



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Faculdade de Engenharia

# **Composições cerâmicas otimizadas a partir de resíduos do desmantelamento de refratários de fornos industriais**

**André Xavier Martins**

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

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

**Covilhã, Junho de 2014**



# Dedicatória

Quero dedicar a presente dissertação aos meus pais e à minha irmã, pois sempre me motivaram, ensinaram e ajudaram a enfrentar novos desafios ao longo de toda a minha vida.



# Agradecimentos

A realização da presente dissertação só foi possível devido ao empenho e ajuda de diversas pessoas, sendo que gostaria de deixar aqui os meus agradecimentos.

Em primeiro lugar quero expressar o meu maior agradecimento ao Professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva. O seu apoio e dedicação foram indispensáveis para a realização deste trabalho, mostrando-se sempre disponível e interessado em responder a todas as minhas questões e com quem tive um enorme prazer em trabalhar.

Agradeço também à empresa *DURITCAST, SA* em especial ao Dr. António Esteves (Diretor Geral) e ao Eng<sup>o</sup>. Rogério Lopes (Diretor da Qualidade) a disponibilidade aos resíduos de desmantelamento do revestimento refratário e à matéria-prima comercial, bem como a discussão de resultados.

Ao Professor Tesseleno Devezas pelas sugestões, discussão de resultados e conselhos práticos.

Agradeço à Professora Ana Maria Segadães pelas análises de dilatométrica e discussão de resultados.

Agradeço à Professora Delia Gutiérrez Campos, *Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar* (Venezuela) a disponibilização de bibliografia científica relevante para os objetivos do presente trabalho.

Agradeço ao C-MAST, coordenado pela Professora Anna Guerman as condições técnicas para a realização do trabalho.

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

Agradeço ao centro de ótica da UBI o acesso ao microscópio electrónico e à difração por raios-X, em especial à Eng<sup>a</sup>. Ana Paula Gomes e ao Sr. João Nuno.

Ao Sr. Paulo Guerra e ao Sr. João Correia pelas ajudas prestadas no laboratório.

À UBI, concretamente ao Departamento de Engenharia Electromecânica as condições para a realização do trabalho.

Por fim agradeço também aos meus amigos pelos bons momentos passados durante a realização do curso.



## Resumo

O acesso a matérias-primas não energéticas, como os materiais necessários para o fabrico de refratários, tem-se revelado um problema para a UE e a maioria dos países desenvolvidos. Muitos destes materiais existem apenas em alguns países, sendo estes na sua maioria emergentes e onde existe em certos casos instabilidade política e socioeconómica. Para garantir o acesso a estas matérias-primas, a UE lançou em 2008 a “*Raw materials Initiative*” onde um dos três pilares em que se baseia é a reciclagem. Deste modo é possível diminuir o consumo de matérias-primas e diminuir a dependência das importações.

Neste trabalho foram caracterizados os resíduos de desmantelamento do revestimento refratário de um conversor de aço. Após a moagem dos resíduos prepararam-se amostras com composições otimizadas da fração contaminada e não contaminada e comparadas as suas propriedades mecânicas, físicas e termodinâmicas com a matéria-prima original. Para tal, corpos de prova dos resíduos e da matéria-prima original foram construídos por compressão, onde a distribuição granulometria da mistura dos resíduos refratários foi previamente otimizada com o objetivo de se assemelhar à matéria-prima comercial, e sinterizados à temperatura de 1200, 1350 e 1500C °C.

Foram realizados ensaios de caracterização mecânica de flexão em três pontos e compressão uniaxial para as várias composições e temperaturas de sinterização. As propriedades físicas foram avaliadas através de ensaios de porosidade, absorção de água e densidade. Por fim, a microestrutura dos diferentes corpos de prova foi analisada em *SEM* e *DRX* de modo a verificar quais as fases presentes em função da temperatura de sinterização.

Finalmente, discute-se a viabilidade de reciclar e valorizar os resíduos refratários de desmantelamento como um novo material (matéria-prima), atribuindo-lhe uma outra utilidade comercial.

## Palavras-chave

Refratários, matérias-primas, reciclagem, resíduos de desmantelamento, propriedades mecânicas.



# Abstract

The access to non-energetic raw materials, such as the necessary materials to refractories manufacturing, has become a major problem to the EU and most of the developed countries. Many of these materials exist in a few countries, being these in general emerging countries where in certain cases there are political and socioeconomic instabilities. In order to ensure a secure access to the raw materials, the EU launched in 2008 the “*Raw materials initiative*” where one of the three pillars is recycling. In this way, it’s possible to decrease the raw materials consumption as well as imports dependence.

In this work, the characterization of the dismantled refractory waste lining of a steel converter has been made. After milling of the waste, specimens with optimized compositions of contaminated and non-contaminated fractions, were prepared and compared with the mechanical, physical and thermodynamics properties of the original raw material. For that, specimens of the refractory waste and original raw material were built by compression, where the granulometric distribution of the waste refractory mix was previously optimized with the aim to become similar to the commercial raw material, and sinterized at temperatures of 1200, 1350 and 1500°C.

Mechanic characterization tests such as three point bending and uniaxial compression have been made for the several compositions and sintering temperatures. The physical properties were assessed by porosity tests, water absorption and density. Then, the microstructure of the different specimens was analyzed using *SEM* and *DRX* techniques, in order to verify which phases are present in function of the sintering temperature.

Finally, is discussed the viability of recycling and add value to those dismantled waste, as a new material (raw material) giving it another commercial purpose.

# Keywords

Refractories, raw materials, recycling, waste, mechanical properties.



# Índice

Introdução.....	1
1.1 Importância da reciclagem dos refractários .....	1
1.2 Motivação .....	2
Estado da Arte.....	3
2.1 Refratários: O que são estes materiais .....	3
2.2 Classificação dos refratários.....	3
2.2.1 Natureza química .....	4
2.2.2 Forma .....	4
2.3 Evolução dos refratários.....	5
2.4 Previsões/tendências .....	9
2.4.1 Indústria refratária europeia .....	12
2.4.2 Indústria refratária no Mundo .....	12
2.5 Fontes de matérias-primas.....	13
2.5.1 Disponibilidade geológica .....	13
2.5.2 Desenvolvimento tecnológico.....	14
2.5.3 Disponibilidade geopolítica económica .....	15
2.6 Matérias-primas críticas para a UE .....	17
2.7 Necessidades de reciclagem .....	18
2.7.1 Exemplos de sucesso em reciclagem .....	18
2.7.2 Questões ambientais. ....	22
2.7.3 Vantagens e desvantagens da reciclagem .....	24
Metodologia de análise experimental .....	25
3.1 Caracterização química da composição das amostras .....	25
3.1.1 Matéria-prima Coral A.....	25
3.1.2 Análise da penetração de escória.....	26
3.1.3 Resíduo refratário Coral B.....	27
3.1.4 Resíduo refratário Coral C.....	28
3.2 Caracterização granulométrica .....	29
3.2.1 Caracterização granulométrica das amostras.....	29
3.2.2 Preparação dos Corais A, B e C.....	33
3.3 Índice de fluidez .....	35
3.4 Preparação dos corpos de prova .....	36
3.4.1 Caracterização dos corpos de prova.....	36
3.4.2 Temperaturas de operação.....	37
3.4.3 Fabrico dos corpos de prova .....	38
3.4.4 Processo de sinterização.....	39
3.5 Corpos de prova.....	40
3.6 Propriedades Mecânicas .....	41
3.6.1 Ensaio de flexão em três pontos .....	42

3.6.2 Ensaio de compressão uni-axial .....	43
3.7 Porosidade e absorção de água .....	44
3.7.1 Massa a seco <i>MD</i> .....	45
3.7.2 Massa imersa <i>MS</i> .....	45
3.7.3 Massa saturada <i>MW</i> .....	45
3.8 Análise química e estrutural .....	45
3.8.1 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) .....	45
3.8.2 Difração por raios X (XRD) .....	46
3.9 Expansão linear .....	47
Análise de resultados .....	49
4.1 Avaliação do Índice de fluidez .....	49
4.2 Avaliação do módulo de ruptura à flexão (MOR) .....	50
4.2.1 Evolução (MOR) dentro do mesmo coral .....	50
4.2.2 Evolução (MOR) entre corais diferentes .....	50
4.3 Avaliação do módulo de ruptura à compressão (MOR) .....	50
4.3.1 Evolução da MOR em compressão dentro do mesmo coral .....	50
4.3.2 Evolução da MOR em compressão entre corais diferentes.....	51
4.4 Avaliação da expansão linear.....	52
4.5 Avaliação dos ensaios de porosidade e absorção de água .....	53
4.5.1 Evolução da porosidade aparente.....	53
4.5.2 Evolução da absorção de água.....	54
4.5.3 Evolução da “Bulk Density” .....	54
4.6 Análises DRX .....	58
4.7 Análises SEM .....	61
Conclusões .....	67
5.1 Principais conclusões específicas .....	67
5.2 Propostas de trabalhos futuros.....	69
Referências Bibliográficas.....	71

## Lista de Figuras

- Figura 2.1 -Principais fornos utilizados em siderurgia: a) conversor Bessemer (70); b) Open hearth Furnace (71); c) Basic Oxygen Furnace (72).
- Figura 2.2 -Tendência do consumo específico de refratário na indústria do aço, adaptado de (12).
- Figura 2.3 -Tendência global do crescimento da população, consumo e produção de ferro. Adaptado de (73).
- Figura 2.4 - Produção anual de aço no mundo. Adaptado de (73).
- Figura 2.5 - Produção anual de aço pela China, Japão e USA. Adaptado de (73).
- Figura 2.6 -Evolução da produção anual de refratários monolíticos versus preformados (tijolos) no Japão (2).
- Figura 2.7 - Disponibilidade das principais reservas de depósitos de refratários (14).
- Figura 2.8 - Disposição de algumas matérias-primas utilizadas em refratários (73).
- Figura 2.9 - Variação dos preços das REE na China (22).
- Figura 2.10 - Minerais considerados críticos para a UE (1) (24) .
- Figura 2.11 -Vantagens da reciclagem na empresa *Nippon Steel*: a) destino dos resíduos refratários em toneladas; b) esquema da evolução do tratamento de resíduos entre 2001 e 2005 (30).
- Figura 2.12 - Método de reciclagem adotado pela *Nippon Steel*. Adaptado de (30).
- Figura 2.13 - Técnicas de reciclagem: a) Separação magnética, b) classificação por cores (30).
- Figura 2.14 -Top 10 países com maiores emissões de CO<sub>2</sub> em fabricas de cimento em 2008 (39).
- Figura 2.15 - Reciclagem de refractários. Adaptado de (41).
- Figura 3.1 - Análise feita à penetração da escória; a) pontos que foram analisados no resíduo refratário; b) amostras de cada uma dessas secções para análise.
- Figura 3.2 - Amostra do resíduo refratário após desmantelamento do revestimento do forno.
- Figura 3.3 - a) Agitador de peneiras com as respectivas peneiras; b) Equipamento em funcionamento.
- Figura 3.4 - Classes granulometricas obtidas após a peneiração (Coral A).
- Figura 3.5 - a) Balança onde foram pesadas as várias classes granulométricas; b) colocação das amostras no analisador de partículas
- Figura 3.6 - Distribuição granulométrica diferencial da composição comercial, Coral A.
- Figura 3.7 - Distribuição granulométrica cumulativa da composição comercial, Coral A.
- Figura 3.8 - Distribuição granulométrica da mistura Coral A.
- Figura 3.9 - Distribuição granulométrica da mistura Coral B.

- Figura 3.10 - Distribuição granulométrica da mistura Coral C.
- Figura 3.11 - Desenho da mistura do Coral B para a matriz (Resto).
- Figura 3.12 - Desenho da mistura do Coral C para a matriz (Resto).
- Figura 3.13 - a) Representação esquemática do recipiente tronco-cônico; b) procedimento em que se retira o tronco-cônico para escorrer o material de modo a determinar o índice de fluidez segundo a norma *ASTM C230*.
- Figura 3.14 - a) Engenho utilizado para medição do índice de fluidez; b) direções consideradas
- Figura 3.15 - Dilatometrias referentes ao coral A à esquerda e ao coral B à direita.
- Figura 3.16 - Dilatometria Coral C.
- Figura 3.17 - a) Moinho *Retsch PM 4* utilizado na mistura; b) mistura do Coral C com água destilada e polietilenoglicol 400 com três bolas para ajudar a mistura.
- Figura 3.18 - a) Coral C a ser colocado no interior da caixa de aço inoxidável; b) caixa com punção a ser compactado na prensa *A.L.L modelo xx 40* com capacidade máxima de 40 toneladas.
- Figura 3.19 - Mufla Termolab utilizado na sinterização dos corpos de prova.
- Figura 3.20 - Fases de sinterização dos corpos de prova.
- Figura 3.21 - Coral A nas temperaturas de 1200, 1350 e 1500°C.
- Figura 3.22 - Coral B as temperaturas de 1500 (F), 1350 (E) e 1200 (D) °C.
- Figura 3.23 - Coral C às temperaturas de 1200°C (esquerda), 1350°C (centro) e a 1500°C (direita).
- Figura 3.24 - Esquema do ensaio de flexão em três pontos, onde  $d=40\text{mm}$ , S e W são os valores médios dos vários corpos de prova.
- Figura 3.25 - a) Equipamento utilizado para os ensaios de fratura; b) Ensaio realizado a um dos corpos de prova; c) um dos ensaios logo após a fratura.
- Figura 3.26 - a) Corpo de prova Coral b, 1500°C onde a metade da esquerda será utilizada para o ensaio de compressão e a da direita para o ensaio de absorção de água; b) esquema da atuação das forças de compressão; c) ensaio de compressão realizado.
- Figura 4.1 - Valores médios do índice de fluidez para os corais A, B e C em função do número de pancadas. Apresenta-se o intervalo de confiança para cada uma das composições (valores máximo e mínimo).
- Figura 4.2 - Valores médios e intervalo de confiança dos ensaios de flexão em três pontos para os três corais nas três temperaturas de sinterização.
- Figura 4.3 - Valores médios e intervalos de confiança da resistência à compressão para os três corais.
- Figura 4.4 - Valores médios da variação dimensional dos corpos de prova dos três corais em função das temperaturas de sinterização.
- Figura 4.5 - Valores médios de porosidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1200°C.
- Figura 4.6 - Valores médios de porosidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1350°C.

- Figura 4.7 - Valores médios de porosidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1500°C.
- Figura 4.8 - Valores médios de absorção de água, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1200°C.
- Figura 4.9 - Valores médios de absorção de água, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1350°C.
- Figura 4.10 - Valores médios de absorção de água, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1500°C.
- Figura 4.11 - Valores médios de densidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1200°C.
- Figura 4.12 - Valores médios de densidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1350°C.
- Figura 4.13 - Valores médios de densidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1500°C.
- Figura 4.14 - Análise DRX do coral A para as três temperaturas de sinterização.
- Figura 4.15 - Análise DRX do coral B para as três temperaturas de sinterização.
- Figura 4.16 - Análise DRX do coral C para as três temperaturas de sinterização.
- Figura 4.17 - Microestrutura da superfície dos corpos de prova sinterizados a 1500 °C (ampliação de 55x): a) Coral A; b) Coral B; c) Coral C.
- Figura 4.18 - Microestrutura com a vista parcial de um agregado do coral A, sinterizado a 1500°C, ampliação de 270x.
- Figura 4.19 - Microestrutura com vista parcial da matriz do coral A, sinterizado a 1500°C, ampliação de 750x.
- Figura 4.20 - Microestrutura com vista parcial do agregado do coral B, sinterizado a 1500°C, ampliação de 270x.
- Figura 4.21 - Microestrutura com vista parcial da matriz do coral B, sinterizado a 1500°C, com ampliação de 750x.
- Figura 4.22 - Análise EDX realizada ao coral B a 1500°C: a) BF1 ponto 3 efetuado no agregado onde se pode constatar a presença de um elevado teor de alumina; b) BF1 ponto 4, na zona do interface entre o agregado e a matriz, onde se pode observar a presença da fase espinela.
- Figura 4.23 - Microestrutura com vista parcial do agregado do coral C, sinterizado a 1500°C, com ampliação de 270x.
- Figura 4.24 - Microestrutura com vista parcial da matriz do coral C, sinterizado a 1500°C, com ampliação de 750x.



## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Composição química da amostra comercial, coral A

Tabela 3.2 - Resultados da análise de óxidos no refratário.

Tabela 3.3 - Composição química da composição Coral B.

Tabela 3.4 - Composição química da composição Coral C.

Tabela 3.5 - Frações das várias classes granulométricas para os Corais A, B e C.

Tabela 3.6 - Classes de tamanhos usadas no desenho da amostra Coral B.

Tabela 3.7 - Classes de tamanhos usadas no desenho da amostra Coral C.

