN, raio dos apoios  $r = 5\text{mm}$  e uma distância entre apoios ( $L$ ) de 80mm. Na Figura 3.13 está representada esquematicamente a geometria do sistema de ensaio. Para determinar o módulo de rutura seguiu-se a norma *ASTM C-133* e aplicou-se a equação (5).

$$MoR = \frac{3 * P * L}{2 * b * d^2} \quad (5)$$

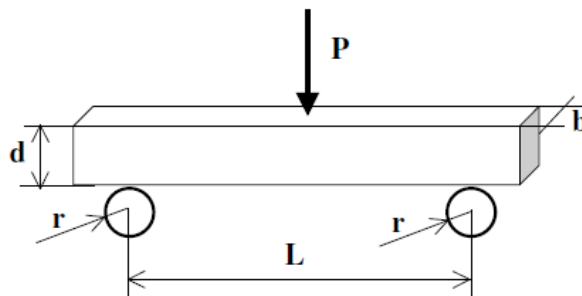


Figura 3.13- Geometria do ensaio de flexão em três pontos.

Onde  $P$  é a carga aplicada,  $L$  a distância entre apoios,  $b$  é a largura do corpo de prova e  $d$  a espessura.

#### 3.4.4 Porosidade, densidade e absorção de água

A porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e densidade de corpo são propriedades amplamente utilizadas na avaliação e comparação das qualidades dos produtos e como critério para a seleção e uso de produtos refratários numa variedade de aplicações industriais. Neste procedimento seguiu-se a norma *ASTM C-20* [47] e as pesagens foram todas efetuadas numa balança *Oertling* com resolução máxima de 0,0001g e capacidade até 200g. As amostras utilizadas foram 40 metades resultantes da fratura do ensaio de flexão mencionado anteriormente.

De modo a calcular as propriedades mencionadas acima foi necessário determinar a massa a seco ( $D$ ), a massa imersa ( $S$ ) e a massa saturada ( $W$ ). Para o cálculo da massa a seco, as 40 amostras foram colocadas na estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas e de seguida pesaram-se. A massa imersa foi determinada enquanto os corpos de prova estavam imersos em água à temperatura ambiente. Por último a massa saturada foi determinada periodicamente, ao longo de 24 horas após a medição do parâmetro  $S$ .

A densidade aparente ( $T$ ) determina-se pelo quociente entre a massa a seco e a diferença entre a massa a seco e a massa imersa (equação (6)).

$$T = \frac{D}{D - S} \quad (6)$$

A densidade do corpo ou “*bulk density*” ( $B$ ) calcula-se pelo quociente entre a massa a seco e a diferença entre a massa saturada e a massa imersa (equação (7)).

$$B = \frac{D}{W - S} \quad (7)$$

A absorção de água ( $A$ ) é calculada pela razão entre a diferença da massa saturada e a massa a seco, dividida pela massa a seco (equação (8)). A absorção de água é a massa de água absorvida pelos poros abertos e todos os interstícios abertos, de um material cerâmico.

$$A = \frac{W - D}{D} * 100 \quad (8)$$

A porosidade aparente ( $P$ ) calcula-se pelo quociente entre a diferença da massa saturada e a massa a seco, sobre a diferença entre a massa saturada e a massa imersa (equação (9)). A porosidade aparente é o volume de poros abertos e fechados do volume total do corpo expresso em percentagem.

$$P = \frac{W - D}{W - S} * 100 \quad (9)$$

### 3.4.5 Medição da velocidade de propagação dos ultra-sons

A determinação da velocidade ultra-sónica (“Ultrasonic Pulse Velocity Method (UPVT)”) e do módulo de elasticidade dinâmico em materiais refratários foi publicada pela primeira vez no final dos anos 1950 [48]. Várias publicações referem o uso deste método (aplicação da UPVT) para caracterizar e monitorizar as propriedades dos materiais refratários de forma não destrutiva, sendo assim mais vantajoso, pois o corpo de prova não fica inutilizado após o ensaio e pode ser ensaiado mais vezes, reduzindo o número de amostras [49], [50].

Para a determinação da velocidade de propagação dos pulsos ultra sónicos ( $V$ ), foi utilizado o equipamento *TICO Proceq* (Figura 3.14). Este equipamento possui 2 transdutores electro acústicos cilíndricos e produz uma onda com frequência de 54 kHz. O pulso tem uma tensão de 1 kV (“voltage pulse”), a taxa de pulsação é de 3/s (“pulse rate”), uma impedância de entrada de 1 Ohm ( $\Omega$ ), um intervalo de temperatura funcional entre -10°C e 60°C e uma resolução de 0,1  $\mu$ s [51].



Figura 3.14- Equipamento TICO Proceq em funcionamento.

Em geral, são possíveis três métodos de leitura (Figura 3.15) em função da posição adotada para os transdutores: o método direto, o método semi-direto e o método indireto [48], [49], [51]. A disposição das superfícies disponíveis para o ensaio pode condicionar a escolha do tipo de método a utilizar para a leitura. O tipo de método utilizado na leitura dos resultados laboratoriais foi o método direto.

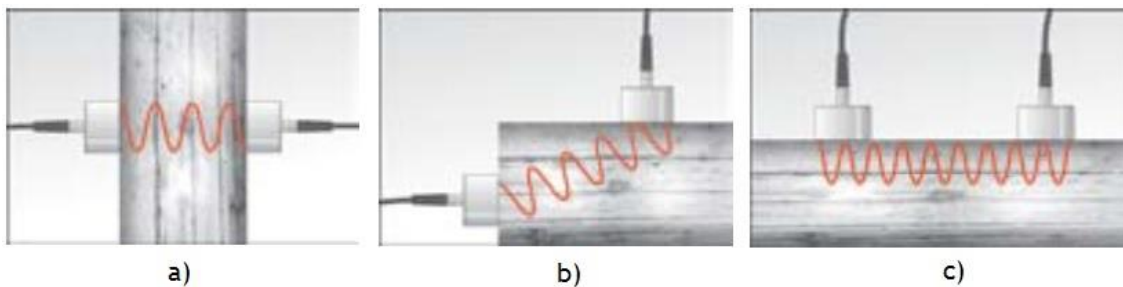


Figura 3.15- Representação dos três métodos de leitura: a) método direto; b) método semi-direto; c) método indireto [51].

Sabendo a distância entre os dois transdutores e o tempo que a onda demora a percorrer o corpo, determina-se a velocidade de propagação sónica pela equação (10), onde  $V$  é a velocidade de propagação sónica,  $L$  é a distância entre os transdutores e  $T$  é o tempo de propagação do pulso ultra sónico.

$$V = \frac{L}{T} \quad (10)$$

A determinação do módulo de elasticidade dinâmico ( $E_{dyn}$ ) [40], [41], [48], [49] [50], pode ser obtido em função da densidade do material ( $\rho$ ), da velocidade de propagação do pulso ultra-sónico ( $V$ ) e pelo coeficiente de *Poisson* ( $\nu$ ), equação (11).

$$E_{dyn} = \rho * V^2 * \frac{(1 + \nu) * (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (11)$$

O valor da densidade do material utilizado na equação (11) foi o valor da “*bulk density*”, obtido anteriormente através da equação (7). O comprimento de cada corpo de prova foi medido utilizando um paquímetro, de modo que a distância entre os transdutores fosse mais exata e, após esta medição introduz-se a informação no medidor de ultrassons. Após a introdução do comprimento do corpo de prova no aparelho, foi colocada uma quantidade significativa de glicerina nos transdutores, de forma a reduzir a interferência na passagem do impulso de ultrassons quando estes se encontram em contato com as superfícies do corpo de prova. Por último, coloca-se os transdutores nas superfícies paralelas do corpo segundo o eixo longitudinal. Neste ensaio foram registadas 4 leituras para cada corpo de prova.

### 3.5 Análise química e estrutural

Para analisar os elementos presentes no resíduo refratário, analisar estruturalmente e analisar as fases formadas dos corpos de prova após a sinterização, recorreu-se a duas técnicas amplamente utilizadas na análise de amostras, sendo elas descritas ao longo deste subcapítulo.

#### 3.5.1 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O microscópio eletrónico de varrimento é um poderoso instrumento utilizado no apoio à investigação científica, bem como no desenvolvimento e controlo da qualidade de materiais. A aplicação desta técnica estende-se desde a caracterização microestrutural de amostras (metais, cerâmicos, compósitos, biomateriais, revestimentos) até às aplicações em geologia, medicina e biologia, caracterização de pós, etc. A microscopia eletrónica de varrimento ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* permite obter imagens numa gama de ampliação extraordinariamente alta (desde 10x até mais de 50000x). A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS) ou *Energy Dispersive X-ray (EDX)*, que permite uma análise quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície dos materiais [52], [53].

Numa primeira etapa, para verificar o resultado da separação magnética descrita na secção 3.1.3, procede-se a uma análise elementar do resíduo refratário separado e não separado magneticamente, utilizando o microscópio eletrónico de varrimento modelo *Hitachi S-3400N* com detetor *Brucker Quantax 400* e software de aquisição *Espirit 1.9* (Figura 3.16). Posteriormente para efetuar a análise estrutural dos corpos de prova, utilizou-se o mesmo microscópio.



Figura 3.16 - Microscópio eletrônico de varrimento modelo *Hitachi S-3400N* com detector *Brucker Quantax 400* e software de aquisição *Espirit 1.9* [54].

De modo a ser possível realizar o ensaio no microscópio eletrônico de varrimento, os corpos de prova resultantes dos ensaios mecânicos foram cortados em secções retangulares na máquina de corte *Accutom-2* com um disco diamantado *352CA*. De seguida as amostras resultantes do corte dos corpos de prova, foram impregnadas em discos de resina *Epoxy* e polidas numa polideira da *Struers* modelo *RotoPol-21* (Figura 3.17) com uma sequência de panos de SiC de grão 500, 1000, 1200 e finalmente recorrendo a um papel com uma suspensão de pasta de diamante de tamanho  $0,5\mu\text{m}$ .



Figura 3.17 - Polideira *Struers* modelo *RotoPol-21*.

### 3.5.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X ou *X ray diffractometry* (XRD) é uma técnica experimental, não destrutiva, muito utilizada na caracterização cristalográfica de sólidos. Este método tem grande

importância na análise microestrutural do material, fornecendo informações sobre as fases presentes, o tamanho, a orientação e perfeição dos cristais [33], [52].

Esta técnica foi utilizada numa primeira etapa deste trabalho para identificar as fases cristalinas presentes no resíduo refratário e posteriormente foi usada para identificar as fases cristalinas presentes nos corpos de prova sinterizados a 1350°C e 1500°C. O equipamento utilizado para realizar as análises DRX foi o *Rigaku DMAX III1C* (Figura 3.18).

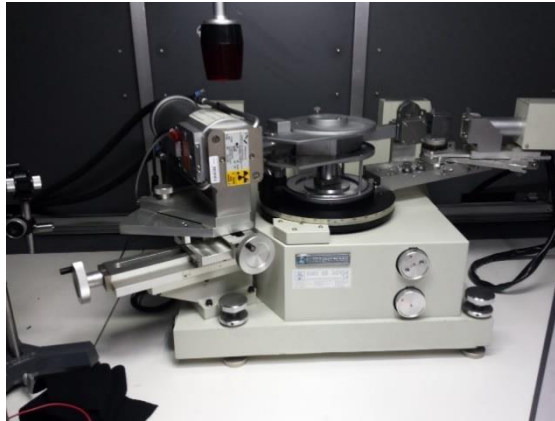


Figura 3.18 - Equipamento de difração de raios X da marca *Rigaku* modelo *DMAX III1C*.



## 4 Análise de resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados, obtidos através dos diferentes testes realizados, na forma de gráficos, tabelas e imagens. Serão também discutidos estes resultados de modo a compreender os diferentes comportamentos das amostras com dois módulos de distribuição ( $q=0,21$  e  $q=0,26$ ) em função de dois teores de água utilizados ( $0,160$  e  $0,175$  g/m<sup>2</sup>) e duas temperaturas de sinterização ( $1350$  e  $1500$  °C).

### 4.1 Separação magnética

Na Figura 4.1 é possível verificar a quantidade de partículas contaminadas, separadas magneticamente do resíduo refratário, de acordo com o tamanho dos grãos do resíduo.

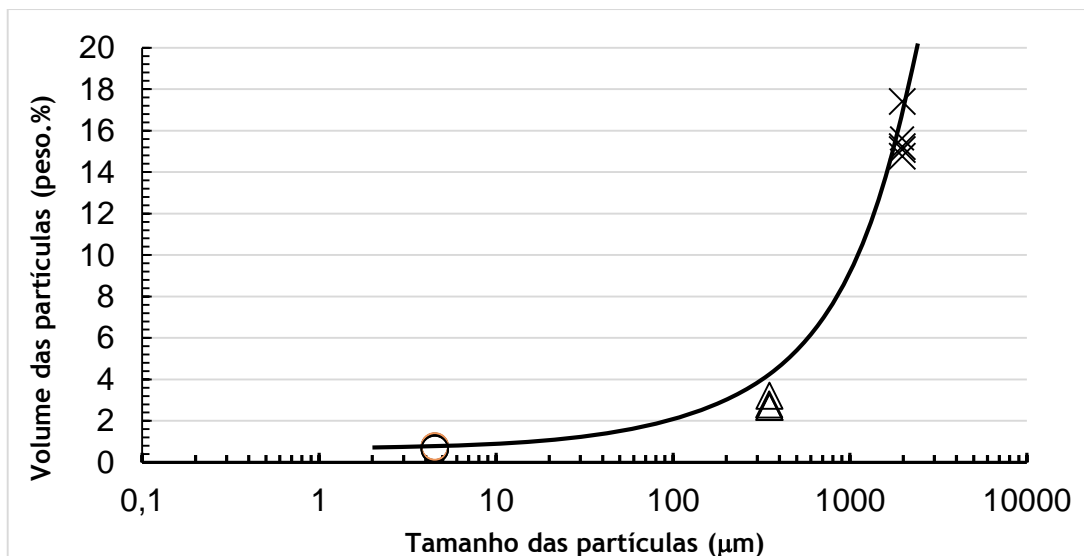


Figura 4.1 - Volume de partículas contaminadas separadas magneticamente, de acordo com o seu tamanho [55].

Como se pode observar na Figura 4.1, o volume de partículas que se consegue separar magneticamente é proporcional ao tamanho das mesmas, ou seja, quanto maior o tamanho das partículas maior será o volume de partículas que se consegue separar magneticamente. Quando o tamanho das partículas é maior que  $1180$  µm, é possível separar magneticamente em média cerca de  $15,6\%$  em massa das partículas, quando se diminui o tamanho das partículas para menos de  $850$  µm, o volume médio de partículas que se consegue separar é cerca de  $2,8\%$  de massa. Por último, quando o tamanho das partículas é menor do que  $106$  µm é possível separar em média apenas cerca de  $0,7\%$  da massa total de partículas.

## 4.2 Composição química do resíduo refratário

Os resultados da composição química do resíduo refratário contaminado e não contaminado para os diferentes tamanhos de grãos são apresentados de seguida na Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Composição química do resíduo refratário não contaminado.

Resíduos não contaminados			
	Resíduo grosso (>1180 µm)	Resíduo médio (<850 µm)	Resíduo fino (<1,06 µm)
Elemento	Massa %	Massa %	Massa %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,64 - 85,36	26,73 - 92,14	65,17 - 98,43
MgO	8,43 - 8,92	1,07 - 56,71	1,50 - 24,92
SiO <sub>2</sub>	5,55 - 9,52	0 - 15,46	0,08 - 3,53
MnO	-	-	0 - 16,63
Na <sub>2</sub> O	0,66 - 0,92	0 - 1,10	0 - 1,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0 - 2,34
CaO	-	0 - 5,54	0 - 0,92
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
NiO	-	-	-

Tabela 4.2 - Composição química do resíduo refratário contaminado.

Resíduos contaminados			
	Resíduo grosso (> 1180 µm)	Resíduo médio (< 850 µm)	Resíduo fino (< 1,06 µm)
Elemento	Massa %	Massa %	Massa %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,29 - 76,17	16,46 - 92,14	35,27 - 45,38
MgO	13,69 - 15,06	1,79 - 17,76	10,35 - 11,60
SiO <sub>2</sub>	0 - 18,58	2,72 - 10,77	7,02 - 7,97
MnO	6,55 - 8,10	0 - 10,62	4,34 - 5,02
Na <sub>2</sub> O	0,89 - 1,49	0,54 - 2,38	1,15 - 1,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 1,09	0 - 64,85	25,28 - 34,94
CaO	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2,62 - 4,85
NiO	-	-	1,04 - 1,75

Através da análise da Tabela 4.2 observa-se que a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a magnésia (MgO) e a sílica (SiO<sub>2</sub>) são os elementos predominantes em todos os tamanhos do resíduo contaminado. Por outro lado, a quantidade de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumenta quando o tamanho das partículas diminui. A presença dos elementos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO pode estar relacionado com a penetração de metal líquido. O resíduo contaminado fino (com partículas de menor tamanho) é o único que tem algum teor de óxido de níquel (NiO) e óxido de crómio (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), proveniente da produção das ligas de aço.

Pela análise da Tabela 4.1 é possível verificar que, após a separação magnética, a alumina e a magnésia continuam a ser os elementos predominantes em todos os tamanhos de resíduo refratário. Verifica-se que nos resíduos grossos e médios já não se encontram os elementos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$ . Por outro lado é possível observar que o resíduo refratário fino é o que contém mais impurezas, desde logo é o único que apresenta  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$ , o que revela que a separação magnética não tem tanta eficácia quando o tamanho das partículas é muito pequeno.

### 4.3 Desenho das Misturas

Os resultados obtidos na otimização dos valores que maximizam a densidade de empacotamento para os módulos de distribuição  $q=0,21$  e  $q=0,26$ , em comparação com o modelo de *Andreasen* (reta cujo declive corresponde ao módulo de distribuição), são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3.

