



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Faculdade de Engenharia

**Projeto e caracterização de composições  
cerâmicas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  com resíduos  
refratários do desmantelamento de fornos  
industriais de fundição**

**António Anastácio Fonseca Rosa**

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 2016**



# Agradecimentos

Ao meu orientador científico professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva, pelo empenho e dedicação a este trabalho, pelo incentivo e conhecimentos transmitidos dirijo o meu maior agradecimento. Incansável na ajuda prestada e inteiramente disponível, a sua orientação foi fundamental para a realização deste trabalho.

Agradeço ao C-MAST (Centro de Ciências e Tecnologia Mecânica e Aeroespacial) e ao DEM (Departamento de Engenharia Eletromecânica) pela disponibilidade pelos meios laboratoriais postos ao meu dispor para a realização do presente trabalho.

Agradeço à Duritcast, SA pela disponibilização dos resíduos refratários do desmantelamento do revestimento de fornos elétricos de fundição de aço, alvo de estudo neste trabalho.

Agradeço também ao centro de ótica da UBI pela disponibilidade e ajuda na preparação de amostras e microscopia eletrónica.

Agradeço ao professor Doutor João Castro Gomes (C-MADE) pela disponibilidade do picnómetro de hélio que permitiu determinar a densidade dos materiais utilizados.

Por fim, quero agradecer aos meus pais e irmã pelo apoio e incentivo que sempre me deram. E aos meus amigos que fizeram sempre parte do meu percurso académico na UBI.



# Resumo

Diversos processos tecnológicos que envolvam temperaturas elevadas, como são exemplo as indústrias do cimento, vidro, ferro e aço, requerem o acesso a matérias-primas naturais como sílica, areias de zircão, bauxite, dolomite, magnesite, grafite, entre outros. A disponibilidade destas matérias-primas concentra-se maioritariamente em países emergentes, fora da Europa, com riscos de instabilidade política e socioeconómica. Desta forma, na Europa aposta-se em tecnologias capazes de aumentar a eficiência das matérias-primas, reutilizando e reciclando cada vez mais produtos, em particular os resíduos refratários.

Neste trabalho propõe-se a reutilização de resíduos refratários provenientes do desmantelamento de fornos industriais de fundição de aço. A matéria-prima (resíduo refratário) foi moída e separada em quatro classes granulométricas ( $d_{50}$ : 37, 357, 1111 e 1292  $\mu\text{m}$ ), que foram descontaminadas através de um processo de separação magnética. As classes descontaminadas foram utilizadas na composição de duas misturas cerâmicas autoescoantes, A e B. Em ambas as composições foram utilizadas as três classes de maior diâmetro, como agregado da mistura. Na composição B foi ainda incluída a classe mais fina de resíduo na matriz, enquanto que a matriz A é composta apenas por matérias-primas virgens. Foram ainda projetadas duas composições, A' e B', a partir das primeiras de modo a terem composição química da matriz igual à do agregado.

Estas quatro composições foram sinterizadas a 1300 °C, 1450 °C e 1550 °C e foram comparadas as suas propriedades: mecânicas (flexão em três pontos e compressão), físicas (densidade e porosidade) e microestruturais.

Finalmente, os métodos utilizados e os resultados dos ensaios foram analisados e discutidos. Concluiu-se que a composição B apresentava resistência à compressão de 30,4 MPa, módulo de rutura de 10,9 MPa e demonstrou-se resistente à corrosão até 2 mm de profundidade para a temperatura de 1350 °C.

## Palavras-chave

Cerâmica refratária, Resíduo industrial, Reutilização, Projeto de misturas cerâmicas.



# Abstract

Several technological high temperature processes, as cement, glass, iron, steel and other industries, need access to raw-materials such as silica, zircon sands, bauxite, dolomite, magnesite, graphite, among others. The availability of this raw-materials is mostly located on emerging countries outside Europe, with political and socioeconomic instability associated. Thus, in Europe, investments are being made on technologies capable of increasing raw-materials efficiency through recycling and reusing more materials, specially referent to refractories waste.

This paper proposes the recycling of refractory waste from cast steel furnace dismounting. The refractory waste was grounded, and divided by granulometric classes ( $d_{50}$ : 37, 357, 1111 e 1292  $\mu\text{m}$ ), which were decontaminated through a magnetic process. The decontaminated classes were used in two compositions of two self-flow ceramic mixtures, A and B. In both compositions the classes with greater diameter were used as Aggregate. In the matrix of the composition B was included the finer class of refractory waste, being the matrix of A only composed by virgin raw-materials.

Two more compositions, A' and B', were projected based on the first two, so as to the composition of the matrix was the same as the aggregate.

These four compositions were sintered at 1300°C, 1450°C and 1550°C and their properties were compared: mechanical (three point flexion mm and compression), physics (density and porosity) and microstructural.

Finally the used methods and test results were analyzed and critically discussed. It was concluded that mixture B reveals compression resistance of 30,4 MPa, modulus of rupture of 10,9 MPa and it is corrosion resistant up to 2 mm of deep at 1350°C.

# Keywords

Refractory ceramics, Industrial-Waste, Repurpose, Raw-Materials, Ceramic mixtures project.



# Índice

1 Introdução.....	1
1.1 Materiais refratários .....	1
1.1.1 Origem e composição.....	1
1.1.2 Industria Refratária .....	2
1.1.3 Reciclagem de materiais refratários.....	2
2 Materiais e metodologia experimental .....	4
2.1 Preparação da matéria-prima .....	4
2.1.1 Moagem, separação por classes e descontaminação do resíduo.....	4
2.2 Caracterização da matéria-prima .....	6
2.2.1 Densidade.....	6
2.2.2 Caracterização granulométrica.....	8
2.2.3 Caracterização química .....	9
2.3 Desenho das misturas .....	10
2.3.1 Modelo de empacotamento.....	10
2.3.2 Modelo de equilíbrio químico .....	11
2.4 Fabrico dos corpos de prova .....	11
2.5 Técnicas de caraterização.....	13
2.5.1 Módulo de rutura .....	13
2.5.3 Compressão.....	15
2.5.4 Porosidade, densidade, absorção de água .....	16
2.5.5 Ensaio de corrosão .....	18
3 Análise de resultados .....	20
3.1 Separação Magnética .....	20
3.2 Composição química do resíduo refratário .....	21
3.3 Análise mineralógica do resíduo refratário .....	22

3.4	Análise granulométrica do resíduo refratário .....	24
3.5	Desenho das misturas .....	26
3.5.1	Modelo de empacotamento.....	26
3.5.2	Modelo de equilíbrio químico .....	31
3.6	Processo de sinterização .....	32
3.7	Resistência mecânica .....	33
3.7.1	Módulo de rutura e resistência à compressão .....	33
3.8	Porosidade, densidade e absorção de água .....	35
3.9	Análise microestrutural .....	37
3.10	Análise Micrográfica da Corrosão.....	37
4	Considerações finais.....	41
4.1	Conclusões .....	41
4.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	42
	Referências Bibliográficas .....	44

## Lista de figuras

Figura 2.1 - a) Agitador de peneiras *Retsch* modelo AS2000 *control*; b) moinho de maxilas *Retsch* tipo B200 *rostfrei*.

Figura 2.2 - Processo de separação magnética com quatro ímãs *neodymium permanent magnet*, Nd2Fe14B, K&J Magnetics.

Figura 2.3 - Picnómetro *Micromeritics AccuPyc 1330, Gas Pycnometer*.

Figura 2.4 - Analisador de partículas Coulter LS 200.

Figura 2.5 - Microscópio eletrônico de varrimento modelo Hitachi S-3400N com detetor *Brucker Quantax 400* e software de aquisição *Espirit 1.9*.

Figura 2.6 - Moinho planetário *Retsch PM-4*.

Figura 2.7 - a) Estufa *Carbolite*; b) Forno *Mufla Termolab*.

Figura 2.8 - Corpos de prova cortados com as dimensões adotadas para os ensaios mecânicos.

Figura 2.9 - a) Esquema do ensaio de flexão em três pontos para determinar o módulo de rutura; b) Fotografia do ensaio de flexão em três pontos após a rutura.

Figura 2.10 - a) Máquina de corte *Accutom 2, Struers*; b) Máquina de corte *Accutom 5, Struers*.

Figura 2.11 - a) Ensaio de compressão na máquina *Shimadzu AGX*; b) Esquematização do ensaio de compressão.

Figura 2.12 - a) Máquina de polimento DAP-V *Struers*; b) Polideira *Struers* modelo RotoPol-21.

Figura 2.13 - a) Corpo de prova (composição B) e aço antes do ensaio de corrosão; b) Conjunto "corpo de prova - metal" para ensaio de corrosão.

Figura 3.1 - Massa (%) de resíduo removido magneticamente e material limpo para cada uma das classes. Onde:  $T1 > 1180 \mu\text{m}$ ;  $850 < T2 < 1180 \mu\text{m}$ ;  $106 \mu\text{m} < T3 < 850 \mu\text{m}$ ;  $T4 < 106 \mu\text{m}$ .

Figura 3.2 - Evolução da quantidade de resíduo removido em função do diâmetro médio das partículas.

Figura 3.3 - Variação da composição química de cada classe de tamanhos do material Coral C.

Figura 3.4 - Análise DRX da classe T1 do material Coral C.

Figura 3.5 - Análise DRX da classe T2 do material Coral C.

Figura 3.6 - Análise DRX da classe T3 do material Coral C.

Figura 3.7 - Análise DRX da classe T4 do material Coral C.

Figura 3.8 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T1

Figura 3.9 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T2

Figura 3.10 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T3

Figura 3.11 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T4

Figura 3.12 - Curva de distribuição de tamanho de partícula otimizada (Mistura A) e respectivo módulo de distribuição segundo o modelo de *Andreasen*, para  $q=0,22$ .

Figura 3.13 - Curva de distribuição de tamanho de partícula otimizada (Mistura B) e respectivo módulo de distribuição segundo o modelo de *Andreasen*, para  $q=0,22$ .

Figura 3.14 - Diagrama de fases  $Al_2O_3$ -MgO-SiO<sub>2</sub> a 1300 °C com a composição da matriz e do agregado da mistura A.

Figura 3.15 - Diagrama de fases  $Al_2O_3$ -MgO-SiO<sub>2</sub> a 1300 °C com a composição da matriz e do agregado da da mistura B.

Figura 3.16 - Diagrama de fases  $Al_2O_3$ -MgO-SiO<sub>2</sub> a 1550 °C com a composição da matriz e do agregado da da mistura A.

Figura 3.17 - Diagrama de fases  $Al_2O_3$ -MgO-SiO<sub>2</sub> a 1550 °C com a composição da matriz e do agregado da da mistura B.

Figura 3.18 - Corpos de prova produzidos com as misturas A' e B' sinterizados a 1550°C.

Figura 3.19 - Módulo de rutura dos corpos de prova produzidos comas misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

Figura 3.20 - Resistência à compressão dos corpos de prova produzidos comas misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

Figura 3.21 - Porosidade dos corpos de prova produzidos comas misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

Figura 3.22 - Densidade dos corpos de prova produzidos comas misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

Figura 3.23 - Taxa de absorção de água dos corpos de prova produzidos comas misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

Figura 3.24 - Microestrutura da composição B sinterizada a 1450°C. Baixa ampliação (esquerda) e alta ampliação (direita).

Figura 3.25 - Comparação da corrosão da composição B, sinterizada a 1450°C, quando em contacto com aço às temperaturas de 1300°C (esquerda), 1350°C (meio) e 1400°C (direita) durante 2 horas.

Figura 3.26 - Comparação da penetração de ferro nas três microestruturas da figura 3.25.

Figura 3.27 - Zona de interface entre o aço e as cerâmicas (A, A', B e B') às temperaturas de 850, 1000, 1150°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C.

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Classes granulométricas da matéria-prima Coral C

Tabela 2.2 - Percentagem de resíduo removido para cada classe da matéria-prima.

Tabela 2.3 - Densidade das matérias-primas utilizados na produção das misturas.

Tabela 2.4 - Caracterização granulométrica das matérias-primas.

Tabela 2.5 - Constituição química da matéria-prima Coral C.

Tabela 2.6 - Composição mássica percentual das matérias-primas usadas nas misturas A e B.

Tabela 2.7 - Composição mássica percentual das matérias-primas usadas nas misturas A' e B'.

Tabela 2.8 - Cronologia da quantidade de água adicionada durante do processo de mistura.

Tabela 3.1 - Balanço da composição química da mistura A.

Tabela 3.2 - Balanço da composição química da mistura B.

Tabela 3.3 - Composição química da matriz e agregado da mistura A.

Tabela 3.4 Composição química da matriz e agregado da mistura B.

Tabela 3.5 - Composição química da matriz e agregado da mistura A'.

Tabela 3.6 - Composição química da matriz e agregado da mistura B'.



## Lista de acrónimos

AES	Área Específica de Superfície
CFPT	“Cumulative Percentage Finer Than”
d50	Tamanho ( $\mu\text{m}$ ) abaixo do qual se encontram 90% das partículas da amostra
d90	Tamanho ( $\mu\text{m}$ ) abaixo do qual se encontram 90% das partículas da amostra
DRX	“X-ray diffractometry”
EDX	“Energy Dispersive X-ray”
MoR	“Modulus of Rupture”
SEM	“Scanning Electron Microscopy”
SSA	“Specific Surface Area”
q	Coeficiente de distribuição granulométrica (modelo de <i>Andreasen</i> )
UBI	Universidade da Beira Interior
UE	União Europeia



# 1 Introdução

Este trabalho descreve o projeto e caracterização de composições cerâmicas com resíduos refratários, sendo neste capítulo abordada a origem e importância destes materiais na indústria e na sociedade em geral, e a pertinência do estudo do seu reaproveitamento.

## 1.1 Materiais refratários

Os materiais refratários definem-se como um material cerâmico com elevada resistência ao calor, corrosão e impacto, estando por isso associados a processos industriais que envolvem temperaturas elevadas, como é o caso a indústria do cimento, metalúrgica, siderúrgica, entre outras [1].

### 1.1.1 Origem e composição

Estes materiais são constituídos principalmente por óxidos de elementos como o silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo, zircônio, carbono e outros. Estes compostos encontram-se nos minerais que compõem a crosta terrestre com ligeiras variações nas suas composições. Essas variações vão influenciar as fases presentes no material a diferentes temperaturas, o que define o comportamento do mesmo.

A sílica, ou óxido de silício, é um dos principais elementos dos materiais refratários, encontrando-se na natureza tanto livre como em forma de silicato combinado com outros óxidos. Esta inclui minerais naturais como a quartzite ou areia de sílica (areias de sílica naturais obtidas de areias da praia, argilas arenosas). Outras matérias-primas importantes denominadas sílico-aluminosas incluem os minerais principalmente constituídos por sílica e alumina em diferentes composições. São exemplo disso minerais com elevado teor de alumina como a chamote, a andalusite ou a bauxite. A sinterização destes materiais promove o aparecimento de fases como a mulite ou a espinela que podem alterar a resistência à deformação e a resistência térmica dos refratários. A periclase ( $MgO$ ) é o principal mineral da magnesite cuja importância para os refratários se prende com o seu elevado ponto de fusão [2].

### **1.1.2 Indústria refratária**

Os materiais refratários têm aplicações em variadas indústrias e processos de alta temperatura, que estão associados direta ou indiretamente à maioria dos materiais de consumo de que a sociedade necessita e depende [3].

Indústrias como as do ferro, aço, alumínio, cobre, vidro, cimento ou gasolina, tão importantes para a humanidade, com produções na ordem dos milhões de toneladas por ano em todo o mundo, não teriam qualquer produção sem a existência de materiais refratários. Acompanhando as crescentes necessidades destas indústrias que utilizam materiais refratários, a tendência é que a indústria refratária continue a inovar e a desenvolver-se aumentando o valor e potencial tecnológico destes materiais.