Tabela 3.8 - Resultados da resistência mecânica em função da pressão uniaxial.

Tabela 3.9 - Os 45 provetes, referentes a cada coral e a cada temperatura. Representação dos nomes atribuídos e escritos nos próprios corpos de prova.

Tabela 3.10 - Designação dos corpos de prova para ensaios de absorção de água e ensaios de compressão. A última coluna significa que são 5 C.P de cada, numerados de 1 a 5.

Tabela 4.1 - Valores médios de resistência mecânica (flexão e compressão).

Tabela 4.2 - Tabelas com valores médios: a) porosidade; b) absorção de água; c) Densidade; em função da temperatura de sinterização.

Tabela 4.3 - Identificação das fases presentes nas amostras



# Lista de Acrónimos

A.C	Antes de Cristo
ACW	“Asbestos”
ASTM	“American Society for Testing and Materials” Sociedade
BOF	“Basic Oxygen Furnace”, Convertidor a oxigénio
BREE	“Bureau of Resources and Energy Economics”
BS	“British Standards”
CMOD	“Crack Mouth Opening Displacement” Velocidade do deslocamento da abertura da boca de trinca
CAC	“Calcium aluminate cements”
C.P	Corpos de Prova
DIN	“Deutsches Institut für Normung”, Instituto Alemão de Normalização
DRX	“X ray diffractometry”, Difração por raios X
EAF	“Electric Arc Furnace”, Fornos por arco elétrico
ECREF	“European Center for Refractories and Technical Ceramics”
EDX	“Energy Dispersive Detector”
ENM	“Effective pounds of Neutralizing Material”
EUA	Estados Unidos da América
IEA	“International Energy Agency”
IF	Índice de Fluidez
ISO	“International Standard Organization”, Organização Internacional para Padronização
IUST	“Iran University of Science and Technology”
KSCo	“Iranian khuzestan Steel Complex”
MOR	“Modulus of Rupture”, Módulo de ruptura
OHF	“Open Hearth Furnace”, Fornos de soleira aberta
PGMs	“Platinum Group Metals”
PRE	Federação Europeia dos Fabricantes de Produtos Refratários
REE	“Rare Earth Elements”, <i>Elementos Raros</i>
SEM	“Scanning Electron Microscopy”, Microscopia eletrónica de varrimento
TARJ	“Technical Association of refractories Japan”
UBI	Universidade da Beira Interior
UE	União Europeia
UNI	“Ente Nazionale Italiano di Unificazione”, Organização italiana de Normalização
WAO	“Wet Air Oxidation”
WTO	“World Trade Organization”
ZAS	“Zirconium Aluminium Silicate”



# Capítulo 1

## Introdução

No presente capítulo pretende-se de forma sintética destacar a importância das matérias-primas não energéticas no contexto global, sua disponibilidade e reciclagem. Apresenta-se a motivação para a realização do presente estudo de viabilidade da valorização dos resíduos refratários provenientes do desmantelamento de revestimentos de fornos.

### 1.1 Importância da reciclagem dos refractários

Atualmente, as pessoas têm acesso a uma infinidade de bens e aparelhos que são imprescindíveis ao seu cotidiano. Metais são essenciais para a atividade industrial. Materiais de alta tecnologia são cada vez mais utilizados para telemóveis e veículos elétricos. Cada vez mais tem sido evidente a escassez de matérias-primas energéticas como o petróleo, carvão e gás natural, o que levou à necessidade de recorrer às energias renováveis (1). Porém a acessibilidade a matérias-primas não energéticas, essenciais para a produção de diversos equipamentos, quer eletrónicos quer para infraestruturas, torna-se cada vez mais difícil ou insustentável. Como é que as empresas produtoras irão superar este problema. Esta questão leva a interrogar-nos sobre o facto de como serão ultrapassadas estas dificuldades e como a sociedade adaptar-se-ia sem os equipamentos que lhes são essenciais.

A problemática aplica-se à generalidade dos bens materiais e desta forma o presente trabalho de investigação centra-se no estudo dos materiais refratários. Anualmente, são produzidos em todo o mundo, milhões de toneladas de ferro, aço, alumínio, cobre, vidro, cimento, gasolina, entre outros produtos, que não existiriam sem a presença de refratários (2). Refratários requerem o acesso a diversas matérias-primas naturais como argilas, caulinos bauxites, areias de zircão, dolomites, grafite, entre outros (3).

É nos países maioritariamente emergentes que se concentram grandes quantidades destas matérias-primas, o que permite a estes países a aplicação de elevadas taxas às suas exportações e a reivindicação dos produtos para consumo interno, pondo em causa as economias dos países desenvolvidos dependentes destas matérias-primas, como os Estados Unidos da América, a União Europeia e o Japão. Para uma abordagem mais eficaz e eficiente sobre estas matérias-primas, a União Europeia recrutou um grupo de peritos “*ad-hoc Working Group*”, que desempenhou funções ativamente entre abril de 2009 e junho de 2010 e onde constataram que catorze matérias-primas eram críticas para a União Europeia (1).

A falta de competitividade dos países desenvolvidos face à escassez de grandes reservas destas matérias-primas leva a que, futuramente apostem em tecnologias de aperfeiçoamento

da eficácia e desempenho dos produtos, em especial dos produtos refratários. Uma das possíveis soluções dos países desenvolvidos poderá ser a reutilização e a reciclagem dos produtos refratários, que mais tarde poderão ser reciclados para a produção de novos refratários ou ter outra utilidade comercial valorizadora. A aposta na reciclagem potencia, também, a redução dos impactos ambientais e a redução dos aterros. Embora a mentalidade no que diz respeito à reciclagem ainda seja muito conservadora, e muitas empresas optem por não a praticar devido aos custos da matéria-prima comparativamente com a tecnologia de reciclagem, e demora no retorno económico (4). Exemplos de sucesso, de reciclagem de refratários, foram descritos em indústrias de países como EUA, Japão e UE. Contudo, ainda existe um longo caminho a percorrer de forma a potencializar e melhorar a eficiência e confiança dos materiais refratários reciclados.

## 1.2 Motivação

O envio dos resíduos provenientes do desmantelamento de revestimentos refratários para os aterros acarreta elevados custos, desde o custo do transporte, até às taxas de aluguer do espaço no aterro. Desta forma, foi-nos proposto a análise da valorização dos resíduos gerados, aquando da substituição dos revestimentos refratários dos fornos. Se estes resíduos forem reciclados e integrados em novos refratários, ou reutilizados em uma outra aplicação como substituto de produtos comerciais, pode a sua valorização ser economicamente viável.

Como referiu William McCracken (Refractarios Peru (REPSA), retired) *“A vida como nós a conhecemos não seria possível sem refractários”* (2). Previsões efetuadas pela BREE em Março de 2013 indicam um aumento de 9,8% para o mercado dos aços globais, onde os refratários têm um papel fundamental. A construção de ferrovias na China e na Índia, a construção residencial na China, e os efeitos positivos do campeonato do mundo de 2014 e jogos olímpicos em 2016 no Brasil também contribuem para o incremento deste mercado (5).

No presente trabalho de investigação, a distribuição granulométrica do resíduo refratário foi otimizada de modo a torna-la similar à distribuição granulométrica da matéria-prima comercial. Realizou-se uma caracterização do comportamento mecânico através de ensaios de flexão em três pontos e de compressão uniaxial, ensaios físicos como porosidade aparente, densidade e absorção de água e análises das microestruturas em função da composição e da temperatura de sinterização. Deste modo, será possível comparar os elementos, as fases mineralógicas que se formam e o comportamento mecânico nas composições provenientes da reciclagem de resíduos com a matéria-prima comercial.

# Capítulo 2

## Estado da Arte

A definição de refratários e a sua classificação são apresentados ao longo deste capítulo, desde uma breve abordagem histórica, seu desenvolvimento e tendências futuras. Assim, pretende-se, aprofundar a informação sobre as tendências da indústria refratária europeia e mundial, as fontes das matérias-primas segundo os vários fatores: a disponibilidade geológica, os avanços tecnológicos e os fatores políticos e económicos. Também são apresentadas as necessidades de reciclagem de matérias-primas, os avanços realizados, as questões ambientais e, finalmente, as vantagens e as desvantagens da reciclagem.

### 2.1 Refratários: O que são estes materiais

Os refratários são utilizados nos fornos industriais, nomeadamente, na indústria siderúrgica para o tratamento e produção de aços e ferros fundidos. Estes materiais são colocados no interior das paredes do forno sendo portanto um revestimento, estando por isso, submetidos a altas temperaturas, variações térmicas, ações mecânicas, químicas e escórias (devido à fundição de metais) e, desta forma, assegurar uma longa duração ao revestimento (6).

Os refratários têm de resistir às severas condições de trabalho, permitindo que seja atingido o ponto de fusão dos materiais, promovendo o seu tratamento e produção, sem que se altere a sua constituição nem apresente riscos adicionais para as pessoas e bens. Em suma, o refratário deve ter uma boa resistência ao calor e ao choque térmico (7).

Os refratários são materiais cerâmicos constituídos por misturas de óxidos de elevado ponto de fusão, especialmente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  (3). 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 Standard (BS)*. Em geral, um material para ser considerado refratário deverá manter a sua forma e constituição até uma temperatura mínima de  $1500^\circ\text{C}$  (3) (8).

### 2.2 Classificação dos refratários

A evolução industrial nas áreas do aço e do ferro contribuiu para um desenvolvimento significativo na indústria dos refratários, uma vez que esta foi obrigada a diversas alterações (matérias-primas, formato, dimensões, fontes de calor, etc) de modo adaptar-se aos novos requisitos produtivos. Esta evolução permitiu, ainda, o estabelecimento de novas condições de trabalho. O custo das matérias-primas permitiu identificar outros materiais mais económicos para produção dos refratários e mais adequados contra os ataques de escórias. Os

materiais refratários podem ser classificados segundo a sua natureza química, forma e a composição da matéria-prima.

### **2.2.1 Natureza química**

As diferentes naturezas químicas existentes foram criadas, essencialmente, com o objetivo de resistir às escórias que são criadas aquando do contacto do refratário com o metal a ser trabalhado. O metal quando se encontra no estado líquido pode penetrar no refratário e desta forma contribuir para o seu desgaste. De modo, a avaliar o seu comportamento perante escórias, os refratários são classificados segundo a natureza química de três modos sendo eles:

#### **Refratários Ácidos**

Os Refratários ácidos são tipicamente produzidos a partir de materiais como argilas (*fireclay*) e sílica. Os mais comuns são os materiais de silicato de alumínio, podendo variar a composição de alumina entre os 40% e os 90% com o restante de sílica. Outros materiais refratários ácidos incluem a sílica e o óxido de zircónio. No geral, os refratários ácidos propendem a ser utilizados nas aplicações onde as temperaturas são mais baixas (1300 - 1700 °C), quando comparadas com as outras classes de refratários e tendem a ser mais baratos (9). Em geral, os refratários ácidos reagem rapidamente com as escórias básicas (3).

#### **Refratários Básicos**

Os Refratários básicos são constituídos por magnésia, dolomite e espinela. Estes materiais são muitas vezes combinados com carbono e grafite e utilizados em ambientes onde existem condições básicas agressivas. Os materiais básicos, normalmente, são usados em processos de maior temperatura (1750 - 1850 °C), maior refratariedade, comparativamente às restantes classes refratárias, mas são mais suscetíveis à hidratação pelo que o seu processamento requer alguns cuidados (9). Os refratários básicos são atacados por escórias ácidas (3).

#### **Refratários Neutros**

Os refratários neutros mais comuns são de alumina e óxido de cromo. A produção de refratários de cromo tem diminuído devido a problemas ambientais, uma vez que estes materiais originam a formação de cromo hexavalente. Estes materiais são muito utilizados nas indústrias dos metais devido ao seu alto ponto de fusão, ao preço moderado e à possibilidade da sua utilização tanto em ambientes ácidos como básicos (9). Estes refratários são bons inertes relativamente aos dois tipos de escórias. Materiais como carbono, a cromite e a forsterite pertencem a esta classe (3).

### **2.2.2 Forma**

Outra forma de classificar os refratários é quanto ao método de instalação que pode ser de dois tipos:

## **Moldados**

Os refratários moldados são produtos preformados (blocos conformados), cujas propriedades finais se desenvolvem após a “cozedura”, a temperaturas altas para que se estabeleça uma ligação cerâmica entre os grãos da matriz refratária. Tal como são fornecidos, já experimentaram certas reações em estados sólidos que afetam as propriedades químicas, térmicas e físicas. Alguns são sinterizados antes da instalação e os outros, o cozimento é efetuado no local (in-situ) (3) (9). As vantagens das formas pré-moldadas são a resistência mecânica e à erosão excelente, pelo que não necessitam de pós secagem ou cura antes do arranque da unidade. As desvantagens prendem-se pela existência de juntas de dilatação e estão sujeitos a fissuração e ao aparecimento de fendas por choque térmico (3).

## **Não moldados (monolíticos)**

Os Refratários monolíticos são fornecidos em mistura de pós e tomam a sua forma no local durante a instalação. A instalação deste tipo de refratários pode ser feita por vazamento (*castables*), alisamento (*trowellables*), projetados (*gunning*), compactados (*ramming*), vibrados (*vibrating*) (9). Algumas vantagens deste tipo de refratários são: ajustável a qualquer geometria, melhor isolamento térmico do que os tijolos pré-formados, minimização do número de juntas e instalação livre de poeiras. As desvantagens prendem-se pela necessidade de pré-aquecimento antes do arranque da unidade e uma baixa velocidade de instalação (3).

## **2.3 Evolução dos refratários**

Na Antiguidade, a noção de material refratário para a Humanidade era de um material resistente ao fogo. Nessa era, a obtenção de elevadas temperaturas requeria poços escavados no solo para “cozer” a argila. Esta matéria-prima, diretamente acessível da natureza, assim como algumas rochas ricas em minerais refratários, foram utilizadas durante milhares de anos e onde a fonte primária de calor foi a lenha (10). As temperaturas atingiam os 800 °C, o limite da decomposição dos minerais da argila, que terá sido por volta do início da idade do bronze 4000 - 3000 A.C.. A argila podia agora ser trabalhada, e atribuir-lhe diversas formas e também uma grande resistência mecânica. Estes poços para cozer a argila eram feitos em solos resistentes ao fogo, onde o objetivo seria reter o calor sem o deformar (11).

Nos inícios da idade do ferro, 2000 A.C., este foi produzido pela redução do minério de ferro, utilizando carvão nos fornos. As elevadas temperaturas começavam a ser constatadas desde 4000 A.C., devido à implementação de correntes convectivas e forçadas, o que permitiu alcançar temperaturas de 1100°C, dando assim início à era dos metais (10). Estes aumentos de temperatura implicaram revestimentos internos para que os fornos tivessem não só de suportar as altas temperaturas, mas também manter a integridade estrutural (física e química) dos revestimentos. Assim, conclui-se que o refratário, em termos de comportamento em alta temperatura, resistência ao desgaste e desempenho como revestimento, evoluiu em conjunto com a tecnologia da produção do ferro (11).

Os primeiros fornos de processamento de ferro, capazes de produzir ferro fundido na Europa, surgiram pelo século XV. Contudo na China, onde os fornos a carvão já eram usados, os refratários mais avançados eram utilizados, denotando a singularidade com os componentes utilizados na Europa (11). A tecnologia moderna dos refratários iniciou-se nos séculos XVIII e XIX, com a Revolução Industrial. A indústria do aço teve um enorme incremento proporcionando novos tipos de fornos, como os altos-fornos e os conversores para a produção e refinamento de aço e ferro. O que impulsionou o desenvolvimento de novos refratários (11).

Em 1820, W. W. Young utilizando cal como ligante de areia fabricou o primeiro refratário de sílica (3). A era do aço teve início em 1856 com o aparecimento do conversor de *Bessemer* (figura 2.1a), sendo o primeiro conversor com insuflação de ar num banho de gusa líquida e registando uma produção de 15 toneladas de aço por ano (3). Neste conversor, atingiam-se temperaturas de 1600°C. O seu revestimento refratário era ácido e constituído por quartzito e tijolos de sílica ligados com cal.

Em 1857 foi introduzido o *Open Hearth Furnace* (OHF), forno de soleira aberta (figura 2.1b), atingindo temperaturas mais elevadas que o *Bessemer* e a produção de aço passa a desenvolver escórias básicas corrosivas, introduzindo os revestimentos básicos. Os refratários de magnesite ( $MgCO_3$ ) passaram a ser apresentados para combater as escórias básicas. No entanto, os refratários à base de sílica continuaram os mais utilizados nas siderurgias dominadas pelos OHF até 1960 (3). Durante a primeira guerra mundial, refratários básicos à base de dolomite ( $MgO-CaO$ ) foram desenvolvidos quando o fornecimento aos aliados europeus de magnesite foi limitado (10).