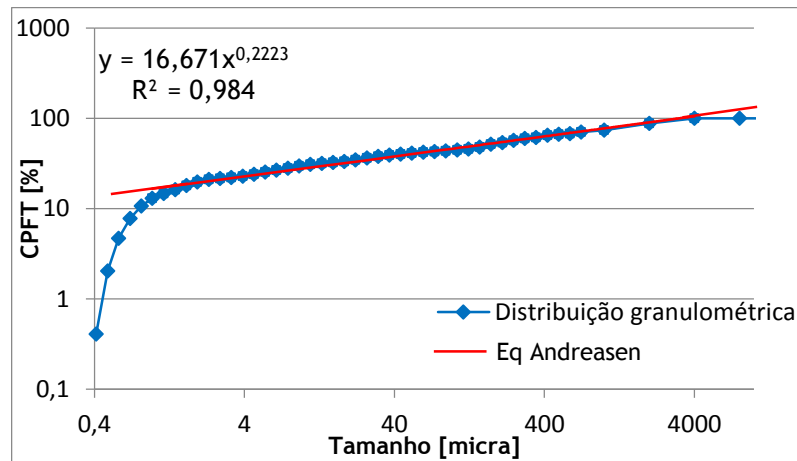


Figura 4.2 - Curva de distribuição otimizada e respetivo módulo de distribuição segundo *Andreasen*, neste caso para  $q=0,21$  [55].

De acordo com o modelo de *Andreasen*, a distribuição obtida na Figura 4.2, apresenta um módulo de  $q=0,222$ , este resultado foi obtido considerando o declive global de todos os pontos da curva com tamanho superior a  $0,4 \mu\text{m}$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) medida do erro cometido no ajustamento entre a curva experimental e o modelo teórico foi o mais aceitável ( $R=0,984$ ) de todas as otimizações realizadas para o módulo de distribuição desejado, neste caso  $q=0,21$ .

Na Figura 4.3 é possível observar a curva de distribuição obtida para o módulo de distribuição de  $q=0,26$ . Nesta situação o valor mais próximo do módulo de distribuição, de acordo com o modelo de *Andreasen*, é  $q=0,268$  e o erro do ajustamento cometido também foi de  $R=0,984$ .

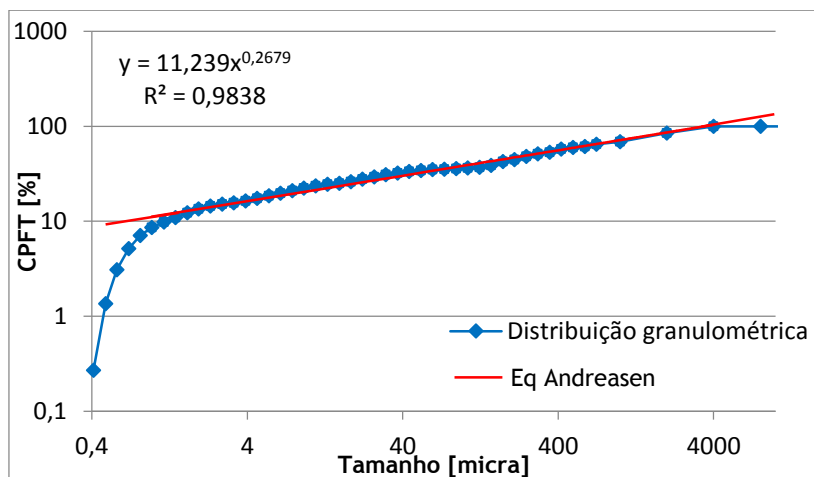


Figura 4.3 - Curva de distribuição otimizada e respetivo módulo de distribuição segundo *Andreasen*, neste caso para  $q=0,26$  [55].

Após a otimização das curvas de distribuição, obteve-se a percentagem de cada matéria-prima necessária para obter as misturas M21 ( $q= 0,21$ ) e M26 ( $q= 0,26$ ) de acordo com o módulo de distribuição de cada uma. Desta forma, obteve-se uma mistura auto-escoante (M21) com 52,2% de matriz e 47,8% de agregado, e uma mistura vibrada (M26) com 40,7% de matriz e 59,3% de agregado. Os diferentes teores dos ingredientes que compõem as misturas são referidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Designação das misturas e respetivos teores de matriz e agregado [55].

Misturas	Matéria-prima (% peso)						Teores (%peso)	
	Matriz				Agregado		Matriz	Agregado
	CA25	CT3000SG	T60 <200µm	Coral A fino	Resíduo <850µm	Resíduo >1180µm		
M21	1	26,9	13	11,3	24,3	23,5	52,2	47,8
M26	1	18,2	7,2	14,3	28,7	30,6	40,7	59,3

#### 4.4 Índice de fluidez

Com a caracterização do comportamento reológico das misturas M21 e M26 pretende-se avaliar se existe uma dependência entre a fluidez e os modelos teóricos de empacotamento de partículas. A determinação do índice de fluidez permite avaliar a capacidade das misturas escoarem com maior ou menor dificuldade. Para tal adotou-se o procedimento descrito no item 3.4.1 e a equação 3. Na Figura 4.4 são apresentados os resultados da fluidez das misturas secas e húmidas, em função dos diferentes módulos de distribuição e diferentes teores de água. Como era esperado, a mistura M21 ( $q= 0,21$ ) tem tendência a ter um comportamento mais fluído, ou seja, apresenta um maior índice de fluidez em relação à mistura M26, tanto seca como húmida.

Na mistura M26 ( $q= 0,26$ ), quando o teor de água é menor ( $0,160 \text{ g/m}^2$ ), o índice de fluidez é nulo e quando o teor de água é  $0,175 \text{ g/m}^2$ , o índice de fluidez é muito pequeno. Na fluidez das misturas existe uma tendência para que a fluidez aumente com a diminuição do tamanho médio das partículas da mistura, ou seja, a mistura M21 que tem maior percentagem de matriz em comparação com a mistura M26, apresenta sempre uma maior fluidez. As misturas também tem tendência a ter um índice de fluidez maior quando o teor de água aumenta. Na Figura 4.5a) e Figura 4.5b) pode-se ver os testes de fluidez com as misturas húmidas efetuados no laboratório, onde é possível distinguir facilmente a mistura auto-escoante (Figura 4.5a), e a mistura vibrada Figura 4.5b).

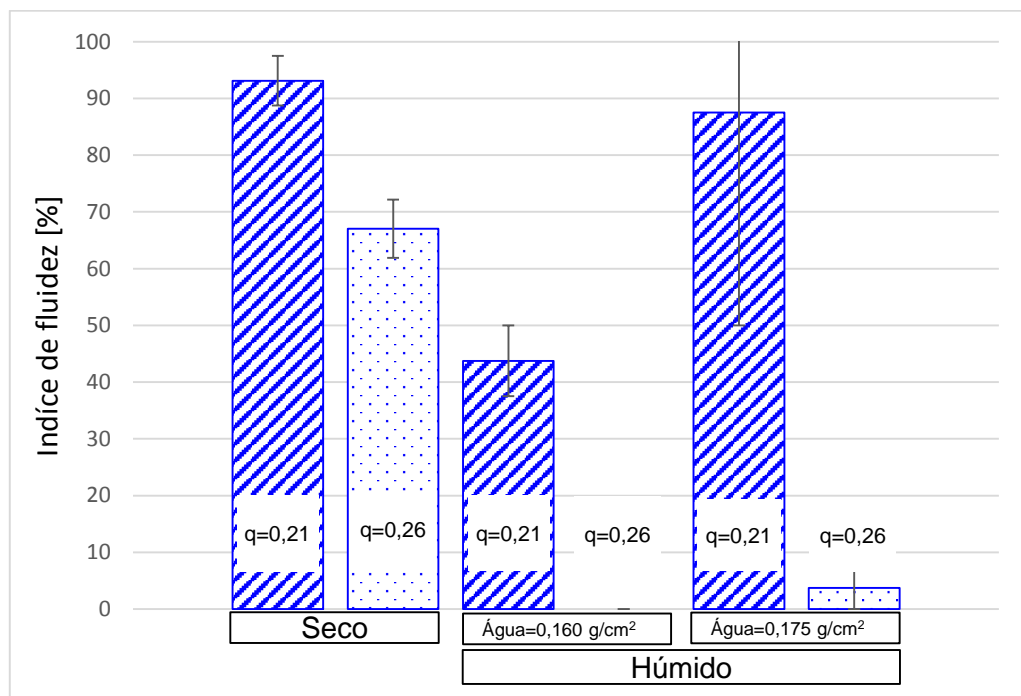


Figura 4.4 - Índice de fluidez para as diferentes misturas a seco e húmidas [55].

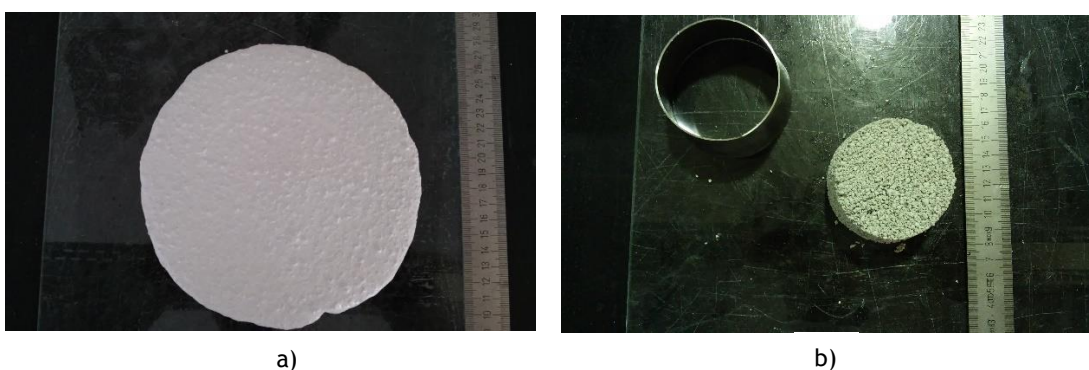


Figura 4.5 - Testes de fluidez efetuados para as misturas húmidas: a) Mistura auto-escoante; b) Mistura vibrada.

## 4.5 Corpos de prova

Após adicionados os respectivos teores de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$  e  $0,175 \text{ g/m}^2$ ) às misturas, os corpos de prova foram sinterizados a duas temperaturas ( $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ ). Na Tabela 4.4 é possível observar a terminologia dada a cada corpo de prova de acordo com o módulo de distribuição, o teor de água e a temperatura de sinterização.

Tabela 4.4 - Representação dos nomes atribuídos a cada corpo de prova.

T(°C)	Misturas			
	M21[0,160g/cm <sup>2</sup> ]	M21[0,175g/cm <sup>2</sup> ]	M26[0,160g/cm <sup>2</sup> ]	M26[0,175g/cm <sup>2</sup> ]
1350	C21a1	C21b1	C26c1	C26d1
	C21a2	C21b2	C26c2	C26d2
	C21a3	C21b3	C26c3	C26d3
	C21a4	C21b4	C26c4	C26d4
1500	C21a5	C21b5	C26c5	C26d5
	C21a6	C21b6	C26c6	C26d6
	C21a7	C21b7	C26c7	C26d7
	C21a8	C21b8	C26c8	C26d8

Na Figura 4.6 pode-se observar imagens dos diferentes corpos de prova e respectivas terminologias dadas a cada um, onde são evidentes as diferenças como a cor e a textura dos corpos.

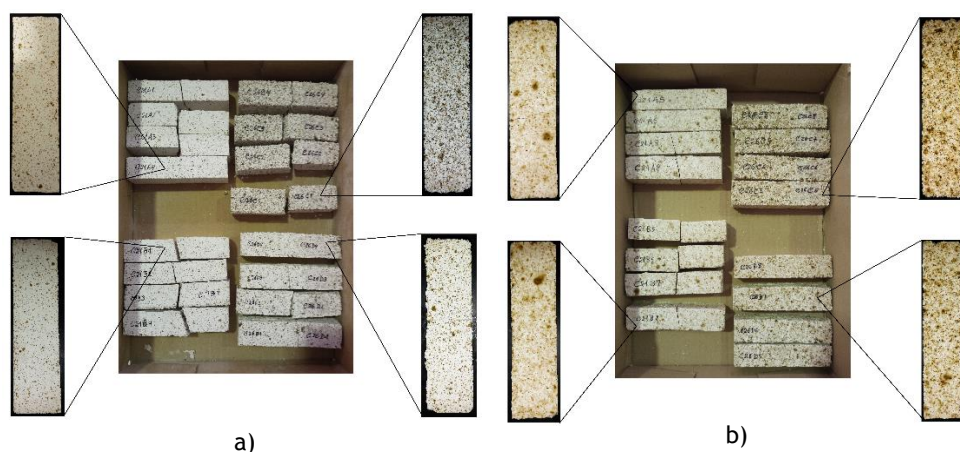


Figura 4.6 - Corpos de prova e respectivas terminologias: a) Corpos de prova sinterizados a  $1350^\circ\text{C}$ ; b) Corpos de prova sinterizados a  $1500^\circ\text{C}$ .

Analisando a Figura 4.6a verifica-se que os corpos de prova que foram sinterizados a  $1350^\circ\text{C}$  têm uma textura relativamente uniforme e uma cor mais clara. Já os corpos de prova que foram sinterizados a  $1500^\circ\text{C}$  (Figura 4.6b) apresentam várias manchas negras, que provavelmente correspondem a vestígios de escória e de metal que não foram eliminados no processo de

separação magnética. Pode-se ainda observar que dentro de cada grupo de corpos de prova (Figura 4.5a e Figura 4.5b), existem diferenças nas superfícies de cada corpo. Os corpos de prova com maior teor de água ( $0,175 \text{ g/m}^2$ ) e com módulo de distribuição menor ( $q= 0,21$ ) apresentam uma superfície mais “lisa” em relação aos corpos com menor teor de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$ ) e módulo de distribuição maior ( $q= 0,26$ ) que apresentam uma superfície bastante mais granulada devido à presença de uma menor fração de partículas finas.

#### 4.6 Retração linear

Durante o processo de secagem de 24h ao ar ambiente e na estufa, não foram encontradas alterações dimensionais significativas. No entanto, durante o processo de queima houve variações dimensionais consoante o valor do módulo de distribuição da mistura, o teor de água e a temperatura de queima.

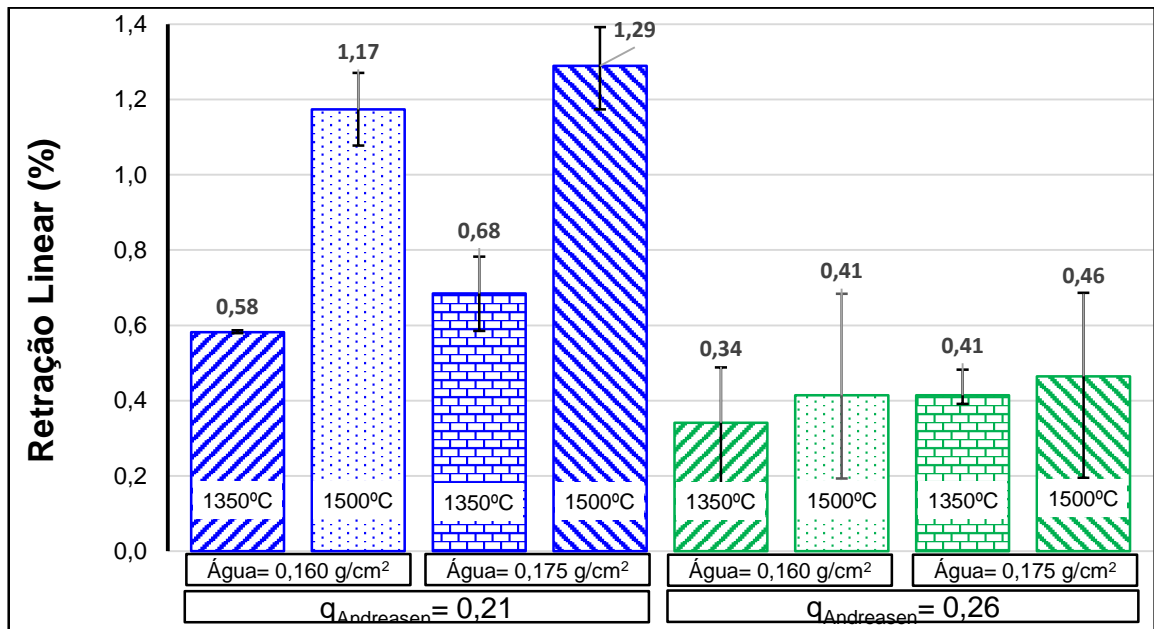


Figura 4.7 - Retração linear durante a sinterização dos corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

Os valores da retração linear durante a sinterização, obtidos a partir da média dos provetes e mostrados na Figura 4.7, são tanto maiores quanto maior é a quantidade de matriz existente na composição, ou seja, os valores da retração são maiores para os corpos de prova com módulo de distribuição mais baixo ( $q= 0,21$ ) e para os provetes com maior teor de água por área superficial da mistura. É também possível verificar ainda que os valores de retração são tanto maiores quanto maior é a temperatura de sinterização e o teor de água. Os corpos de prova com menor módulo de distribuição ( $q= 0,21$ ) têm uma retração linear entre 0,58 e 1,29%, ao passo que nos corpos com maior módulo de distribuição ( $q= 0,26$ ) a contração varia entre 0,34 e 0,46%. A variação da retração linear com a temperatura é mais significativa quando os corpos

de prova têm o módulo de distribuição menor, aumentando 0,6% quando a temperatura de sinterização aumenta.

#### 4.7 Módulo de Rutura (MOR)

Na Figura 4.8 estão representados os resultados do módulo de rutura em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização dos corpos de prova, obtidos através de ensaios de flexão em três pontos. Para tal, seguiu-se o procedimento descrito na secção 3.4.3 e a equação 5. Pela análise do gráfico (Figura 4.8) verifica-se que os provetes fabricados com as misturas de módulo de distribuição menor ( $q = 0,21$ ), têm maior resistência mecânica do que os de maior módulo de distribuição ( $q = 0,26$ ). Como esperado, é possível verificar que com o aumento da temperatura de sinterização, o módulo de rutura aumenta. Este fato era esperado pois a presença de um elevado teor de alumina e de magnésia presumia a formação de fases mais resistentes em alta temperatura como a espinela e o *corundum*. Para a temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$  é possível verificar que o valor mais alto do módulo de rutura é obtido pelos provetes com teor de água de  $0,175\text{ g/m}^2$ , com uma média de  $39,6\text{ MPa}$ .