As indústrias que mais fazem uso de refratários são as do ferro/aço, e as do cimento, que consomem respetivamente 65%-75% e 8%-12%, da produção mundial anual de refratários. Com o registo do aumento de produção de aço e cimento (3.5% e 3%, respetivamente em 2013), prevê-se que tal se repercuta na indústria refratária [4].

Todos e quaisquer avanços tecnológicos conseguidos na indústria refrataria são imediatamente sentidos na indústria metalúrgica, que consome quase três quartos da produção global de refratários. Por exemplo, o aumento do tempo de vida dos materiais refratários traduz-se em ganhos económicos em todos os sectores que deles dependem [5].

### **1.1.3 Reciclagem de materiais refratários**

A distribuição geográfica das matérias-primas refratárias concentra-se maioritariamente em países emergentes, que têm associado a si um fator de instabilidade política e económica [6].

Para além disso matérias-primas refratárias como a grafite, magnesite, bauxite ou a sílica foram identificadas pela União Europeia como matérias-primas críticas ou em risco. Assim sendo, e dada a dependência dos países europeus e de grande parte das suas indústrias fundamentais destes materiais, existe cada vez mais uma busca por soluções que permitam reduzir a sua procura e aumentar a sua eficiência [7].

Com o aumento da procura mundial por matérias-primas, esforços têm vindo a ser feitos no sentido de estimular a reciclagem. O aumento da reciclagem para além aliviar a procura por matérias-primas, permite reutilizar materiais, que de outra forma seriam desperdício, e assim reduzir o consumo de energia e emissão de gases. A UE pretende estimular a investigação

relacionada com o aumento da eficiência de recursos e a criação de incentivos económicos à reciclagem e sistemas de reutilização [7].

Torna-se uma necessidade reduzir a procura de matérias-primas e promover o aumento da reciclagem, tanto para aliviar os riscos de instabilidade de abastecimento como para reduzir o impacto ambiental através de reduções no consumo de energia [8-12].

Os resultados de trabalhos de investigação realizados no âmbito da reutilização de materiais refratários mostram que existe potencial para o aproveitamento de resíduos refratários, tendo como consequência direta a redução dos desperdícios produzidos [13-21]. Alguns desses trabalhos estudam formas de aproveitamento como por exemplo o reaproveitamento de dolomite como condicionador de solo [22], a utilização de refratários de alumina e grafite como parte da matéria-prima utilizada em carros torpedo [23], ou a utilização de pó fino resultante da moagem de resíduos refratários para reduzir a utilização de ligantes à base de cimento no fabrico de agregados [24].

A utilização de resíduos refratários como matéria-prima secundária, para além de reduzir o impacto ambiental relacionado com os aterros, iria permitir uma redução da procura de matérias-primas virgem [25].

## 2 Materiais e metodologia experimental

As tarefas previstas ao longo deste trabalho experimental têm como objetivo reutilizar material refratário (resíduo), proveniente do desmantelamento do revestimento de fornos elétricos de fundição. A produção de corpos de prova vai permitir caracterizar o seu comportamento em função de diferentes composições e temperaturas de serviço e analisar a viabilidade de produzir produtos tecnológicos com estas composições.

### 2.1 Preparação da matéria-prima

#### 2.1.1 Moagem, separação por classes e descontaminação do resíduo

O resíduo refratário fornecido pela empresa Duritcast, designado neste trabalho por “Coral C”, é composto por blocos disformes de diâmetro superior a cinco centímetros. Para este estudo, o Coral C, foi inicialmente desagregado recorrendo ao uso de uma ferramenta manual e, posteriormente, moído com o moinho de maxilas *Retsch tipo B200 rostfrei* (figura 2.1 b)). Deste processo obtivemos uma brita com um diâmetro inferior 2 milímetros que foi peneirada no agitador de peneiras *Retsch modelo AS2000 control* (figura 2.1 a)), utilizando os peneiros com tamanho de mesh 16, 20 e 140 (ASTM E11-87). Desta separação obtivemos 4 classes de tamanhos (tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Classes granulométricas da matéria-prima Coral C

Classe	T1	T2	T3	T4
Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Coral C > 1180 $\mu\text{m}$	1180 $\mu\text{m}$ > Coral C > 850 $\mu\text{m}$	850 $\mu\text{m}$ > Coral C > 106 $\mu\text{m}$	Coral C < 106 $\mu\text{m}$

O material foi posteriormente descontaminado de resíduos metálicos através de um processo de separação magnética ilustrado na figura 2.2. Os dados relativos à massa de material removido com íman são apresentados na tabela 2.2.

a)



b)



Figura 2.1 - a) Agitador de peneiras *Retsch modelo AS2000 control*; b) moinho de maxilas *Retsch tipo B200 rostoffrei*.

Tabela 2.2 - Percentagem de resíduo removido para cada classe da matéria-prima.

Classe	Limpo (%)	Resíduo (%)
T1	95,1	4,9
T2	89,2	10,8
T3	96,2	3,8
T4	99,0	1,0

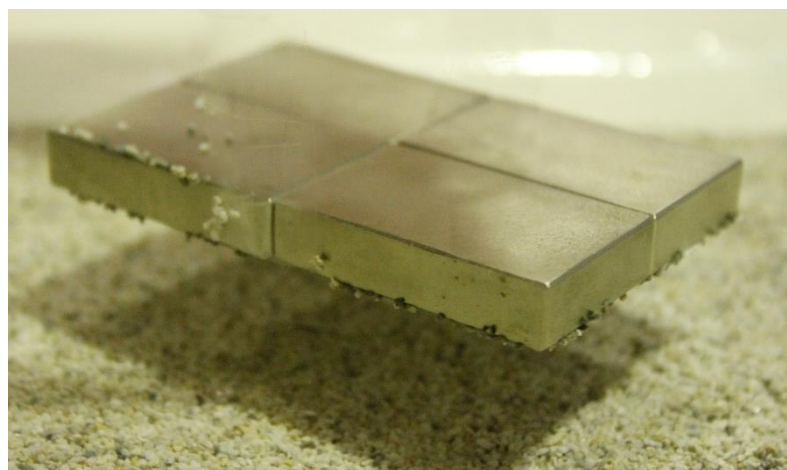


Figura 2.2 - Processo de separação magnética com quatro ímanes neodymium permanent magnet, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, K&J Magnetics.

## 2.2 Caracterização da matéria-prima

### 2.2.1 Densidade

Para determinar a densidade do material descontaminado (material limpo) utilizou-se um densímetro de *Chatelier*. O processo consiste em introduzir água no picnómetro, medir o volume e massa inicial e introduzir uma amostra medindo a variação de volume e massa. Este processo foi repetido duas vezes para cada classe de modo a obter um valor médio da densidade. A densidade corresponde à razão entre a variação de volume e massa, equação (1).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Para as matérias-primas cujo volume de amostras era insuficiente para que se utilizasse o método descrito anteriormente, o cálculo da densidade dos materiais foi feito com recurso a um picnómetro *Micromeritics AccuPyc 1330, Gas Pycnometer*, usando hélio como gás (figura 2.3). O método consiste na pesagem de uma amostra, que é inserida no picnómetro, e à qual se atribui um nome e a respetiva massa. O recipiente onde a amostra é inserida é fechado e impregnado com hélio, desta forma é calculado o volume da amostra. Após dez medições obtém-se o valor médio da densidade. Os valores da densidade dos materiais utilizados encontram-se na tabela 2.3.



Figura 2.3 - Picnómetro *Micromeritics AccuPyc 1330, Gas Pycnometer*.

Tabela 2.3 - Densidade das matérias-primas utilizados na produção das misturas.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Coral C T1	2,8
Coral C T2	3,1
Coral C T3	2,7
Coral C T4	2,8
CA25	3,6
CT3000	3,9
Magnésia	3,2
Sílica SA2h	2,6
Sílica SA1h20m	2,6
Sílica SA6h	2,6

As matérias-primas utilizadas identificadas na tabela 2.3 como Coral C T1, Coral C T2, Coral C T3 e Coral C T4, são as classes do resíduo refratário descontaminado de tamanho superior a 1180 µm, 850-1180 µm, 106-850 µm e inferior a 106 µm, respectivamente. Constam também na tabela um cimento de aluminato de cálcio (alcoa) designado CA25 e uma alumina reativa CT300. A sílica (*sigma aldrich*) utilizada, designada Sílica SA1h20m, Sílica SA2h e Sílica SA6h, sofreu um processo de moagem de 1 hora e 20 minutos, 2 horas e 6 horas, respectivamente.



Figura 2.4 - Analisador de partículas Coulter LS 200

## 2.2.2 Caracterização granulométrica

Para que fosse conhecida a distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas utilizadas foi conduzida a sua caracterização no analisador de partículas laser *Coulter LS 200* (figura 2.4) com módulo de fluidos.

Neste processo a amostra a analisar é inserida num fluido (neste trabalho utilizou-se água) que, dentro do módulo ótico do aparelho, percorre uma lente intercetada por um feixe de raios laser. O tamanho das partículas é determinado por sensores que medem a “sombra” criada pela passagem das partículas durante 60 segundos.

O *software* deste equipamento (LS 200) apresenta-nos uma distribuição gráfica cumulativa e diferencial do diâmetro das partículas e fornece dados estatísticos importantes como são exemplo o d50, d90, diâmetro médio e SSA - *specific surface área*, calculada com base na densidade do material. Esses dados são apresentados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Caracterização granulométrica das matérias-primas.

Matérias-primas	SSA (cm <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio (µm)	D90 (µm)	D50 (µm)
CA25	6799	-	11,5	4,4
CT3000	15293	-	0,5	0,9
T4	1072	31,1	91,2	36,5
T3	76,9	354,6	864	357,3
T2	26	1042	1485	1111
T1	23,6	1134	1649	1292
Magnésia	8378	3,5	9,9	4,4
Sílica SA2h	3604	15,4	44,15	23,4
Sílica SA	73,1	343,9	586,4	335,4
Sílica SA1h	1243	70,4	176,4	105,8
Sílica SA1h20m	1074	77,3	186,8	114,1
Sílica SA6h	7372	5,3	17,4	6,4

### 2.2.3 Caracterização química

Para caracterizar quimicamente as matérias-primas, foram conduzidos dois testes: EDX (*Bruker Quantax 400*), espectroscopia de energia dispersiva raio-X, e DRX (difração raio-X). Os resultados do teste EDX são apresentados na tabela 2.5, os resultados do teste DRX são apresentados nas figuras 3.4 - 3.7 do capítulo 3.

Tabela 2.5 - Constituição química da matéria-prima Coral C.

Elemento Químico		T1	T2	T3	T4
Principais Elementos	MgO (%)	1,8	7,2	2,6	18,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10,0	24,7	8,3	25,4
	SiO <sub>2</sub> (%)	86,6	66,3	86,3	53,3
Elementos Residuais	K <sub>2</sub> O (%)	0,4	0,3	0,5	0,3
	CaO (%)	0,4	0,6	0,6	1,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,3	0,4	0,5	0,6
	ZnO (%)	0,5	0,6	1,2	0,9



Figura 2.5 - Microscópio eletrônico de varrimento modelo Hitachi S-3400N com detetor *Bruker Quantax 400* e software de aquisição *Espirit 1.9*.

## 2.3 Desenho das misturas

Inicialmente foram concebidas duas misturas cerâmicas, designadas A e B, compostas por uma matriz e um agregado. No caso da mistura A, foi utilizada uma matriz limpa, ao passo que na matriz da mistura B foi introduzido o resíduo descontaminado, tendo sido utilizada a mesma composição no agregado de ambas as misturas.

Posteriormente para cada uma destas duas misturas foram otimizadas duas composições diferentes, uma delas tendo em vista a produção de uma mistura autoescoante (A e B) e outra (A' e B') tendo como preocupação o equilíbrio químico entre o agregado e a matriz da mistura, isto é, a mesma composição química para a matriz e o agregado.

### 2.3.1 Modelo de empacotamento

A composição das misturas A e B, apresentada na tabela 2.6, foi obtida através do ajuste da curva de distribuição do tamanho de partículas com o *software Elkem Materials Mix Analyzer (EMMA, Elkem AS 2012)* [26]. Para isso foi utilizado o Modelo de *Andreasen* para o qual se definiu um valor de  $q=0,22$  [27-28].

Tabela 2.6 - Composição mássica percentual das matérias-primas usadas nas Misturas A e B.

Matéria-prima		Mistura A	Mistura B
Matriz	CT3000	27	28
	Magnésia	5	4
	CA25	1	1
	Sílica SA6h	2	2
	Sílica SA2h	13	4
	T4	-	18
	Sílica SA1h20m	13	4
Agregado	T3	20	20
	T2	12	12
	T1	7	7
Total		100%	100%

### 2.3.2 Modelo de equilíbrio químico

A composição das misturas A' e B' (Tabela 2.6) foi calculada para que existisse um equilíbrio químico entre agregado e matriz, mantendo a composição do agregado igual à utilizada nas misturas A e B e alterando apenas a composição da matriz.

Tabela 2.7 - Composição mássica percentual das matérias-primas usadas nas Misturas A' e B'.

Matéria-prima		Mistura A'	Mistura B'
Matriz	CT3000	9	3
	Magnésia	3	1
	CA25	1	1
	Sílica SA6h	4	7
	Sílica SA2h	22	13
	T4	-	23
	Sílica SA1h20m	22	13
Agregado	T3	20	20
	T2	12	12
	T1	7	7
Total		100	100

## 2.4 Fabrico dos corpos de prova

Foram produzidas quatro misturas (A, B, A' e B') de 100g. Os materiais utilizados foram pesados numa balança *OHAUS* modelo TP2KS de acordo com as frações percentuais apresentadas nas tabelas 2.6 e 2.7. As misturas foram feitas num moinho planetário *Retsch PM-4* (Figura 2.6). O processo de mistura, por forma a obter uma pasta fluida com a menor quantidade de água possível, durou um total de 25 minutos e está esquematizado na tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Cronologia da quantidade de água adicionada durante do processo de mistura.

Tempo (minutos)	1	5	9	13	17	21	25
Água adicionada (g)	0	5	2,5	2,5	2,5	2,5	2



Figura 2.6 - Moinho planetário *Retsch PM-4*.

Concluído o processo de mistura, a pasta foi vertida para moldes de aço inoxidável e, com o objetivo de obter um preenchimento uniforme do molde, estes foram sujeitos a um minuto de vibração em ciclos de 20 segundos com uma amplitude de 2 milímetros no agitador de peneiras *Retsch modelo AS2000 control*. Após 24 horas nos moldes à temperatura ambiente, os provetes já consolidados foram desenformados e colocados na estufa a 60°C durante 24 horas.

A sinterização dos provetes correspondentes às quatro misturas foi realizada no forno Termolab (figura 2.7 b)) a 1700°C. Cada composição foi sinterizada a 1300°C, 1450°C e 1550°C. Após a sinterização os corpos de prova foram cortados, tendo como referência as dimensões da norma ASTM C1161-02c (configuração B), com recurso à máquina de corte Accutom 2 da Struers (figura 2.10 a)), e as arestas polidas com recurso à máquina de polimento DAP-V (figura 2.12 a)) a uma velocidade de 400 rpm.

a)



b)



Figura 2.7 - a) Estufa *Carbolite*. b) Forno *Mufla Termolab*.

## 2.5 Técnicas de caracterização

Antes dos ensaios, os corpos de prova foram medidos com auxílio de um paquímetro e registados os valores da largura,  $b$ , e espessura,  $d$ .



Figura 2.8 - Corpos de prova cortados com as dimensões adotadas para os ensaios mecânicos.