Embora as duas Guerras Mundiais tenham estimulado a indústria do aço, o avanço na sua produção foi lento, com a exceção da utilização do forno de arco elétrico (EAF). Durante este período os materiais refratários passaram por vários avanços tecnológicos, como é exemplo o desenvolvimento dos refratários não óxidos. Refratários de vários novos materiais foram desenvolvidos para serem utilizados em diversas indústrias e começaram a utilizar-se matérias-primas sintéticas como, magnesia a partir da água do mar, alumina fundida e carboneto de silício (11).

O *Basic Oxygen Furnace* (BOF), conversor a oxigénio (figura 2.1c), constituiu um dos marcos históricos mais importantes no processo básico da siderurgia e o que viria a ser o primeiro conversor de oxigénio de sopro, em 1952, da siderurgia Linz, na Áustria. Se a preparação de uma carga de aço num forno de soleira requeria dez a doze horas, num BOF a mesma carga de aço passou a demorar uma hora. Nas duas décadas seguintes desenvolveram-se os processos de sopro de oxigénio por baixo e posteriormente, o sopro combinado (3).

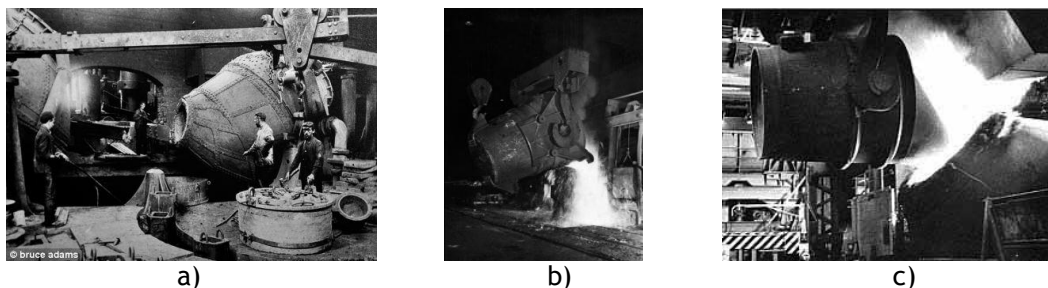


Figura 2.1 - Principais fornos utilizados em siderurgia: a) conversor Bessemer (70); b) Open hearth Furnace (71); c) Basic Oxygen Furnace (72).

As duas fases da crise do petróleo da década de 70 influenciaram a tecnologia dos refratários. Questões como a preservação de recursos naturais, a sustentabilidade energética e os problemas ambientais com substâncias perigosas para a saúde (cromo hexavalente e alcatrão de carvão) foram incluídas nesses anos na tecnologia dos refratários. Apesar disso, a tecnologia dos refratários respondeu rapidamente assegurando a qualidade do aço, reduzindo o custo e promovendo uma maior produtividade, sem descartar os impactos energéticos (11).

Se numa primeira fase as preocupações estavam relacionadas com as matérias-primas e a formação de compostos nocivos, a partir desta crise as atenções dos refrataristas (investigadores, fornecedores e clientes) centraram-se no desempenho do refratário. As preocupações passaram a ser evidentes com a introdução da reparação dos refratários por projeção de chama, sistemas de refrigeração, reparação de revestimentos internos, monitorização em tempo real e controlos de escórias. Em 1981, no Japão publicou-se “*The Taikabutsu (refractory) Overseas*”, para a informação de dados técnicos sobre refratários e, em 1983, organizou-se a primeira conferência internacional de refratários em Tóquio. No entanto, é também na década de 80, que a China inicia a exportação de produtos refratários (11).

Desde a década de 60, que o consumo específico de refratários tem diminuído na indústria do aço. O desenvolvimento e o melhoramento da tecnologia de processamento do aço em conjunto com a melhoria dos revestimentos refratários têm resultado no decréscimo do consumo específico de refratário de 50 Kg/t em 1960, para 8-10 kg/t em 2010, (figura 2.2). Por outro lado, a diminuição do consumo específico tem sido acompanhada por um aumento da qualidade dos refratários, baseados em matérias-primas sintéticas (12).

No que concerne aos impactos ambientais, estes encontram-se divididos entre os locais de trabalho e a poluição ambiental. De acordo com diretivas e legislação de muitos países, desde o início do século XX, que o pó (suspensão de partículas) é tratado como um elemento prejudicial para a saúde das pessoas e para o ambiente. Nos locais de trabalho, o manuseamento de refratários traduz-se, por exemplo no revestimento e desmantelamento

dos fornos, propagando partículas de  $\text{SiO}_2$ , promovendo a *silicosis* (desordem pulmonar) muito prejudicial para a saúde.

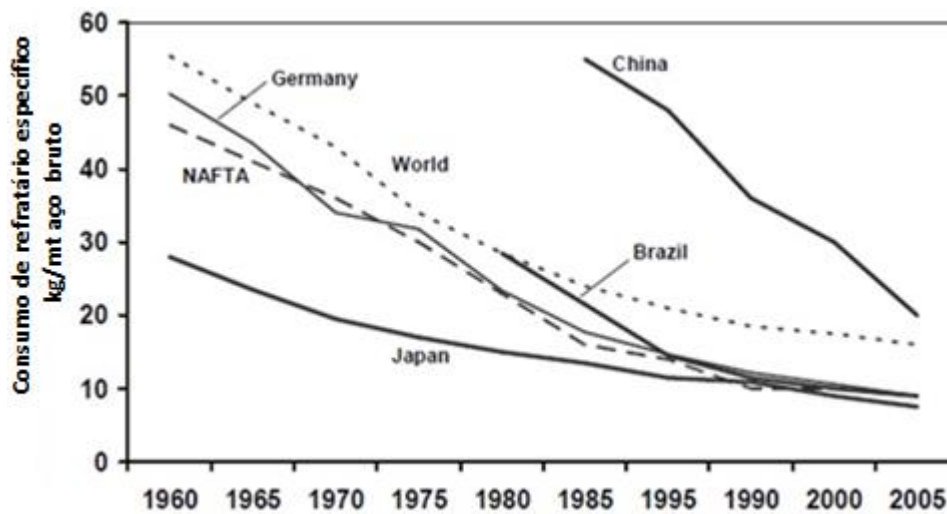


Figura 2.2 - Tendência do consumo específico de refratário na indústria do aço, adaptado de (12).

O Japão, na década de 50, foi dos primeiros países a adotar medidas de segurança ambiental, pois a poluição atmosférica devido à emissão de gases e partículas pela indústria (incluindo as siderurgias e os fornos de queima de refratários). Entre as décadas de 60 e 80, foram regulamentadas medidas de proteção da população e do ambiente. Contudo, os problemas causados por crômio hexavalente não foram eliminados. Em 1975, a morte de muitas árvores nas zonas envolventes a aterro de blocos de crômio-magnésia abatidos de fornos de cimento, contribuiu para o despertar de novas medidas como o uso de refratários livres de Crômio como os de magnésia-alumina (espinela) (11).

Recentemente o acesso às matérias-primas tem sido um dos problemas que os países ocidentais (EU e EUA incluídos) têm prestado mais atenção. A China é um dos países em desenvolvimento que contêm quantidades consideráveis de reservas minerais. Restrições económicas e políticas podem impor condicionalismos ao comércio mundial das matérias-primas e minerais fontes de refratários indispensáveis para a indústria dos países desenvolvidos. Este motivo é o impulso para a investigação de alternativas para substituição por outras matérias-primas e para a reciclagem.

## 2.4 Previsões/tendências

Para muitos países, assegurar o acesso fiável e sem perturbações às matérias-primas não energéticas têm vindo a revelar-se um problema crítico. A Europa, os Estados Unidos da América e o Japão reconheceram que o acesso e a disponibilidade de certas matérias-primas podem pôr em causa o bom funcionamento das suas economias. No caso da Europa, está fortemente dependente da importação de muitas matérias-primas que estão a ficar condicionadas pela pressão do crescimento das economias emergentes e pelo crescente número de medidas políticas nacionais que apoquentam o normal funcionamento dos mercados globais. Esta situação deve-se ao facto da extração de determinados materiais estar concentrada num reduzido número de países, por exemplo, mais de 90% de “*terras raras*” e de antimónio e mais de 75% de germânio e tungsténio são produzidos na China, ou 90% de nióbio provém do Brasil e 77% de platina da África do Sul (1).

Desde o início do século XX, com maior evidência após a Segunda Guerra Mundial, têm-se registado um aumento acentuado da população a nível mundial, acompanhado do aumento da demanda de minério de ferro, o que estimula o crescimento do consumo de aço *per capita*, figura 2.3

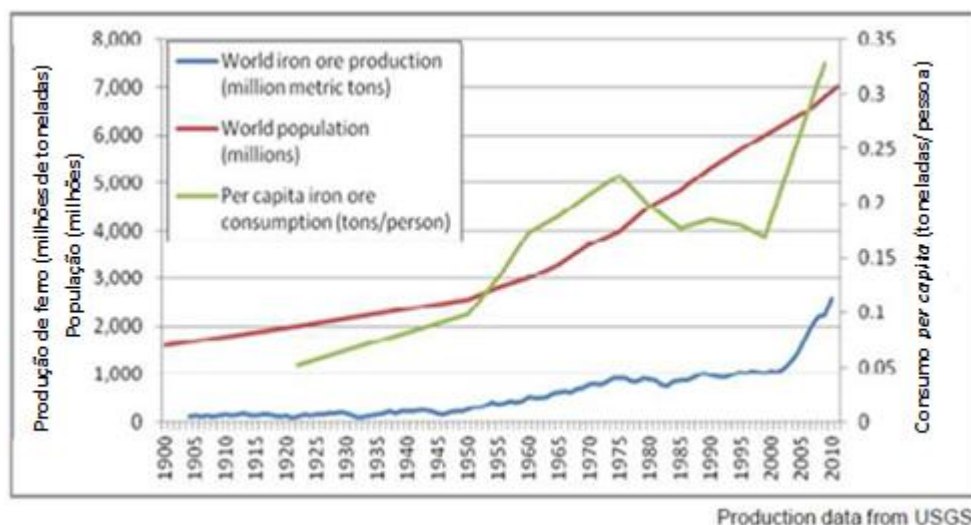


Figura 2.3 - Tendência global do crescimento da população, consumo e produção de ferro. Adaptado de (73).

Nos últimos 100 anos a população mundial multiplicou-se por quatro e o consumo de ferro *per capita* cresceu seis vezes, por conseguinte, a produção de ferro aumentou 26 vezes. Mas, o acentuado aumento na produção de ferro deu-se com o início do século XXI, onde se verifica um crescimento contínuo dos países emergentes. A produção mundial anual de aço duplicou desde o início da década de 90 (figura 2.4). No período de 2000 a 2012, a produção anual de aço na China cresceu 463%, enquanto nos EUA caiu 12% (figura 2.5), devido à crise financeira de 2008. Em 2013, a China produziu 49% de todo o aço a nível mundial. Assim, não é surpresa

que a China seja o líder mundial na produção de refratários com 28,2 milhões de toneladas em 2012 (2).



Figura 2.4 - Produção anual de aço no mundo. Adaptado de (73).

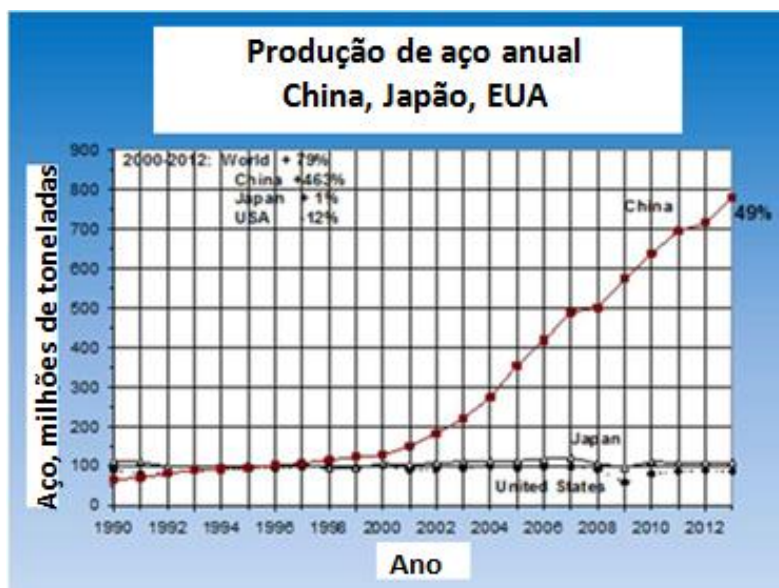


Figura 2.5 - Produção anual de aço pela China, Japão e USA. Adaptado de (73).

Os dados recentes mostram que o consumo mundial de aço continua a crescer, mas quem tem sustentado esse crescimento são os países emergentes, condicionando o mercado dos países desenvolvidos que até ao início do século XX detinham o monopólio.

Em relação à temida escassez de minerais refratários como a alumina, bauxite, grafite e magnésia na “*56th International Colloquium on Refractories*”, que decorreu entre 25 e 26 de setembro, em Aachen, Alemanha, concluiu-se que é pouco provável que tal aconteça num futuro próximo. Embora os produtores, *Jess Roberts*, analista sénior na *Roskill* ([www.roskill.com](http://www.roskill.com)), afirme que o acesso e a disponibilidade de matérias-primas de qualidade seja um problema, não há motivos para preocupações: “*Não haverá escassez é até podemos estar a caminhar para um excesso de disponibilidade em alguns minerais*” (13).

*Roberts* destaca que a alumina, grafite e magnésia são alguns dos minerais refratários considerados de estarem em grandes riscos de fornecimento, principalmente devido ao domínio da China na produção destes materiais e das suas políticas de exportações apertadas. Mas, se os minerais chineses estão a decrescer em termos de volume e qualidade, uma série de novos projetos de extração noutros países estão a ser desenvolvidos. Para a alumina, a *Roskill* prevê que a procura em 2017 será próxima de 1,78 milhões de toneladas comparado com a disponibilidade de produção de 4,6 milhões de toneladas; Para a bauxite estima-se uma procura de 3,25 milhões de toneladas para uma disponibilidade de 4,9 milhões de toneladas; Para a grafite prevê-se uma procura de 575,000 toneladas para uma disponibilidade de 2.2 milhões de toneladas; Para a magnésia uma procura de 10,71 milhões de toneladas para uma disponibilidade de 19 milhões de toneladas (13).

*Astrid Volkaert*, secretário-geral da *European Refractories Producers Federation* (PRE) resumiu o interesse dos produtores de refratários: “*os produtores precisam um fornecimento de energia e garantia de acesso a matérias-primas sustentável e sem interrupções, para ir de acordo com os objetivos da Comissão Europeia para redução de emissões*” (13).

As tendências no que diz respeito à produção de refratários moldados, tem-se assistido a uma diminuição de utilização de preformados em detrimento das peças monolíticas (figura 2.6). Segundo a “*Technical Association of Refractories Japan (TARJ)*” a produção anual estimada de monolíticos nos EUA, China e Índia é 52%, 40% e 28%, respetivamente (2).

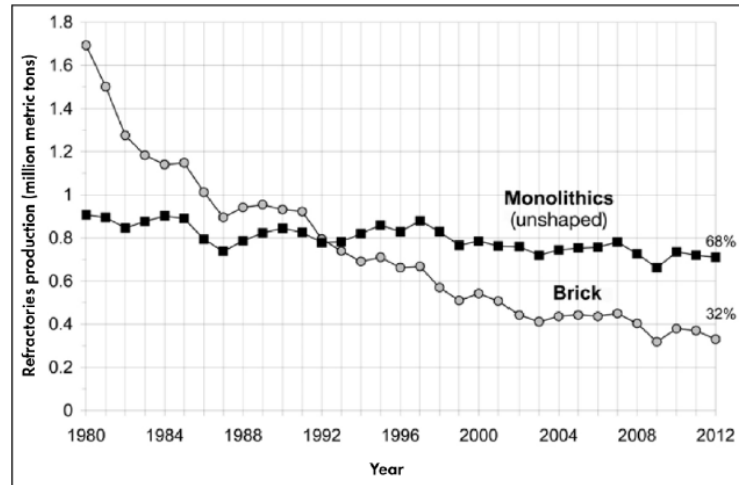


Figura 2.6 - Evolução da produção anual de refratários monolíticos versus preformados (tijolos) no Japão (2).

### 2.4.1 Indústria refratária europeia

A indústria refratária europeia é líder mundial, empregando 28000 trabalhadores e produzindo 5,5 milhões de toneladas de cerâmicas refratárias anualmente, avaliadas em 3,6 bilhões de euros. Segundo a PRE (*European Refractories Producers Federation*), os principais produtos são os refratários de magnésia (2,4 milhões de toneladas), a argila refratária (1,2 milhões de toneladas) e os refratários de alta alumina (0,8 milhões de toneladas). A produção europeia corresponde a aproximadamente a 14% dos 40 milhões de toneladas de refratários consumidas mundialmente. Devido à qualidade dos seus produtos, as indústrias refratárias europeias são responsáveis por 17% dos 21 bilhões de euros do mercado mundial e 5 das 10 maiores empresas refratárias do mundo estão sediadas na União Europeia (14).