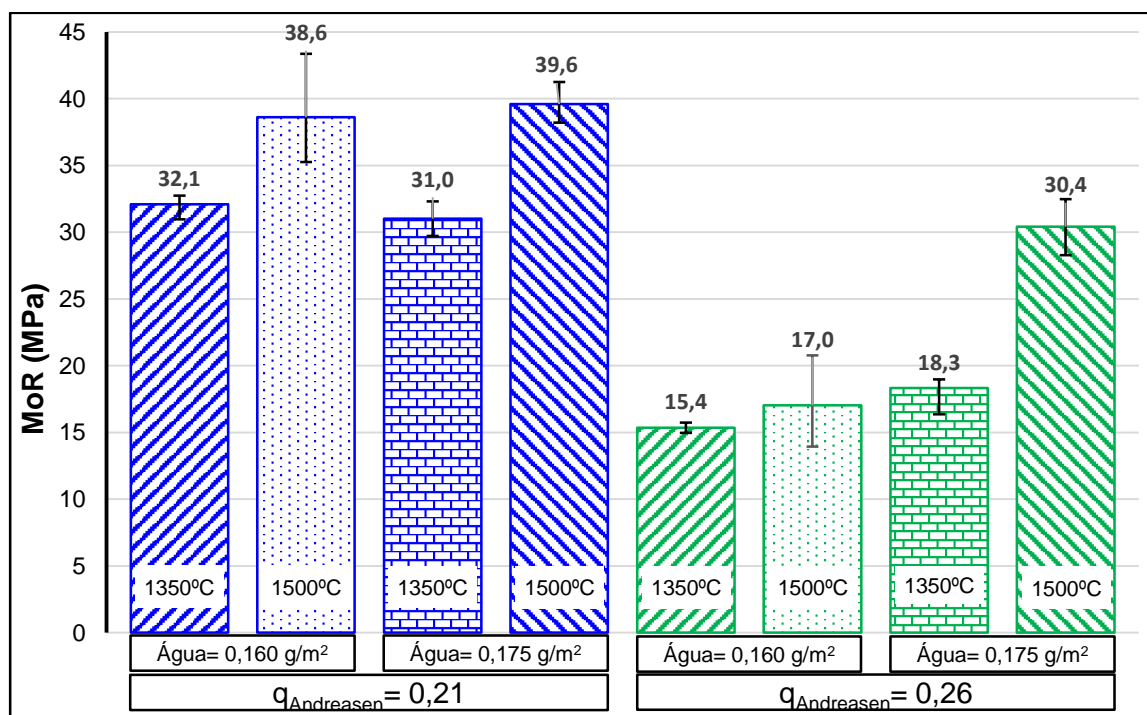


Figura 4.8 - Módulo de rutura dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

No caso dos provetes das misturas vibradas ( $q = 0,26$ ) verifica-se um aumento do módulo de rutura com o aumento, tanto da temperatura como do teor de água. O valor do módulo de rutura mais elevado foi obtido nos provetes com maior teor de água ( $0,175\text{ g/m}^2$ ) e maior temperatura de sinterização ( $1500^{\circ}\text{C}$ ), sendo esse valor de  $30,4\text{ MPa}$ . No entanto, os valores do

módulo de rutura são bastante inferiores aos obtidos com o módulo de distribuição menor. O valor mais baixo do módulo de rutura (15,4 MPa) foi obtido para os provetes com menor teor de água, temperatura de sinterização mais baixa e módulo de distribuição mais alto.

#### 4.7.1 Superfícies de fratura dos corpos de prova

Após os ensaios de flexão, foram analisadas as superfícies de fratura dos diferentes corpos de prova. Na Figura 4.9a) estão representadas as superfícies de fratura dos provetes com módulo de distribuição de  $q=0,21$ . Pela análise destas superfícies é possível observar que em todos estes corpos de prova a fratura dominante foi transgranular, ou seja, o modo de rutura dominante na superfície de fratura “corta” os grãos, dando este aspeto mais liso à textura da superfície de fratura.

Na Figura 4.9b) estão representadas as superfícies de fratura dos provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$ . Nestes corpos de prova as superfícies de fratura apresentam um aspeto diferente. Nos provetes com menor teor de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$ ), o modo de rutura dominante nas superfícies de fratura são claramente intergranular, ou seja, a propagação da fratura dá-se ao longo dos contornos dos grãos, dando este aspeto mais irregular. Nos provetes com maior teor de água ( $0,175 \text{ g/m}^2$ ), as superfícies de fratura têm um comportamento misto, isto é, existem zonas onde a propagação da fratura é transgranular e outras onde é intergranular.

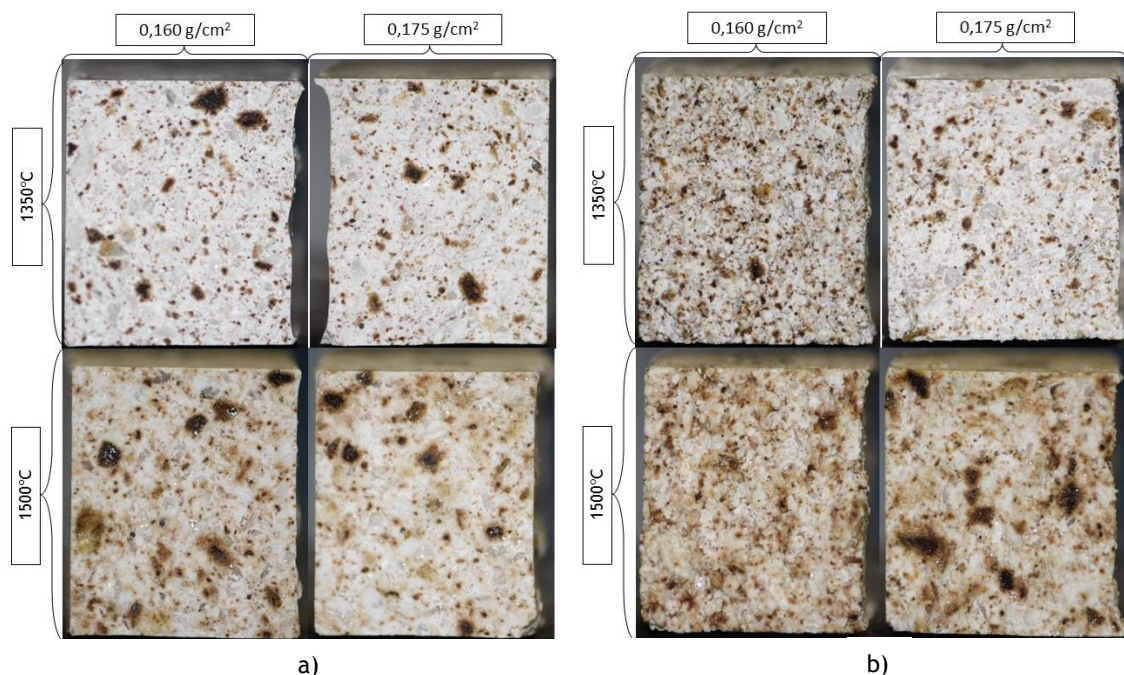


Figura 4.9 - Imagens das superfícies de fratura: a) provetes com módulo de distribuição  $q=0,21$ ; b) provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$ .

## 4.8 Resultados dos ensaios de porosidade, densidade e absorção de água

Com as “ metades” dos diversos corpos de prova resultantes dos ensaios de flexão determinou-se, pelo método de *Arquimedes*, a densidade aparente, a densidade de corpo (*bulk density*), a absorção de água e porosidade aparente. Refira-se ainda que para o cálculo destes parâmetros foram utilizadas as médias de cinco provetes de cada tipo de composição (módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização).

### 4.8.1 Densidade aparente e densidade de corpo

Para o cálculo da densidade aparente e da densidade de corpo utilizaram-se as equações 6 e 7, respetivamente. Pela análise da Figura 4.10 e Figura 4.11 verifica-se que, com o aumento da temperatura de sinterização a densidade aparente e a densidade de corpo também aumenta. Pode observar-se ainda que com o aumento do teor de água as densidades diminuem.

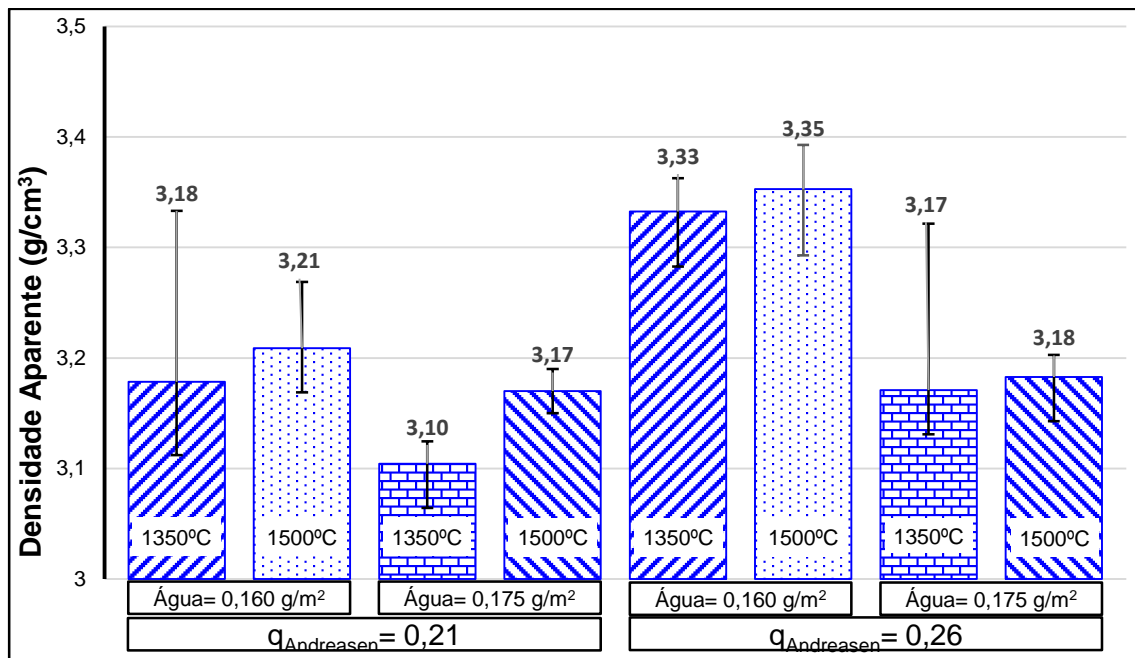


Figura 4.10 - Densidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, temperatura de sinterização e teor de água.

A densidade aparente (Figura 4.10) dos provetes aumenta com o módulo de distribuição. No sentido inverso, quando o módulo de distribuição dos provetes é o mesmo e o teor de água aumenta verifica-se uma diminuição da densidade aparente dos provetes. Os provetes que obtiveram uma densidade aparente mais elevada ( $3,35 g/cm^3$ ) foram os com módulo de distribuição maior ( $q=0,26$ ), menor teor de água ( $0,160 g/m^2$ ) e temperatura de sinterização mais elevada ( $1500^{\circ}C$ ). Os provetes com menor densidade aparente ( $3,10 g/cm^3$ ) foram os

provetes com menor módulo de distribuição ( $q=0,21$ ), maior teor de água ( $0,175 \text{ g/m}^2$ ) e menor temperatura de sinterização ( $1350^\circ\text{C}$ ).

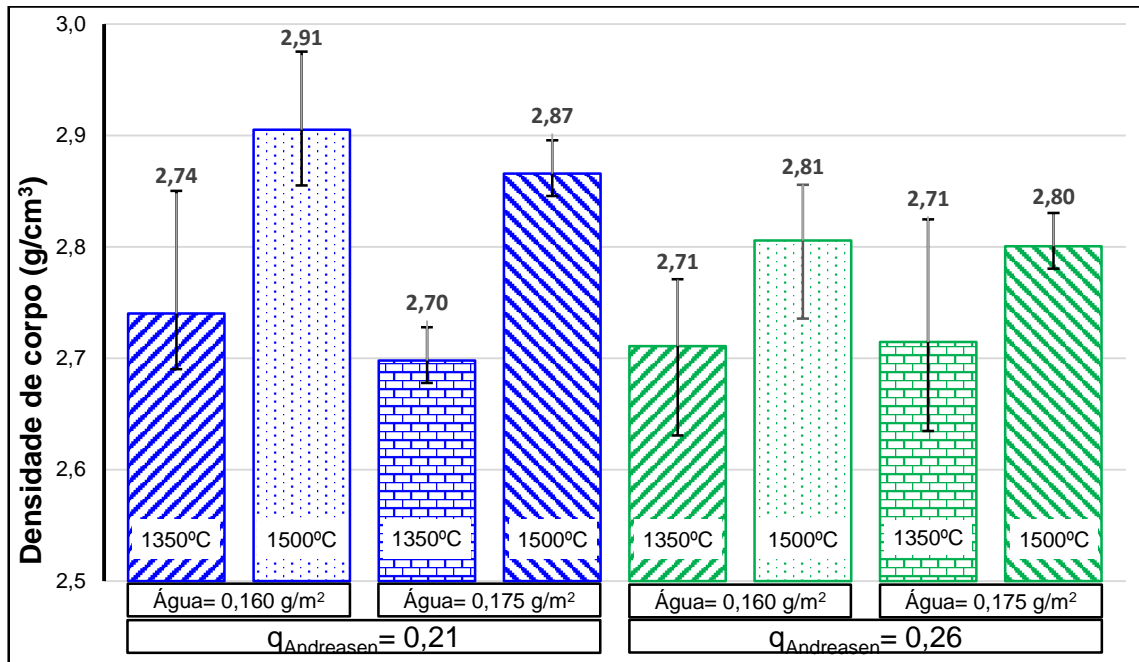


Figura 4.11 - Densidade de corpo real dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização.

A densidade de corpo (Figura 4.11) ou densidade real (onde a porosidade aberta e fechada é considerada) dos provetes é maior quando o módulo de distribuição é mais pequeno ( $q=0,21$ ), ao contrário da densidade aparente. Quando o teor de água dos provetes aumenta, a densidade de corpo sofre uma ligeira diminuição, à exceção dos provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$  e temperatura de sinterização  $1350^\circ\text{C}$ , onde a densidade de corpo é a mesma ( $2,71 \text{ g/cm}^3$ ). Os provetes que obtiveram maior densidade de corpo ( $2,91 \text{ g/cm}^3$ ) foram os que têm módulo de distribuição menor ( $q=0,21$ ), menor teor de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$ ), e maior temperatura de sinterização ( $1500^\circ\text{C}$ ), ou seja, um dos provetes mais resistentes.

Por último é de referir que as variações da densidade aparente e da densidade de corpo para os diferentes provetes são mínimas, sendo que a densidade aparente varia entre o mínimo de  $3,10$  e o máximo de  $3,35 \text{ g/cm}^3$ , enquanto que a densidade de corpo varia entre o mínimo de  $2,70$  e o máximo de  $2,91 \text{ g/cm}^3$ , correspondendo a uma variação relativa de 7%.

#### 4.8.2 Porosidade aparente

Para o cálculo da porosidade aparente utilizou-se a equação 9. A Figura 4.12 representa a evolução da porosidade aparente, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização. A porosidade aparente decresce com o aumento da temperatura

de sinterização. É possível observar que a porosidade aparente dos provetes com menor fluidez (módulo de distribuição,  $q=0,26$ ) é maior do que nos provetes com maior fluidez (módulo de distribuição,  $q=0,21$ ), à exceção dos provetes com teor de água de  $0,175 \text{ g/m}^2$  e temperatura de sinterização  $1500^\circ\text{C}$ . Os provetes que apresentaram valores mais altos de porosidade (18,6%), são os com maior módulo de distribuição ( $q=0,26$ ), menor teor de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$ ) e menor temperatura de sinterização ( $1350^\circ\text{C}$ ). Por outro lado os provetes com menor módulo de distribuição ( $q=0,21$ ), menor teor de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$ ) e maior temperatura de sinterização ( $1500^\circ\text{C}$ ) apresentaram os valores médios mais baixos de porosidade (9,9%).

É possível verificar uma relação global entre a porosidade aparente e a densidade de corpo dos provetes, isto é, os provetes com maior densidade de corpo apresentam valores mais baixos de porosidade. Pode verificar-se também que os provetes mais resistentes, com maior módulo de rutura (MoR), são os que apresentaram valores mais baixos de porosidade.

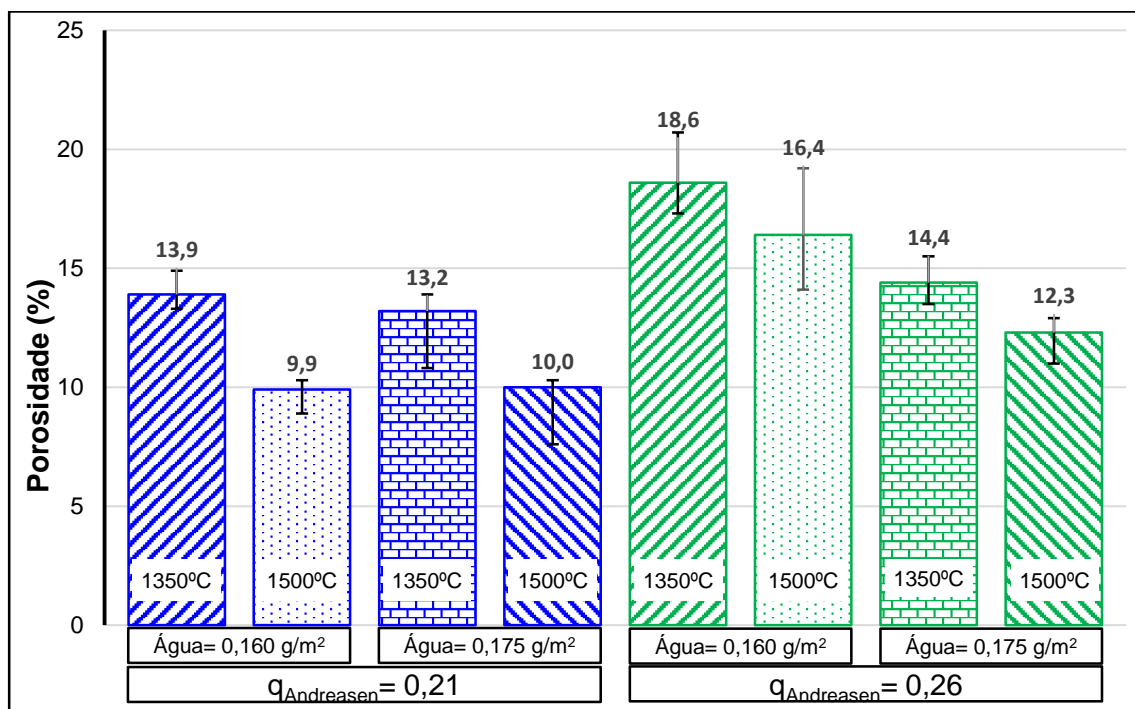


Figura 4.12 - Porosidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

### 4.8.3 Absorção de água

A equação 8 traduz a capacidade de absorção de água que os corpos de prova utilizados neste ensaio apresentam relativamente à massa inicial a seco. Enquanto que na avaliação da porosidade aparente o que está em causa é o aumento da massa para um determinado volume, na absorção de água é o aumento da massa das amostras em relação à massa inicial. A Figura

4.13 apresenta os valores de absorção de água dos diferentes corpos de prova em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização.