### 2.5.1 Módulo de rutura

Para determinar o módulo de rutura dos provetes (5 x 5 x 50 mm) foi realizado um ensaio de flexão em três pontos no equipamento *Shimadzu AGX* com uma velocidade de avanço de dois milímetros por minuto ( $v = 2 \text{ mm/min}$ ). Neste teste, o corpo de prova encontrava-se aplicado em dois cilindros, que distam entre si 40 milímetros ( $L = 40 \text{ mm}$ ), e foi sujeito a uma carga vertical (sentido descendente) no ponto médio dos apoios, como se encontra esquematizado na figura 2.9.

a)



b)

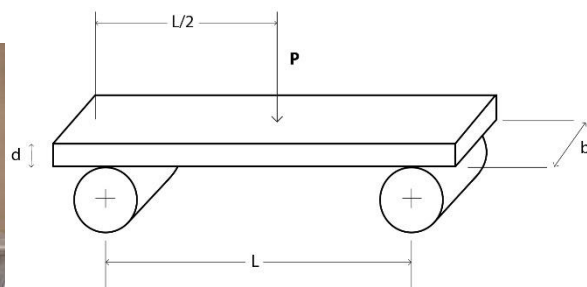


Figura 2.9 - a) Esquema do ensaio de flexão em três pontos para determinar o módulo de rutura. b) Fotografia do ensaio de flexão em três pontos após a rutura.

Cada corpo de prova foi cuidadosamente colocado sobre os apoios da máquina de teste garantindo o alinhamento vertical do centro geométrico do corpo de prova com o eixo de aplicação da força. No caso de corpos de prova com fraturas ou poros à superfície, estes foram

colocados de modo a que as superfícies danificadas se encontrassem solicitadas à compressão (as fraturas ou poros no lado oposto aquele em que a força é aplicada).

Para além disso, após a fratura, estes corpos de prova danificados foram analisados para confirmar que o dano previamente detetado não foi a causa da fratura.

Antes de cada teste foi também tido em atenção o ponto de contato entre o corpo de prova e os apoios, para assegurar a distribuição uniforme do carregamento e a ausência de sujidade ou qualquer outro tipo de contaminação.

O programa *Trapezium*, utilizado para medir a força aplicada no corpo de prova durante o teste, fez a leitura e registo da força máxima exercida antes de ocorrer a fratura do corpo de prova. O módulo de rutura, MoR (MPa) é calculado com base na fórmula (2):

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

onde:

P = força máxima (N),

L = distância entre apoios (mm),

b = largura do corpo de prova (mm) e,

d = espessura do corpo de prova (mm).

a)



b)



Figura 2.10 - a) Máquina de corte *Accutom 2*, *Struers*; b) Máquina de corte *Accutom 5*, *Struers*.

### 2.5.3 Compressão

Para medir a resistência à compressão foi utilizado o equipamento *Shimadzu AGX*, com uma velocidade de avanço de dois milímetros por minuto ( $v = 2 \text{ mm/min}$ ). Neste ensaio o corpo de prova ( $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ ) é colocado na vertical, isto é, com a área de secção ( $b \times d$ ) perpendicular ao eixo da força vertical que lhe é exercida (figura 2.11)

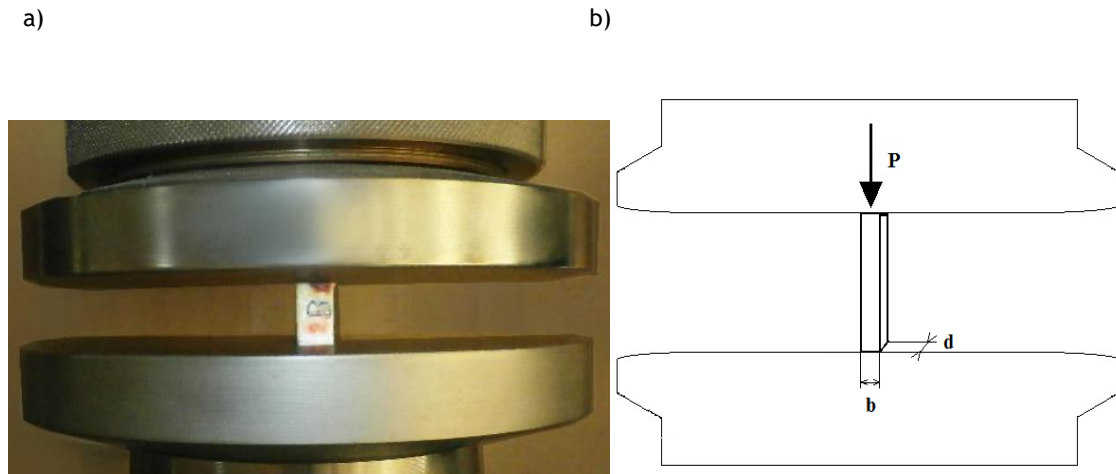


Figura 2.11 - a) Ensaio de compressão na máquina *Shimadzu AGX*; b) Esquematização do ensaio de compressão.

Ao colocar o corpo de prova no suporte de teste, é importante garantir que este se encontra ao centro e que a superfície é plana e uniforme para que fique perpendicular ao eixo da força. A existência de sujidade ou impurezas podem iludir o programa a registar a força máxima antes de o corpo de prova colapsar, como tal, é importante limpar tanto as superfícies do aparelho de teste como dos corpos de prova antes de cada ensaio.

A realização dos ensaios de compressão teve como objetivo a validação dos ensaios de flexão em 3 pontos e também o complemento da informação, pois algumas composições mostraram-se de fraca consistência, sendo impossível obter amostras com as dimensões para os ensaios de flexão em número suficiente para se ter repetitividade mínima.

O cálculo da tensão de compressão (MPa) é feito com base na fórmula (3):

$$S = \frac{P}{b * d} \quad (3)$$

onde:

P = força máxima (N),

b = largura do corpo de prova (mm) e,

d = espessura do corpo de prova (mm).

a)



b)



Figura 2.12 - a) Máquina de polimento DAP-V Struers; b) Polideira Struers modelo RotoPol-21.

#### 2.5.4 Porosidade, densidade, absorção de água

Foi conduzido um ensaio experimental de acordo com a norma ASTM-C-20, que permitiu determinar a porosidade aparente, densidade e taxa de absorção de água dos corpos de prova. Estas propriedades são importantes quer para avaliar e comparar a qualidade de processamento de um material, quer como critério de seleção e uso de produtos refratários em várias aplicações industriais.

Os ensaios realizados permitiram determinar cada uma das propriedades pretendidas e foram feitos de acordo com métodos padronizados que são aplicáveis para o estudo de investigação e desenvolvimento de materiais refratários.

Foram escolhidos cinco provetes de cada mistura (A, A', B e B') e de cada temperatura de sinterização (1300°C, 1450°C e 1550°C). Ao selecionar os corpos de prova, procurou-se que estes tivessem superfícies uniformes sem extremidades frágeis (zonas de rutura dos ensaios de flexão) que pudessem soltar-se quando imersas.

Para determinar o peso seco (D), os corpos de prova foram colocados na estufa *Carvolite* (figura 2.7 a)) a 60°C durante 24 horas. Este período permitiu que qualquer vestígio de água que se encontrasse dentro dos corpos de prova sob a forma de humidade fosse removido. Os corpos de prova foram então pesados na balança.

Para determinar o peso suspenso (S), equivalente à impulsão, os corpos de prova foram colocados num fio de cobre pendurado no braço inferior da balança, estando simultaneamente imersos em água. Previamente, a balança foi tarada para o peso do fio de cobre imerso. Assim que o corpo de prova é colocado no fio é necessário esperar que estabilize antes de registar o valor. Após este estabilizar verifica-se que o valor exibido na balança tende a aumentar lentamente, tal pode justificar-se com o facto de os poros do material imerso estarem a ser gradualmente preenchidos com água. Como tal é importante que seja definido em todas as medições o mesmo intervalo de tempo entre a colocação do corpo de prova e o registo do valor lido.

Por fim, para determinar o peso saturado (W), os corpos de prova estiveram imersos em água durante 48 horas. O tempo de imersão indicado noutros trabalhos experimentais, para este método, é normalmente 12 horas, sendo que, com um período de 48 horas de imersão, é seguro assumir que os corpos de prova se encontram saturados na altura da pesagem. Os corpos de prova foram secos superficialmente, com o auxílio de papel húmido para remover as gotas de água, e então pesados. O volume externo dos corpos de prova, V, é obtido em centímetros cúbicos pela diferença entre o peso em suspensão e o peso saturado:

$$V = W - S \quad (4)$$

A porosidade aparente, P (%), expressa a relação entre o volume de poros abertos dos corpos de prova e o seu volume exterior, e é calculada com base na expressão:

$$P, \% = [(W - D)/V] \quad (5)$$

A absorção de água, A (%), relaciona a massa de água absorvida com o peso seco do corpo de prova, e é calculada através da expressão:

$$A, \% = [(W - D)/D] \quad (6)$$

A densidade, B (g/cm<sup>3</sup>), dos corpos de prova é dada pelo quociente entre o peso seco e o volume externo dos mesmos:

$$B = D/V \quad (7)$$

### 2.5.5 Ensaio de corrosão

Dado que a aplicação industrial do material produzido é o revestimento de fornos elétricos de fundição, em que vai ser sujeito ao contacto com metal fundido, foi realizado um ensaio estático de corrosão que simula as condições em que este material poderá operar. Pretende-se avaliar e comparar o comportamento das quatro misturas em contacto com metal fundido, e a diferentes temperaturas.

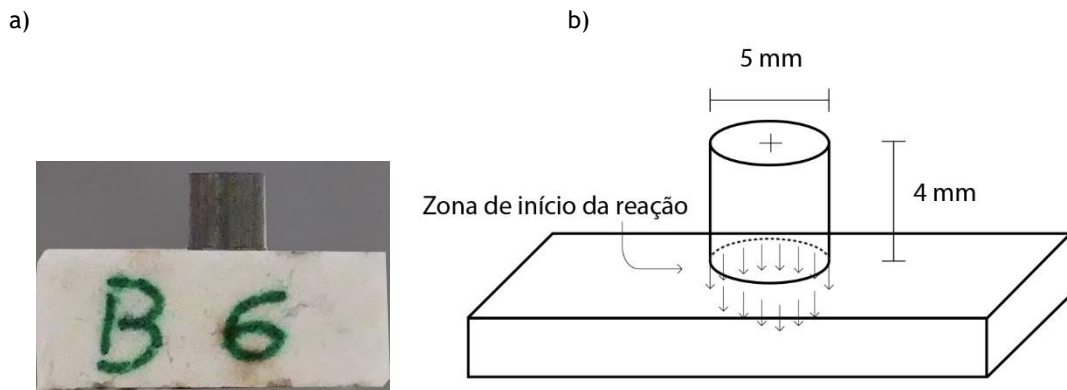


Figura 2.13 - a) Corpo de prova (composição B) e aço antes do ensaio de corrosão. b) Conjunto "corpo de prova - metal" para ensaio de corrosão.

Os corpos de prova foram postos em contacto com uma peça metálica, um aço, de forma cilíndrica, e sujeitos a um ciclo térmico com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto intercalados com um patamar de estabilização de 2 horas. O conjunto, corpo de prova - aço (representado na figura 2.5), foi aquecido a 850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C e 1450°C.

Depois do ensaio, o conjunto foi colocado num molde cilíndrico com 20 milímetros de diâmetro e envolto em resina. Foi utilizada resina de aplicação a frio *epofix (Streurs)*, preparada com 90% de resina e 10 % de endurecedor. O molde secou à temperatura ambiente durante 24 horas e foi depois aquecido na estufa (figura 2.7 a)) a 65°C para que fosse removida a amostra.

Depois de desenformada, a amostra foi cortada em discos cilíndricos com 15 milímetros de altura. O corte foi feito paralelamente à sua área de secção com uma máquina de corte *Accutom 5, Struers* (2.10 b)), com o disco de corte 330 CA (*Struers*), a uma velocidade de 2000 rpm, com um avanço de 0,25 mm/s e com água.

As amostras foram fotografadas na lupa *Leica WILD M3B* (figura 3.27) com recurso a uma câmara digital Canon. Para a observação no microscópio eletrónico de varrimento, as amostras foram sujeitas a um polimento na polideira *Streurs modelo RotoPol-21*, figura 2.12 b), (desbaste, lixa 1000, polimento grosso 2200, polimento fino, com panos e suspensão até 1  $\mu\text{m}$ ).

As amostras foram analisadas no microscópio de varrimento eletrónico *Hitachi S3400N*, estando os resultados apresentados na figura 3.25 do capítulo 3.

## 3 Análise de resultados

### 3.1 Separação Magnética

Os resultados da separação magnética, apresentados na tabela 2.2 e esquematizados na figura 3.1, evidenciam que a eficiência do processo de limpeza não foi constante para as diferentes classes de tamanhos do material.

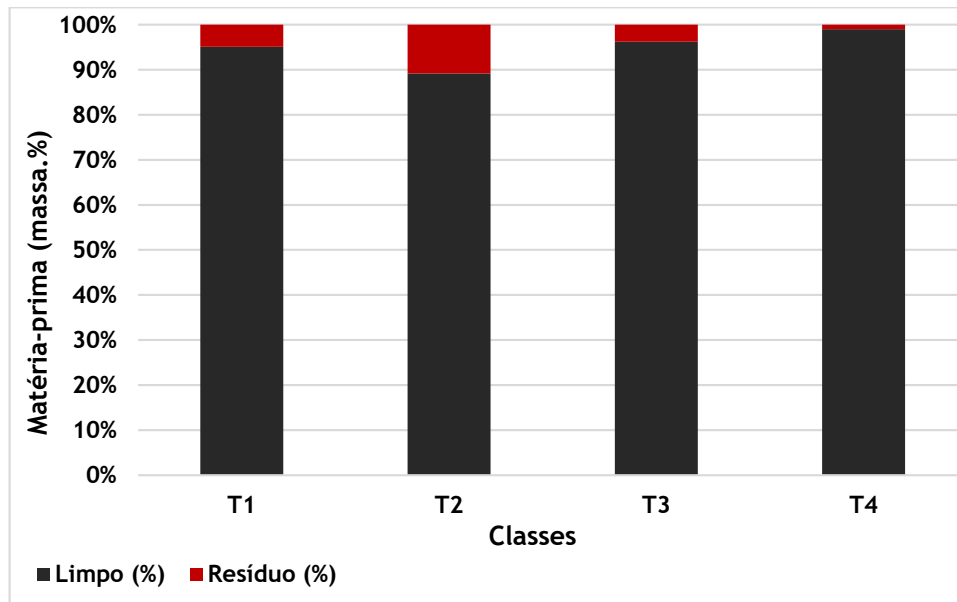


Figura 3.1 - Massa (%) de resíduo removido magneticamente e material limpo para cada uma das classes. Onde: T1 > 1180  $\mu\text{m}$ ; 850 < T2 < 1180  $\mu\text{m}$ ; 106  $\mu\text{m}$  < T3 < 850  $\mu\text{m}$ ; T4 < 106  $\mu\text{m}$ .

A classe T2 é aquela para a qual a separação é mais eficiente, tendo sido removido cerca de 11% da massa do material inicial. Para a classe de menor diâmetro, T4, a quantidade de material removido é pouco mais de 1% da massa do material inicial. Para as classes T1 e T4, a porcentagem de resíduo removido é de 5% e 4%, respectivamente.

Sendo que o método utilizado para remover magneticamente o resíduo foi o mesmo em todo o processo, e tendo em conta que o grau de contaminação do material será idêntico para as quatro classes, esta diferença poder-se-á explicar pelo tamanho e massa das partículas que constituem o resíduo. Na figura 3.2 pode observar-se a evolução da massa (%) em função do diâmetro médio de partícula por classe.