### 2.4.2 Indústria refratária no Mundo

Em 2007, a procura mundial de refratários foi de 38,1 milhões de toneladas o que correspondia a 22,9 bilhões de dólares (15) (16). Em 2012 a procura foi 45,2 milhões toneladas correspondendo a 28,5 bilhões de dólares. A Ásia teve 45% do peso total em 2007 e até 2012 assistiu-se a crescimento até 69%, com a China a tornar-se o principal consumidor e produtor de materiais refratários (16).

*Karin Scharrer*, no estudo “*World Refractories*”, publicado em Março 2013 pela “*Freedonia Group Inc./US*”, destaca uma expansão na procura global de refratários de 3,4% por ano até 2016 correspondendo a 46,3 milhões de toneladas. A evolução do mercado entre 2006 e 2011 apresentou um crescimento médio anual de 2,1% e alcançou 39,1 milhões de toneladas em 2011. As vendas de produtos deverão subir 5,3% por ano para 46,5 bilhões de dólares em 2016. A indústria do aço e do ferro vai continuar a dominar as vendas globais de refratários contando com quase 60% de todos os produtos em 2016 (17).

Entre 2006 e 2011, a procura de refratários esteve em declínio na América do Norte (-4,9% por ano), na Europa Ocidental (-4,8% por ano) e no Este da Europa (-3,0% por ano). No mercado Ásia/Pacífico com 27,1 milhões de toneladas em 2011 apresenta neste período um aumento de 4,8% por ano. Na África/Médio Oriente, a procura aumentou 2,3% por ano, bem como na África do Sul e Central o aumento foi de 0,3% por ano (17).

Nos próximos 5 anos haverá uma maior expansão de vendas nos países emergentes. A Ásia/Pacífico deverá ter o maior crescimento, até 32,9 milhões de toneladas em 2016, isto é cerca de 3,9% ao ano, seguido de África/Médio Oriente com 3,8% por ano, e da África Central e do Sul com um crescimento de 4,3% ao ano e para o Este Europeu prevê-se um aumento de 2,5% ao ano. Até 2016 a China deverá apresentar um aumento de 7/10 do volume de refratários entre 2006 e 2011 devido ao crescimento das indústrias do aço e cimento (17).

Após um período de queda, o volume de refratários consumidos até 2016 registará uma recuperação nos Estados Unidos da América (+1,2% ao ano), na Europa Ocidental (+0,5% ao ano) e no Japão. O crescimento mais moderado na maior procura de refratários justifica-se pelo elevado nível tecnológico e de qualidade na produção de refratários nos países mais desenvolvidos. No entanto, face à qualidade e eficiência por unidade de refratário, os Estados Unidos da América, a Europa Ocidental e o Japão, serão responsáveis por uma parcela significativa do mercado refratário global (19% em dólares) em 2016, correspondendo a 14% em toneladas. Enquanto a Ásia/Pacífico, dominado pela China, contará com 71% da procura global de refratários em toneladas em 2016, comparado com 69% em 2011 (17).

## **2.5 Fontes de matérias-primas**

As matérias-primas não energéticas, como os minerais, são essenciais para o desenvolvimento e sustentabilidade dos países desenvolvidos na produção de uma grande variedade de equipamentos fundamentais no nosso quotidiano. O massificação e acesso a novas tecnologias explicam o incremento contínuo da produção de *smart phones*, automóveis e turbinas eólicas. Para fazer face a estas necessidades, países industrializados como os Estados Unidos da América, o Japão e a Europa têm de manter acesso facilitado às matérias-primas. O acesso e disponibilidade às matérias-primas não energéticas a nível global foram aprofundadamente analisadas pelo “*The ad-hoc Working Group*” (1).

### **2.5.1 Disponibilidade geológica**

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 cuidada dos *stocks* das reservas. Atualmente, se as reservas conhecidas não correspondem à totalidade das reservas de minerais existentes, então as atuais reservas globais não são indicadores totalmente fiáveis de disponibilidade a longo prazo. De acordo com o estudo do “*The ad-hoc Working Group*”, a escassez geológica não é um problema a considerar. Todavia, algumas

indústrias enfrentam algumas dificuldades no fornecimento, designando alguns materiais como “subprodutos” (*by-products*) ou “produtos associados” (*coupled products*). Estes costumam estar presentes em pequenas quantidades nos minérios dos metais principais. Os subprodutos são tipicamente germânio, gálio, selênio, telúrio, e índio. Por exemplo, o gálio encontra-se na bauxite (1).

Economicamente, é o metal principal que conduz à mineração. Os subprodutos podem gerar importantes receitas ou serem considerados impurezas. Em alguns depósitos de metais podem ser extraídos “elementos associados”, sem um específico metal de transporte. São exemplos os *platinum group metals (PGMs)*, *rare earth elements (REE)*. Contudo, alguns dos subprodutos metálicos são extraídos com elevada rentabilidade como o cobalto, ouro, prata, PGMs e tântalo. A disponibilidade de subprodutos ou produtos associados apresentam um risco inerente devido à insustentabilidade de um reduzido volume. Por exemplo, não seria economicamente viável aumentar a produção de zinco, apenas para satisfazer um aumento na procura de *germânio* (1).

Os subprodutos e os produtos associados têm um nível de procura e de tecnologias complexas, sendo que os padrões de preços têm de ser considerados no futuro (1). Por exemplo, as *terras raras*, maioritariamente produzidas na China, são uma matéria-prima essencial para as tecnologias de ponta com elevados crescimentos, como as turbinas eólicas, ímanes usados nos motores de automóveis elétricos, *smart phones* e tablets, (18).

### **2.5.2 Desenvolvimento tecnológico**

O desenvolvimento tecnológico na extração, exploração e o seu processamento permitiu facilitar o acesso às matérias-primas e desta forma fazer face à crescente procura. As atuais reservas correntes representam uma pequena parte das reservas existentes na crosta terrestre. Novos depósitos poderão ficar disponíveis em regiões de fronteira, fundo do mar, desertos e glaciares. A descoberta de um novo depósito pode ter um forte impacto na produção. Na maioria das perfurações mundiais apenas se atingiu os 200 metros de profundidade, podendo facilmente progredir para os 500 metros. A mina, mais profunda, trabalhada a céu aberto foi até à profundidade de um quilómetro e a mais funda mina subterrânea foi até à profundidade de quatro quilómetros (1).

A crosta terrestre tem cerca de 35 quilómetros de profundidade, logo existe uma imensa probabilidade de encontrar novos depósitos de minerais. No entanto, são exigidas novas tecnologias para esses ambientes severos (maiores profundidades e fundo do mar), bem como processamentos mais eficientes permitindo obter melhores rendimentos nos subprodutos. Esta melhoria tecnológica, associada a novas tecnologias de reciclagem e valorização de resíduos industriais pode ter um forte impacto na disponibilidade e até substituir a necessidade de procura de novas reservas (1).

### 2.5.3 Disponibilidade geopolítica económica

A disponibilidade geopolítica económica apresenta-se como um dos aspetos a considerar e de forte impacto na procura e no fornecimento das matérias-primas. As crises políticas, militares e as políticas instáveis originam riscos no fornecimento das matérias-primas e o surgimento de interrupções nas rotas comerciais internacionais (19).

Desde o início do século existe uma demanda excessiva de matérias-primas, principalmente, por parte dos países emergentes. Todavia, a crise de 2008 abrandou, substancialmente, o crescimento dos países desenvolvidos. Mas, os países em desenvolvimento recuperaram com rapidez, e a pressão na procura das matérias-primas continua. Este facto é também agravado por atualmente as reservas de certas matérias-primas essenciais para a produção de refratários estarem concentradas somente em alguns países, (1) ver figura 2.7 e figura 2.8.

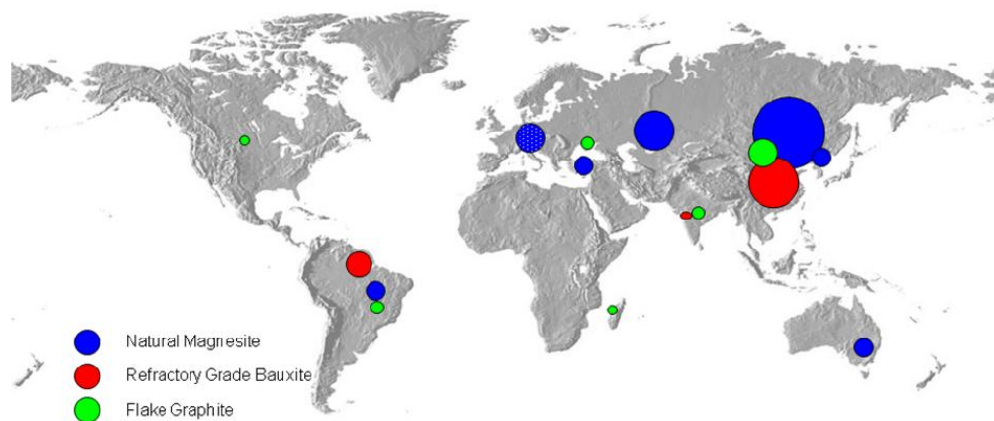


Figura 2.7 - Disponibilidade das principais reservas de depósitos de refratários (14).

Uma das problemáticas deve-se ao facto de os países emergentes começarem a aplicar taxas e restrições às exportações, com o objetivo de salvaguardar o uso próprio das matérias-primas. As taxas de exportação, as quotas e as regras de investimentos restritas estão a perturbar cada vez mais o investimento e o comércio internacional das matérias-primas. Analisando, o caso da China, verifica-se impõe diversas restrições, taxas e quotas às exportações das suas matérias-primas (20).

A China ocupa uma forte posição no mundo pelo facto de conter grandes depósitos de diversos minerais. A aplicação destas medidas contribui para o aumento dos preços destes materiais, causando distúrbios na competitividade mundial.

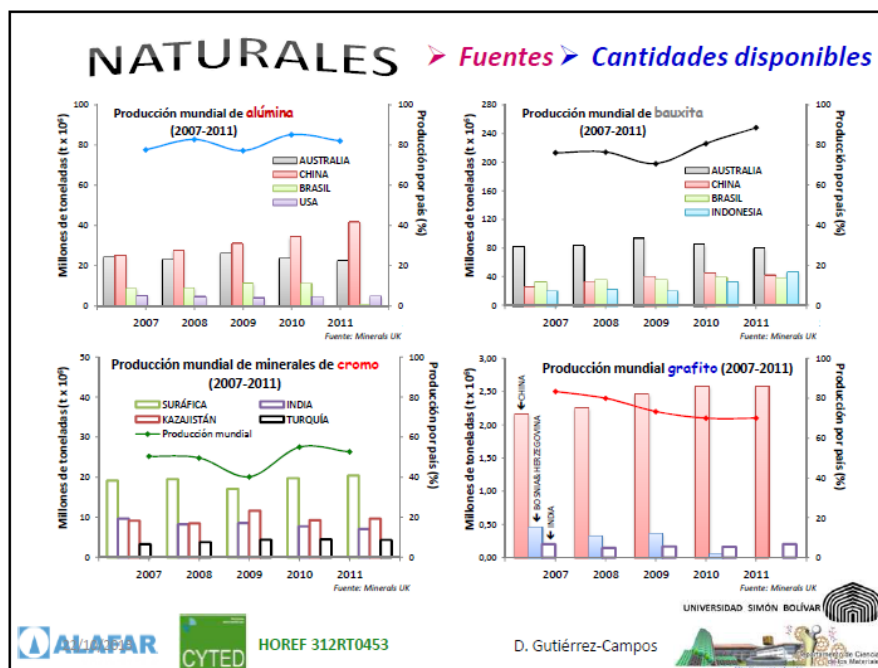


Figura 2.8 - Disposição de algumas matérias-primas utilizadas em refratários (73).

Simultaneamente, estes materiais são processados pelas indústrias chinesas que têm acesso a preços mais baixos do que os seus concorrentes, como as indústrias europeias, e onde o processamento destas matérias-primas sustenta uma parte considerável da economia. Por exemplo, desde 2002, o preço da magnésia no mercado interno chinês aumentou aproximadamente 80%, devido principalmente aos custos da energia. Mas, para os compradores estrangeiros, incluindo o transporte, o preço da magnésia aumentou 170%, alcançando os 250% se forem contabilizadas algumas restrições. Nos tijolos de magnésia-carbono, os produtores chineses dispõem de uma clara vantagem nos preços das matérias-primas, em mais de 50% e numa redução de 30% nas restrições nos seus blocos de magnésia-carbono em comparação com o mercados internacional (14).

Esta situação introduz disparidades nos acordos de comércio internacionais defendidos pelo *World Trade Organization (WTO)* e crescente preocupação da EU sobre as restrições chinesas. Tendo em conta este facto, a 23 de junho de 2009 (1) (21) (19). a EU, México e os Estados Unidos da América solicitaram consultas formais à *WTO*, mas ainda não foi alcançado qualquer acordo. A 21 de dezembro de 2009, um novo pedido concentrava-se numa série de produtos como o fósforo, bauxite, magnésia, zinco, silício, entre outros. No caso das terras raras (REE), a China controla 97% do mercado mundial (18), sendo atualmente o único país capaz de satisfazer as crescentes necessidades do mercado. Segundo *Kingsnorth* as exportações diminuíram de 50,150 toneladas em 2009 para 30,250 toneladas em 2010 (18).

Na China, os preços aumentaram significativamente entre 2009 e 2011 (figura 2.9), causando um desequilíbrio nos preços em comparação aos disponíveis no resto do Mundo. Em consequência das taxas aplicadas nas REE, muitas empresas viram-se forçadas a deslocarem as suas instalações para a China. Estas taxas originaram um forte declínio nas exportações, embora a produção interna chinesa se tenha mantido estável (22).

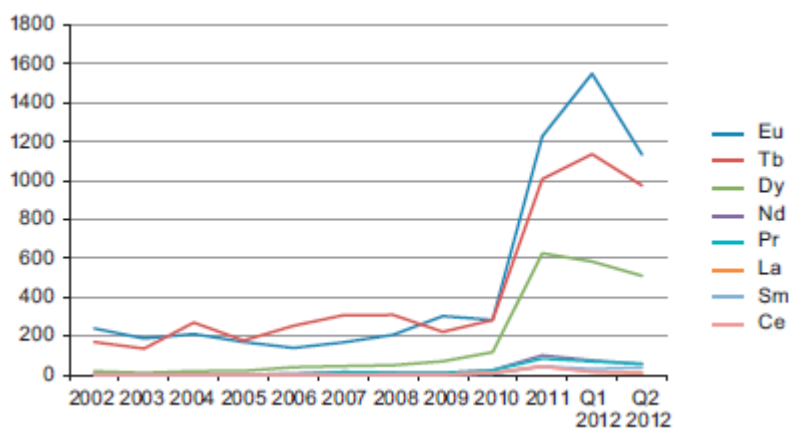


Figura 2.9 - Variação dos preços das REE na China (22).

Para fazer face ao crescimento global da procura de recursos minerais primários e para reduzir os impactos sociais negativos devido a esta procura é necessária uma reciclagem que melhore a eficiência no processo de produção e também procurar os novos substitutos através das inovações tecnológicas (1).

Através de políticas de discriminação positiva, a Alemanha incentiva os jovens investigadores a preocuparem-se com a competitividade alemã na indústria dos refratários. A falta de recursos humanos jovens na indústria dos refratários alemães justifica o desequilíbrio da competitividade e a necessidade da existência de uma “ponte” que sustente a inovação e o conhecimento prático na realização de alguns trabalhos de investigação. Para colmatar necessidades da indústria refratária, a 19 de abril de 2013, foi inaugurado o “*European Center for Refractories and Technical Ceramics*” (ECREF), permitindo o aumento da interação entre a educação, a ciência e a indústria refratária (23).

## 2.6 Matérias-primas críticas para a UE

Com o objetivo de estudar os minerais e as matérias-primas críticas para a União Europeia, o grupo de peritos “*The ad-hoc Working Group*” apresentou um relatório, onde destaca as matérias-primas críticas. O relatório apresenta uma lista de 41 minerais e metais. Uma matéria-prima é considerada crítica quando o risco da escassez de fornecimento e os seus impactos na economia significativos e quando comparados com a generalidade das outras matérias-primas (1). Dois tipos de riscos são considerados, um deles refere-se ao risco de disponibilidade tendo em conta a estabilidade político-económica dos países produtores,

possibilidade de substituição e reciclagem (1) (18) (24). O outro risco prende-se com a necessidade de redução dos impactos ambientais por parte dos países mais poluidores, para proteger o ambiente, figura 2.10.