Como esperado, a absorção de água segue a tendência da porosidade aparente. Naturalmente, os corpos de prova com maior módulo de distribuição ( $q=0,26$ ) são os que apresentam maior capacidade de absorção de água porque têm maior porosidade. Os provetes com maior percentagem de absorção de água (6,9%) são os que apresentam maior módulo de distribuição ( $q=0,26$ ), menor teor de água (0,160 g/m<sup>2</sup>), e temperatura de sinterização 1350°C. Seguindo a tendência da porosidade aparente, os provetes com menor capacidade de absorção de água são os que têm módulo de distribuição 0,21, menor teor de água (0,160 g/m<sup>2</sup>) e temperatura de sinterização 1500°C, correspondendo aos de menor porosidade.

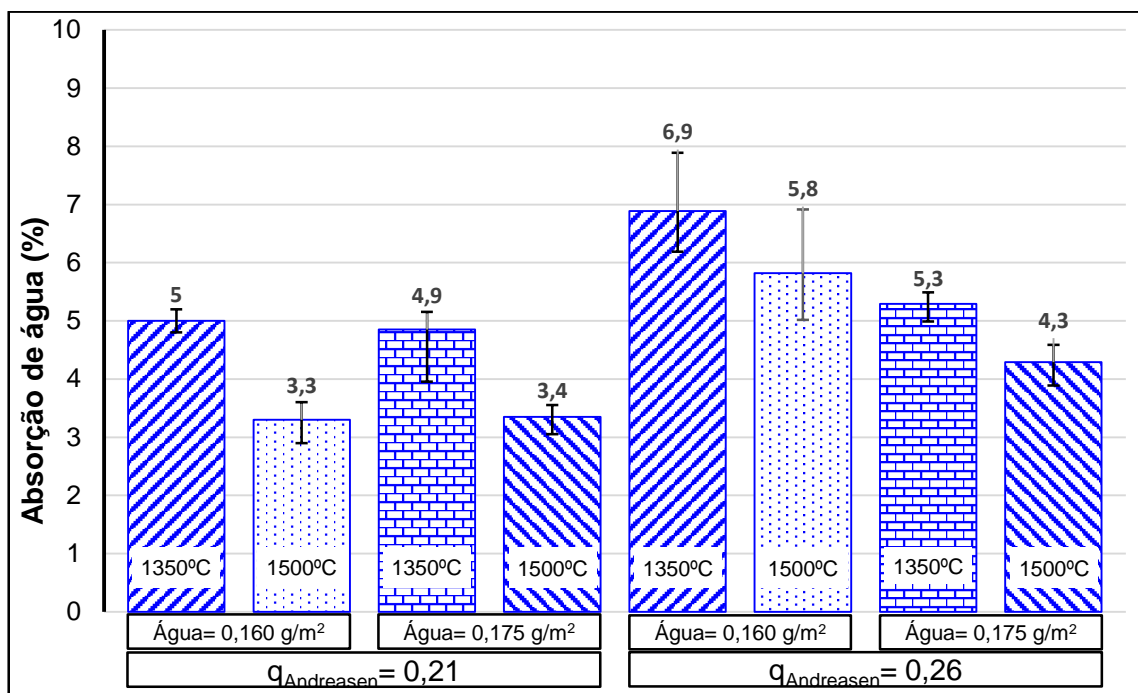


Figura 4.13 - Absorção de água dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização.

#### 4.9 Módulo de elasticidade dinâmico ( $E_{dyn}$ )

No cálculo do módulo de elasticidade dinâmico (equação 11), o valor utilizado para a densidade foi a média da “bulk density” de cada grupo de corpos de prova, e o valor do coeficiente de poisson (0,22) utilizado foi o tabelado por Daniel Claro [40] e Deasy Pinto [41]. Pela análise da Figura 4.14 é possível observar que os resultados do módulo de elasticidade dos diferentes provetes seguem a evolução dos resultados do módulo de rutura. Deste modo, verifica-se que os provetes com valores mais altos de módulo de elasticidade foram os menos porosos e os de maior densidade real, ou seja, os que têm módulo de distribuição menor ( $q=0,21$ ) e que foram

sinterizados a 1500 °C. É possível observar que com o aumento da temperatura de sinterização os provetes apresentam maior rigidez, ou seja, o valor do módulo de elasticidade dinâmico aumenta. Com o aumento do teor de água é possível observar que o módulo de elasticidade também aumenta. Os provetes com menor módulo de distribuição ( $q=0,21$ ), teor de água de 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização 1500 °C, foram os que obtiveram melhores resultados, com um valor de módulo de elasticidade de 275,9 GPa. Os provetes com maior módulo de distribuição ( $q=0,26$ ), menor teor de água (0,160 g/m<sup>2</sup>) e temperatura de sinterização de 1350 °C, obtiveram os resultados mais baixos de módulo de elasticidade (63,4 GPa).

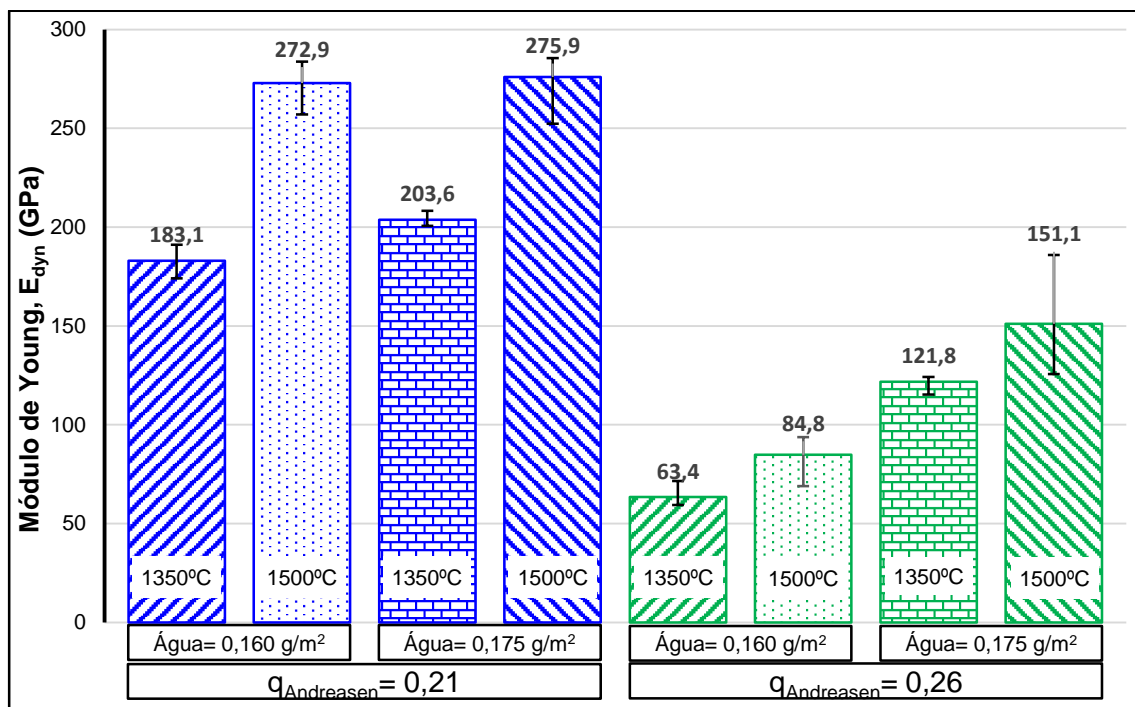


Figura 4.14 - Módulo de elasticidade dinâmico dos diferentes corpos de prova, em função do módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização [55].

#### 4.10 Análises mineralógicas

As análises de DRX permitem avaliar as fases presentes em função das temperaturas de sinterização a que os provetes foram sujeitos. Um dos principais interesses será perceber a formação de possíveis estruturas como a espinela (*spinel*, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), corundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). No caso da espinela porque é uma estrutura muito característica de refratários básicos com elevado teor de alumina, magnésia e sílica, e o óxido de ferro porque é uma estrutura que permite verificar se a separação magnética do resíduo refratário foi eficiente. As análises DRX foram realizadas para um corpo de prova representativo de cada grupo de composição (módulo de distribuição, teor de água e temperatura de sinterização). No entanto, serão apenas apresentadas as análises dos provetes para um teor de água de 0,175 g/m<sup>2</sup>, uma vez que o módulo de distribuição e a temperatura de sinterização são os fatores mais influentes.

Na Figura 4.15 estão representadas as análises DRX dos provetes com módulo de distribuição  $q=0,21$  e teor de água  $0,175 \text{ g/m}^2$ , variando apenas a temperatura de sinterização ( $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ ). Na Figura 4.16 estão representados os provetes com o mesmo teor de água e as mesmas temperaturas de sinterização, mas com o módulo de distribuição  $q=0,26$ . Nas duas figuras observa-se que a quantidade de espinela existente à temperatura de  $1350^\circ\text{C}$  já é considerável. Isto deve-se ao facto dos corpos de prova conterem resíduo refratário e, uma vez que estes provêm do revestimento dos fornos elétricos de fundição, já formaram a fase de espinela aquando dessa utilização inicial.

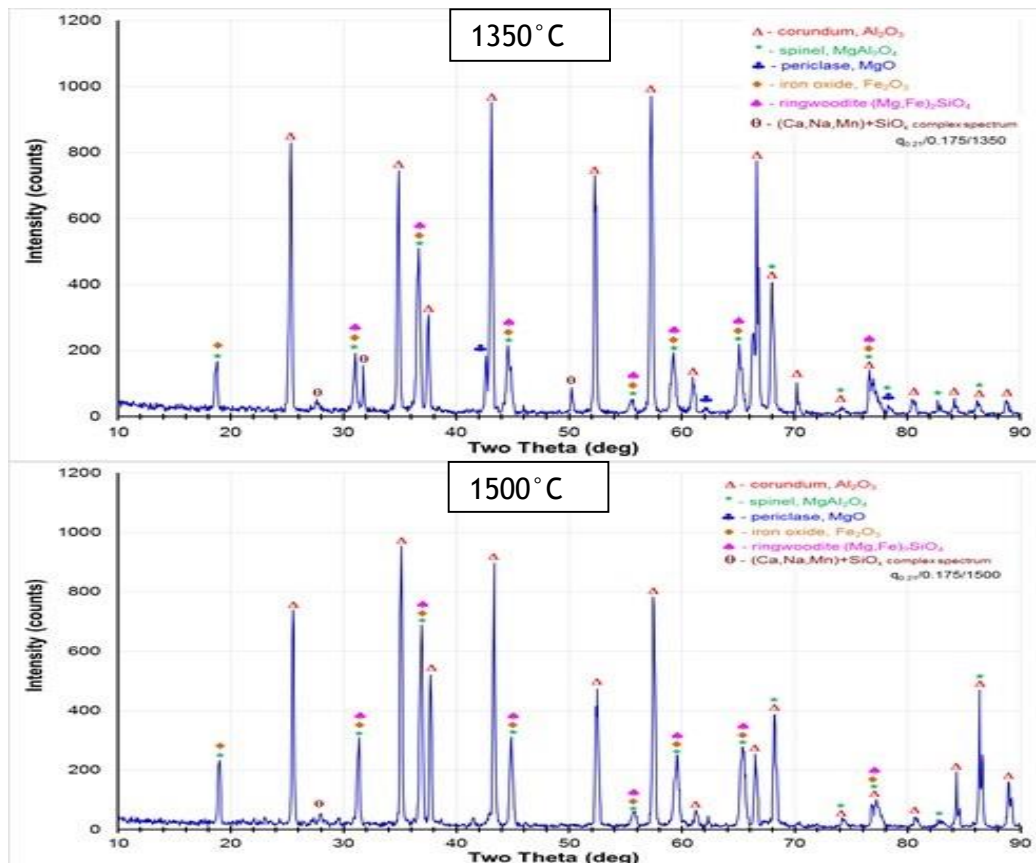


Figura 4.15 - Análises DRX para os provetes com módulo de distribuição 0,21, teor de água  $0,175 \text{ g/m}^2$ , variando a temperatura de sinterização ( $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ ) [55].

A análise de DRX dos provetes com módulo de distribuição 0,21 (Figura 4.15) identifica o *corundum*, a  $1350$  e  $1500^\circ\text{C}$ , como a fase de maior intensidade, o que era esperado uma vez que os corpos de prova são maioritariamente constituídos por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para a temperatura de  $1350^\circ\text{C}$  verificam-se grandes picos de *corundum*, como são exemplos os picos  $25^\circ$ ,  $42^\circ$  e  $57^\circ$ , e com o aumento da temperatura para  $1500^\circ\text{C}$  verifica-se uma diminuição relativa da intensidade de alguns destes picos. Isto ocorre porque uma fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forma espinela. Com o aumento da temperatura, o difractograma apresenta menos picos devido à formação de fases cristalinas mais estáveis. É possível observar que com o aumento da

temperatura, a fase *periclase* (MgO) desaparece, o que era igualmente esperado, uma vez que para esta temperatura a magnésia (*periclase*) reage com a alumina (*corundum*), dando origem à espinela. As estruturas cristalinas predominantes, tanto a 1350°C como a 1500°C, são o *corundum* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e *ringwoodite* ((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Como seria de esperar, encontra-se óxido de ferro devido à presença de impurezas provenientes do resíduo refratário. Por último, ainda se encontra a presença de um silicato complexo (Ca,Na,Mn)SiO<sub>x</sub>, um vidro, ainda que com picos de pequena intensidade, encontrado através da sobreposição de vários elementos passíveis de se encontrarem nas amostras.

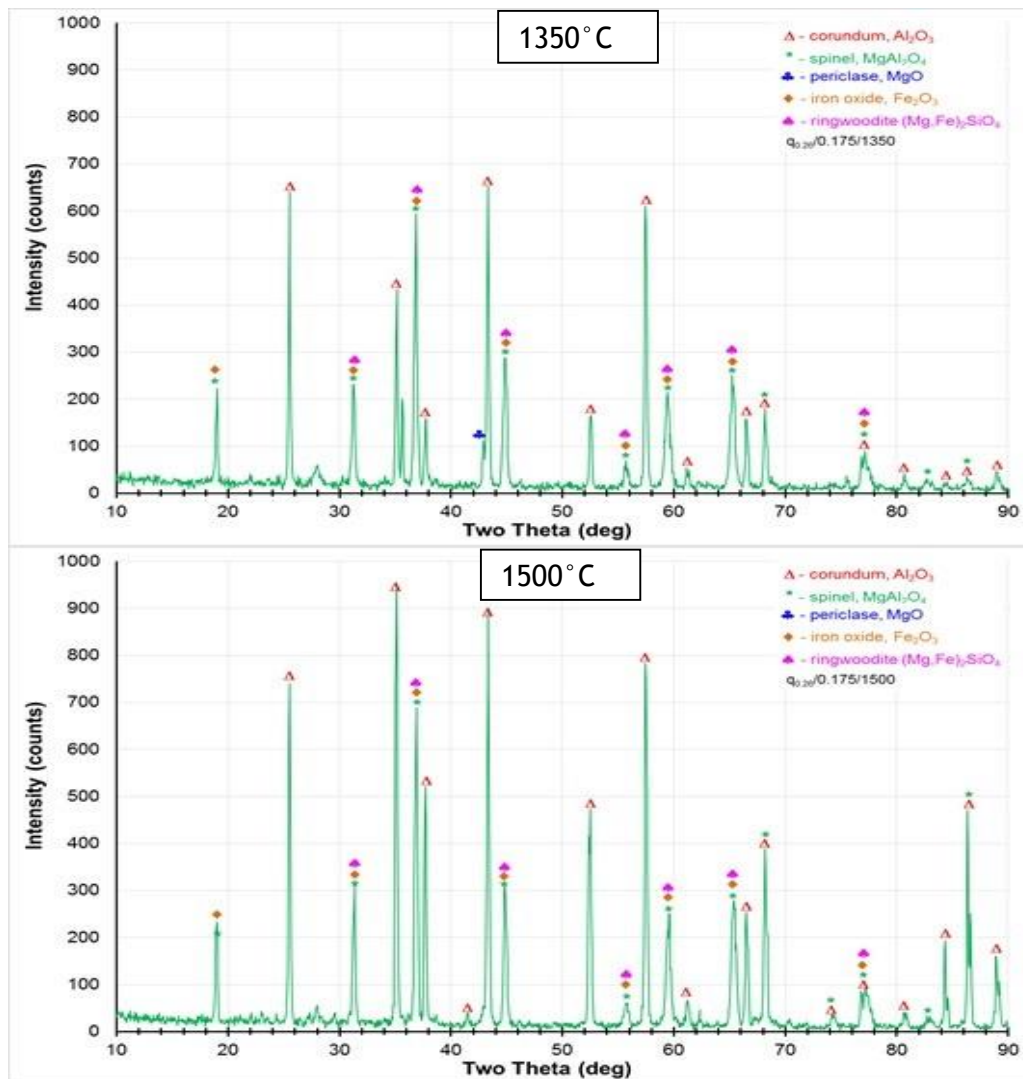


Figura 4.16 - Análises DRX para os provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$ , teor de água  $0,175 \text{ g/m}^2$ , variando a temperatura de sinterização (1350°C e 1500°C).