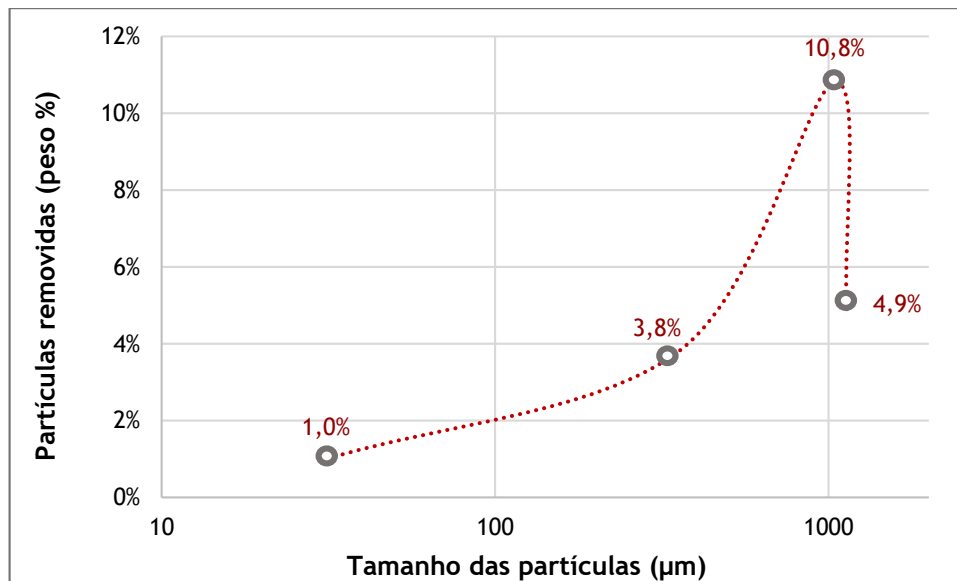


Figura 3.2 - Evolução da quantidade de resíduo removido em função do diâmetro médio das partículas.

### 3.2 Composição química do resíduo refratário

Os resultados da análise EDX, apresentados na tabela 2.5 e esquematizados na figura 3.3, mostram que os principais elementos que constituem resíduo Coral C são a sílica, alumina e magnésia. Existe uma presença minoritária de óxidos de ferro, zinco, cálcio e potássio, inferior a 3%. Como é visível na figura 3.3, a percentagem que cada elemento tem na composição química do material varia ligeiramente entre as classes, no entanto, nas quatro classes, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é o elemento predominante, seguido pela alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a magnésia ( $\text{MgO}$ ).

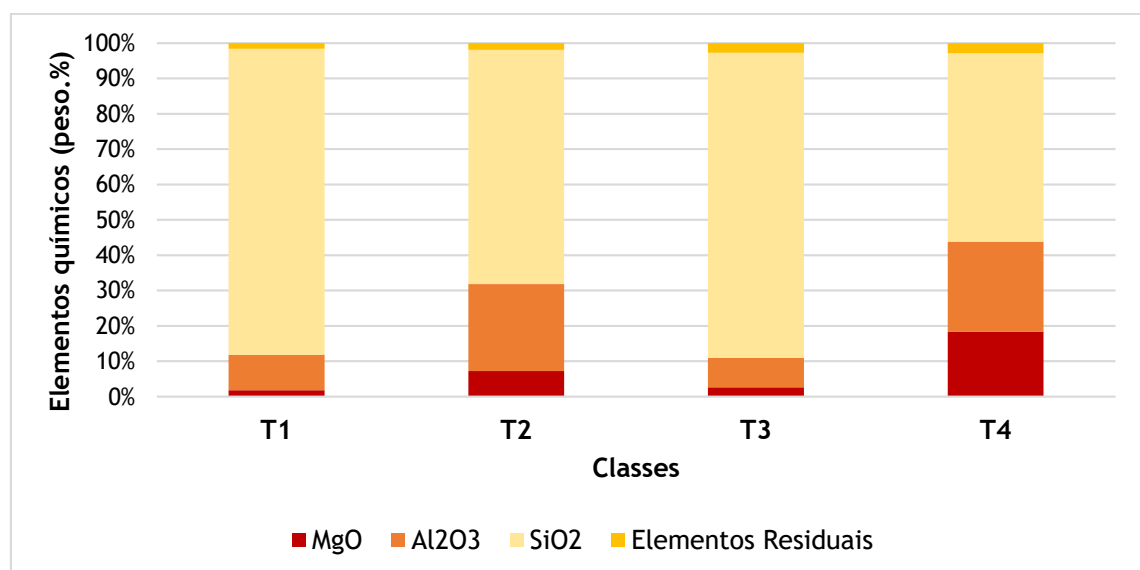


Figura 3.3 - Variação da composição química de cada classe de tamanhos do material Coral C.

### 3.3 Análise mineralógica do resíduo refratário

As análises DRX (figuras 3.4 - 3.7) permitem identificar os minerais presentes nas quatro classes de matéria-prima Coral C. As análises mostram que a sílica (quartzo), corundum, periclase e óxido de magnésio estão presentes em todas as classes do material.

Os resultados DRX são coerentes com a análise EDX verificando-se maior presença de periclase (MgO) e corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nas classes mais ricas em magnésia e alumina.

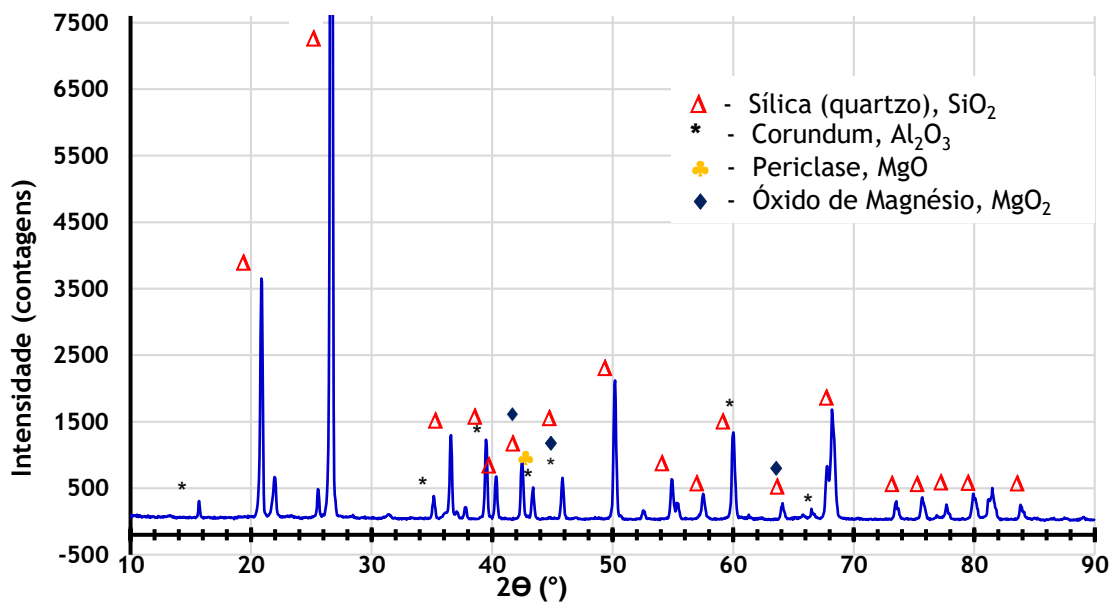


Figura 3.4 - Análise DRX da classe T1 do material Coral C.

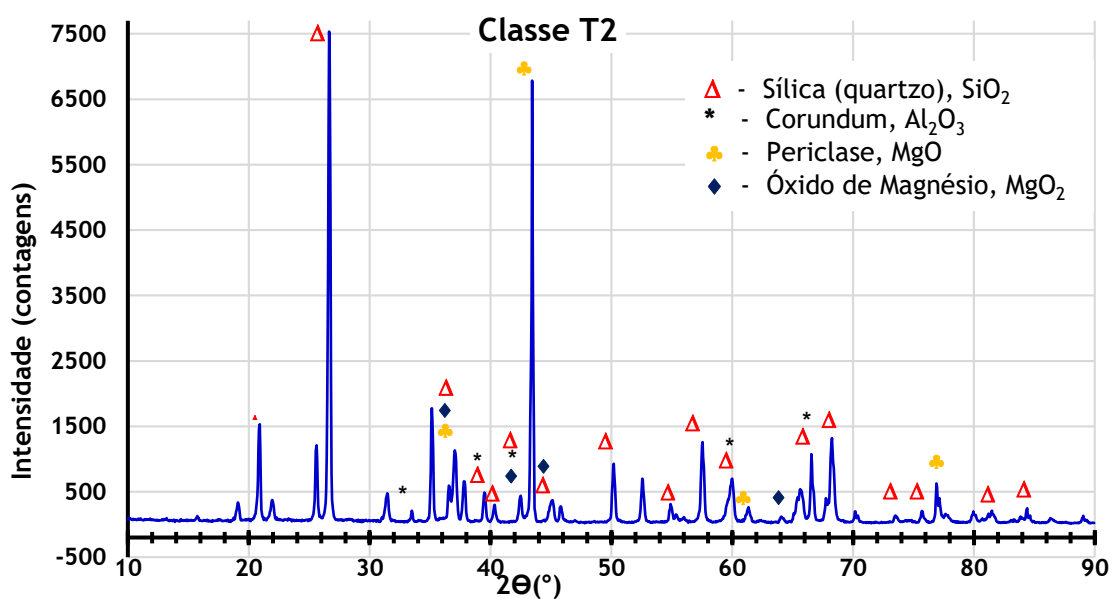


Figura 3.5 - Análise DRX da classe T2 do material Coral C.

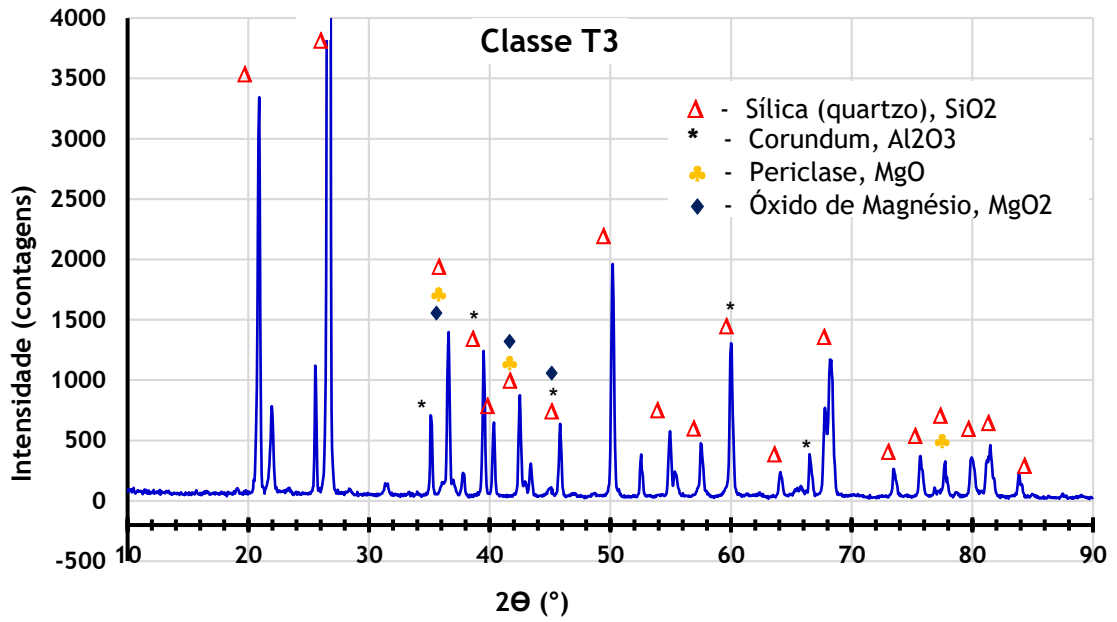


Figura 3.6 - Análise DRX da classe T3 do material Coral C.

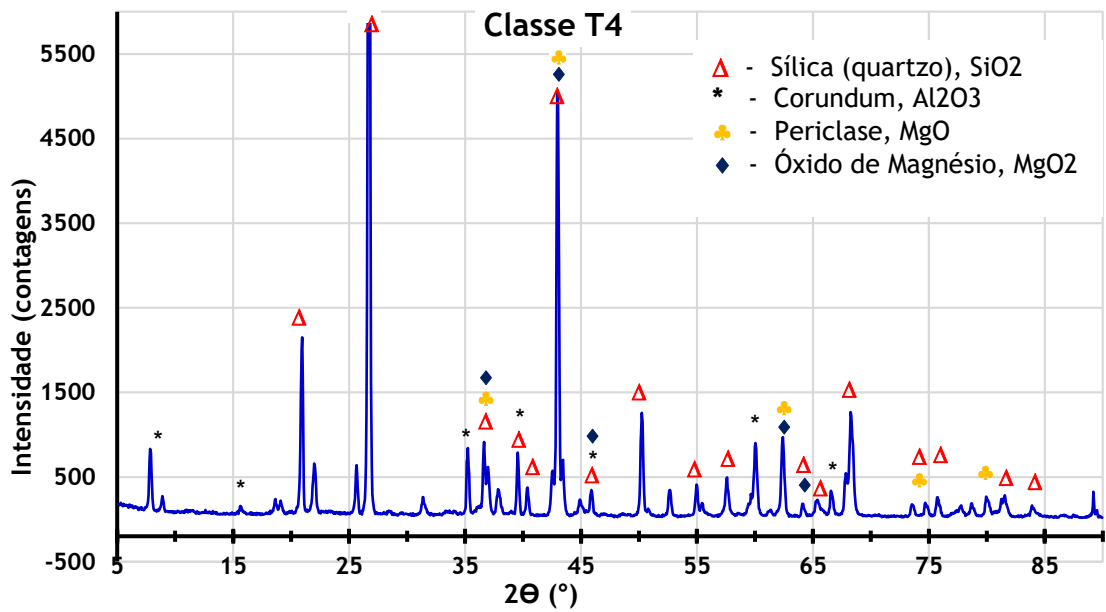


Figura 3.7 - Análise DRX da classe T4 do material Coral C.

### 3.4 Análise granulométrica do resíduo refratário

A análise granulométrica realizada no *Coulter LS 2000* permitiu conhecer a distribuição de tamanho das partículas de cada uma das classes de resíduo. Nas figuras 3.8 - 3.11 é apresentada a distribuição diferencial do diâmetro das partículas que constituem a amostra analisada de cada classe em função do volume percentual.