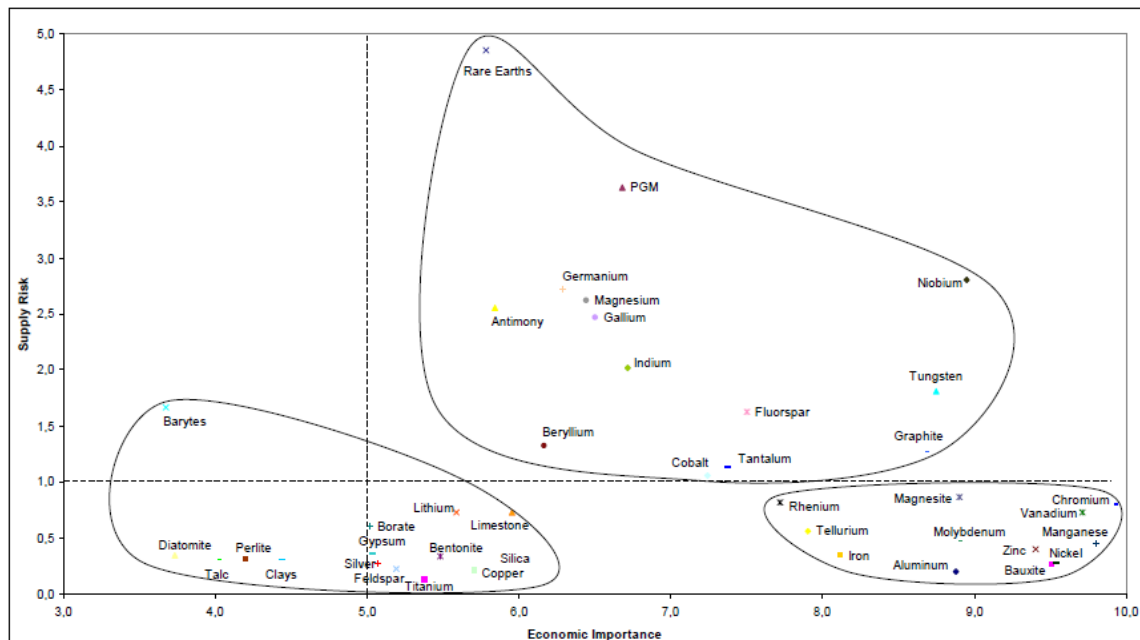


Figura 2.10 - Minerais considerados críticos para a UE (1) (24).

Analisando o gráfico, verifica-se as 14 matérias-primas críticas, sendo que as que se situam no canto superior direito são consideradas de risco, pelo risco de fornecimento e a importância económica.

## 2.7 Necessidades de reciclagem

Nos recentes anos, o mercado das matérias-primas não energéticas têm presenciado uma maior mudança no fornecimento e na procura combinado com um choque a curto prazo. Este ambiente comercial motivou a UE a lançar a “*Raw materials Strategy*” garantindo a disponibilidade dos *inputs* necessários à indústria europeia. A presente situação destaca a necessidade de alternativas “*home-grown*” dos atuais minerais existentes. A reciclagem é uma fonte de valor acrescentado de matérias-primas secundárias (19) (25) (26) (27).

### 2.7.1 Exemplos de sucesso em reciclagem

No estado de *Missouri*, nos Estados Unidos da América, existem mais de 150 empresas associadas à indústria metalúrgica responsáveis por cerca de 7500 toneladas anuais de resíduos refratários. A percentagem de desperdícios refratários que vão para os aterros é de 99%, desperdiçando um grande volume de recursos naturais potencialmente valiosos (4) (28) (29).

Um estudo com o objetivo de promover a diminuição do fluxo de resíduos refratários que são depositados em aterros e estimular a reciclagem, concluiu que a quantidade de refratários desperdiçados enviados para aterros poderia ser reduzida em 50% com a aplicação de técnicas simplificadas (29). Adicionando 12% de resíduo refratário na produção primária de alumina (agregados de alumina-silício moídos a 325 *mesh*) com refratário virgem de alumina era possível produzir um cimento com uma microestrutura típica do cimento *Portland* (29).

Fornos de indução usados para produzir aço inoxidável são tipicamente revestidos por refratários monolíticos de alta alumina. Concluiu-se também que refratários de alta alumina (> 45%  $Al_2O_3$ ), isto é 14,6 em peso dos refratários consumidos no estado de Missouri, podiam ser também utilizados como matéria-prima para produção de cimento *Portland*. Porém o fluxo de resíduos é economicamente pouco atrativa, principalmente devido à dispersão dos resíduos pelo estado (29).

Um caso de sucesso é a empresa Japonesa *Nippon Steel*, em *Oita*, tem vindo a fazer melhorias significativas em tecnologias de reciclagem para reduzir resíduos refratários. Em 2005, reduziu para 0% a quantidade de refratários desmantelados enviados para aterros como se pode observar dos esquemas síntese da figuras 2.11a) e b). Nesta empresa o uso de refratários reciclados como matéria-prima secundária passou de 11% em 2001 para 32% em 2005 (30) (31).

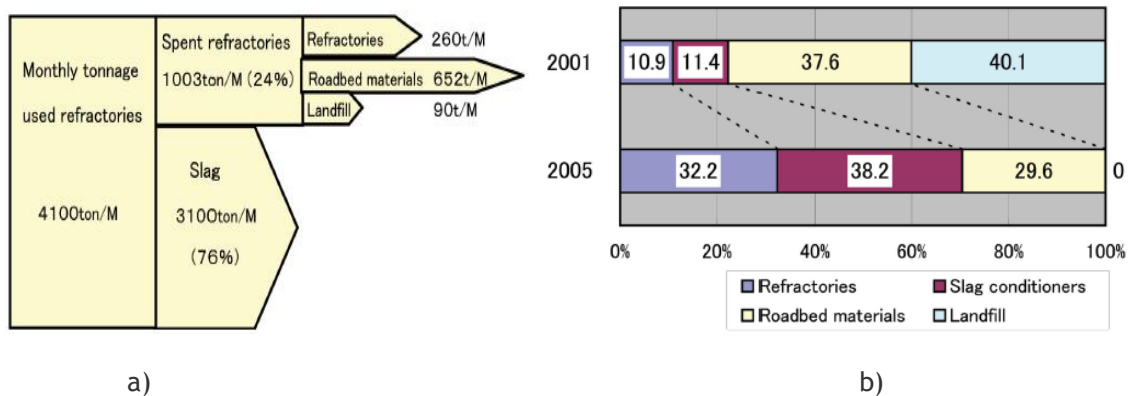


Figura 2.11 - Vantagens da reciclagem na empresa *Nippon Steel*: a) destino dos resíduos refratários em toneladas; b) esquema da evolução do tratamento de resíduos entre 2001 e 2005 (30).

A adoção da filosofia dos 3 R's: -Reduzir, redução do consumo refratários melhorando o seu desempenho e durabilidade; -Reutilizar, utilização de resíduos refratários como material auxiliar da matéria-prima e modificadores de escórias; -Reciclar, onde recuperar os resíduos de desmantelamento refratários para novos revestimentos dos fornos é regra. O fluxograma de reciclagem adotado é esquematizado na figura 2.12, bem como, algumas técnicas apresentadas na figura 2.13 (30).

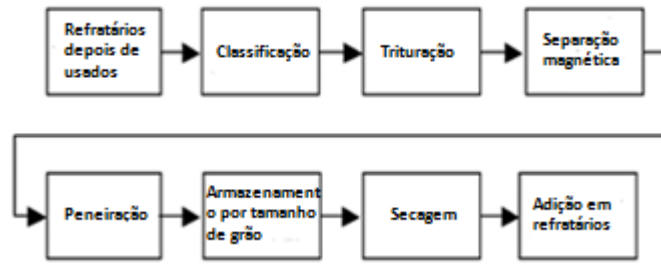


Figura 2.12 - Método de reciclagem adoptado pela *Nippon Steel*. Adaptado de (30).

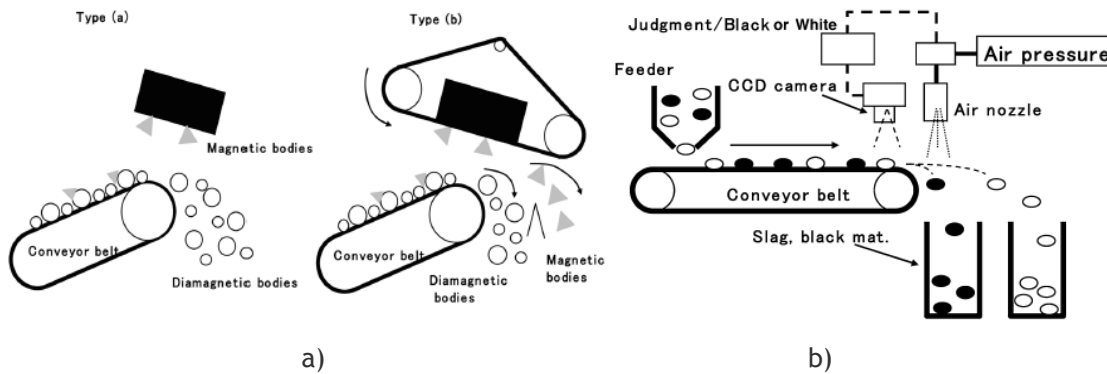


Figura 2.13 - Técnicas de reciclagem: a) Separação magnética, b) classificação por cores (30).

A figura 2.13a) esquematiza um método para remover partículas de ferro de desperdícios refratários e a figura 2.13b) apresenta uma técnica baseada na diferença de cor das partículas para remoção de escórias, que por norma, são partículas mais escuras.

O controlo da distribuição do tamanho das partículas é feita de modo a que o material reciclado, onde as partículas são maiores, é adicionado ao material monolítico refratário. Este facto deve-se ao número de impurezas aumentarem com a diminuição do tamanho das partículas (32). A adição de material reciclado ao refratário tende a aumentar o desgaste, pois este contém, ainda que em pequenas quantidades impurezas provenientes da escória como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , com tendência para reagir com materiais de alta pureza como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$  dos refratários virgem para formar componentes com baixo ponto de fusão.

Também com o aumento do material reciclado presente no refratário exige-se a adição de maior teor de água, para manter a mesma fluidez. Mas, uma maior quantidade de água significa uma maior porosidade, o que contribui para a diminuição da resistência ao desgaste. Assim, concluiu-se que a quantidade máxima de material reciclado a adicionar ao refratário seria de 20%. Verifica-se uma diminuição ligeira da resistência ao desgaste, mas economicamente o procedimento é viável (30).

Outro caso, é a utilização de desperdício refratário isostático de alumina-grafite como componente secundário para a matéria-prima para o projeto de carboneto de silício - alumina - grafite aplicados em carros torpedo. O processo de reciclagem inclui classificação, limpeza por separação magnética, eliminação dos óxidos de ferro e escórias, recuperando-se cerca de 60% de  $Al_2O_3-C$  do resíduo refratário. Desta matéria-prima secundária (reciclada) foi analisada a distribuição de granulométrica, microestrutura e composição química. O desafio seria desenvolver novos refratários de carboneto de silício-grafite-alumina contendo matéria-prima reciclada. Concluiu-se que o fração de material reciclado a adicionar estava limitado a 30%. Neste caso, as características dos refratários reciclados de carboneto de silício-alumina-grafite são similares às matérias-primas usuais (33).

No Egito, outro estudo mostrou que a adição de resíduos de ZAS (*zirconium aluminium silicate*) proveniente do desmantelamento de fornos de cal rotativos no revestimento de fornos de vidro, contendo até 5 % em massa de magnesite, melhora as propriedades físicas, mecânica e térmicas do refratário devido ao desenvolvimento de fases altamente refratárias de espinela e soluções sólidas de  $MgO-ZrO_2$  (34).

A investigação da *refractory research division of Iran University of Science and Technology (IUST)* na *Iranian khuzestan Steel Complex (KSCo.)* demonstrou que a utilização de 10-30 wt% de agregados reciclados de magnésia - grafite quando adicionados a magnésia natural sinterizada, na forma de monolíticos ou de compactados não apresenta efeitos negativos nas propriedades dos refratários de magnésia. Para tal, foram analisadas as propriedades físicas e mecânicas, bem como o comportamento de corrosão de escória e microestrutura. Fatores económicos bem como a minimização do impacto ambiental estiveram na base do estudo (35).

*Boccaccini D.N. et al*, propôs a possibilidade de utilizar *Asbestos (ACW)*, enquanto substância frequentemente utilizada em materiais de construção, como matéria-prima para produção de materiais refratários. Sendo prejudicial para a saúde, e após a inertização, tem como único fim a deposição em aterros. Contudo após tratamento térmico, a parte estrutural prejudicial é transformada em óxido de magnésio inerte na forma de blocos monolíticos. Nos refratários de *mulita - cordierite*, substitui-se o  $MgO$  por “*inertised asbestos*”, os resultados mostraram que não houve variações relevantes na absorção de água nem no módulo de *Young*, indicando um comportamento mecânico semelhante quando comparadas com composição comercial (36).

O Brasil é um dos maiores produtores de alumínio e reciclados. O resíduo de escória de alumínio derivado do processamento a plasma para alumínio metálico recuperado foi usado como substituto de matéria-prima para refratários. Concluiu-se que escória de alumínio proveniente do processo de plasma pode ser aplicado diretamente com custos mínimos sem calcinação prévia. No entanto a adição de resíduos e de água tem de ser regulado para evitar

o aparecimento de micro fissuras no material. A percentagem de reciclados de alumínio usada no refratário foi de 5% (37).

No estado norte-americano do Missouri, outro objetivo foi de reciclar blocos de dolomite. Contudo, quando expostos ao ar ambiente, estes blocos têm tendência a hidratar, convertendo-se em pó fino em poucas. Seria assim, difícil reutilizar refratários à base de dolomite, devido ao problema de hidratação, e optou-se por outras finalidades de valorização não refratárias. *Smith et al (29)*, faz referência a um trabalho de *Kendall T.* em que se afirma que reciclados de dolomite podem usados em produtos condicionadores de solo e como agregados para novos blocos refratários ou misturas monolíticas.

Assim, os pós de dolomite hidratada foram usados como condicionador de solo para neutralizar a acidez. Esta dolomite em pó, obtida a partir de resíduos de blocos de dolomite hidratados foi comparada a outros dois condicionadores de solo comerciais provando ser um rápido e eficaz neutralizador de acidez do solo, apresentando um valor de ENM (*Effective pounds of Neutralizing Material*) de 10-20% superior aos condicionadores comerciais. Refratários de dolomite representam 11% dos refratários consumidos no Missouri (29).

### **2.7.2 Questões ambientais.**

Nas questões ambientais, um dos objetivos da Comissão Europeia é atingir até 2020 é a reutilização e a reciclagem dos fluxos gerados de matérias-primas, especialmente dos materiais que tenham maiores impactos negativos no ambiente (26). Blocos de magnésia-crómio são utilizados para revestir fornos de processamento de ligas de cobre com potencial risco de formação de crómio hexavalente, aquando da presença de óxidos alcalinos (28). O crómio hexavalente pode causar lesões no fígado, rins, hemorragias internas, problemas respiratórios e cancro do pulmão. Elevadas concentrações de crómio tornam o solo infértil e o seu teor não pode exceder os 10 ppm para a proteção das espécies aquáticas (38).

Uma das preocupações mais significativa tem sido com a emissão de gases efeito de estufa para a atmosfera, sendo a China responsável por 22% da emissão de CO<sub>2</sub>, em 2008, seguida dos EUA com 19%. Do total dos gases de estufa emitidos mundialmente, quase 61% são causadas por atividades industriais, como a produção de eletricidade, geração de calor e outras indústrias, segundo a *IEA statistics, 2010* (39).

Da figura 2.14 observa-se que existe uma grande discrepância entre as emissões da China e dos restantes países, esta situação deve-se ao facto da China estar afastada dos protocolos internacionais que limitam as emissões e a utilização de tecnologia desadequada. A nível mundial, aproximadamente 5 a 7% das emissões de CO<sub>2</sub> provêm da indústria do cimento (39) (40).

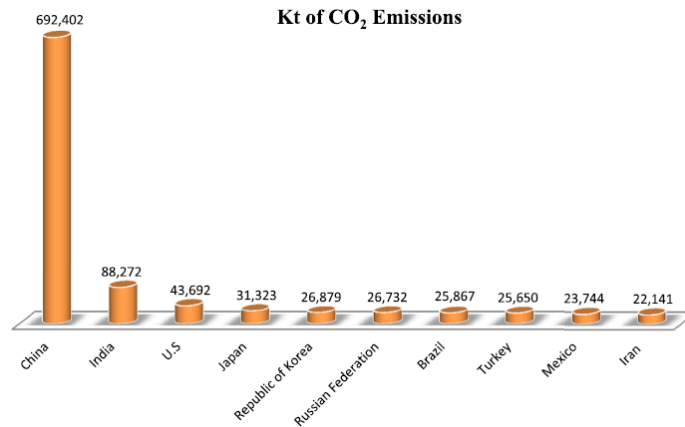


Figura 2.14 - Top 10 países com maiores emissões de CO<sub>2</sub> em fabricas de cimento em 2008 (39).