Nos provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$  (Figura 4.16), na análise DRX é possível verificar também que o *corundum* é a fase de maior intensidade, quer para a temperatura de 1350°C quer para 1500°C. Para uma temperatura de 1350°C é possível encontrar as estruturas

*corundum*, a espinela, óxido de ferro, a *ringwoodite* e a periclase. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1500°C é possível observar que a intensidade dos picos de *corundum*, de espinela e óxido de ferro aumentam, enquanto a *periclase* desaparece devido à sua reação com a alumina ( $Al_2O_3$ ). Não era esperado que a intensidade dos picos de *corundum* aumentasse, no entanto tal pode dever-se ao facto de outros elementos presentes, que não estão identificados (resíduos amorfos), reagirem e transformarem-se em elementos cristalinos. Para os provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$  não se encontra a fase do silicato  $(Ca,Na,Mn)SiO_x$ .

#### 4.11 Análises microestruturais

De modo a que se compreenda melhor a organização estrutural das diferentes composições, através da microscopia eletrónica de varrimento (SEM), são observadas as superfícies polidas dos corpos de prova, preparadas da forma descrita na secção 3.5.1, para observar a interface matriz-agregado e eventuais impurezas. Para complementar as observações das microestruturas foram realizadas análises elementares (EDX) em diversos pontos e em pequenas áreas, de modo a compreender quais os elementos presentes na matriz e nos agregados.

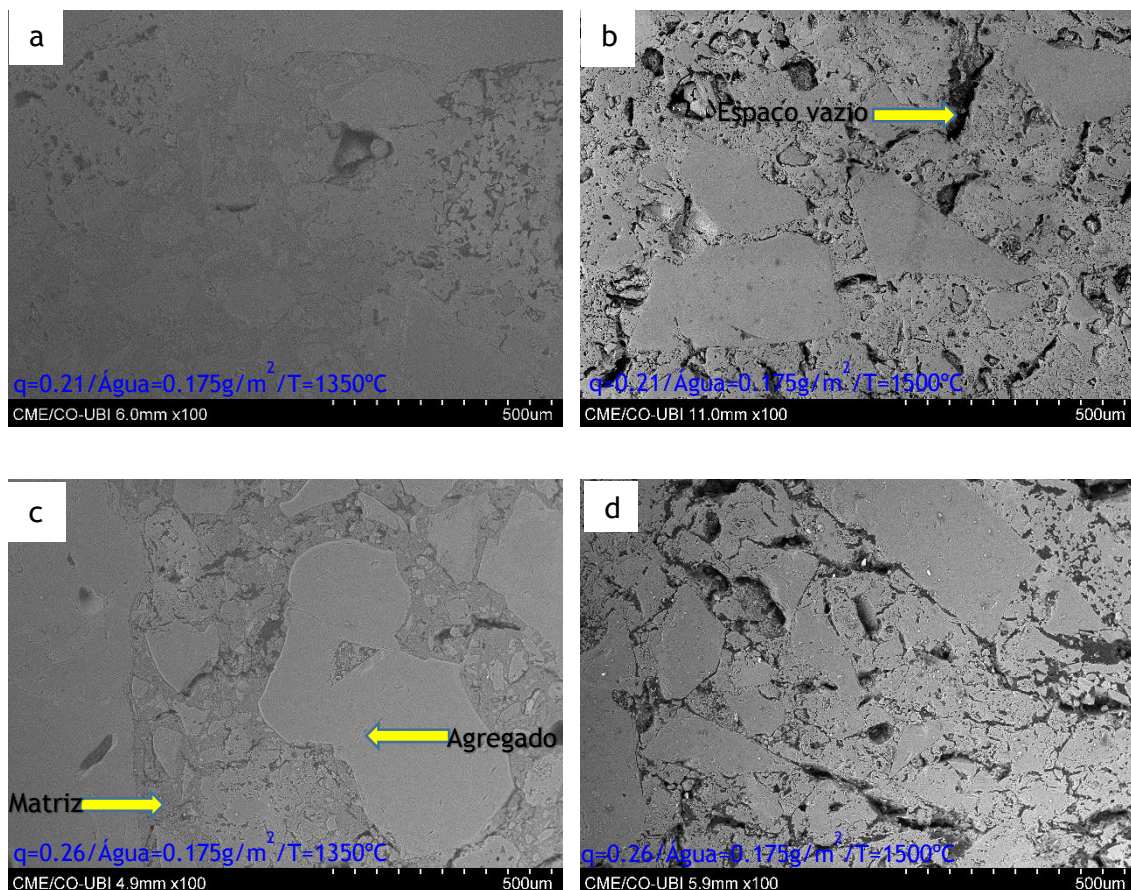


Figura 4.17 - Imagens SEM de baixa ampliação (100x) das superfícies polidas dos corpos de prova com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>: a) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1350°C; b) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1500°C;

c) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1350°C; d) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1500°C [55].

Pela análise da Figura 4.17 verifica-se uma semelhança entre as estruturas com a mesma temperatura de sinterização, sendo que para a temperatura mais baixa (1350°C) as estruturas têm uma forma mais regular, onde é possível distinguir facilmente a matriz dos agregados. Para temperaturas mais altas de sinterização 1500°C (Figura 4.17b e Figura 4.17d) observa-se que as superfícies dos corpos de prova apresentam várias irregularidades, incluindo espaços vazios, que provavelmente resultaram das alterações dimensionais das fases com a temperatura, sendo que com estas alterações dimensionais a matriz contrai, dando origem a espaços vazios.

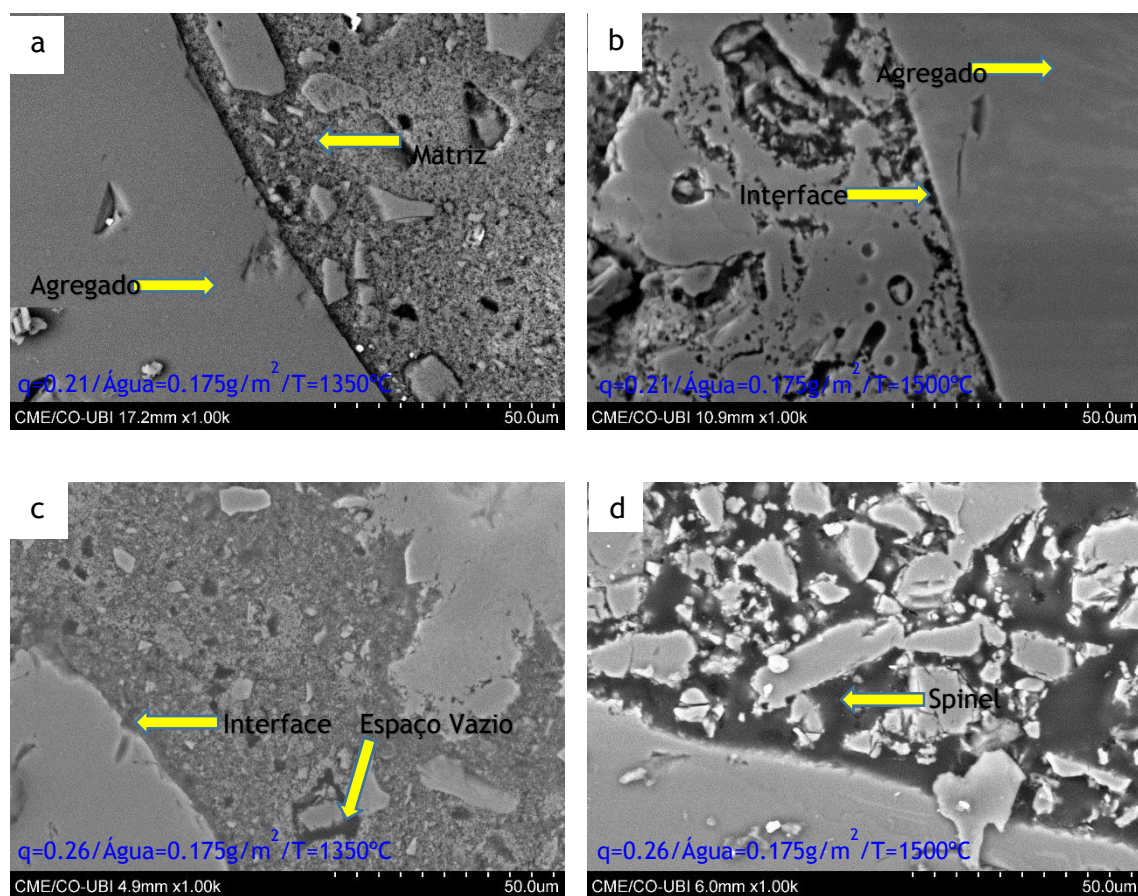


Figura 4.18 - Imagens SEM de elevada ampliação (1000x) das superfícies polidas dos corpos de prova com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>: a) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1350°C; b) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,21 e temperatura de sinterização de 1500°C; c) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1350°C; d) Corpo de prova com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização de 1500°C.

Na Figura 4.18 pode observar-se com maior ampliação (1000x) as microestruturas dos corpos de prova e deste modo observar com mais clareza as interfaces entre os agregados e a matriz.

Tanto nas temperaturas mais baixas de sinterização (1350°C) como a 1500°C observa-se que a região de interface entre o agregado e a matriz é de boa qualidade (quase perfeito), sinal de boa refratariedade das fases formadas. No entanto, na matriz (Figura 4.18a e Figura 4.18c) é possível observar, ainda que com menos frequência, vários espaços vazios formados devido às diferentes variações dimensionais das fases (espinela, *corundum* e impurezas) aquando a sinterização. Para os provetes sinterizados a 1500°C (Figura 4.18b e Figura 4.18d) observa-se que as interfaces são mais irregulares. Para os provetes com módulo de distribuição 0,26 e temperatura de sinterização 1500°C (Figura 4.18d) é possível observar uma fase líquida de espinela, a zona escura da imagem que molhou toda a superfície do agregado.

#### 4.11.1 Análises microestruturais e elementares (EDX)

Nas imagens das microestruturas dos provetes da Figura 4.19 até à Figura 4.22 identificam-se vários pontos e áreas onde se realizou análise elementar (EDX), de modo a identificar os elementos presentes, tanto no agregado como na matriz.

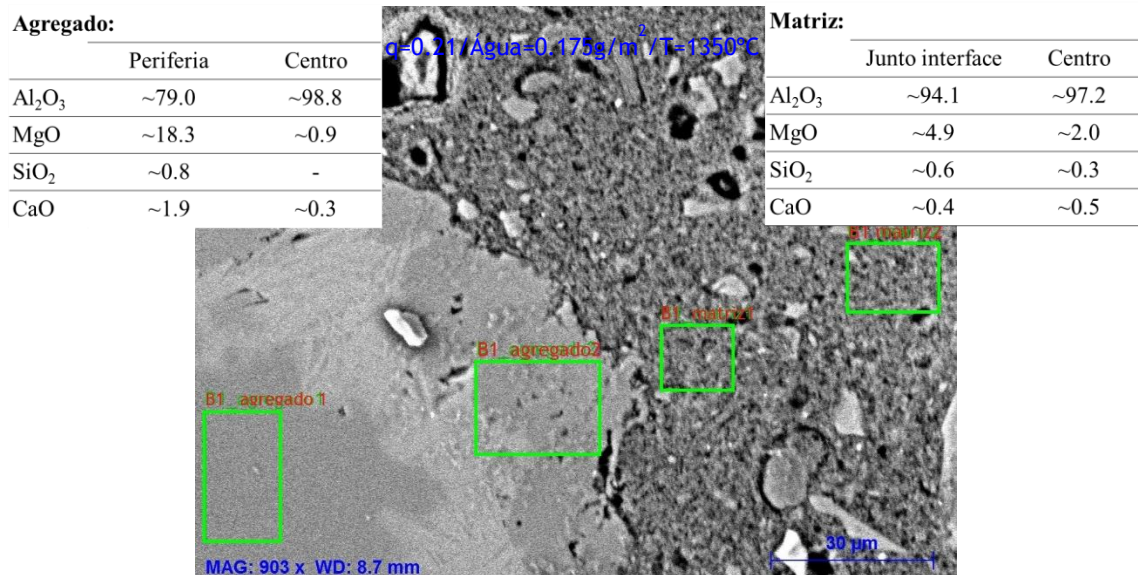


Figura 4.19 - Microestrutura e análise EDX do corpo de prova B1 (módulo de distribuição 0,21, teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, e 1350°C), com vista da interface entre o agregado e a matriz para uma ampliação de 903x.

Na Figura 4.19 pode observar-se a microestrutura e a análise elementar de um provete com módulo de distribuição 0,21, um teor de água de 0,175 g/m<sup>2</sup>, e temperatura de sinterização 1350°C. Da análise elementar (EDX) verifica-se que tanto nas áreas do agregado como as da matriz as fases predominantes são a alumina e a magnésia, no entanto também são encontrados pequenos teores (0% a 2%) de óxido de cálcio (CaO) e sílica (SiO<sub>2</sub>). Na área da matriz mais próxima do agregado (B1\_matriz1) o teor de óxido de magnésio é mais elevado do que na área da matriz mais afastada (B1\_matriz2). Isto deve-se à reação entre a alumina da matriz e a

magnésia existente no agregado, que por sua vez forma espinela. Também com o afastamento do centro do agregado verifica-se, através da análise elementar (EDX) que o teor de alumina diminui enquanto o teor de magnésia aumenta.

Na Figura 4.20 pode observar-se uma imagem da microestrutura e análise elementar (EDX) de diversas áreas de um corpo de prova com módulo de distribuição  $q=0,21$ , um teor de água de  $0,175 \text{ g/m}^2$  e temperatura de sinterização de  $1500^\circ\text{C}$ .

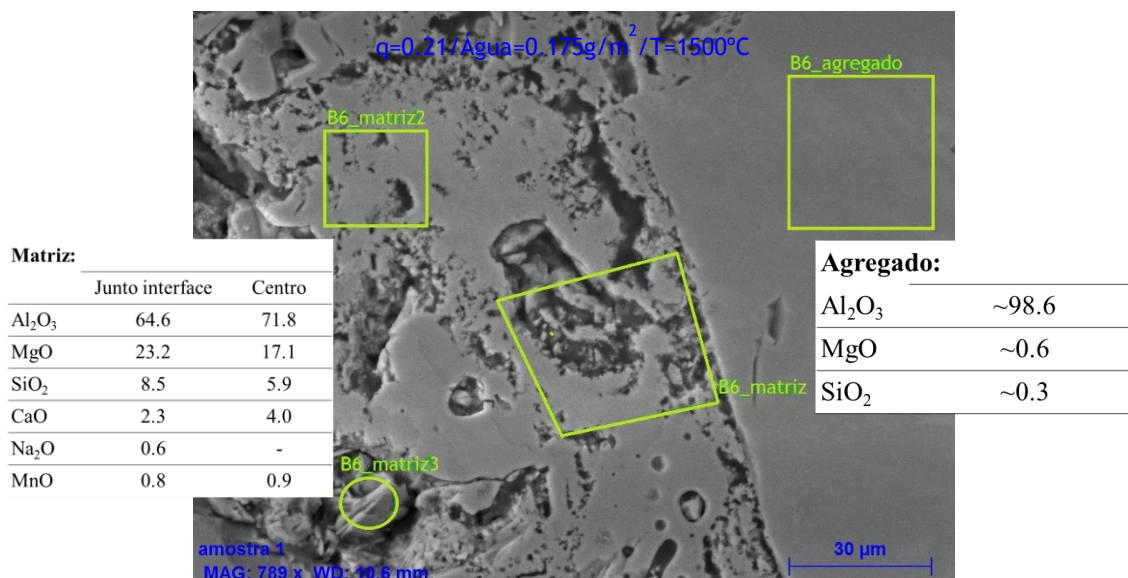


Figura 4.20 - Imagem da microestrutura e áreas onde se realizou EDX do corpo de prova B6 (módulo de distribuição 0,21, teor de água  $0,175 \text{ g/m}^2$ , e  $1500^\circ\text{C}$ ). Observa-se a interface entre o agregado e a matriz. Ampliação de 789x [55].

Da análise deste provete verifica-se que a região do agregado é constituída maioritariamente por alumina, sendo que uma percentagem mínima é de magnésia (0,6%) e sílica (0,3%). Como também foi observado na figura anterior, o teor de magnésia da matriz junto à região da interface com o agregado é mais elevado (23,2%) do que no interior da matriz, onde o teor de magnésia diminui (17,1%). Em relação ao provete da Figura 4.19, neste provete (Figura 4.20) o teor de magnésia junto à interface é muito maior, ou seja, devido a uma temperatura de sinterização mais elevada forma-se maior teor de espinela junto da interface. Assim, justifica-se o facto deste provete ser mais resistente pois as fases de espinela e *corundum* são maiores. Por último, na matriz deste corpo de prova encontram-se ainda outros elementos como a sílica, cálcia, óxido de sódio e óxido de manganês.

Nas análises seguintes observam-se imagens dos provetes com o mesmo teor de água ( $0,175 \text{ g/m}^2$ ), mas com módulo de distribuição diferente, neste caso de 0,26. Na Figura 4.21 pode observar-se a microestrutura e a análise elementar (EDX) de um provete com módulo de distribuição  $q=0,26$ , um teor de água de  $0,175 \text{ g/m}^2$ , e temperatura de sinterização de  $1350^\circ\text{C}$ .

Da análise deste corpo de prova (Figura 4.21) observa-se que a região de interface do agregado e a região central o teor de alumina varia pouco em comparação com os provetes anteriores (Figura 4.19 e Figura 4.20). Variando apenas 1%, onde a região de interface tem 75,9% de teor de alumina e a região central 74,9%. O teor de magnésia é praticamente o mesmo no interior e na periferia. A matriz deste provete tem um comportamento semelhante às matrizes anteriores, ou seja, com o afastamento da região de interface em direção ao interior da matriz, o teor de alumina aumenta e o teor de magnésia diminui. O facto do agregado não apresentar grandes variações da região de interface para a região central pode estar relacionada com a utilização do resíduo refratário, isto é, como os agregados provêm do resíduo refratário é normal que já contenham elevado teor da fase refratária de espinela, uma vez que já foram sujeitos a elevadas temperaturas aquando da sua utilização no forno elétrico de indução.