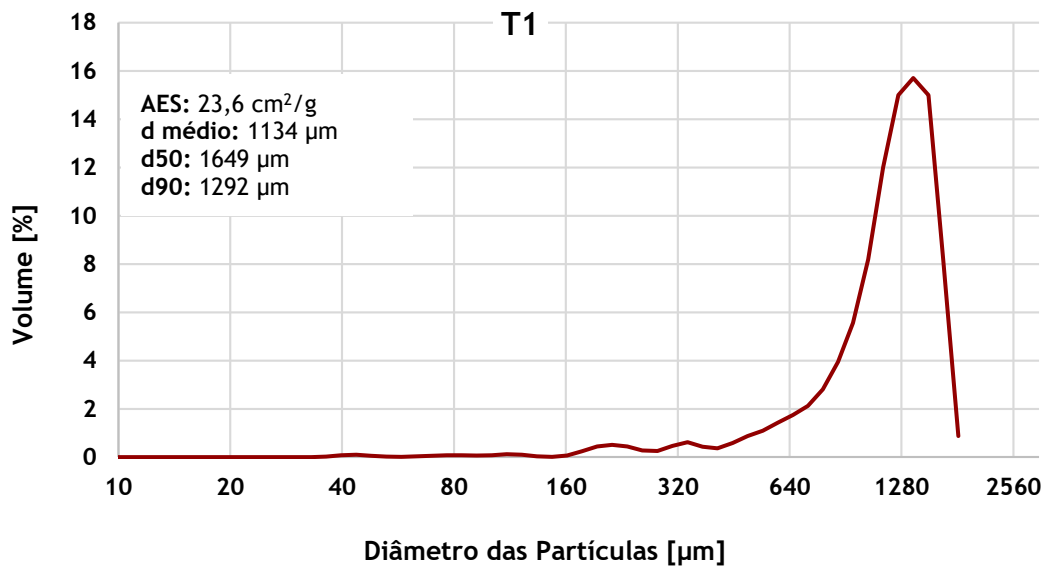


Figura 3.8 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T1

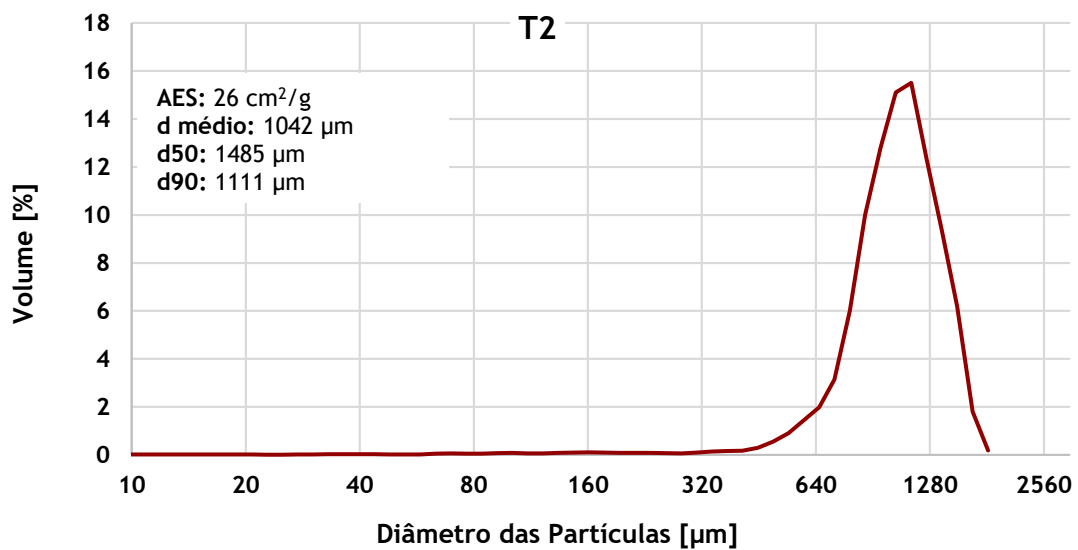


Figura 3.9 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T2

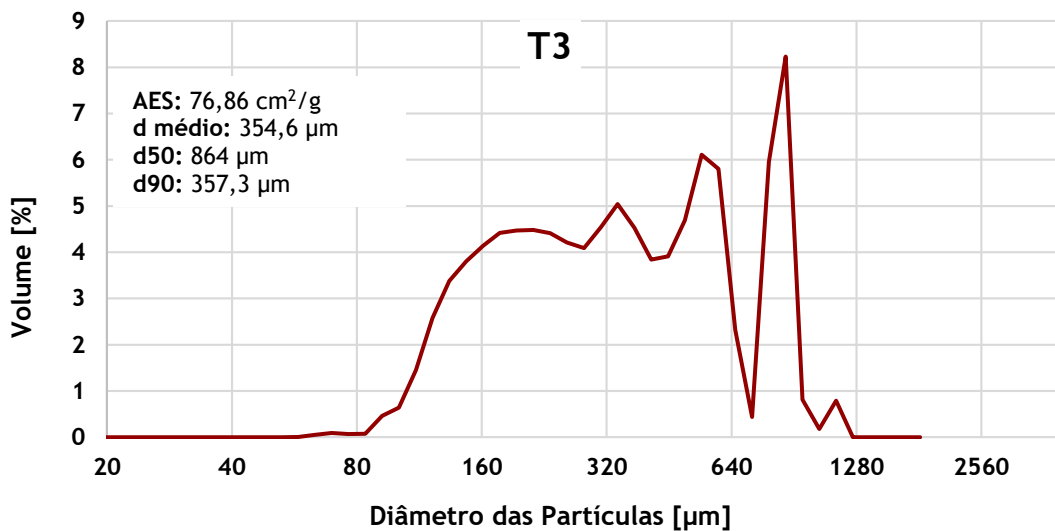


Figura 3.10 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T3.

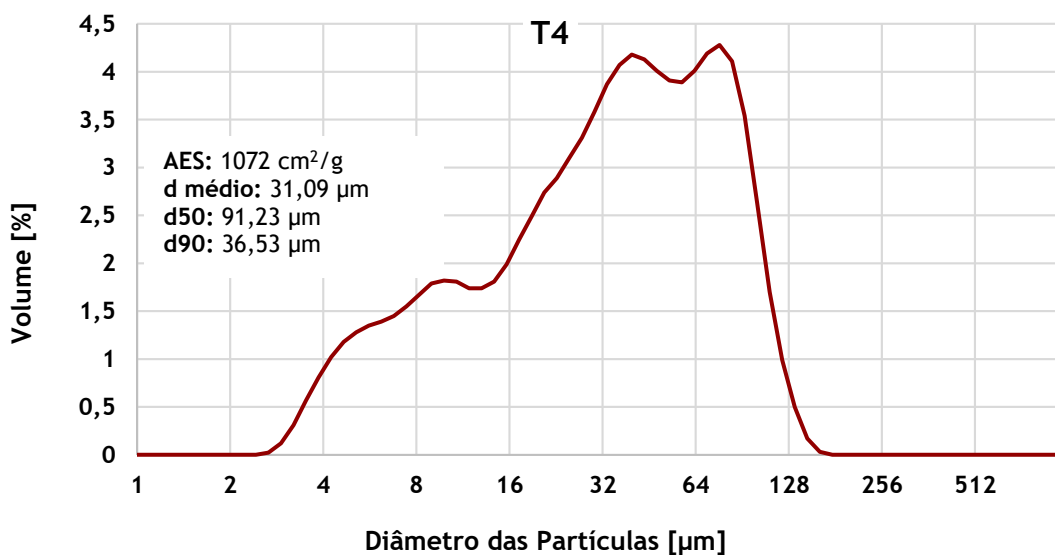


Figura 3.11 - Distribuição do tamanho de partículas da classe T4.

Da análise às classes granulométricas, verifica-se que a classe mais fina (T4) abrange partículas com diâmetro entre os 3 e os 150 µm, existindo maior percentagem de partículas com tamanho compreendido entre os 20 e os 100 µm. A classe T3 abrange partículas com diâmetro entre os 80 e os 1280 µm, havendo uma grande percentagem de partículas com tamanhos entre 120 e 700 µm, e com um “pico” no gráfico de distribuição de partículas aos 860 µm. T2 apresenta uma distribuição de tamanho de partículas entre os 400 e 1820 µm, e T1 entre os 160 e 1800 µm.

## 3.5 Desenho das misturas

### 3.5.1 Modelo de empacotamento

Para o desenho das misturas, recorreu-se ao modelo de *Andreasen*, utilizando um coeficiente de distribuição  $q=0,22$  (mistura com empacotamento autoescoante), para otimizar a densidade de empacotamento das misturas produzidas. As figuras 3.12 e 3.13 comparam a distribuição das partículas das misturas A e B com o módulo de distribuição de referência.

Tendo em vista o acerto da curva optou-se por submeter a sílica comercial *Sigma Aldrich* ( $\text{SiO}_2$  84878) a um processo de moagem no moinho planetário *Retch PM-4*, para colmatar algumas carências na distribuição de tamanhos. As classes de sílica utilizadas nas misturas foram sujeitas a um processo de moagem de uma hora e 20 minutos, duas horas e seis horas, e foram designadas respetivamente, SA\_1h20m, SA\_2h, SA\_6h.

De acordo com o modelo de *Andreasen*, a distribuição da mistura A, obtida na figura 3.1, apresenta um módulo de distribuição,  $q=0,24$ , para o qual foi considerado o declive global de todos os pontos da curva com tamanho superior a  $1,16 \mu\text{m}$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que representa o erro cometido entre a curva experimental e o modelo teórico, foi  $R^2=0,989$ .

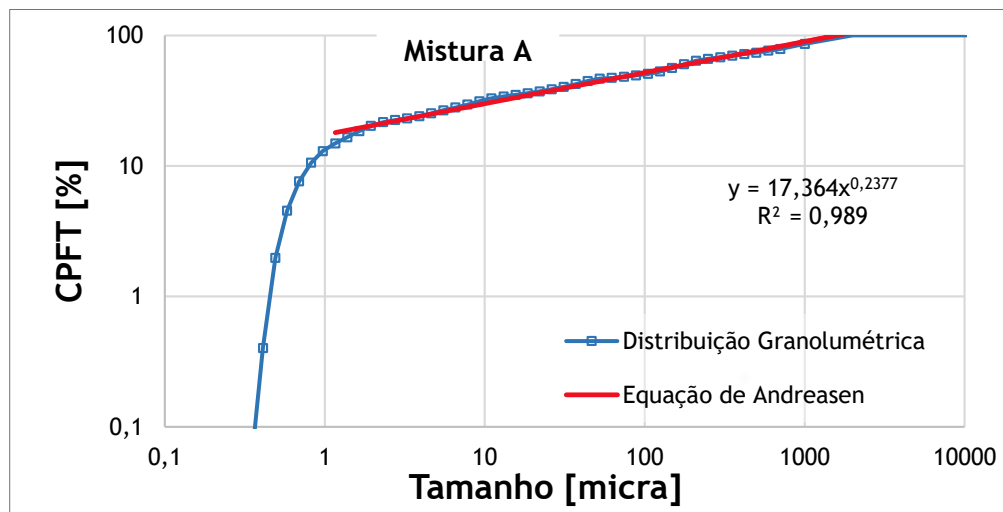


Figura 3.12 - Curva de distribuição de tamanho de partícula otimizada (Mistura A) e respetivo módulo de distribuição segundo o modelo de *Andreasen*, para  $q=0,22$ .

A distribuição da mistura B, obtida na figura 3.13, apresenta um módulo de distribuição,  $q=0,22$ , para o qual foi considerado o declive global de todos os pontos da curva com tamanho superior a  $1,38 \mu\text{m}$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que representa o erro cometido entre a curva experimental e o modelo teórico, foi  $R^2=0,995$ .

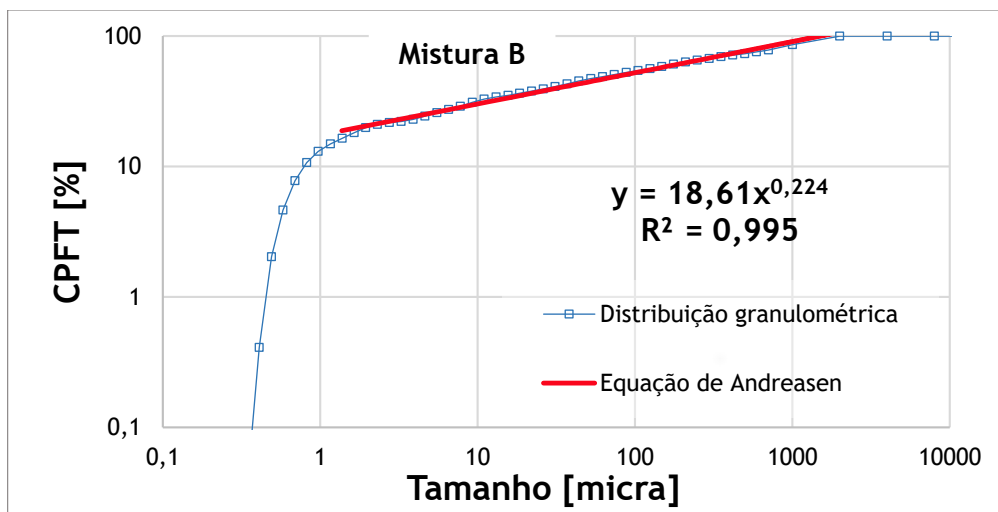


Figura 3.13 - Curva de distribuição de tamanho de partícula otimizada (Mistura B) e respectivo módulo de distribuição segundo o modelo de *Andreason*, para  $q=0,22$ .

Feita a otimização das curvas, obteve-se a percentagem de cada uma das matérias-primas utilizadas na produção das misturas A e B, que são apresentadas na tabela 2.6. Com base neste conhecimento foi determinada a composição química do agregado e matriz (Tabela 3.1) de cada uma das misturas.

Tabela 3.1 - Balanço da composição química da mistura A.

Mistura A	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Σ (%)
Matriz	5,0	28,0	28,0	61,0
Agregado	2,0	5,9	31,1	39,0
Matriz + Agregado	7,0	34,0	59,0	100,0
Matriz (100%)	8,2	45,9	45,9	100,0
Agregado (100%)	5,2	15,0	79,8	100,0

Tabela 3.2 - Balanço da composição química da mistura B.

Mistura B	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Σ (%)
Matriz	6,6	32,8	21,6	61,0
Agregado	2,0	5,9	31,1	39,0
Matriz + Agregado	8,6	38,7	52,7	100,0
Matriz (100%)	10,8	53,8	35,4	100,0
Agregado (100%)	5,2	15,0	79,8	100,0

Com base na percentagem de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, e na sua respetiva massa molar calculou-se a fração molar de cada uma das substâncias (Tabelas 3.3 e 3.4).

Tabela 3.3 - Composição química da matriz e agregado da mistura A.

Mistura A		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Matriz	Peso (%)	45,9	45,9	8,2
	At. (%)	53,9	31,8	14,3
Agregado	Peso (%)	79,7	15,1	5,1
	At. (%)	82,8	7,9	9,3

Tabela 3.4 Composição química da matriz e agregado da mistura B.

Mistura B		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Matriz	Peso (%)	10,8	53,8	35,4
	At. (%)	45,2	40,5	14,3
Agregado	Peso (%)	79,8	15,0	5,2
	At. (%)	82,8	9,2	8,1

Com estes valores, foi possível marcar no diagrama de fases (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>) os pontos respetivos à matriz e agregado da Mistura A e B para as temperaturas de 1300°C e 1550°C. Os diagramas de fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> (figura 3.14 - 3.17), permitem prever para cada temperatura quais as fases mais prováveis de surgir nas Mistura A e B, mediante a percentagem relativa de sílica, magnésia e alumina. De notar que a composição do agregado depende diretamente da composição do resíduo limpo, enquanto que a composição da matriz depende das matérias primas usadas na sua composição.

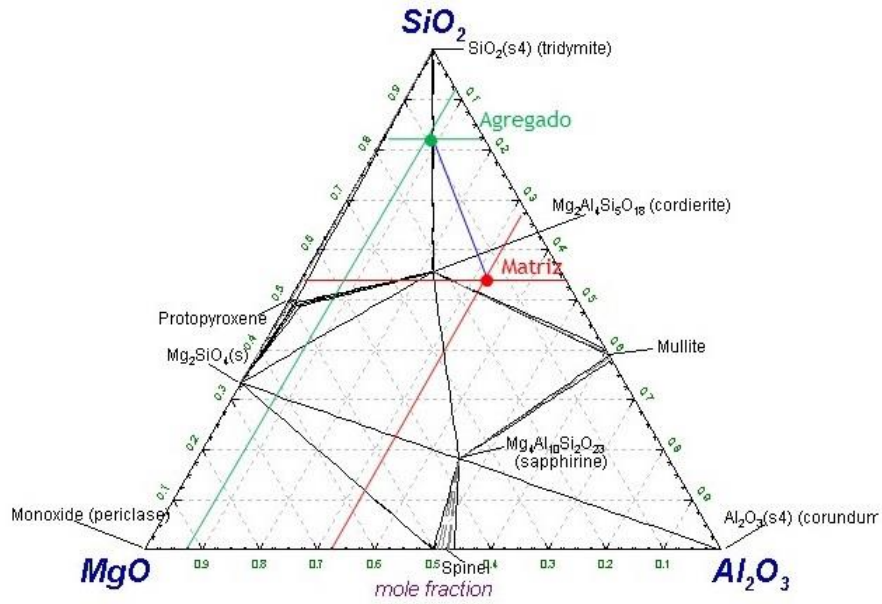


Figura 3.14 - Diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  com a composição da matriz e do agregado da mistura A.