A reutilização de desperdício como agregado parcial, resulta na redução da extração das matérias-primas naturais, assim como a poupança de energia e a diminuição da necessidade de procura de aterros (40). Segundo *Bennett and Kwong, 1997* (41), cerca de três milhões de toneladas estavam a ser utilizadas pelas indústrias nos Estados Unidos da América e segundo *Ortega* 80,000 toneladas de resíduos refratários eram desmantelados na União Europeia. A maioria dos desperdícios refratários era diretamente enviada para aterros sem tratamento intermédio (*Maginnis and Bennette, 1995; Bennet and Kwong, 1997; Fang, 1999*) (41), o que acelera o fim de vida do aterro. Recentemente, a reciclagem de resíduos refratários tem sido aplicada nas indústrias. Por exemplo, 18% dos resíduos refratários na União Europeia é enviado para aterros (*Bennett and Kwong, 2004*) (41).

No ponto de vista da saúde pública e da sustentabilidade ambiental e industrial, o controlo dos resíduos é muito importante, uma vez que um número diverso de materiais perigosos tem de ser dispostos em locais seguros, de forma económica, ou de preferência reutilizados ou reciclados (34). Por exemplo, a oxidação do ar húmido (*WAO*), é um dos mais económicos e amigos do ambiente processos de oxidação para o tratamento de poluentes orgânicos refratários em águas residuais industriais (42).

Na Índia, por exemplo, onde a produção de cobre a partir de fontes primárias é dispendiosa, tem-se tentado obter cobre a partir de fontes secundárias como sucatas. As vantagens são o reduzido custo de produção, poupança de energia, conservação de recursos naturais e minimização da degradação ambiental (43). Refratários de carbono-magnésia são utilizados como revestimentos em fornos, com um menor teor de carbono e condutividade térmica. Deste modo as emissões de dióxido de carbono são reduzidas (44) (45) (46) (47). A figura 2.15 ilustra o conceito de reciclagem sem desprezar a etapa de remoção dos metais tóxicos para produção de novos materiais refratários.

Outra questão ambiental com forte impacto tem como base o desperdício de bauxite gerado durante o processo de *Bayer* na produção de alumina. O inventário global de bauxite depositado em aterros é cerca de 2,7 bilhões de toneladas e com uma taxa de crescimento anual de 120 milhões de toneladas. Nos últimos 50 anos tem-se feito inúmeras publicações sobre a utilidade a dar a esta bauxite. Klauber, C. et al (48) referem um conjunto de estudos sobre finalidades para esta nova fonte de bauxite.

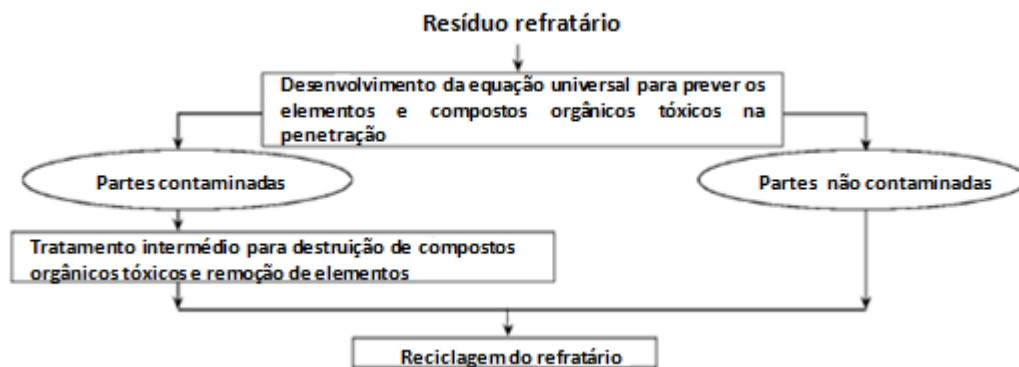


Figura 2.15 - Reciclagem de refractários. Adaptado de (41).

### 2.7.3 Vantagens e desvantagens da reciclagem

A implementação de um novo método de reciclagem, acarreta vantagens e desvantagens, no que diz respeito a uma determinada empresa ou até mesmo ao planeta. Segundo o ponto de vista empresarial, algumas vantagens da reciclagem ou reutilização, pode ser o facto de os resíduos produzidos por uma dada empresa podem ser úteis para outra (49). Assim, como a redução da quantidade de matéria-prima virgem e custos inerentes ao processo de deposição dos resíduos.

No entanto, existe uma serie de barreiras que tornam a reciclagem inviável. Alguns exemplos são, a necessidade de um grande volume de resíduos, para sustentar as técnicas implementadas para estabelecer a reciclagem, tornando-a economicamente viável. Mesmo que exista potencial tecnológico para desenvolver as atividades de reciclagem primeiro é preciso reconhecer a oportunidade, estabelecer relação com outra entidade, e disponibilizar (ou vender) os resíduos para encontrar o retorno económico a médio prazo.

Finalmente, no início destes projetos de reciclagem, os lucros serão reduzidos. Os preços das matérias-primas virgens ainda são compensatórios e a sua qualidade e confiabilidade superior a face aos materiais reciclados (4).

A grande vantagem está na imagem da empresa. Os clientes e colaboradores vão reconhecer as preocupações ambientais da empresa, a eliminação sustentável de metais tóxicos, prejudiciais à saúde pública, a preservação dos recursos naturais, cursos de água não renováveis e redução de aterros (49).

## Capítulo 3

### Metodologia de análise experimental

As amostras utilizadas no procedimento experimental são de três proveniências: a primeira é o material refratário comercial virgem, Coral CXL, que neste trabalho é designado de “Coral A”, a segunda é o mesmo material depois de utilizado, resíduo de desmantelamento do revestimento considerando apenas a parte não contaminada “Coral B” e a terceira é o mesmo resíduo de desmantelamento do revestimento considerando a parte contaminada com a parte não contaminada “Coral C”.

A atividade experimental tem por base a análise dos ensaios mecânicos e físicos, por forma a comparar as três composições. Além da caracterização da matéria-prima, descreve-se o fabrico os corpos de prova e a metodologia utilizada.

#### 3.1 Caracterização química da composição das amostras

A composição química das amostras foi avaliada de modo a saber que elementos químicos que penetram no refratário aquando do seu serviço como revestimento, no processamento de aços.

A densidade das três amostras (corais) foram determinadas no equipamento *Micromeritics AccuPyc 1330, Gas Pycnometer*, usando hélio como gás.

##### 3.1.1 Matéria-prima Coral A

A composição comercial “Coral CXL” ou “Coral A”, como é referida neste trabalho, é a matéria-prima disponível para o revestimento de fornos de indução sem núcleo. Utilizado para o tratamento de aços, altas ligas e metais não ferrosos. O Coral CXL é denso, seco e aplicado por compactação (*ramming mix*), principalmente essencialmente à base de alumina e magnesia, formando espinela. A tabela 3.1 apresenta os elementos químicos presentes no coral A segundo ao *Data Sheet* fornecido pelo fornecedor.

No “coral A” também foi realizada uma análise elementar em laboratório e o resultado apresentado na tabela seguinte (tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Composição química da amostra comercial, coral A

Coral A (comercial) da CAPITAL REFRACTORIES LIMITED				
Elemento	Data sheet produtor	Análise laboratório	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	
	Massa %	Massa %	Data sheet	laboratório
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,2	66,56 - 81,24	2,8	3,92
MgO	13,9	30,49 - 37,22		
CaO	0,3	1,01 - 1,24		
SiO <sub>2</sub>	0,2	0,76 - 0,93		
Na <sub>2</sub> O	-	0,96 - 1,17		
MnO	-	0,03 - 0,04		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,17 - 0,21		

Na análise laboratorial verifica-se a presença de menor quantidade de alumina e maior teor de magnésia.

### 3.1.2 Análise da penetração de escória

Para uma melhor compreensão sobre a presença de inclusões de metal e de escória no refratário, fez-se uma análise sobre o perfil de penetração no refratário. Para tal, foram cortadas cinco secções de 5 centímetros cada (figura 3.1) com origem na fase mais exposta à escória.

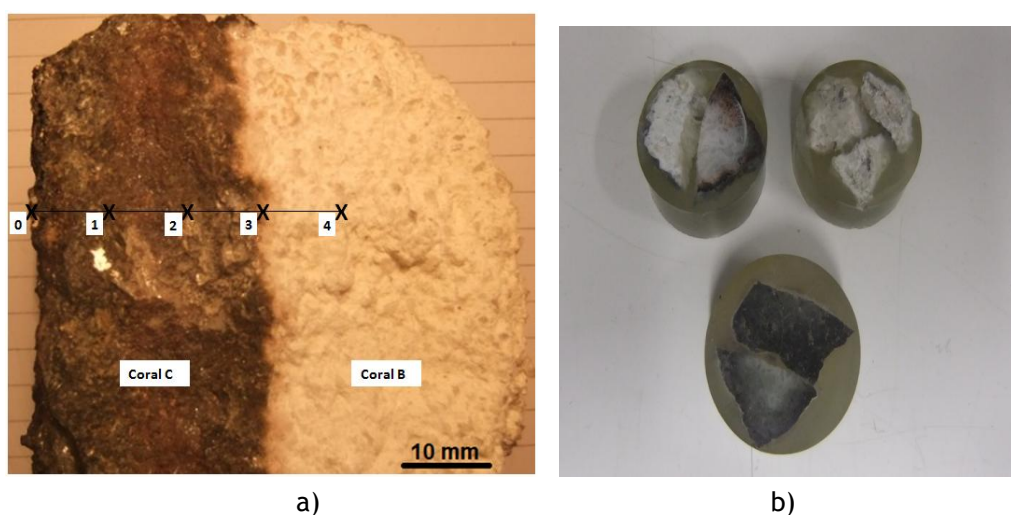


Figura 3.1 - Análise feita à penetração da escória; a) pontos que foram analisados no resíduo refratário; b) amostras de cada uma dessas secções para análise.

Tabela 3.2 - Resultados da análise de óxidos no refratário.

Análise em óxidos					
Elemento	0	1	2	3	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,45	68,04	71,58	72,64	78,58
MgO	7,41	13,19	15,1	15,98	18,72
SiO <sub>2</sub>	15,89	9,82	8,79	8,3	1,27
Na <sub>2</sub> O	1,41	1,93	4,53	2,66	1,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,43	6,53	-	0,42	-
MnO	11,8	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	1,45	-	-	-	-
Outros	1,16	0,49	-	-	-
sumatório	100	100	100	100	100

A tabela 3.2 mostra, como era de esperar que o teor de alumina diminui à medida que se aproxima da face quente, exposta ao metal líquido (ponto 0). Do mesmo modo o teor de magnésio também diminui com a aproximação a essa face, pois estes são os principais elementos do refratário. Em contrapartida, do ponto 4 para o ponto 0 aumentam as impurezas como a sílica. Deste modo, além da separação por cores, optou-se por considerar o Coral B do ponto 3 para a direita (figura 3.1), uma vez que o teor de sílica no ponto 4 já não é considerado relevante (tabela 3.2).

### 3.1.3 Resíduo refratário Coral B

O coral B é constituído pelo resíduo não contaminado do refratário após este ser removido do forno. A figura 3.2 ilustra a origem do coral B.



Figura 3.2 - Amostra do resíduo refratário após desmantelamento do revestimento do forno.

Verifica-se pela figura 3.2, que a região contaminada do resíduo corresponde à zona escura, que esteve na face quente exposta ao metal líquido. A contaminação pode ter ocorrido devido a micro-fissuras provocadas pelos sucessivos choques térmicos a que os refratários

estão sujeitos. Estas micro-fissuras tornam o revestimento permeável ao metal fundido, tornando esta zona contaminada muito dura. A análise elementar do coral B é apresentada na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química da composição Coral B.

Coral B (Pó branco)		
Elemento	Análise laboratório	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	Massa %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,37 - 61,55	3,79
MgO	34,71 - 35,99	
CaO	0,69 - 0,72	
SiO <sub>2</sub>	4,19 - 4,34	
Na <sub>2</sub> O	1,03 - 1,07	
MnO	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	

Da comparação dos resultados indicados na tabela 3.3, com a amostra comercial, observa-se a presença de uma maior concentração de SiO<sub>2</sub>.

### 3.1.4 Resíduo refratário Coral C

A partir da mistura do coral B com a parte contaminada apresentada na figura 3.2 obtemos o coral C. Ou seja, observando a figura 3.2, o Coral C obtém-se a partir da moagem do resíduo contaminado com o resíduo não contaminado. Assim, é de esperar que este coral C esteja mais contaminado, na seguinte tabela 3.4 apresenta-se a análise elementar.

Tabela 3.4 - Composição química da composição Coral C.

Coral C (Pó cinzento)		
Elemento	Análise laboratório	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	Massa %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,79 - 69,08	3,69
MgO	22,27 - 23,74	
CaO	0,85 - 0,90	
SiO <sub>2</sub>	7,04 - 7,50	
Na <sub>2</sub> O	1,24 - 1,32	
MnO	2,17 - 2,31	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,65 - 1,75	

Da tabela 3.4 observa-se o aumento do teor de SiO<sub>2</sub> e a presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO, certamente devido à penetração de escórias e metal fundido no revestimento.

## 3.2 Caracterização granulométrica

A distribuição granulométrica de partículas finas dos óxidos tem um papel fundamental nas propriedades químicas e mecânicas destes materiais (50). A análise granulométrica é importante pois influencia o empacotamento da mistura de partículas e posteriormente as propriedades do corpo sinterizado, como porosidade, tamanho dos poros e resistência mecânica. Deste modo numa primeira fase, os resíduos refratários, corais B e C foram separados manualmente por cores, e sujeitos a um processo de moagem num moinho de maxilas *Retsch* tipo BB200 *rostfrei*.

A distribuição das partículas pode ser medida através de diferentes métodos como a absorção por raios X, a difração de luz e a análise de imagem. As medidas dependem do tamanho das partículas e de propriedades como a densidade e o índice de refração (51). Os modelos teóricos ajudam a controlar a densidade de empacotamento, sendo os mais usados os modelos *Alfred* e *Andreasen* (52). Com o aumento do empacotamento diminui-se a porosidade, logo aumenta-se a resistência mecânica. O modelo *Andreasen* tem base na similaridade entre partículas grandes e as partículas menores que a rodeiam que resulta na equação 3.1. Simulações computacionais mostram que o valor de  $q = 0,37$  é o que proporciona a máxima densidade de empacotamento (52). Na otimização das distribuições das diferentes amostras neste trabalho foi seguido o modelo *Andreasen*.

$$\frac{CPFT}{100} = \left( \frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad (3.1)$$

### 3.2.1 Caracterização granulométrica das amostras

Para a obtenção de uma distribuição granulométrica semelhante nos três corais foi necessário analisar a distribuição comercial do Coral A. Para tal, através do agitador de peneiras *Retsch* modelo AS2000 *control* (figura 3.3a) com uma bateria de peneiras de: 2,36mm; 1,70mm; 1,18mm foram divididas as várias classes de tamanhos por peneiração a seco (figura 3.4).



a)



b)

Figura 3.3 - a) Agitador de peneiras com as respetivas peneiras; b) Equipamento em funcionamento.

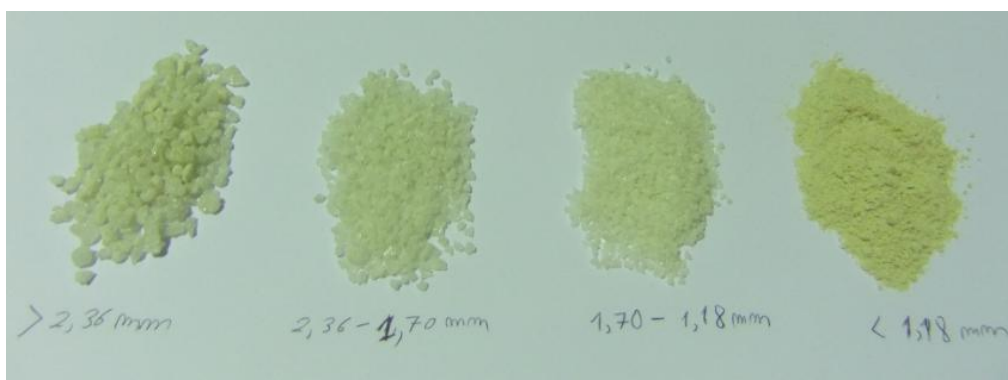


Figura 3.4 - Classes granulométricas obtidas após a peneiração (Coral A).