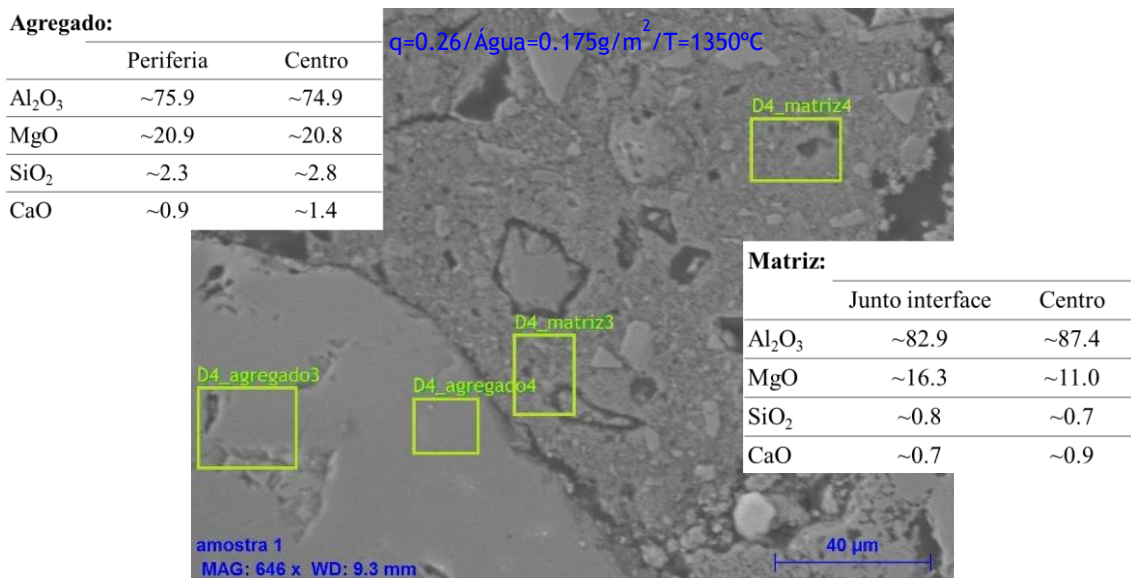


Figura 4.21 - Imagem da microestrutura e áreas onde se realizou as análises EDX do corpo de prova D4 (módulo de distribuição  $q=0,26$ , teor de água  $0,175\text{ g}/\text{m}^2$ , e  $1350^\circ\text{C}$ ). Observa-se a interface entre o agregado e a matriz. Ampliação de 646x.

Na Figura 4.21 pode observar-se a microestrutura e a análise elementar (EDX) de um provete com módulo de distribuição  $q=0,26$ , um teor de água de  $0,175\text{ g}/\text{m}^2$  e temperatura de sinterização de  $1350^\circ\text{C}$ . Na Figura 4.22 é possível observar a mesma composição sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$ . Como esperado, também o teor de alumina na região central do agregado é maior do que na região de interface. Neste caso a região da matriz junto da interface apresenta um teor de magnésia (55,8%) superior ao teor de alumina (42,9%). De igual forma que nos corpos de prova anteriores, com o afastamento da região de interface em direção ao interior da matriz, o teor de magnésia diminui. Na região central da matriz encontra-se também um maior teor de sílica (5%) e cálcia (2,3%), o que se verifica apenas no provete da Figura 4.20, que também foi sinterizado a  $1500^\circ\text{C}$ .

Destas análises pode verificar-se que nas temperaturas mais elevadas a formação de espinela na região de interface é maior, ou seja, em todos os provetes analisados encontrou-se um maior teor de magnésia nas regiões de interface entre a matriz e o agregado. Foi também possível observar que alguns agregados possuem um teor de magnésia elevado. Isto deve-se ao facto do tipo de agregado utilizado ser resíduo refratário já sinterizado aquando da sua operação.

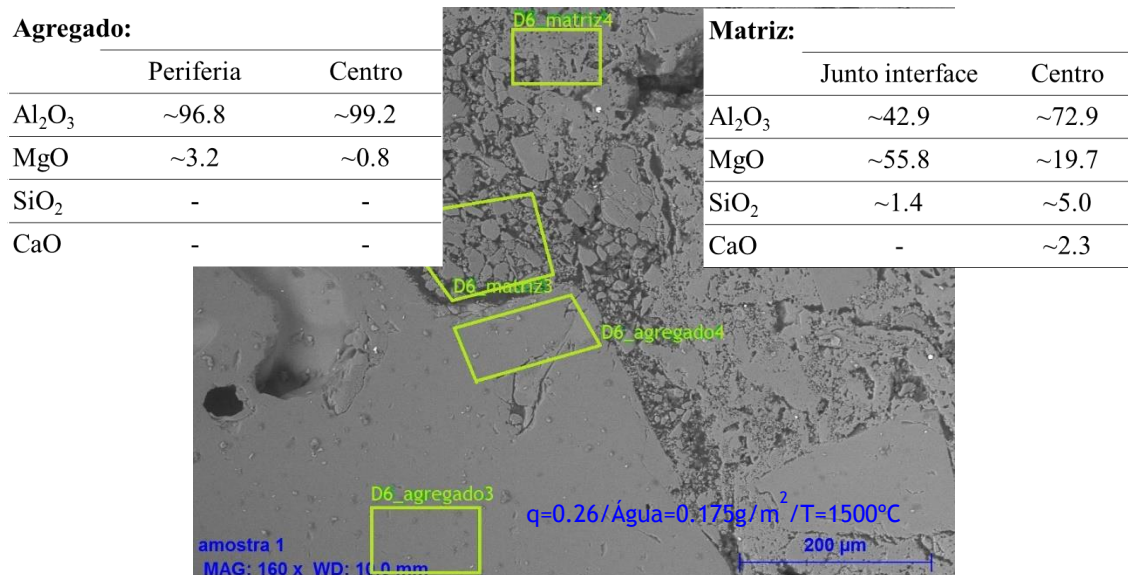


Figura 4.22 - Imagem da microestrutura e áreas onde se realizou a análise EDX do corpo de prova D6 (módulo de distribuição 0,26, teor de água 0,175 g/cm<sup>2</sup>, e 1500°C). Vista da interface entre o agregado e a matriz. Ampliação de 160x.

#### 4.11.2 Análise das impurezas

Da Figura 4.23 até à Figura 4.26 são apresentadas várias imagens representativas de determinadas regiões de diferentes provetes, de modo a verificar quais as impurezas que existem com maior frequência. A Figura 4.23 e Figura 4.24 correspondem ao provete com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup>, módulo de distribuição  $q=0,26$  e temperatura de sinterização de 1350°C.

Na Figura 4.23 observa-se um agregado de cor branca, que através da análise elemental (EDX) se pode concluir que se trata de uma partícula metálica (aço), ou seja, este agregado provém do resíduo refratário utilizado na constituição do corpo de prova e não foi eliminado da composição pela separação magnética. Como este resíduo é proveniente do revestimento de fornos elétricos de indução para a fundição de aço, é esperado encontrar este tipo de impurezas. No entanto, isto também significa que a separação magnética pode ser melhorada.

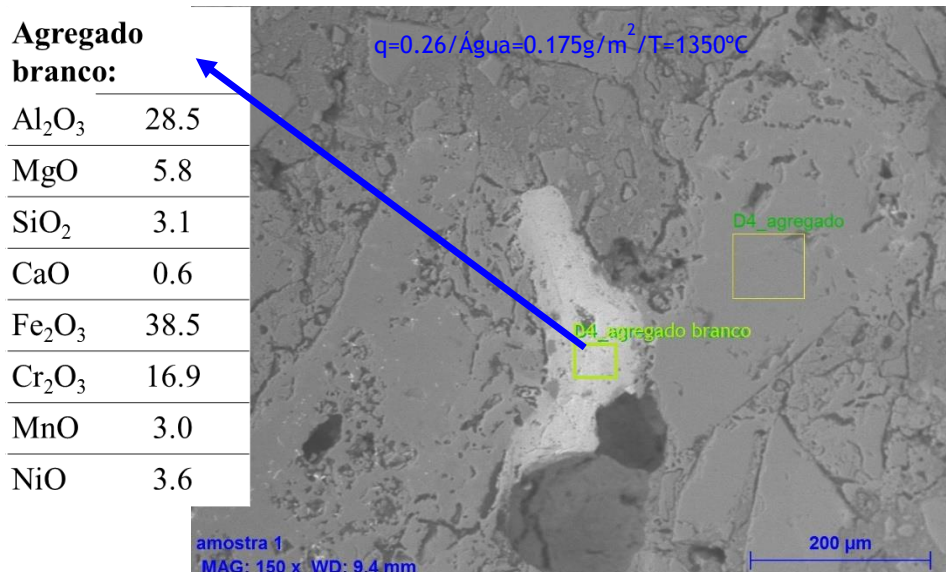


Figura 4.23 - Imagem SEM e análise EDX de um agregado alongado de cor branca no corpo de prova D4, com módulo de distribuição 0,26, com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização de 1350 °C.

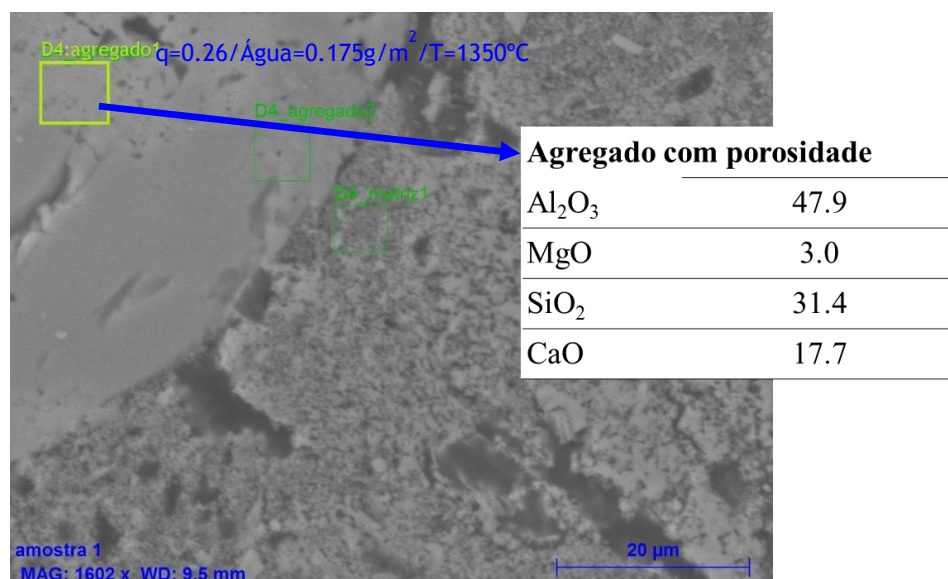


Figura 4.24 - Imagem SEM e análise DRX de um agregado poroso no corpo de prova D4, com módulo de distribuição 0,26, com teor de água 0,175 g/m<sup>2</sup> e temperatura de sinterização 1350 °C.

Da análise da Figura 4.24 observa-se que a região porosa do agregado é constituída essencialmente por alumina (47,9%), sílica (31%) e óxido de cálcio (17,7%). Desta forma verifica-se que é possível encontrar agregados mais densos e outros menos densos. Os mais densos são compostos essencialmente por alumina, magnésia, *corundum* e espinela, e as regiões menos densas por sílica, óxido de cálcio e alumina. A presença de sílica era esperada devido à sua

existência na composição do resíduo refratário (Tabela 4.1), provavelmente derivado da escória do aço aquando das sucessivas fundições.

Na matriz dos corpos de prova B1 (Figura 4.25) e B6 (Figura 4.26) com módulo de distribuição  $q=0,21$ , teor de água de  $0,175 \text{ g/m}^2$  e temperatura de sinterização  $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ , observa-se regiões com diversos pontos de cor branca. Na Figura 4.25 observam-se vários pontos de cor branca brilhante, onde o teor de óxido de zircónio é próximo de 90%. Como este elemento não existe na composição da mistura, a sua origem deve estar relacionada com a utilização de revestimento refratário de acabamento superficial (pintura) com tinta metálica baseada em zircónio. Nesta análise também se identifica óxido de titânio, apesar de ser em menor quantidade, sendo também um dos elementos comuns na composição do aço.

Na Figura 4.26, observa-se uma região onde há uma concentração de partículas brancas e brilhantes ricas em zircónio. Nota-se que estas partículas têm tendência para se aglomerarem em regiões da matriz. Ao que parece, durante o aumento da temperatura de sinterização estas partículas ocupam regiões mais porosas por difusão. Muitas destas partículas são alongadas e molham as cavidades em seu redor, prevalecendo o seu carácter metálico (Zr).

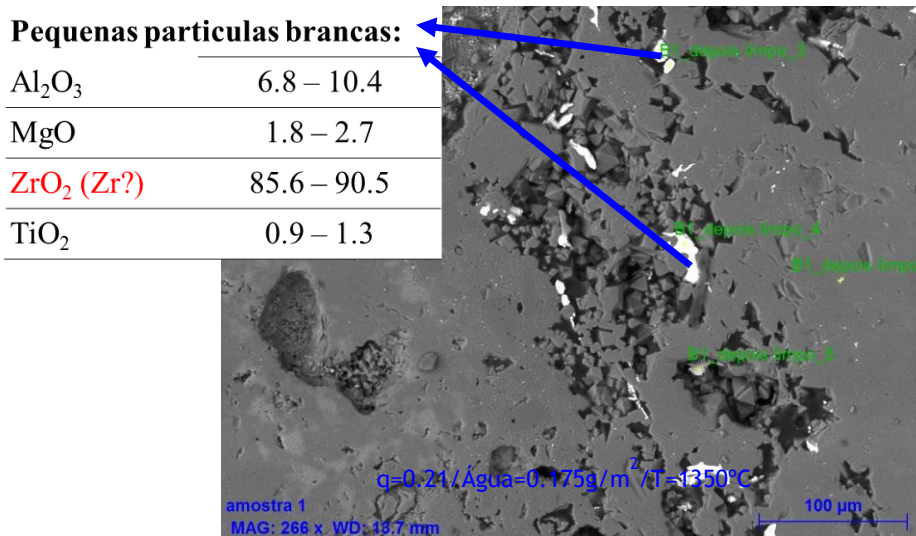


Figura 4.25 - Imagem SEM e análise EDX de partículas brancas no corpo de prova B1, com módulo de distribuição  $q=0,21$ , com teor de água  $0,175 \text{ g/m}^2$  e temperatura de sinterização de  $1350^\circ\text{C}$ .

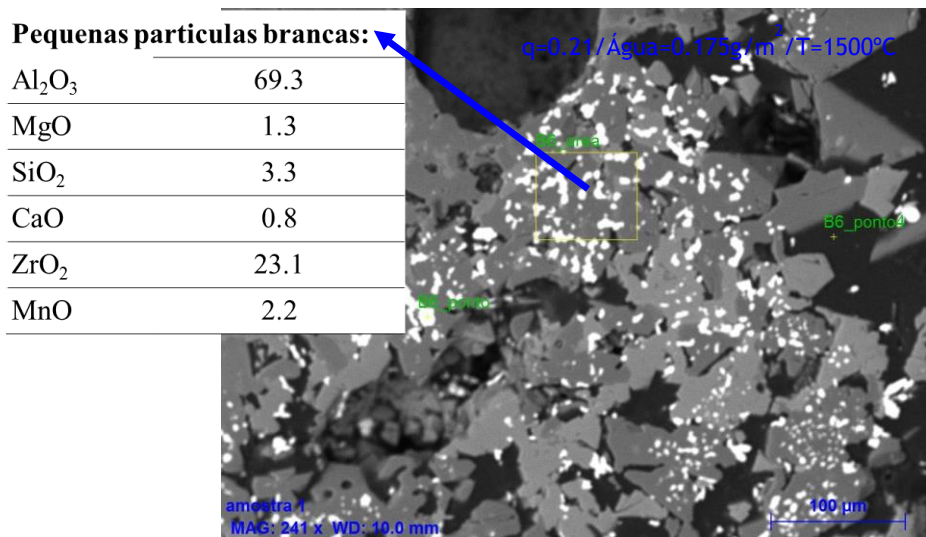


Figura 4.26 - Imagem SEM e análise EDX de partículas brancas no corpo de prova B6, com módulo de distribuição  $q=0,21$ , com teor de água  $0,175 \text{ g/m}^2$  e temperatura de sinterização de  $1500^\circ\text{C}$ .

## 4.12 Comparação dos resultados

Nesta secção compara-se o comportamento dos provetes compostos com resíduo refratário e os provetes compostos com refratário virgem. Os provetes compostos com refratário virgem foram fabricados utilizando o mesmo procedimento referido no capítulo 3. O agregado usado nas misturas passa a ser o refratário virgem (coral A da *capital refractories, lda*), sendo que se optou por usar a mistura com módulo de distribuição ( $q=0,21$ ), teor de água de  $0,175 \text{ g/m}^2$  e temperatura de sinterização  $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  porque obtiveram melhores resultados.

Após a otimização da curva de distribuição, para a mistura coral A obteve-se a percentagem de cada constituinte da mistura com módulo de distribuição  $q=0,21$ . Deste modo obteve-se uma mistura auto-escoante com agregado do coral A, com  $51,9\%$  de matriz e  $48,1\%$  de agregado. A composição da mistura é representada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Composição da mistura com agregado “puro”.

Mistura Coral A	Matéria-prima (% peso)				Agregado	Teores (%peso)	
	Matriz					Coral A grosso	Matriz
	CA25	CT3000SG	T60 <200µm	Coral A fino			
q=0,21	1	17,9	27,5	5,5	48,1	51,9	48,1

### 4.12.1 Comparação do índice de fluidez

Na Figura 4.27 apresentam-se os resultados de fluidez para as misturas a húmido em função da composição de cada mistura (resíduo ou coral A), teor de água e temperatura de sinterização. Da análise do gráfico conclui-se que a mistura coral A (sem resíduo) tem um índice de fluidez

superior (153,1%) relativamente à mistura com resíduo. Aparentemente, a presença de resíduo diminui a fluidez da mistura.