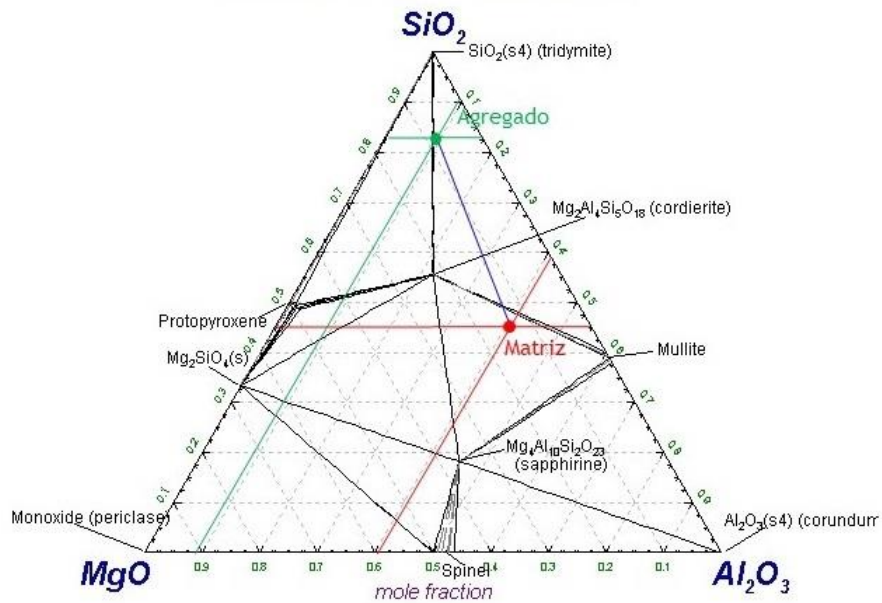


Figura 3.15 - Diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  com a composição da matriz e do agregado da mistura B.

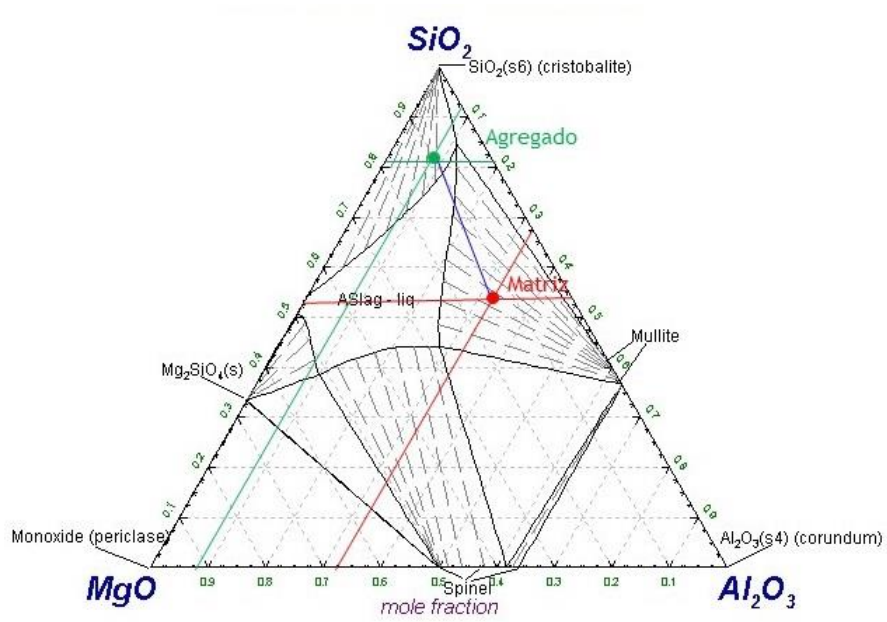


Figura 3.16 - Diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  com a composição da matriz e do agregado da mistura A.

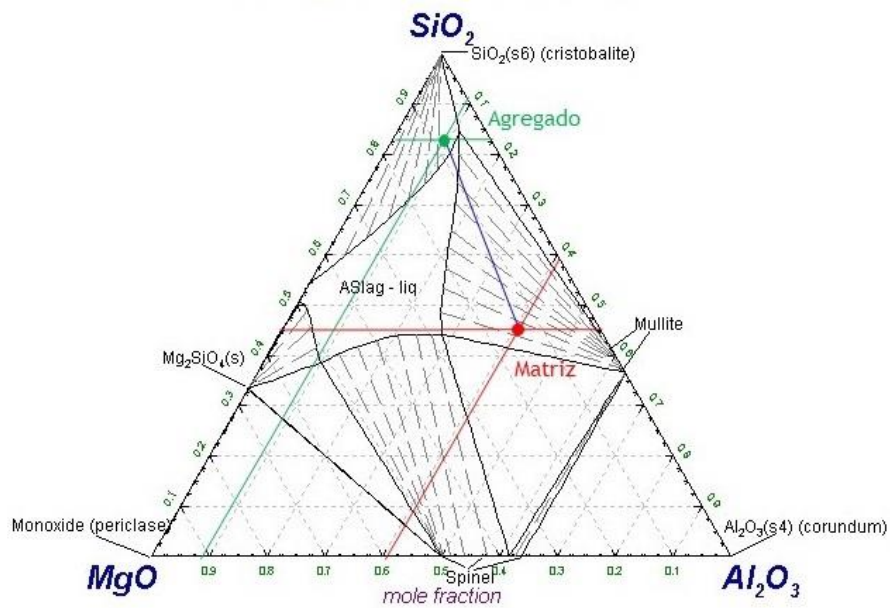


Figura 3.17 - Diagrama de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  com a composição da matriz e do agregado da mistura B.

### 3.5.2 Modelo de equilíbrio químico

O desenho das misturas A' e B' baseou-se no equilíbrio químico entre o agregado e a matriz das mesmas. Mantida inalterada a composição do agregado, foram reajustadas as percentagens das matérias-primas que constituem a matriz de ambas as misturas (com exceção do cimento CA25, para o qual foi mantida a percentagem recomendada para este tipo de misturas), chegando assim à composição final (tabela 2.7).

Tabela 3.5 - Composição química da matriz e agregado da mistura A'.

Mistura A'	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Σ (%)
Matriz	3,0	10,0	48,0	61,0
Agregado	2,0	5,9	31,1	39,0
Matriz + Agregado	5,0	15,9	79,1	100,0
Matriz (100%)	4,9	16,4	78,7	100,0
Agregado (100%)	5,2	15,0	79,8	100,0

Tabela 3.6 - Composição química da matriz e agregado da mistura B'.

Mistura B'	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Σ (%)
Matriz	4,3	8,9	47,8	61,0
Agregado	2,0	5,9	31,1	39,0
Matriz + Agregado	6,3	14,7	79,0	100,0
Matriz (100%)	7,0	14,6	78,4	100,0
Agregado (100%)	5,2	15,0	79,8	100,0

Da análise das tabelas 3.5 e 3.6, é possível comparar o teor de magnésia, alumina e sílica da matriz e do agregado das misturas A' e B' e verificar que as percentagens são muito próximas, ou seja, no diagrama de fases a composição da matriz passa a ser coincidente com o agregado.

Este equilíbrio entre matriz e agregado faz com que seja expectável um comportamento idêntico quando atingidas as temperaturas de sinterização. Eventuais expansões ou contrações do material decorrerão de forma sintónica, reduzindo assim a probabilidade de se formarem fissuras durante esse processo.

### 3.6 Processo de sinterização

Como não foi possível a realização de ensaios de dilatometria para as misturas estudadas, optou-se por seguir a informação da literatura para os sistemas:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com um ponto eutético a  $1590^\circ\text{C}$  [29-30].

Os corpos de prova produzidos com as misturas A, B, A' e B', foram sinterizados às temperaturas de  $1300^\circ\text{C}$ ,  $1450^\circ\text{C}$  e  $1550^\circ\text{C}$ . Nos ensaios foram utilizados os corpos de prova de cada mistura sinterizados às temperaturas referidas, bem como verdes, isto é, sem processo de sinterização.

Durante o processo de corte dos corpos de prova produzidos com as misturas A' e B' não sinterizados (descrito no capítulo 2), ocorreu alguma fragmentação do material, em resultado de fissuras pré-existentes. Como resultado disso, não foi possível a produção de corpos de prova com as medidas referidas pela norma adotada. No entanto, foi possível obter corpos de prova desta categoria para os ensaios de resistência à compressão ( $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ ), onde as exigências da norma utilizada não incompatibilizaram a sua utilização.

Na sinterização dos corpos de prova produzidos com as misturas A' e B' a  $1550^\circ\text{C}$  ocorreu a fusão do material (Figura 3.18). Como resultado disso, na análise dos resultados dos ensaios, não existe um termo de comparação entre os corpos de prova produzidos com o modelo de empacotamento e os de equilíbrio químico para a temperatura de sinterização de  $1550^\circ\text{C}$ .



Figura 3.18 - Corpos de prova produzidos com as misturas A' e B' sinterizados a  $1550^\circ\text{C}$ .

## 3.7 Resistência mecânica

### 3.7.1 Módulo de rutura e resistência à compressão

Com os valores recolhidos no ensaio de flexão em três pontos e no ensaio de compressão descritos no capítulo 2, foram calculados valores médios do módulo de rutura (MoR) e da resistência à compressão, para os corpos de prova obtidos da mistura A, B, A' e B'. Os valores do MoR e de resistência à compressão obtidos para as quatro misturas às temperaturas de sinterização de -20°C (a verde), 1300°C, 1450°C e 1550°C são apresentados nas figuras 3.19 e 3.20.

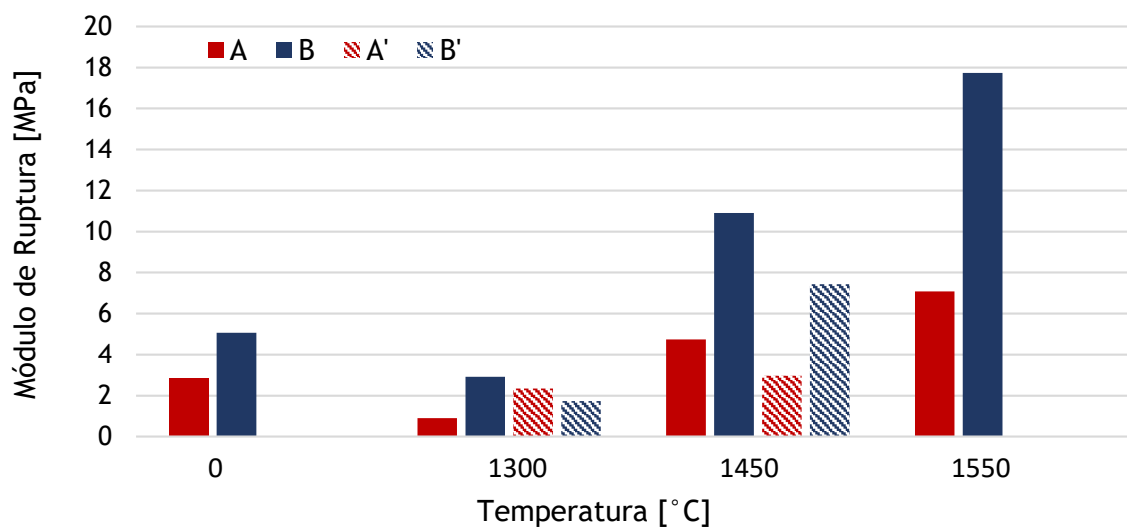


Figura 3.19 - Módulo de rutura dos corpos de prova produzidos com as misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

A análise da evolução do MoR (Figura 3.19) e da resistência à compressão (Figura 3.20) em função da temperatura de sinterização, permite perceber que os corpos de prova da mistura B (composição projetada para comportamento autoescoante e com uma classe de resíduo descontaminado de tamanho mais fino na composição da matriz) apresentam os valores mais elevados em ambos os testes mecânicos. Por exemplo, para a temperatura de sinterização de 1450°C a mistura B apresenta um MoR de 10,9 MPa, muito superior aos 7,4 MPa da mistura B' e dos 4,7 MPa da mistura A.

O módulo de rutura mais elevado é de 17,7 MPa e corresponde ao MoR da mistura B para a temperatura de sinterização de 1550°C. Sendo que a esta temperatura não temos um termo de comparação com as misturas A' e B' devido à inexistência de corpos de prova.

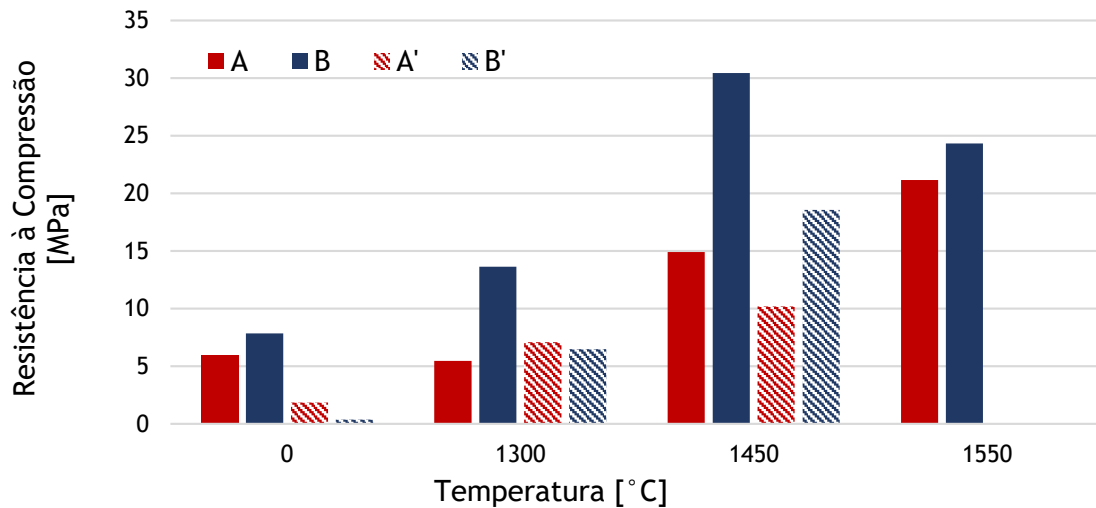


Figura 3.20 - Resistência à compressão dos corpos de prova produzidos com as misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

Não deixa de ser interessante notar que, tanto o módulo de ruptura da mistura A como de B são superiores ao que se apurou nos ensaios a 1450°C. No caso da mistura B esse aumento do MoR é superior a 60%.

Atendendo ao diagrama de equilíbrio  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  para a temperatura 1550°C (figura 3.17) e à composição química da matriz da mistura B, podemos relacionar os resultados dos ensaios mecânicos, nomeadamente do ensaio de flexão em três pontos, à formação da fase da mulite, que terá contribuído para o aumento do módulo de ruptura [31-32]. De notar também que a matriz da mistura B, por ter na sua composição resíduo refratário mais fino e por isso menos percentagem de sílica virgem, tem maior teor de alumina, sendo também isso consistente com o aparecimento de mulite. A presença de partículas muito pequenas ( $d_{90} = 35$  micras) de resíduo, previamente sujeito a temperaturas elevadas, pode inferir a presença de mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ou mesmo da fase da espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) na composição. Estas pequenas partículas (ricas nestas fases cristalinas) podem induzir o crescimento destas fases na matriz e promover o aumento da resistência da cerâmica.

Dos resultados da resistência à compressão, verificamos que se mantém uma tendência consistente com os resultados do MoR para cada uma das misturas, exceto para a composição B. A composição B apresenta maior resistência à compressão para a temperatura de sinterização de 1450°C (30,43 MPa) do que para a temperatura de sinterização de 1550°C (24,31 MPa).

Do ponto de vista do comportamento mecânico, a utilização do resíduo refratário mais fino ( $d_{50} = 37 \mu\text{m}$ ) não só não constitui um problema como promove o aumento da resistência mecânica.

### 3.8 Porosidade, densidade e absorção de água

Nas figuras 3.21 - 3.23 compara-se a evolução da porosidade aparente, densidade de corpo, e absorção de água, respetivamente, determinadas em acordo com a norma ASTM C-20 (Princípio de Arquimedes) em função das temperaturas de sinterização (1300 °C, 1450 °C e 1550 °C).

Os resultados de porosidade mostram que para temperaturas superiores de sinterização a percentagem de poros diminui invariavelmente para as quatro composições. Assim a menor porosidade é a da mistura B a 1550 °C (6,20%). A 1450 °C a porosidade da mistura B é 18,86%, sendo inferior apenas a da mistura B' (13,44%). A 1300 °C a porosidade da mistura B é de 25,46%, pouco inferior à porosidade mais baixa, a da mistura A' (24,25%).

Analisando o gráfico da densidade de corpo (Figura 3.22) vemos que para temperaturas de sinterização mais elevadas a densidade dos corpos de prova aumenta. Os corpos de prova da composição A, sinterizados a 1550 °C, são os que apresentam maior densidade (2,18 g/cm<sup>3</sup>), pouco superior à densidade dos corpos de composição B (2,26 g/cm<sup>3</sup>). Para a temperatura de sinterização de 1450 °C as composições com maior densidade são a B e B' com 2,02 g/cm<sup>3</sup> e 2,01 g/cm<sup>3</sup>, respetivamente. Para a temperatura de sinterização de 1300 °C é também a composição B aquela que tem maior densidade (1,93 g/cm<sup>3</sup>).

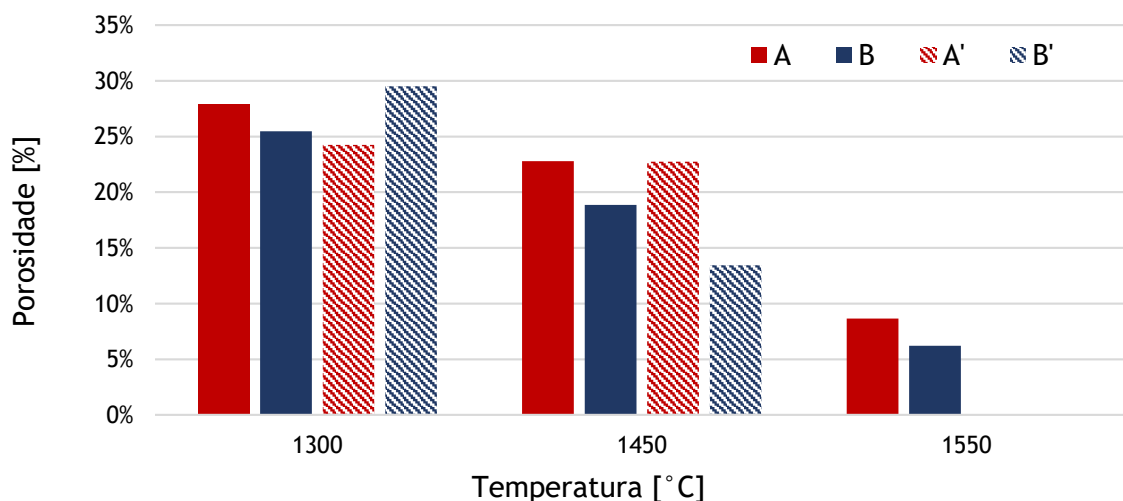


Figura 3.21 - Porosidade aparente das misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

A absorção de água acompanha os resultados da porosidade, ou seja, a maior absorção de água ocorre nos corpos com maior porosidade, sendo que se verifica uma menor formação de poros com o aumento da temperatura de sinterização.

Para a temperatura de 1450°C a taxa de absorção de água das misturas A, B, A' e B' é, respectivamente, 11,70%; 9,33%; 12,95% e 6,71%. Os resultados de porosidade aparente e de densidade de corpo são consistentes entre si e com os resultados de resistência mecânica. Assim, para temperaturas inferiores ao ponto de fusão (temperatura de sinterização até 1450°C), e conseqüentemente o aparecimento de fase líquida (fases vítreas), as misturas com menor porosidade são as que apresentam maior densidade e maior resistência mecânica. Verifica-se também que a absorção de água, como seria de esperar, aumenta com a porosidade, dado que a água vai penetrar nos corpos de prova e ocupar o espaço vazio.

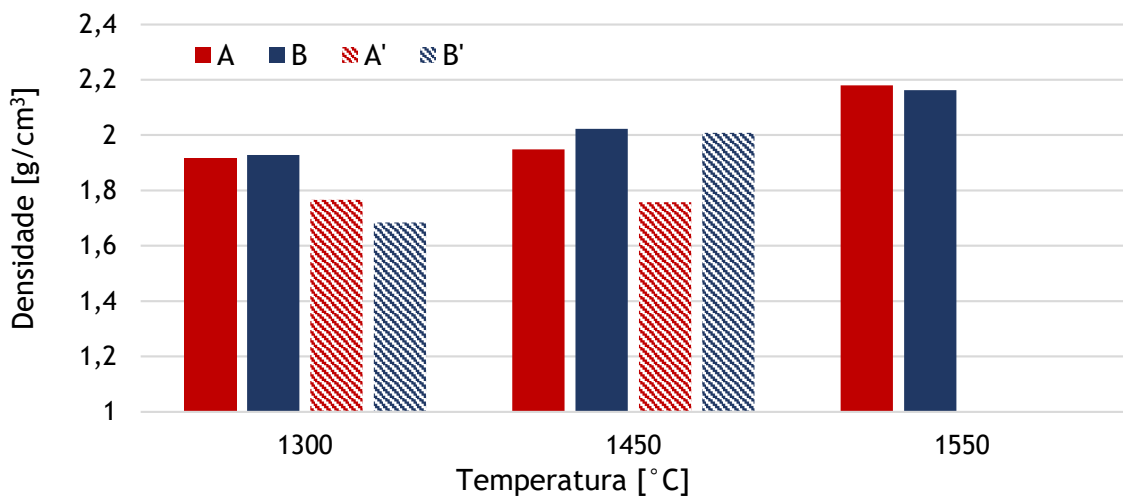


Figura 3.22 - Densidade de corpo para as misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

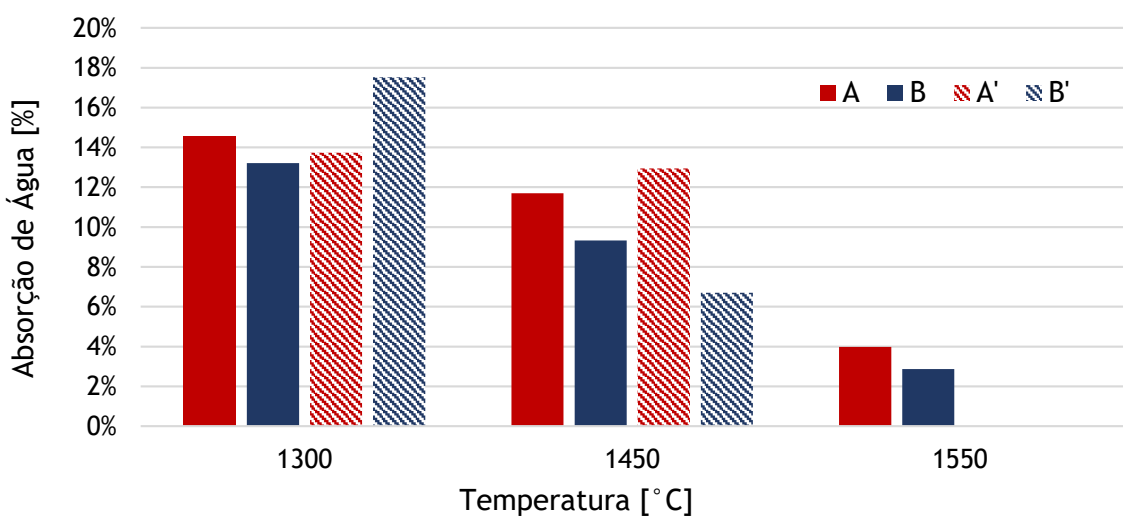


Figura 3.23 - Taxa de absorção de água das misturas A, B, A' e B' em função das temperaturas de sinterização.

### 3.9 Análise microestrutural

Na figura 3.24 apresenta-se a microestrutura típica da mistura B. Da análise macroscópica, observam-se dois tipos de grão predominantes: um grão de cor mais escura e uma matriz clara. Numa análise em alta ampliação verifica-se que a zona mais clara é constituída por pequenos agregados diluídos dentro de uma matriz contínua. Observa-se ainda que existe uma boa interface entre os grãos, sem fissuras e com uma elevada densidade, isto é, verifica-se a existência de poucos poros. Da análise química por EDX observa-se que a região mais escura é rica em  $\text{SiO}_2$  (~54 wt.%), com um teor importante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36 - 38 wt.%) e ainda  $\text{MgO}$  (8 - 9 wt.%). Os pequenos grãos têm na sua composição  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (47 - 55 wt.%),  $\text{SiO}_2$  (33 - 35 wt.%) e  $\text{MgO}$  (11 - 16 wt.%) e a matriz tem na sua composição  $\text{SiO}_2$  (46 - 57 wt.%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (32 - 39 wt.%) e  $\text{MgO}$  (10 - 14 wt.%). Assim, verifica-se que os pequenos grãos de cor branca dentro da matriz clara têm forte probabilidade de conter a fase cristalina de mulite, pelo menos na forma bifásica "silica-mulite".

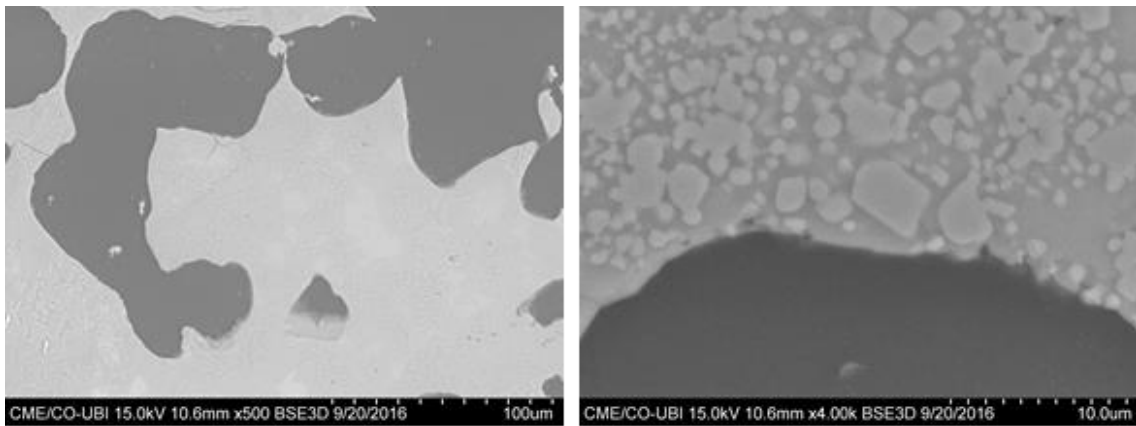


Figura 3.24 - Microestrutura da composição B sinterizada a 1450 °C. Baixa ampliação (esquerda) e alta ampliação (direita).

### 3.10 Análise micrográfica da corrosão

Na figura 3.27 apresenta-se um registo fotográfico das seções das amostras aço-cerâmica, com destaque para a interface das quatro composições (A, B, A' e B').

Foi feita uma análise micrográfica da interação entre o aço e o corpo de prova cerâmico, para a qual se optou pela mistura que obteve os melhores resultados mecânicos, a composição B. Na figura 3.25 observam-se três imagens ilustrativas da microestrutura resultante do processo de penetração do metal no material cerâmico em função da temperatura máxima durante o ciclo térmico de corrosão. Os três corpos de prova de composição B sinterizados a 1450 °C, foram colocados em contacto com um aço, aquecidos, atingindo um patamar de duas horas a 1300 °C, 1350 °C e 1400 °C (da esquerda para a direita).

Vemos, que a 1300°C não é evidente a ocorrência de corrosão (penetração do aço na estrutura da cerâmica) na zona de interface do aço com a cerâmica. A 1350°C, observa-se que ocorreu penetração do aço (zona mais clara) deixando uma “cratera” na cerâmica junto à interface (indiciando que a inclusão metálica terá sido arrancada durante o polimento). A 1450°C já não observamos o aço, que se fundiu e provocou a corrosão da cerâmica abaixo da interface.

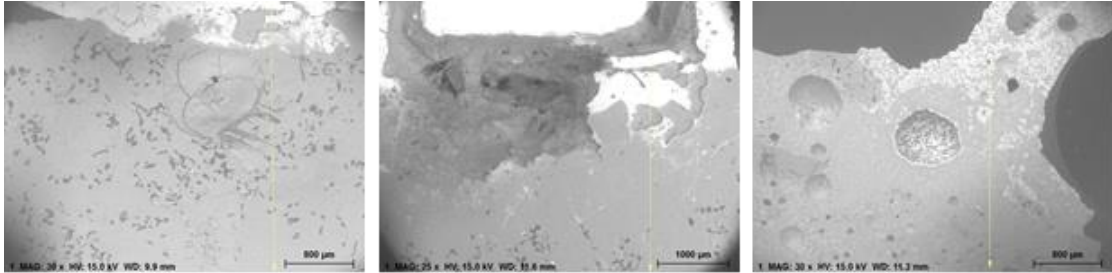


Figura 3.25 - Comparação da corrosão (penetração do metal no interior da microestrutura da cerâmica) da composição B, sinterizada a 1450°C, quando em contacto com aço às temperaturas de 1300°C (esquerda), 1350°C (meio) e 1400°C (direita) durante 2 horas.

Através de uma análise EDX ao longo de uma linha vertical com início na interface, imediatamente abaixo do cilindro metálico, foi possível representar a evolução do teor de ferro ao longo da cerâmica (Figura 3.26). Assim, pode avaliar-se a permeabilidade da cerâmica ao ferro em função da temperatura máxima (para as três microestruturas da figura 3.25).

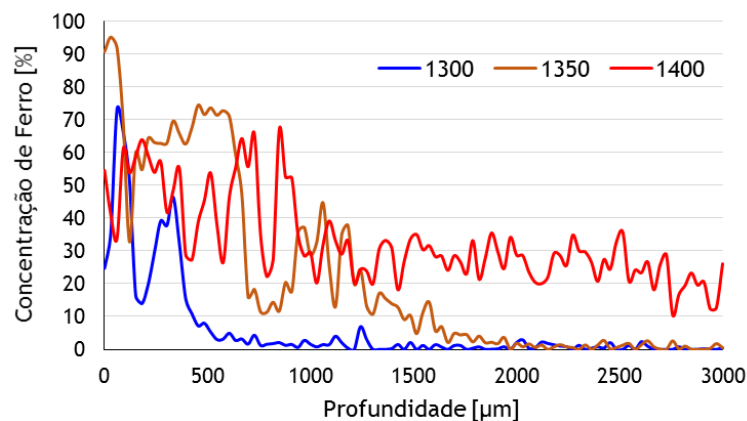


Figura 3.26 - Comparação da penetração de ferro nas três microestruturas da figura 3.25.