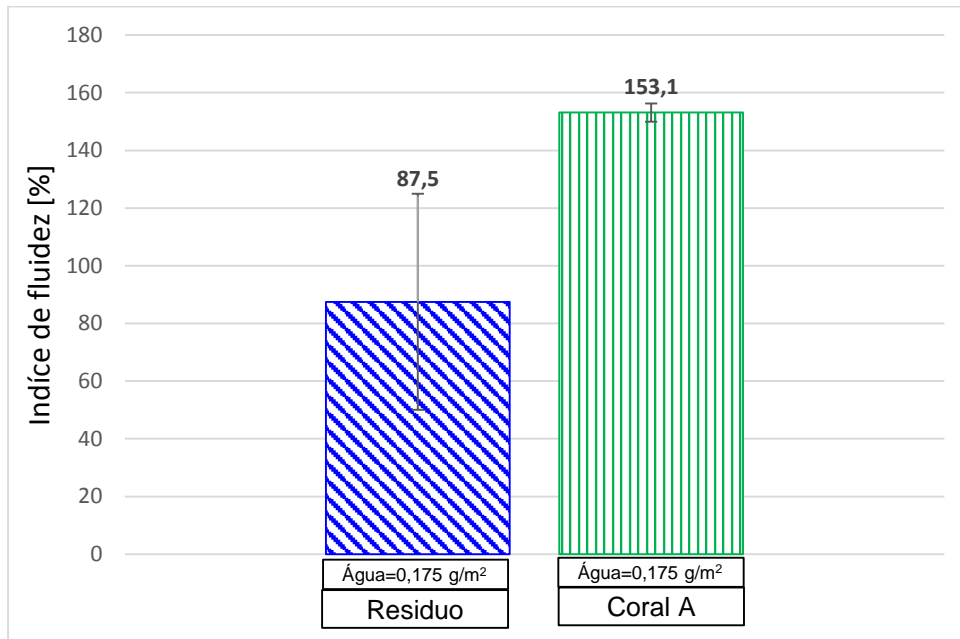


Figura 4.27 - Comparação do índice de fluidez das misturas a húmido.

#### 4.12.2 Comparação da retração linear

Durante o processo de sinterização existem variações dimensionais dos corpos de prova, consoante o valor do módulo de distribuição da mistura, o teor de água e a temperatura de queima. Os valores da retração linear durante a sinterização, obtidos através da média dos provetes compostos por coral A, são apresentados na Figura 4.28 juntamente com os provetes compostos com resíduo.

Observa-se que a composição coral A apresenta maior contração do que os provetes com resíduo. Continua a observar-se que, com o aumento da temperatura de sinterização os valores da retração linear dos provetes são maiores. O valor máximo de retração linear para os provetes com coral A (temperatura de sinterização de 1500 °C) foi de 0,9% enquanto nos provetes com resíduo para a mesma temperatura foi de 1,3%.

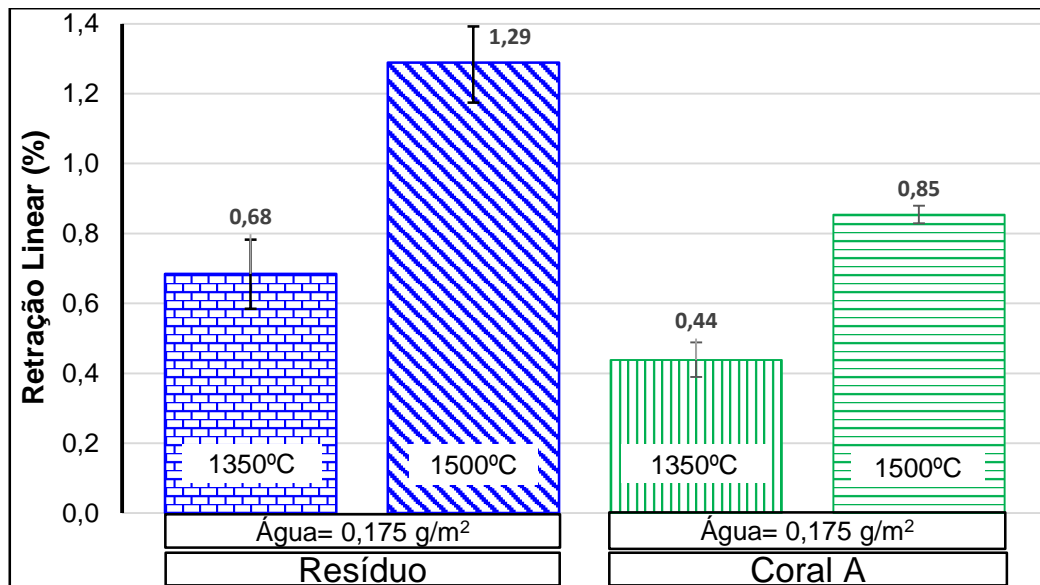


Figura 4.28 - Comparação da retração linear durante a sinterização dos corpos de prova, em função do teor de água e temperatura de sinterização.

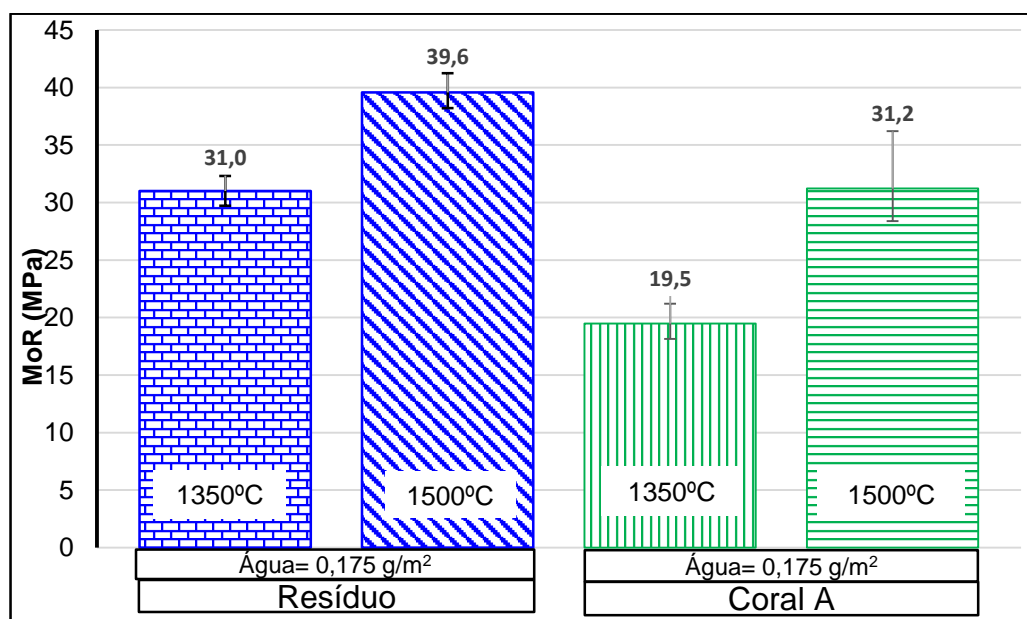


Figura 4.29 - Módulo de rutura dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

#### 4.12.3 Comparação do módulo de rutura (MOR)

Na Figura 4.29 apresenta-se os resultados do módulo de rutura para os diferentes tipos de provetes, compostos por resíduo e por coral A, obtidos através de ensaios de flexão em três pontos (secção 3.4.3). Nos provetes coral A também se verifica um aumento do módulo de rutura com o aumento da temperatura. Da análise do gráfico (Figura 4.29), verifica-se desde

logo que os provetes constituídos por resíduo têm maior resistência mecânica do que os provetes compostos por coral A. O valor máximo de módulo de rutura dos provetes coral A foi de 31,2MPa, valor inferior ao obtido com os provetes compostos com resíduo, que registaram um valor de módulo de rutura de 39,6MPa (aumento de 26,9%).

#### 4.12.4 Comparação dos resultados dos ensaios de porosidade, densidade e absorção de água

Com as “ metades” dos diversos corpos de prova resultantes dos ensaios de flexão determinou-se, pelo método de *Arquimedes*, a densidade aparente, a densidade de corpo (*bulk density*), a absorção de água e a porosidade aparente, dos corpos de prova coral A. Na Figura 4.30 estão representados os valores da densidade aparente dos diferentes corpos de prova (resíduo e coral A). Pela análise do gráfico é possível verificar que a densidade aparente dos provetes coral A é superior à dos provetes constituídos por resíduo. Como esperado, com o aumento da temperatura de sinterização a densidade aparente dos provetes coral A aumenta (menor número de vazios). A densidade aparente máxima dos provetes coral A é 3,3g/cm<sup>3</sup> enquanto a densidade aparente dos provetes com resíduo é 3,21g/cm<sup>3</sup>.

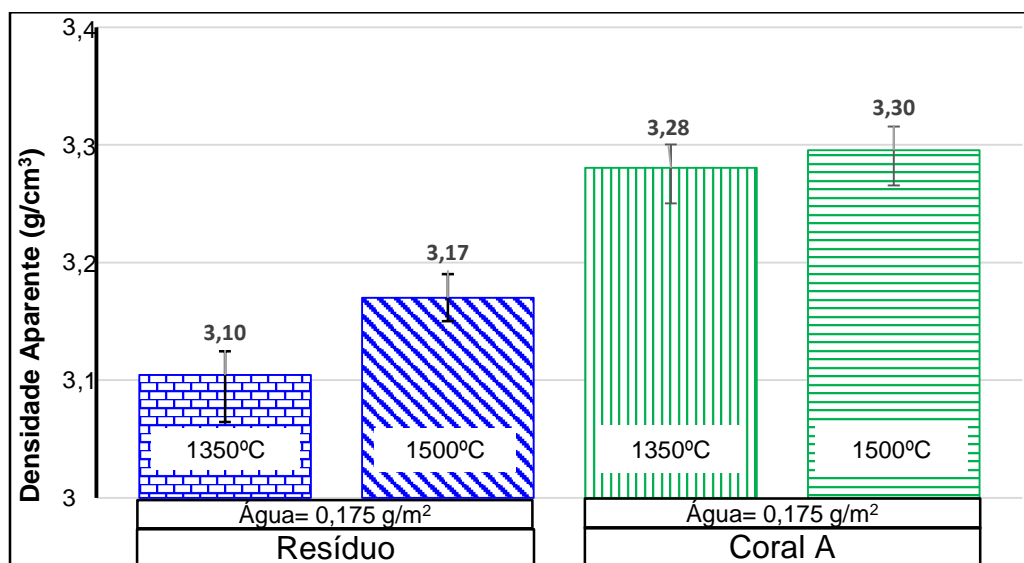


Figura 4.30 - Densidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

A densidade de corpo real dos provetes coral A (Figura 4.31) para a temperatura de sinterização 1350°C é maior do que a densidade de corpo dos provetes com resíduo, para a mesma temperatura. Uma vez que estes provetes têm uma densidade de corpo superior, era esperado que tivessem um módulo de rutura (MOR) também maior. No entanto, isso não se verificou. Para a temperatura de 1500°C os provetes com resíduo têm maior densidade de corpo

( $2,91\text{g/cm}^3$  e  $2,87\text{g/cm}^3$ ), enquanto os provetes coral A têm  $2,8\text{g/cm}^3$ . No entanto é de referir que esta diferença de valores é muito pequena.

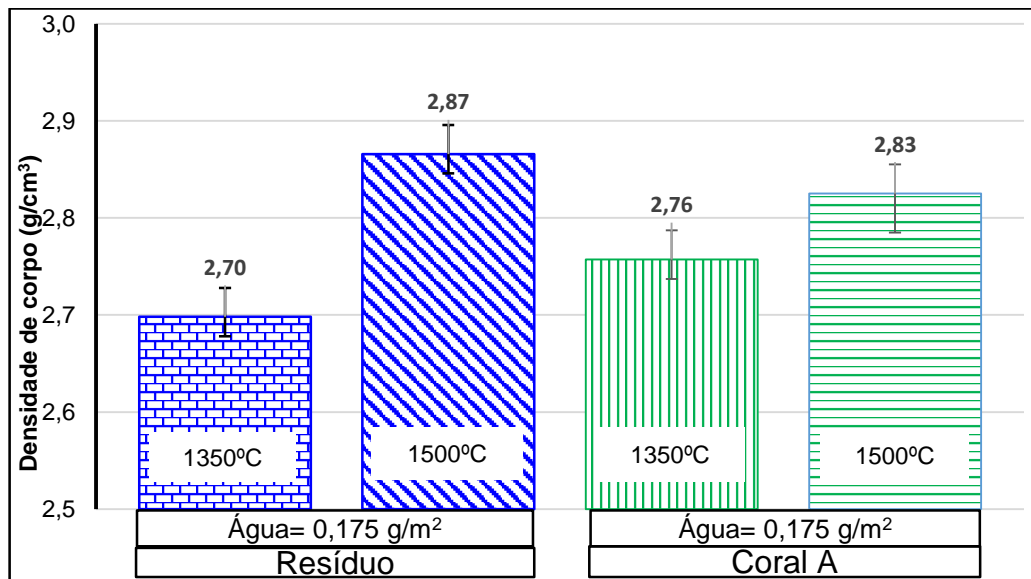


Figura 4.31 - Densidade de corpo dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

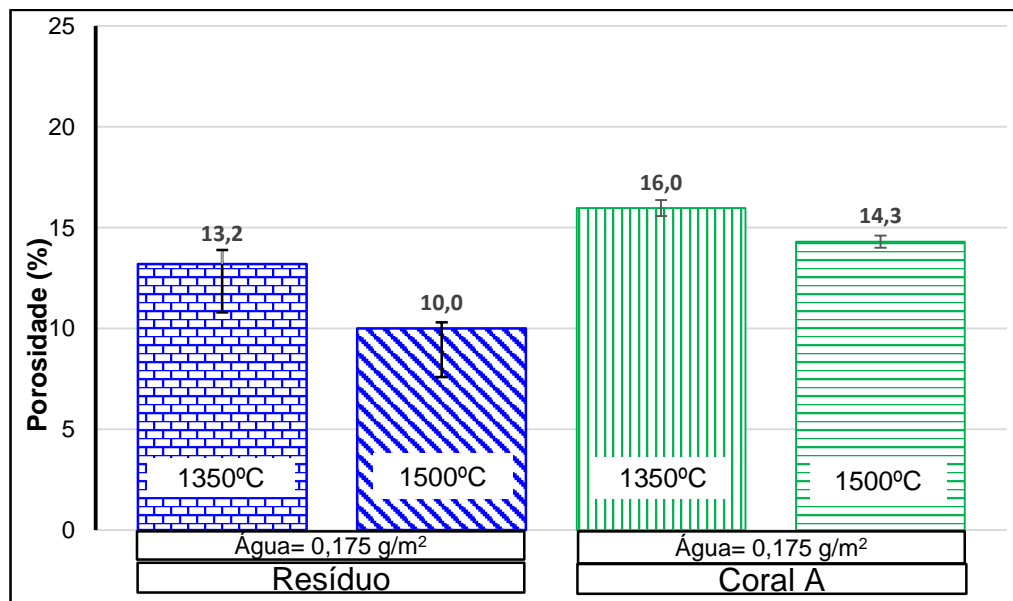


Figura 4.32 - Porosidade aparente dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

Na Figura 4.32 apresenta-se a evolução da porosidade aparente, em função da composição dos provetes e em função da temperatura de sinterização. Como esperado, com o aumento da temperatura de sinterização a porosidade aparente dos provetes coral A diminui, no entanto os

valores de porosidade são superiores aos dos provetes com resíduo. O facto da porosidade dos provetes coral A ser mais elevada resultou numa menor resistência mecânica.

É possível verificar que nos provetes com resíduo e coral A existe uma relação entre a porosidade aparente e a densidade de corpo, isto é, os provetes com maior densidade de corpo apresentam valores mais baixos de porosidade. Os provetes coral A com temperatura de sinterização 1350°C, têm uma porosidade média de 16% e para a temperatura de sinterização 14,3%.

Como era esperado, a absorção de água (Figura 4.33) de todos os provetes segue a tendência da porosidade aparente. Com o aumento da temperatura de sinterização a capacidade de absorção de água de todos os provetes diminui. Assim como a porosidade aparente, os corpos de prova coral A apresentam maior capacidade de absorção de água do que os provetes com resíduo. Os provetes coral A com temperatura de sinterização 1350°C têm a maior percentagem de absorção de água (5,8%).

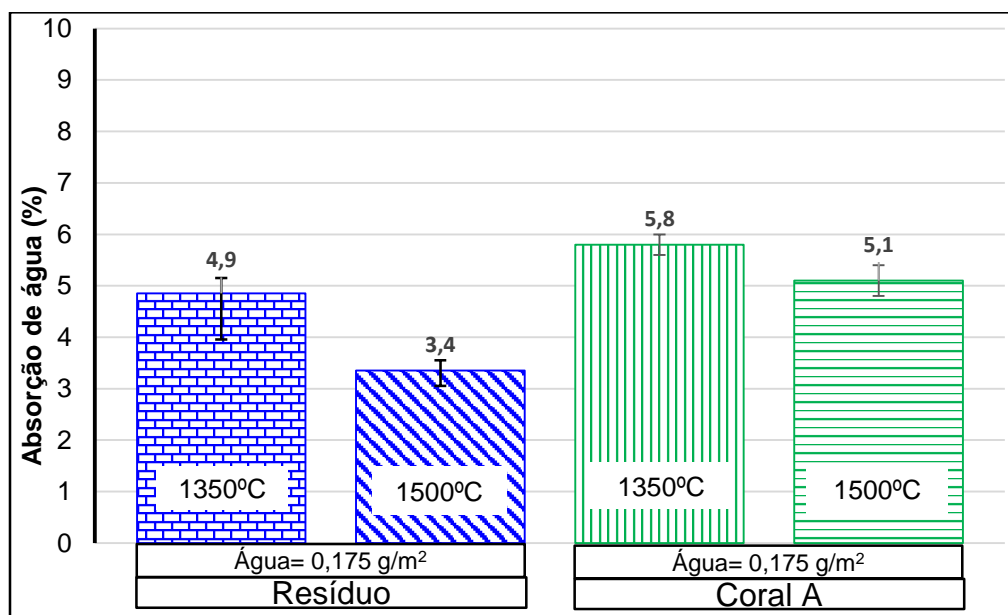


Figura 4.33 - Absorção de água dos diferentes corpos de prova, em função da sua composição. Composição com resíduo e sem resíduo (coral A).