Da observação da figura 3.26 verifica-se que para o ensaio de corrosão a 1300°C o teor de ferro presente na amostra é reduzido a partir de uma profundidade de 500 µm. Para o ensaio a 1350°C a penetração do ferro no material cerâmico dá-se significativamente até à profundidade de 2 mm. Já para o ensaio a 1400°C verifica-se que ocorreu a contaminação de toda a cerâmica pela fusão do aço e a penetração ocorre pelo menos até aos 3mm de profundidade (valor máximo analisado, embora visualmente (figura 3.25) se verifique que toda a cerâmica apresenta a mesma cor, indiciando que toda a amostra está contaminada com ferro). Até 1350°C a cerâmica projetada com a composição B consegue ser resistente à penetração do aço a partir dos 2 mm de profundidade, e a 1300°C essa penetração é mínima e não perceptível visualmente.

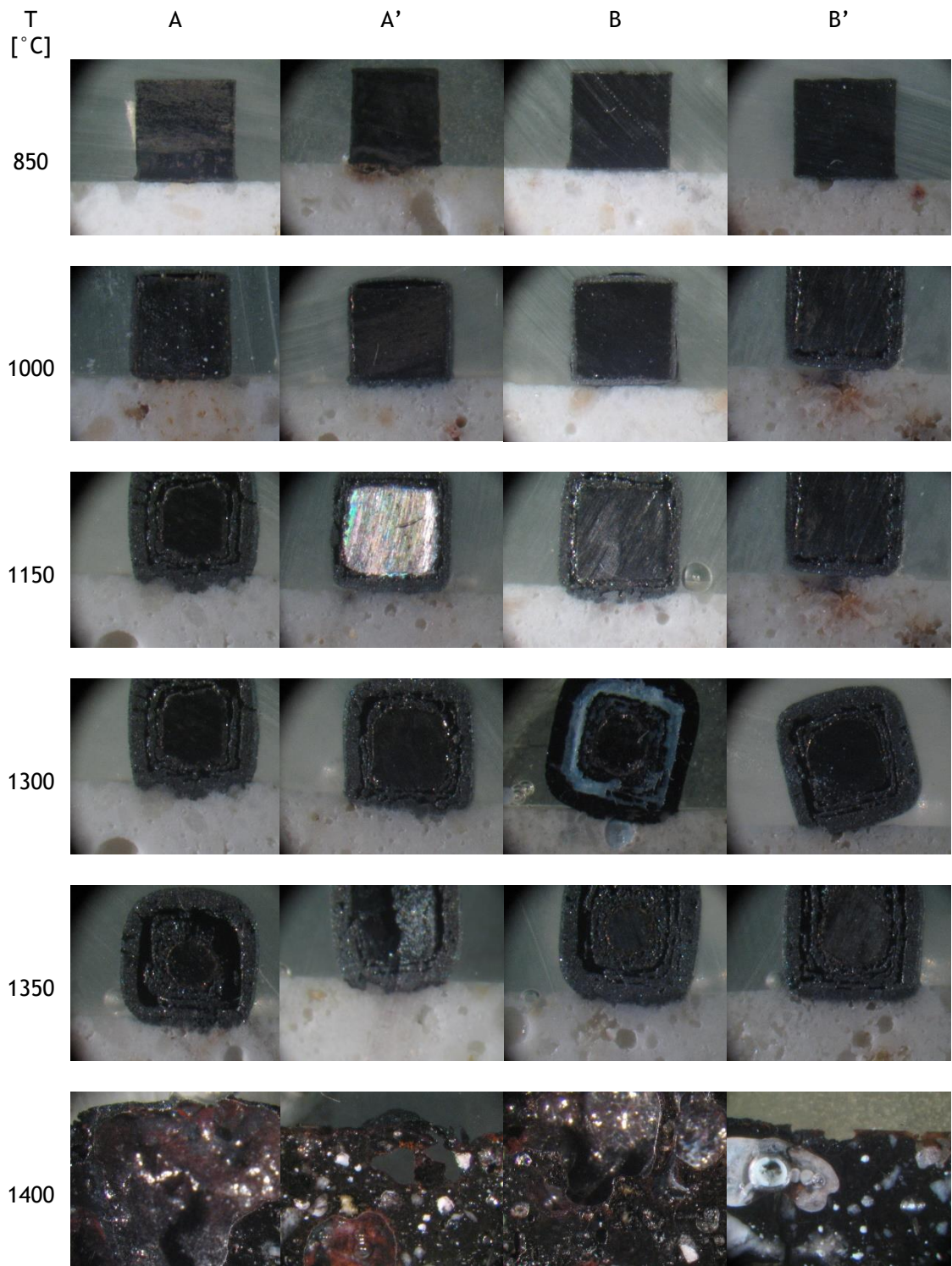


Figura 3.27 - Zona de interface entre o aço e as cerâmicas (A, A', B e B') às temperaturas de 850, 1000, 1150°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C.

## 4 Considerações finais

### 4.1 Conclusões

O resíduo refratário utilizado nas misturas B e B' foi descontaminado (limpo) através de um método de separação magnética com quatro ímanes *neodymium permanent magnet*,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , *K&J Magnetics*. Este método revelou-se adequado para a descontaminação da matéria-prima. Também concluímos que o processo de separação magnética se torna mais eficaz em classes de maior granulometria.

De facto, a utilização de resíduo descontaminado nas misturas não só não prejudica a qualidade da cerâmica, como promove o aumento da resistência mecânica das mesmas, possivelmente devido ao facto de o resíduo conter fases de elevada resistência, como a mulite e a espinela, derivadas da sua pré-sinterização aquando do seu primeiro uso. A mistura B, que utiliza a classe mais fina do resíduo limpo na matriz, em detrimento de matérias-primas virgem, apresentou melhores resultados mecânicos que a mistura A (com matriz virgem). Para o módulo de rutura e resistência à compressão a mistura B apresenta 10,9 MPa e 30,4 MPa, respetivamente, o que permitirá fabricar peças para aplicações tecnológicas com condições de serviço exigentes (temperatura elevada e boa resistência mecânica)

Os resultados de porosidade aparente e de densidade de corpo são consistentes entre si e com os resultados de resistência mecânica. Isto é, quando não se ultrapassa a temperatura de 1450°C, onde ocorre o ponto de fusão e, conseqüente, o aparecimento de fase líquida (fases vítreas), as misturas com menor porosidade são as que apresentam maior densidade e maior resistência mecânica.

A análise microestrutural dos corpos de prova da mistura B (composição com melhor comportamento mecânico) evidenciam uma boa interface entre os grãos, com ausência de fissuras, baixa porosidade e inexistência de impurezas. Quando em contacto com o aço fundido, esta cerâmica revela-se resistente, sendo que nos ensaios de corrosão a 1350°C durante duas horas a penetração do ferro não ultrapassa os 2 mm.

Esta composição (B) projetada com classes de resíduo refratário descontaminado permite a obtenção de misturas cerâmicas estáveis com elevado potencial tecnológico. Os valores obtidos para a resistência mecânica da mesma permitem o projeto de produtos tecnológicos com resistência adequada para diversas funções relacionadas com a indústria de alta temperatura.

Para além das indiscutíveis vantagens ambientais, a viabilidade económica também poderá ser alcançada desde que haja uma estabilidade nas matérias-primas primárias. A introdução de resíduo refratário como matéria-prima secundária permite que se economize no que diz respeito à redução de matérias-primas virgem utilizadas. Nas misturas projetadas, no pior dos casos, onde o resíduo é apenas utilizado no agregado, o seu peso percentual na mistura é 39% (misturas A e A'). No caso da composição B a percentagem de resíduo refratário utilizado na mistura é 57%, mais de metade da mistura é fabricada com resíduo.

Tomando como exemplo a empresa Duritcast (fornecedora da matéria-prima utilizada neste trabalho), com um consumo de 10 toneladas por ano da composição refratária utilizada no revestimento de fornos elétricos de fundição, a implementação deste processo para o fabrico da composição B iria permitir reutilizar cerca de 95% (material descontaminado) deste material após o seu desmantelamento. Isto traduzir-se-ia anualmente num total de 5,7 toneladas de material reutilizado no fabrico de revestimento refratário.

Sendo este método de produção de misturas cerâmicas baseado em processos laboratoriais, não é possível apresentar um custo da sua produção a larga escala. No entanto, os meios de produção existentes nas indústrias de fabrico de refratários seriam adequados à produção destas misturas, com exceção do método de separação magnética.

A adaptação de processos de produção já existentes que permitam a produção de cerâmicas com base em resíduos refratários vai traduzir-se numa redução do impacto ambiental associado à produção de matéria obsoleta para aterros, bem como numa redução significativa dos custos de produção associados ao preço das matérias-primas.

## **4.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Em trabalhos futuros seria interessante estudar uma forma de otimizar e industrializar o processo de separação magnética para que este fosse, não só eficaz, como prático, de um ponto de vista de produção a larga escala. Para isso, seria importante desenvolver uma análise aos processos sugeridos neste trabalho num ambiente não-laboratorial.

A nível laboratorial seria importante aprofundar as análises microscópicas das amostras que enfrentaram ambientes corrosivos a temperaturas elevadas e tentar perceber qual o comportamento das diferentes microestruturas, e o seu papel na permeabilidade ao aço. Deste modo, melhorias poderiam ser feitas no sentido de tornar a cerâmica mais resistente quando em contacto com aço fundido. Análises de DRX ou FRX poderiam permitir identificar quais as fases presentes nos resíduos, mas também as que se formam nas composições finais.

Seria também importante que fosse feita a análise do comportamento mecânico dos corpos de prova a quente, sobretudo para as composições com maior resistência à temperatura ambiente, bem como a realização de ensaios de dilatométrica que permitissem perceber a influência de alguns contaminantes na temperatura de sinterização da cerâmica.

Deveria, para além disso, ser avaliado um conjunto de componentes tecnológicos com utilidade para a indústria da fundição (alimentadores de metal líquido, gitos, caixas de distribuição, respiradores) que pudessem ser fabricados com os resíduos do material refratário descontaminado.

De modo a otimizar o aproveitamento do material refratário, seria interessante analisar possíveis soluções para o encaminhamento da fração do resíduo contaminada (aplicação em revestimentos, tintas, etc.).

Num panorama industrial, seria importante que fosse feito um estudo económico exaustivo do investimento necessário à implementação dos diversos processos de recolha, seleção, moagem, descontaminação, preparação de misturas, fabrico de peças e componentes com aplicação tecnológica da composição proposta, bem como dos ganhos económicos que daí adviriam.

## Referências Bibliográficas

- [1] 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.
- [2] E. Aglietti, “Aplicación de sistemas complejos para el diseño de refractarios monolíticos y piezas preformadas”, Centro Tecnológico de Recursos Minerales y Cerámica.
- [3] S. Caniglia and G. L. Barna, *Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications*. 1992.
- [4] Semler CE. Refractories - The world's most important but least known products. *Am Ceram Soc Bull* 2014;93:34-35.
- [5] De Guire E. Refractories - Engineered, high-performance “silent partners”. *Am Ceram Soc Bull* 2015;94:26.
- [6] E. Commission, “REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU,” *Eucom*, no. May, pp. 1-41, 2014.
- [7] European Commission. Critical raw materials for the EU - Report of the Ad-hoc working group on defining critical raw materials. 2014; May update (available online at: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-oncriticalraw-materials\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-oncriticalraw-materials_en.pdf)).
- [8] Tiess G. Minerals policy in Europe: Some recent developments. *Resources Policy*. 2010;35:190-198. doi:10.1016/j.resourpol.2010.05.005.
- [9] Buchebner G, Kronthaler A, Hammerer W. Magnesia-carbon bricks made in Europe: challenges and solutions. Proceedings of the 13th Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013). Victoria, Canada: ACerS, 2013. p. 224-228.
- [10] Drnek T, Seelig M. Resource efficiency - global context, european policy initiatives and responses of RHI. *Berg und Huttenmannische Monatshefte* 2012;157:156-159.

- [11] Epstein H. A low cost, sustainable source of alumina for thermal insulation. *Refractories World Forum* 2013;5:69-74.
- [12] Volckaert A. Raw materials for refractories: the european perspective. *Proceedings of the 13th Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*. Victoria, Canada: ACerS, 2013. p. 1065-1068.
- [13] Funari V, Braga R, Bokhari SNH, Dinelli E, Meisel T. Solid residues from Italian municipal solid waste incinerators: A source for “critical” raw materials. *Waste Manage* 2015;45:206-216. doi: 10.1016/j.wasman.2014.11.005.
- [14] Smith JD, Fang H, Peaslee KD. Characterization and recycling of spent refractory wastes from metal manufacturers in Missouri. *Resour Conserv Recy* 1999;25:151-169.
- [15] Vieira CMF, Sanchez R, Monteiro SN, Lalla N, Quaranta N. Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic. *J Mater Res Technol* 2013;2:88-92.
- [16] Kwong KS, Bennett JP. Recycling practices of spent MgO-C refractories. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2002;1:69-78. doi:10.4236/jmmce.2002.12005.
- [17] Hanagiri S, Matsui T, Shimpo A, Aso S, Inuzuka T, Matsuda T, Sakaki S, Nakagawa H. Recent Improvement of Recycling Technology for Refractories. *Nippon Steel Technical Report* 2008;98:93-98.
- [18] Yoshimura HN, Abreu AP, Molisani AL, Camargo AC, Portela JCS, Narita NE. Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories. *Ceram Int* 2008;34:581-591. doi:10.1016/j.ceramint.2006.12.007.
- [19] Andrzej K, Obszyńska L, Sułkowski M. The issue of use of basic refractory scrap. *Proceedings of the 13th Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*. Victoria, Canada: ACerS, 2013. p. 1365-1370.
- [20] Luz AP, Vivaldini DO, López F, Brant PORC, Pandolfelli VC. Recycling MgO-C refractories and dolomite fines as slag foaming conditioners: experimental and thermodynamic evaluations. *Ceram Int* 2013;39:8079-8085.

- [21] Malenšek N, Ducman V, Mirtič B. Recycled granulate obtained from waste aluminarich refractory powder by the cold bonding process. *Ceram Int* 2015;41:8996-9002.doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.214.
- [22] Smith, J.D., et al., *Characterization and recycling of spent refractory wastes from metal manufacturers in Missouri. Resources, Conservation and Recycling*. 1999, Vols 25, Issue 2, pp. 151 - 169.
- [23] Poirier, J., *Use of Secondary Alumina-graphite as Raw Material of Alumina-graphite Silicon Carbide Refractories. Refractories WorldForum*. 2013, Vols. 5, n° 3, pp. 97 - 100.
- [24] N. Malenšek , et al. Recycled granulate obtained from waste alumina-rich refractory powder by the cold bonding process , *Ceram Int* 41, 2015, pp. 8996-9002.
- [25] 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.
- [26] <https://www.elkem.com/documents/software/emma-user-doc.pdf>, Elkem Materials Mixture Analyser - Emma, User Guide.
- [27] Abílio P. Silva, Deesy G. Pinto, Ana M. Segadães, Tessaleno C. Devezas, Designing Particle Sizing and Packing For Flowability and Sintered Mechanical Strength, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30 (2010) 2955-2962.
- [28] Deesy G. Pinto, Abílio P. Silva, Ana M. Segadães, Tessaleno C. Devezas, Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement; *Ceramics International*, Vol. 38 (2012) 3483-3488.
- [29] H. Schneider, Thermal properties of mullite. H.Schneider, S. Komarneni (Eds.), *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, pp. 149-164.
- [30] T. Huang, M.N. Rahaman, T.I. Mah, T.A. Parthasarathay. Anisotropic grain growth and microstructural evolution of dense mullite above 1550 1C, *J.Am.Ceram.Soc.* 83 (2000) 204-210.

- [31] MAGLIANO, M. V. M. and PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. *Cerâmica* [online]. 2010, vol.56, n.340 [cited 2016-10-01], pp.368-375.
- [32] Fengkun Yang, Yamei Lin, Chang-An Wang, “Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics”, School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, People's Republic of China. 2011.