# 5 Conclusão e Sugestões

A recolha de informação durante todos os ensaios realizados ao longo deste trabalho permitem tirar diversas conclusões sobre o desempenho das composições cerâmicas desenhadas a partir da reciclagem de resíduos refratários provenientes do desmantelamento de revestimentos de fornos elétricos de fundição. Foram preparadas duas composições distintas utilizando resíduo refratário reciclado como agregado, uma delas com módulo de distribuição  $q=0,21$  e outra com módulo de distribuição  $q=0,26$ , variando dentro de cada grupo o teor de água ( $0,160 \text{ g/m}^2$  e  $0,175 \text{ g/m}^2$ ) e a temperatura de sinterização ( $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ ). Posteriormente, estas composições foram comparadas com o comportamento físico e mecânico de composições com material refratário virgem. Nesta secção irão ser discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho.

## 5.1 Conclusões

Um dos principais problemas de uma reciclagem eficiente de resíduos refratários está na complexidade do tratamento, seleção e separação do resíduo. Neste trabalho, foi demonstrado que através de uma separação magnética, utilizando um processo relativamente simples que consiste em passar um íman sobre o resíduo refratário, é possível separar grande parte do resíduo contaminado. Neste processo concluiu-se também que é mais fácil e eficaz a separação de resíduo com partículas de maior tamanho. Ainda na separação do resíduo, concluiu-se que a técnica de separação por vibração, utilizando um agitador de peneiras, não é eficaz.

Os ensaios de fluidez de partículas (índice de fluidez) demonstram que a otimização da distribuição granulométrica realizada para dois módulos de distribuição ( $q=0,21$  e  $q=0,26$ ) foi eficaz, uma vez que o comportamento reológico das composições permitiu observar que, para um módulo de distribuição  $q=0,21$ , as misturas são auto-escoantes e para um módulo de distribuição  $q=0,26$  as misturas necessitam de vibração ou prensagem para se acomodarem ao molde.

Os valores da retração linear durante a sinterização mostram que são tanto maiores quanto maior for a matriz existente na composição dos provetes, ou seja, os valores de retração são maiores para os corpos de prova com módulo de distribuição mais baixo ( $q=0,21$ ). Concluiu-se ainda que com o aumento da temperatura de sinterização, a retração linear dos corpos de prova também aumenta.

Com os resultados da resistência mecânica concluiu-se que os provetes com menor módulo de distribuição ( $q=0,21$ ) e maior índice de fluidez são mais resistentes e mais rígidos (MOR entre  $31 - 39,6 \text{ MPa}$  e  $E_{\text{dyn}}$  entre  $183,1 - 275,2 \text{ GPa}$ ) relativamente aos que apresentam módulo de distribuição mais elevado  $q=0,26$  (MOR entre  $15,4 - 30,4 \text{ MPa}$  e  $E_{\text{dyn}}$  entre  $63,4 - 151,1 \text{ GPa}$ ).

Conclui-se assim que a utilização de um módulo de distribuição  $q=0,21$  e uma mistura auto-escoante permite obter melhores resultados de resistência mecânica, sendo que um bom comportamento mecânico é um requisito fundamental de um refratário.

As superfícies de fratura dos corpos de prova com módulo de distribuição  $q=0,21$ , resultantes dos ensaios de flexão, apresentam um modo de fratura predominantemente transgranular. Nos provetes com módulo de distribuição  $q=0,26$ , as superfícies de fratura têm um modo de rutura predominantemente intergranular ou misto. Conclui-se assim que os corpos de prova onde o modo de rutura dominante é transgranular, têm maior resistência mecânica.

A densidade de corpo ou densidade real é maior nos corpos de prova com módulo de distribuição  $q=0,21$ , que são também os mais resistentes. Para os ensaios de porosidade e absorção de água conclui-se que os provetes menos resistentes ( $q=0,26$ ) apresentam sempre valores superiores (maior porosidade e maior absorção de água). Conclui-se ainda que tanto a porosidade como a absorção de água diminui com o aumento da temperatura de sinterização.

Nas análises de DRX efetuadas verificou-se, para todas as composições e para todas as temperaturas de sinterização, a presença da fase refratária da espinela e de *corundum*, essencial para os provetes obterem uma elevada resistência mecânica. Fica também evidente para todas as composições, que com o aumento da temperatura de sinterização a quantidade de espinela aumenta. Encontra-se também, em todas as composições e diferentes temperaturas de sinterização, a presença de óxido de ferro, o que permite concluir que a separação magnética do resíduo refratário pode ser melhorada.

A análise das microestruturas (SEM) permitiu concluir que as regiões da matriz das superfícies dos corpos de prova sinterizados a  $1350^{\circ}\text{C}$  têm uma forma mais regular. No entanto, em todas as superfícies dos corpos de prova (temperatura de sinterização de  $1350^{\circ}\text{C}$  e  $1500^{\circ}\text{C}$ ), existem espaços vazios nas regiões da matriz, provavelmente resultado das alterações dimensionais das fases com o aumento da temperatura, concluindo assim que é possível efetuar um melhoramento da matriz.

As microestruturas (análise SEM) e a análise elementar (EDX) das diferentes composições permitiram observar que nas regiões de interface entre o agregado e a matriz há uma forte possibilidade de formação da fase espinela, pois nestas regiões o teor de magnésia é sempre mais elevado em comparação com regiões mais afastadas da interface (interior do agregado ou interior da matriz). Nos provetes cujas temperaturas de sinterização são mais elevadas ( $1500^{\circ}\text{C}$ ) o teor de magnésia junto da interface é fruto de uma maior difusão e justificando assim o facto de estes serem mais resistentes.

Destas análises (SEM e EDX) verificou-se ainda que existem diversas impurezas nos corpos de prova, tais como partículas de aço (presença de ferro e crómio), agregados porosos ricos em

sílica e partículas com elevado teor de óxido de zircónio. Pode aqui também concluir-se que a separação magnética utilizada pode ser melhorada.

Da comparação dos ensaios físicos e mecânicos entre os provetes compostos com resíduo refratário e os provetes compostos com refratário virgem verifica-se que os provetes compostos com resíduo, módulo de distribuição  $q=0,21$ , teor de água de  $0,175 \text{ g/m}^2$ , e temperatura de sinterização de  $1500^\circ\text{C}$ , têm resultados mecânicos mais elevados.

Conclui-se então que existe uma forte possibilidade de reutilizar o resíduo refratário proveniente do desmantelamento do revestimento de fornos elétricos de fundição como agregado num novo produto refratário.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos em laboratório podem ser melhorados fazendo determinados ajustes e/ou otimizações das metodologias e processos. A sugestão da viabilidade da reutilização do resíduo num novo produto refratário carece de uma análise em escala não laboratorial.

A separação do resíduo refratário é um dos procedimentos mais importantes para uma reciclagem eficiente. Deste modo, é possível melhorar a técnica de separação magnética introduzindo fases de lixiviação e/ou a utilização de um tapete vibratório durante a separação magnética.

Através dos resultados obtidos neste trabalho verifica-se que é possível otimizar a matriz das composições, de modo a ter uma maior compatibilidade com o sistema dos agregados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{SiO}_2$ ).

Neste trabalho utilizaram-se duas temperaturas de sinterização ( $1350^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ ), seria interessante avaliar o comportamento das misturas para temperaturas de sinterização mais elevadas.

Será também interessante realizar outros ensaios de caracterização mecânica e química, tais como a avaliação do desempenho mecânico a quente (MOR), do desgaste e da corrosão.

Desenvolver outras misturas para produzir produtos tecnológicos mais sustentáveis (caixas de moldação e machos).

A implementação de uma metodologia implica investimentos em equipamentos e recursos humanos, deste modo é necessário realizar um estudo económico tendo em consideração o volume usado, o volume de material abatido e a sua valorização económica de modo a viabilizar o método de reutilização do resíduo refratário.



# Referências Bibliográficas

- [1] H.E. Nystrom, W. R. Kehr, and J. Pollock, “Impediments to refractory recycling decision-making,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 31, no. 4, pp. 317-326, 2001.
- [2] European Commission, “REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU,” *Eucom*, no. May, pp. 1-41, 2014.
- [3] M.F. Ashby, *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. 2009.
- [4] H. Fang, J.D. Smith, and K.D. Peaslee, “Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 25, no. 2, pp. 111-124, 1999.
- [5] W. Lee and R. Moore, “Evolution of in situ refractories in the 20th century,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 410, no. 190553, pp. 1385-1410, 1998.
- [6] A. M. B. Segadães, “Refractários,” Universidade de Aveiro, 1997.
- [7] S. Hanagiri, S. Aso, T. Matsui, and A. Shimpo, “Recent Improvement of Recycling Technology for Refractories.”
- [8] A.G.M. Othman and W. M. N. Nour, “Recycling of spent magnesite and ZAS bricks for the production of new basic refractories,” *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 8, pp. 1053-1059, 2005.
- [9] I. V. Gladkikh and E. P. Volynkina, “Assessing secondary raw materials in the production of refractories and heat insulators for metallurgy,” *Steel Transl.*, vol. 41, no. 10, pp. 812-814, 2011.
- [10] C. Sadik, I.E. El Amrani, and A. Albizane, “Recent advances in silica-alumina refractory: A review,” *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 2, no. 2, pp. 83-96, 2014.
- [11] W. D. Callister, “Materials Science and Engineering - An introduction,” p. 408, 1991.
- [12] A.P. Silva, “MODELAÇÃO ESTATÍSTICA DA COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DE UM BETÃO REFRACTÁRIO DE ALUMINA AUTO-ESCOANTE SEM CIMENTO,” Tese de Doutorado em Eng<sup>a</sup> Mecânica Universidade da Beira Interior, 2006.
- [13] S. Caniglia and G. L. Barna, *Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications*. 1992.
- [14] G. Refractory, “Refractories World Forum, Manufacturing and Performance of High-Temperature Materials” January 2013.
- [15] M.A Deneen and S. S. Roach, “Refractory Materials: The Global Market, The Global Industry,” *Bus. Econ.*, vol. 45, no. 4, pp. 288-295, 2010.
- [16] S. Sutton, M. M. Graeff, and K. Knight, “The refractories industry faces challenges, but many opportunities are available.” pp. 24-27, 2016.
- [17] C.E. Semler, “Refractories – The world’s most important but least known products,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 93, no. 2.

- [18] R. Materials, T. G. Situation, C. I. Hom, B. Jessica, and R. April, "Raw Materials for Refractories : The Global Situation for Supply and Demand," no. April, pp. 1-9, 2014.
- [19] E.R. P. FEDERATION, "Refractory Ceramics and Industrial Minerals are Critical for European Industry," vol. 32, no. 0. pp. 1-6, 2009.
- [20] European Commission, "Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials," *Eucom*, vol. 39, no. July, pp. 1-84, 2010.
- [21] G. Tiess, "Minerals policy in Europe: Some recent developments," *Resour. Policy*, vol. 35, no. 3, pp. 190-198, 2010.
- [22] U. International and T. Conference, "RAW MATERIALS FOR REFRACTORIES: THE EUROPEAN PERSPECTIVE Astrid Volckaert\*, MSc, Secretary-General PRE," no. Unitecr 2013, pp. 1163-1166, 2014.
- [23] S. Massari and M. Ruberti, "Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies," *Resour. Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 36-43, 2013.
- [24] M. Schutte, "REFRACTORY RECYCLING EARNING YOUR ENVIRONMENTAL BROWNIE POINTS," in *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2010.
- [25] R.R. Menezes, G.D.A Neves, and H. C. Ferreira, "O estado da arte sobre o uso de resíduos alternativos como matérias-primas cerâmicas alternativas," *Eng. Agrícola*, vol. d, pp. 303-313, 2002.
- [26] A.N. Pyrikov, S. K. Vil'danov, and a. V. Likhodievskii, "Certain aspects in the use of refractory materials and their waste products in industry," *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 51, no. 2, pp. 126-128, 2010.
- [27] J. D. S. Dana Goski, *UNITECR 2013: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories*. Wiley, 2014.
- [28] R. G. Lule, A.N.Conejo, F. Lopéz, and R. Rodriguez, "Recycling MgO-C Refractory in the EAF of IMEXSA," *AISTech*, vol. I, pp. 605-615, 2005.
- [29] A. P. Luz, D. O. Vivaldini, F. López, P. O. R. C. Brant, and V. C. Pandolfelli, "Recycling MgO-C refractories and dolomite fines as slag foaming conditioners: Experimental and thermodynamic evaluations," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 8079-8085, 2013.
- [30] H. N. Yoshimura, A. P. Abreu, A. L. Molisani, A. C. de Camargo, J. C. S. Portela, and N. E. Narita, "Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 3, pp. 581-591, 2008.
- [31] C. M. F. Vieira, R. Sanchez, S. N. Monteiro, N. Lalla, and N. Quaranta, "Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 88-92, 2013.
- [32] N. Malenšek, V. Ducman, and B. Mirtič, "Recycled granulate obtained from waste alumina-rich refractory powder by the cold bonding process," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 8996-9002, 2015.
- [33] A.X. Martins, "Composições cerâmicas otimizadas a partir de resíduos do desmantelamento de refratários de fornos industriais," Dissertação para a obtenção de grau de Mestre em Eng<sup>a</sup> Electromecânica Universidade da Beira Interior, 2014.

- [34] R. K. Mcgeary, "Mechanical Packing," vol. 58, no. 1931, 1955.
- [35] F. D. S. Ortega, R. G. Pileggi, P. Sepúlveda, and V. C. Pandolfelli, "Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem," *Cerâmica*, vol. 43, no. 283-284, pp. 185-191, 1997.
- [36] A. P. Silva, P. DG, S. AM, and D. TC, "Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength," *J Eur Ceram Soc*, 2010.
- [37] J. E. Funk and D. R. Dinger, "Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions - Applied to Ceramic Manufacturing," *Kluwer Acad. Publishers*, 1994.
- [38] M. Ishikawa, R. Kitayoshi, T. Wada, I. Maruta, and T. Sugie, "PSD-Designed Refractory Castables," vol. 46, no. 4, pp. 237-244, 2010.
- [39] P. V. Studart AR, Pileggi RG, Gallo J, "High-alumina multifunctional refractory castables," *Am Ceram Soc Bull*, 2001.
- [40] D. Claro, "Avaliação do comportamento ao choque térmico de refractários de 100 % alumina Técnica de ultra-sons e resistência mecânica," Dissertação para a obtenção de grau de Mestre em Eng<sup>a</sup> Electromecânica Universidade da Beira Interior, 2013.
- [41] D. Pinto, "Comportamento Termomecânico de um Betão Refratário de 100% Alumina para Aplicações Monolíticas." Tese de Doutoramento em Eng<sup>a</sup> Mecânica Universidade da Beira Interior, 2011.
- [42] A. P. Silva, "Metodologia para a obtenção de betões refractários auto-escoantes sem cimento de 100% de alumina," Patente Nacional nº103432, 2008.
- [43] J. M. Lourenço, "Um Estudo Teórico sobre a Sinterização na Metalurgia do pó," vol. 3, pp. 204-211, 2007.
- [44] S. T. Methods, "Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement 1," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 4-9, 2010.
- [45] K. Andreev, M. Boursin, a. Laurent, E. Zinggrebe, P. Put, and S. Sinnema, "Compressive fatigue behaviour of refractories with carbonaceous binders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 523-531, 2014.
- [46] B. Defez, G. Peris-Fajarnés, V. Santiago, J. M. Soria, and E. Lluna, "Influence of the load application rate and the statistical model for brittle failure on the bending strength of extruded ceramic tiles," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3329-3335, 2013.
- [47] S. T. Methods, "Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water 1," *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 00, no. Reapproved. pp. 1-3, 2000.
- [48] M. Posarac, M. Dimitrijevic, T. Volkov-Husovic, J. Majstorovic, and B. Matovic, "The ultrasonic and image analysis method for non-destructive quantification of the thermal shock damage in refractory specimens," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 8, pp. 3338-3343, 2009.
- [49] D. N. Boccaccini, M. Romagnoli, E. Kamseu, P. Veronesi, C. Leonelli, and G. C. Pellacani, "Determination of thermal shock resistance in refractory materials by ultrasonic pulse velocity measurement," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2-3, pp. 1859-1863, 2007.

- [50] "Testing concrete," *British Standard*. p. 16, 1986.
- [51] Proceq SA, *Operating Instructions Ultrasonic Testing Instrument Manual*. 2008.
- [52] A. Monteiro, "REVESTIMENTOS MULTICAMADA PVD COM COMPORTAMENTO ELECTROCRÓMICO," Universidade do Minho, 2004.
- [53] M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. M. Stevens, H. S. Cho, M. Cho, L. Han, S. Che, M. W. Anderson, F. Schüth, H. Deng, O. M. Yaghi, Z. Liu, H. Y. Jeong, A. Stein, K. Sakamoto, R. Ryoo, and O. Terasaki, "Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 42, no. 1-2, pp. 1-21, 2014.
- [54] V. Pressure, "Standard Operating Procedure Hitachi S-3400N-ii Scanning Electron Microscope," no. November, pp. 1-8, 2011.
- [55] A. P. Silva, J. Nunes, A. X. Martins, and A. Segadães, "Design of ceramic mixtures with refractory waste from steel induction furnace," in *Materiais 2015, VII International Materials Symposium; XVII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais*.

# Anexos

## Anexo A - Separação por densidade

Nas imagens seguintes são apresentados os resultados que resultaram da separação do resíduo refratário através da técnica de separação por vibração.



Figura A.1 - Resultado da separação por vibração: a) Recipiente (diâmetro 70mm) com resíduo refratário após a separação; b) Recipiente (diâmetro 40mm) com resíduo refratário após a separação.