A preparação das amostras foi realizada nas quantidades de 1kg e foi efetuada para os Corais A, B e C. As pesagens das várias classes granulométricas (tabela 3.5) para os vários corais foi realizado na balança marca *OHAUS* (figura 3.5) com capacidade máxima de 2kg e uma resolução máxima de 0,01g.

Tabela 3.5 - Frações das várias classes granulométricas para os Corais A, B e C.

Medições pó Coral A 1kg de Pó		Medições pó Coral B 1kg de Pó		Medições pó Coral C 1kg de Pó	
Classes (mm)	Massa (kg)	Classes (mm)	Massa (kg)	Classes (mm)	Massa (kg)
> 2,36	0,08378	> 2,36	0,0604	> 2,36	0,0248
2,36 -1,7	0,12852	2,36 -1,7	0,0782	2,36 -1,7	0,0247
1,70 -1,18	0,12206	1,70 -1,18	0,1157	1,70 -1,18	0,0839
resto	0,66397	resto	0,7452	resto	0,8659
total	0,99833	total	0,9995	total	0,9993



a)



b)

Figura 3.5 - a) Balança onde foram pesadas as várias classes granulométricas; b) colocação das amostras no analisador de partículas

A distribuição granulométrica foi caracterizada no 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  $\mu\text{m}$ . Este método funciona baseado no princípio da difração de um feixe de luz laser que incide sobre as partículas. Dá-se a transformação da intensidade luminosa, pelo algoritmo do modelo de refração adequado, no tamanho da partícula analisada. Deste modo, uma partícula de grande tamanho irá emitir uma intensidade luminosa fraca e um elevado comprimento de onda, enquanto no caso de uma partícula pequena acontecerá o oposto, sendo emitido uma forte intensidade luminosa e um baixo comprimento de onda. (53).

Apenas as partículas da classe “resto” (tabela 3.5), isto é o tamanho abaixo da peneira de malha 1,18mm, foi caracterizada no analisador de partículas. Para todas as amostras foram realizadas três leituras, obtendo-se uma média final. Começou-se por realizar a análise ao coral A (referência) e de seguida aos corais B e C. Usando o *software LS32*, obteve-se a distribuição para o Coral A, apresentada nas figuras 3.6 e 3.7, que foram exportados para o programa *Excel*, onde, em escala logarítmica, se contruiu a distribuição total (matriz e agregados) e se obteve os gráficos apresentados nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10.

Para otimizar as granulometrias dos corais B e C de modo a garantir similaridade com a distribuição do Coral A, seguindo o modelo *Andreasen*, foi determinada a reta de tendência da distribuição comercial Coral A, garantindo um valor de correlação ( $R^2$ ) próximo do unitário. A máxima aproximação possível após uma série de aproximações foi  $R^2 = 0,9832$  (figura 3.8). Para esta aproximação foi obtido um valor para o coeficiente de *Andreasen*  $q = 0,794$ , que será o valor a alcançar para as distribuições de partículas otimizadas dos corais B e C. Nas figuras 3.9 e 3.10, observa-se que os valores de  $q$  obtidos após a moagem são 0,7262 e 0,7712, respetivamente, pelo que teremos de manipular as suas granulometrias de modo a obter um módulo de distribuição granulométrico  $q$  semelhante ao do Coral A.

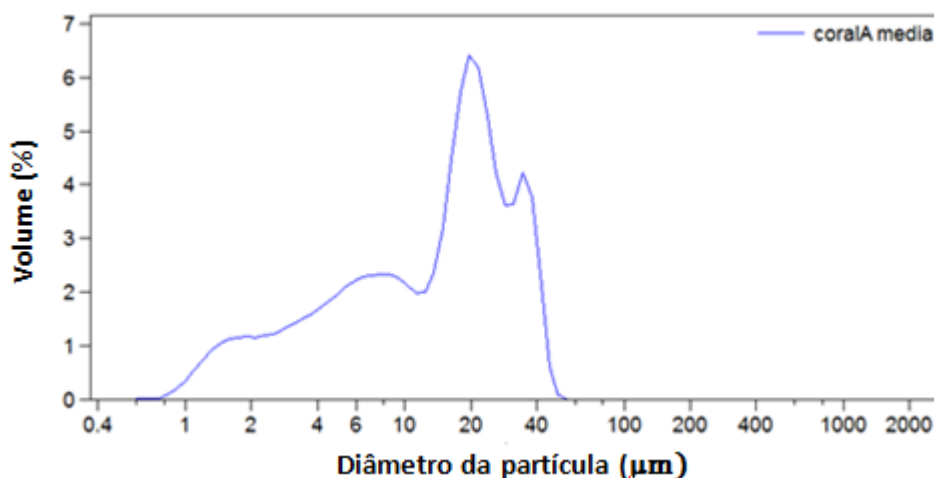


Figura 3.6 - Distribuição granulométrica diferencial da composição comercial, Coral A.

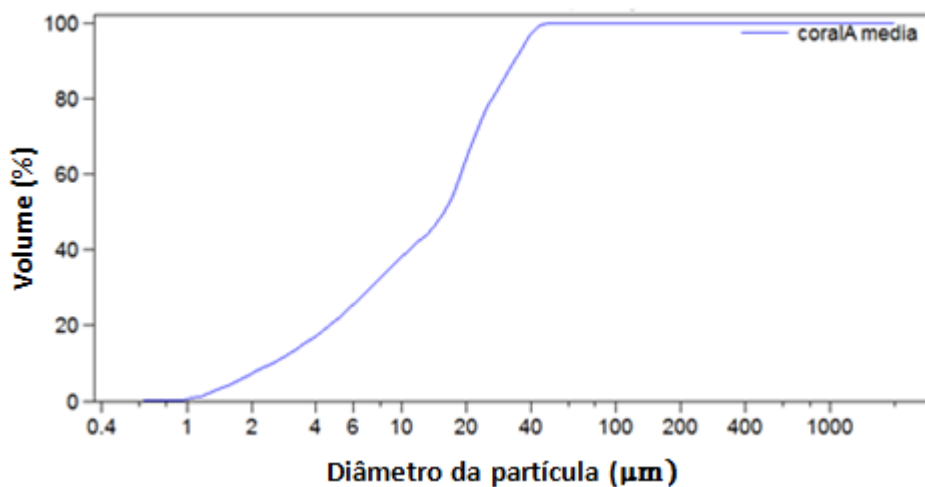


Figura 3.7 - Distribuição granulométrica cumulativa da composição comercial, Coral A.

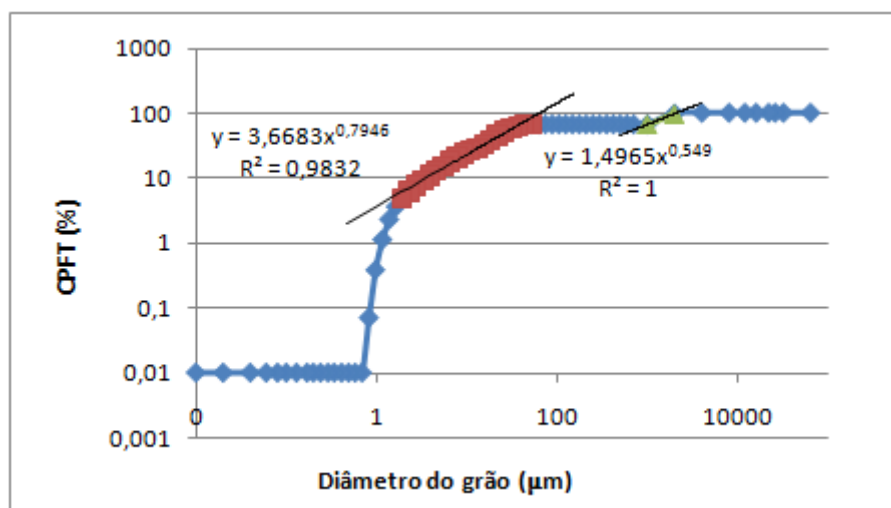


Figura 3.8 - Distribuição granulométrica da mistura Coral A.

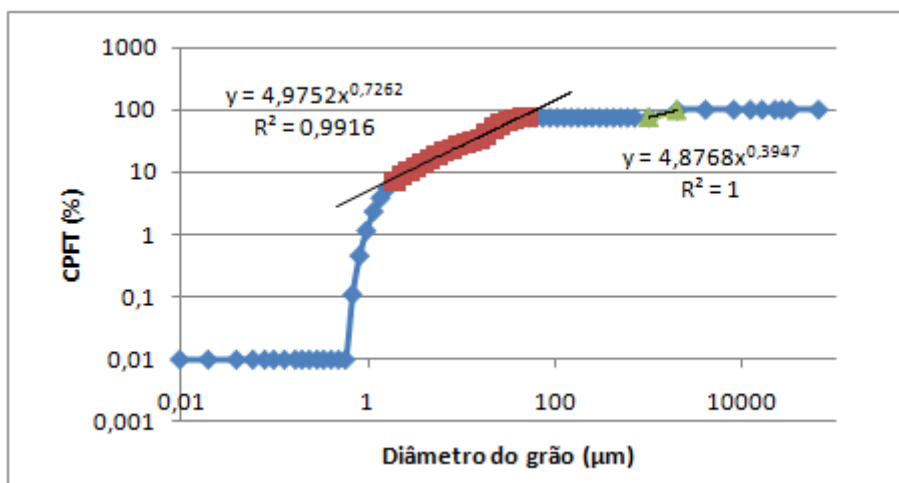


Figura 3.9 - Distribuição granulométrica da mistura Coral B.

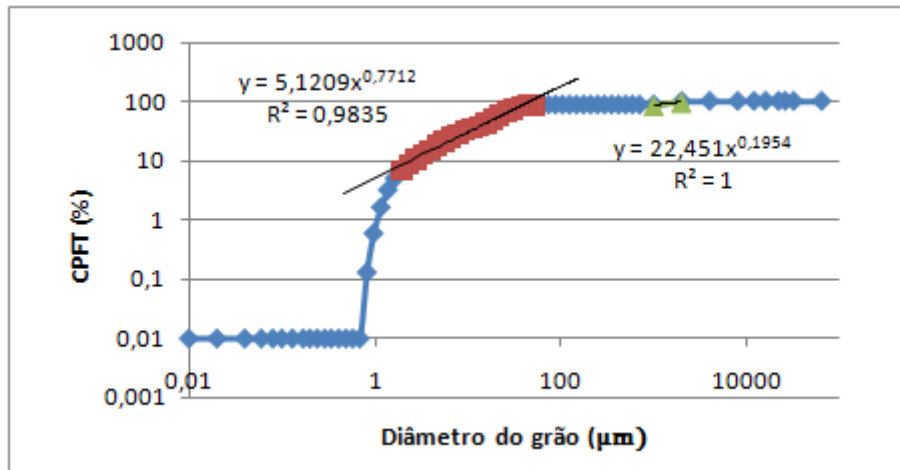


Figura 3.10 - Distribuição granulométrica da mistura Coral C.

Para proceder à otimização 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 de modo a aproximá-las da linha teórica pretendida pelo modelo de *Andreasen*. Para obter uma melhor aproximação à linha teórica foi necessário obter classes granulométricas de tamanho mais reduzido. Para o Coral B, obteve-se novas classes de menores tamanhos, de modo a aproximar a linha azul (distribuição do tamanho a otimizar), à linha vermelha (teórica), com a mesma inclinação do coral A, ou seja  $q = 0,79$  (figura 3.11).

### 3.2.2 Preparação dos Corais A, B e C

Para a otimização dos dois corais dividiu-se as amostras em classes de tamanho menor, onde se obteve as classes do Coral A. Na tabela 3.6 pode-se observar as classes granulométrica obtidas para o Coral B. Verificou-se que o agregado, ou seja as classes  $[>2,36\text{mm}]$ ;  $[2,36\text{mm} - 1,7\text{mm}]$  e  $[1,7\text{mm} - 1,18\text{mm}]$  são simplesmente preparados para o Coral B e C, com as mesmas classes e nas mesmas quantidades que no coral A. No caso do “resto” (tabela 3.6) abaixo dos tamanhos da peneira de 1,18mm, foi, para o coral B, necessário recorrer a peneiras de 75 e 63  $\mu\text{m}$  para se uma boa aproximação (figura 3.11).

Tabela 3.6 - Classes de tamanhos usadas no desenho da amostra Coral B.

Preparação amostras Coral B			
Grão (mm)	Peso (kg)	Peneiras ( $\mu\text{m}$ )	Peso (kg)
> 2,36	0,08378		
2,36 - 1,7	0,12852		
1,7 - 1,18	0,12206		
Resto	0,066397	Coral B 75 $\mu\text{m}$	0,00664
		Coral B 63 $\mu\text{m}$	0,00664
		Coral B resto	0,65069

Para obter uma boa aproximação para o Coral C (figura 3.12) introduziu-se uma peneira de 25  $\mu\text{m}$ . A tabela 3.7 apresenta as classes utilizadas na preparação da composição do Coral C.

Tabela 3.7 - Classes de tamanhos usadas no desenho da amostra Coral C.

Preparação amostras Coral C			
Grão (mm)	Peso (kg)	Peneiras ( $\mu\text{m}$ )	Peso (kg)
> 2,36	0,08378		
2,36 - 1,7	0,12852		
1,7 - 1,18	0,12206		
Resto	0,066397	Coral C 25 $\mu\text{m}$	0,16779
		Resto após 25 $\mu\text{m}$	0,01554
		Coral C mais fino	0,01461
		coral C resto	0,46604

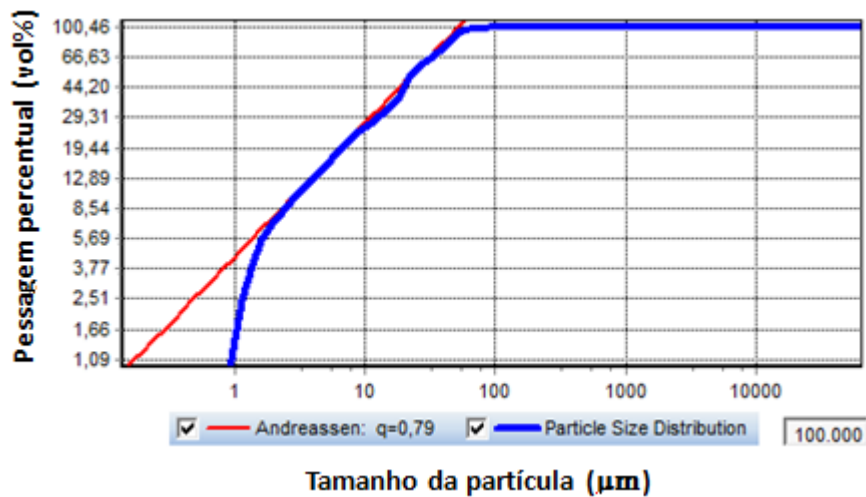


Figura 3.11 - Desenho da mistura do Coral B para a matriz (Resto).

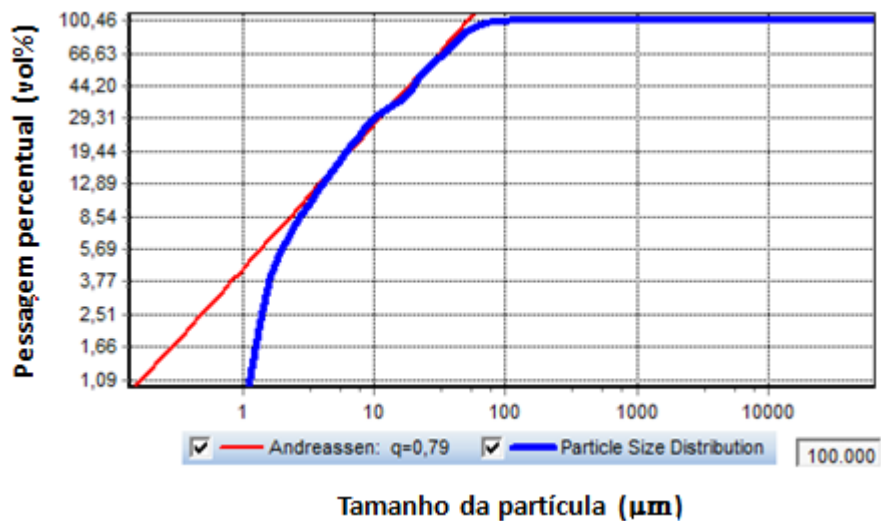


Figura 3.12 - Desenho da mistura do Coral C para a matriz (Resto).

### 3.3 Índice de fluidez

O índice de fluidez é um método simples de determinar a fluidez de um sistema particulado. O índice de fluidez das três composições (Corais A, B e C) otimizadas (com distribuição granulométrica) foi realizado para se verificar a semelhança dos seus escoamentos.

Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM C230 (54) que consiste em encher um recipiente tronco-cônico com a mistura homogeneizada, sem compressão ou vibração (53). O diâmetro superior do tronco-cônico é  $D_{sup} = 70$  mm, o diâmetro inferior  $D_i = 100$  mm e a altura  $h_{cone} = 60$  mm. O espalhamento dos pós foi realizado sobre um prato circular de diâmetro 300 mm, que apenas se move no eixo vertical, subindo lentamente por meio de uma manivela e de seguido caindo abruptamente de modo a dispersar mais o material.

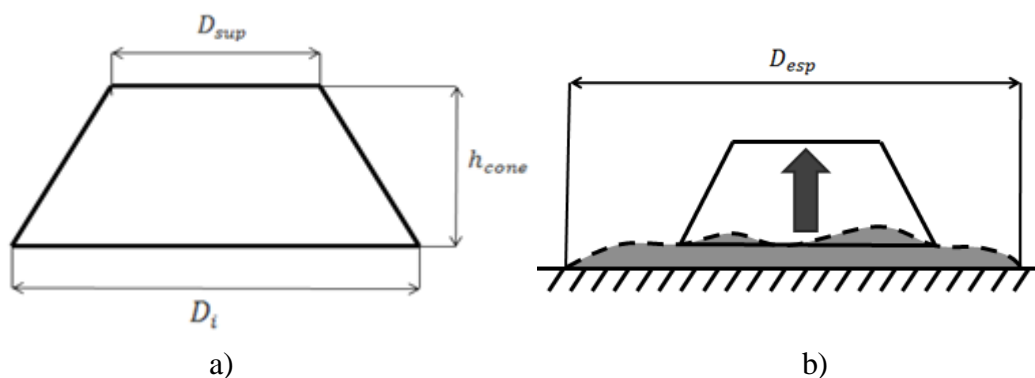


Figura 3.13 - a) Representação esquemática do recipiente tronco-cônico; b) procedimento em que se retira o tronco-cônico para escorrer o material de modo a determinar o índice de fluidez segundo a norma ASTM C230.

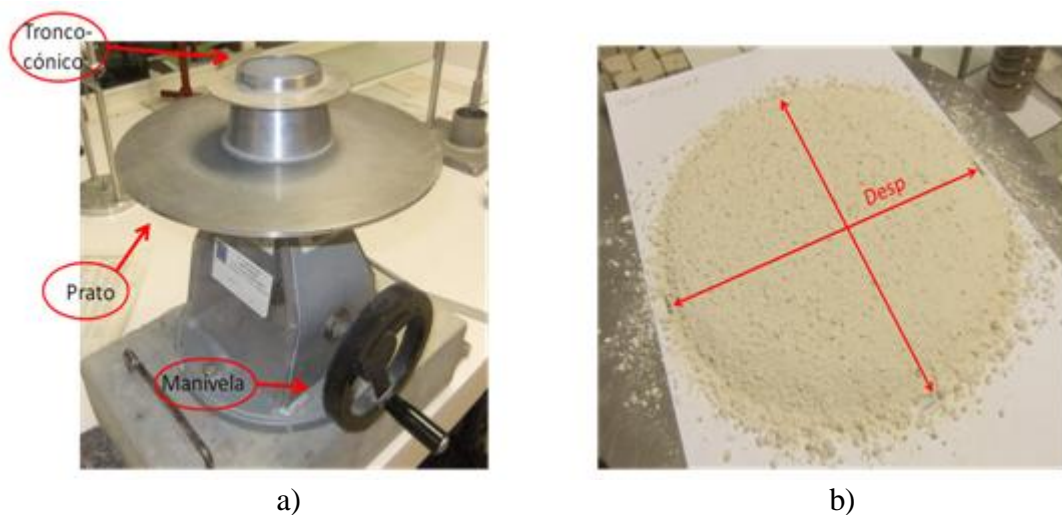


Figura 3.14 - a) Engenharia utilizada para medição do índice de fluidez; b) direções consideradas.

Para o cálculo do índice de fluidez ( $IF$ ) recorre-se à expressão 3.2, onde o diâmetro do espalhamento  $D_{esp}$  corresponde à continuidade da matéria, desprezando os aglomerados que estão fora da continuidade. Para os três corais foram realizados cinco ensaios, cada ensaio

com 0, 1, 5 e 10 pancadas do prato onde se considerou o  $D_{esp}$  o resultado da média de duas direcções diferentes (figura 3.14).

$$IF = \frac{D_{esp} - D_i}{D_i} * 100 \quad (3.2)$$

### 3.4 Preparação dos corpos de prova

Após a otimização da composição granulométrica iniciou-se a preparação dos corpos de prova para os três corais. Numa fase inicial, foram preparados alguns corpos de prova referentes ao coral A, por forma a averiguar em que situação se obteria uma maior consistência e assim definir um método para os corpos de prova finais.

#### 3.4.1 Caracterização dos corpos de prova

Optou-se pelo fabrico de provetes com pressão uniaxial de 50, 100 e 120 bar a seco, com 5% de água e 1% de Polietilenoglicol 400. De seguida, estes corpos de prova secos em estufa (Carbolite) a 110°C durante 24 horas para retirar a humidade e por fim sinterizados a 1500°C.

Os corpos de prova sem água estavam pouco consistentes, sendo desde logo, colocados de parte. Para que fosse viável, seriam preferíveis corpos de prova com água. Efetuou-se uma análise da resistência em flexão em 3 pontos para verificar quais dos três corpos prensados a 50 bar, 100 bar ou 120 bar apresentavam maior consistência. Para tal, usou-se a equação 3.3 e construiu-se a tabela 3.8.

$$\sigma = \frac{3Fd}{2WS^2} \quad (3.3)$$

Tabela 3.8 - Resultados da resistência mecânica em função da pressão uniaxial.

Coral A			
Medida	50 bar	100 bar	120 bar
<i>d</i>	40	40	40
<i>W</i>	15,3	10,9	11,5
<i>S</i>	6,5	6,9	7,4
<i>l</i>	55	55	55
<i>a</i>	2	2	2
<i>F</i>	10,2	12,68	13,96
<i>e</i>	0,207	0,35	0,163
<i>σ</i>	0,946746	1,46604	1,330073

A tabela 3.8 mostra que a maior tensão de ruptura  $\sigma = 1,46604 \text{ MPa}$  deu-se para uma pressão de 100 bar. No entanto, apenas com um valor 10 vezes superior seria possível realizar ensaios de abertura controlada de fenda (CMOD). Assim, optou-se assim por ensaios de flexão em 3 pontos, para três temperaturas diferentes.

### 3.4.2 Temperaturas de operação

Produziu-se 15 corpos de prova do Coral A, outros 15 do Coral B e 15 do Coral C. Deste modo 5 provetes foram sinterizados a 1200°C, outros 5 a 1350°C e os restantes 5 a 1500°C. As temperaturas foram escolhidas com base nas dilatometrias (figuras 3.15 e 3.16) referentes a cada coral.

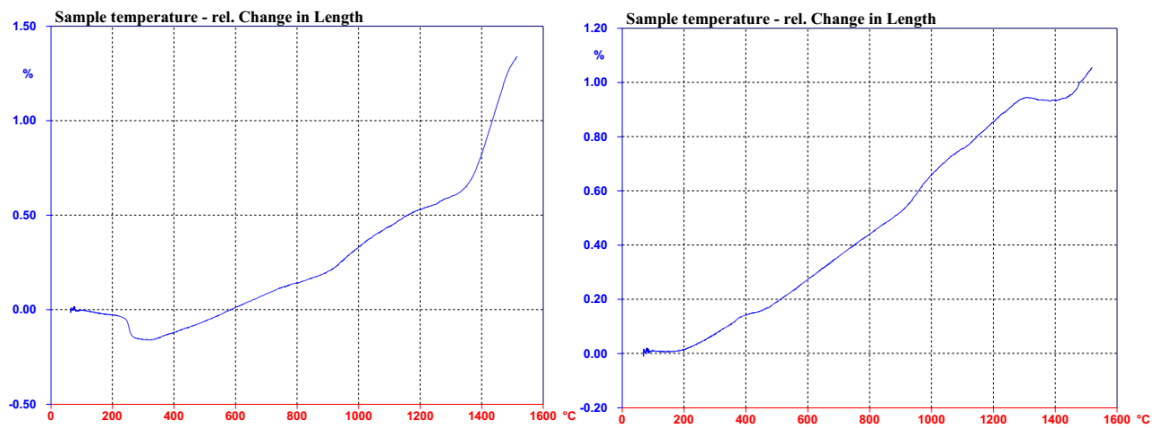


Figura 3.15 - Dilatometrias referentes ao coral A à esquerda e ao coral B à direita.

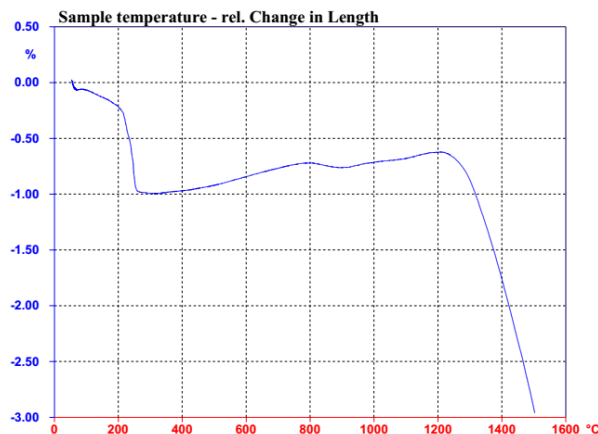


Figura 3.16- Dilatometria Coral C.

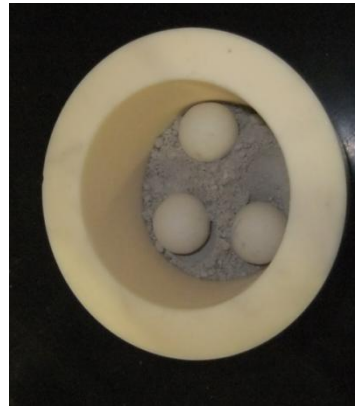
Com as sinterizações às temperaturas de 1200°C, 1350°C e 1500°C é possível analisar as variações mais acentuadas apresentadas para os três corais.

### 3.4.3 Fabrico dos corpos de prova

Para se proceder ao fabrico dos corpos de prova prepararam-se 500 g de cada mistura, com a adição de 5% de água destilada e 1% de polietilenoglicol 400. A mistura foi homogeneizada no moinho *Retsch PM 4* (figura 3.17a), num vaso com três bolas (figura 3.17b) com velocidade de 100 rpm durante 10 minutos.



a)



b)

Figura 3.17 - a) Moinho *Retsch PM 4* utilizado na mistura; b) mistura do Coral C com água destilada e polietilenoglicol 400 com três bolas para ajudar a mistura.

Para a mistura foi utilizada uma rotação sempre no mesmo sentido de 100 rpm durante 10 minutos.

A prensagem foi realizada numa matriz flutuante em aço inoxidável (figura 3.18a), compactando lentamente com o auxílio de uma colher a mistura. De seguida procedeu-se à prensagem das amostras com 100 bar (figura 3.18b). As dimensões do interior da caixa são  $L = 55mm, W = 6mm, S = 21mm$ . Depois de compactados, os corpos de prova foram secos na estufa a  $110^{\circ}C$  durante 24 horas.



a)



b)

Figura 3.18 - a) Coral C a ser colocado no interior da caixa de aço inoxidável; b) caixa com punção a ser compactado na prensa *A.L.L modelo xx 40* com capacidade máxima de 40 toneladas.

### 3.4.4 Processo de sinterização

A sinterização consiste num processo termodinâmico em que um dado material, adquira resistência mecânica aquando da presença de temperaturas elevadas eliminando os espaços vazios entre as partículas, resultando assim em um corpo rígido e denso (55) (56).

Os corpos de prova foram sinterizados a 1500, 1350 e 1200°C numa *mufla Termolab* de volume útil 200x200x300 mm<sup>2</sup> (figura 3.19) com controlador *Eurotherm*. A *mufla* permite temperaturas de trabalho até 1700°C, onde por meio do controlador podemos definir as rampas de aquecimento e os tempos de duração de cada patamar. A figura 3.20 apresenta o ciclo de queima utilizado.



Figura 3.19 - *Mufla Termolab* utilizado na sinterização dos corpos de prova.

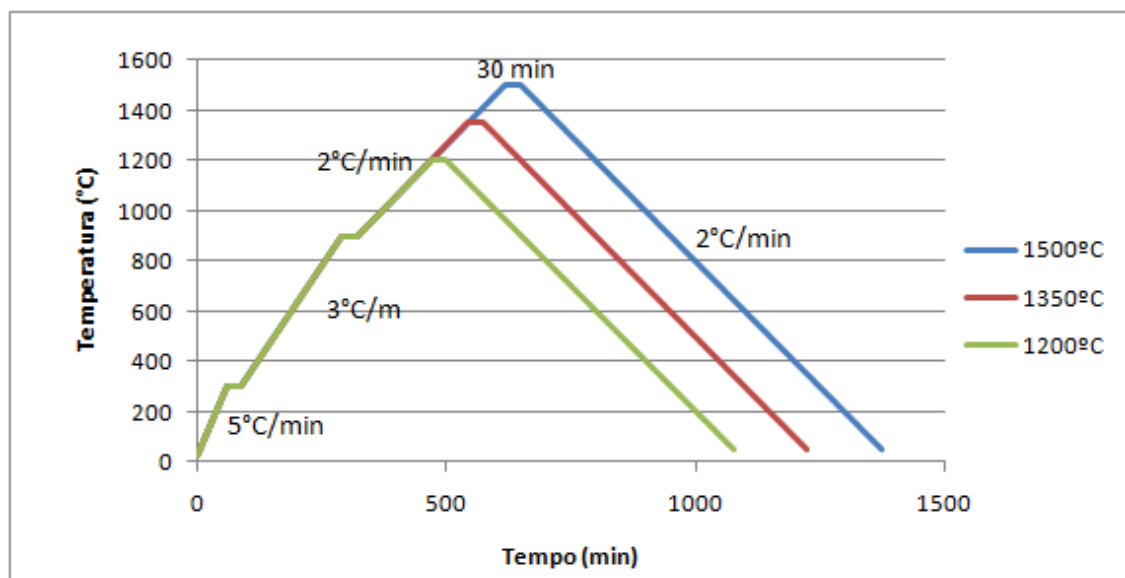


Figura 3.20 - Fases de sinterização dos corpos de prova.

Tabela 3.9 - Os 45 provetes, referentes a cada coral e a cada temperatura. Representação dos nomes atribuídos e escritos nos próprios corpos de prova.

T (°C)	Mistura feita com 5% de água e 1% de polietilenoglicol 400		
	Coral A	Coral B	Coral C
1500	CA 1500 1	CB 1500 1	CC 1500 1
	CA 1500 2	CB 1500 2	CC 1500 2
	CA 1500 3	CB 1500 3	CC 1500 3
	CA 1500 4	CB 1500 4	CC 1500 4
	CA 1500 5	CB 1500 5	CC 1500 5
1350	CA 1350 1	CB 1350 1	CC 1350 1
	CA 1350 2	CB 1350 2	CC 1350 2
	CA 1350 3	CB 1350 3	CC 1350 3
	CA 1350 4	CB 1350 4	CC 1350 4
	CA 1350 5	CB 1350 5	CC 1350 5
1200	CA 1200 1	CB 1200 1	CC 1200 1
	CA 1200 2	CB 1200 2	CC 1200 2
	CA 1200 3	CB 1200 3	CC 1200 3
	CA 1200 4	CB 1200 4	CC 1200 4
	CA 1200 5	CB 1200 5	CC 1200 5

### 3.5 Corpos de prova

Após a sinterização dos corpos de prova (figura 3.21, 3.22 e 3.23) observam-se diferenças evidentes como a cor e a textura.

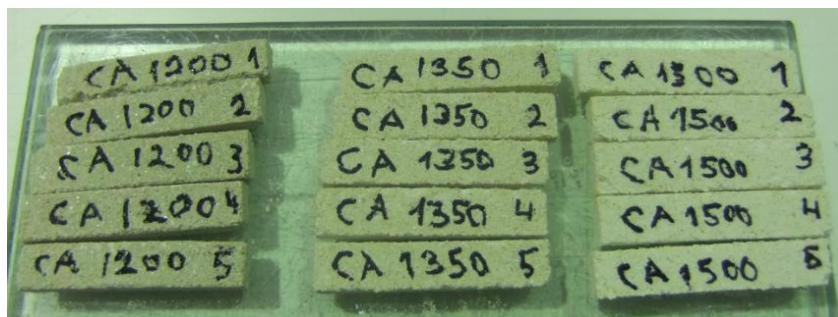


Figura 3.21 - Coral A nas temperaturas de 1200, 1350 e 1500°C.



Figura 3.22 - Coral B as temperaturas de 1500 (F), 1350 (E) e 1200 (D) °C.

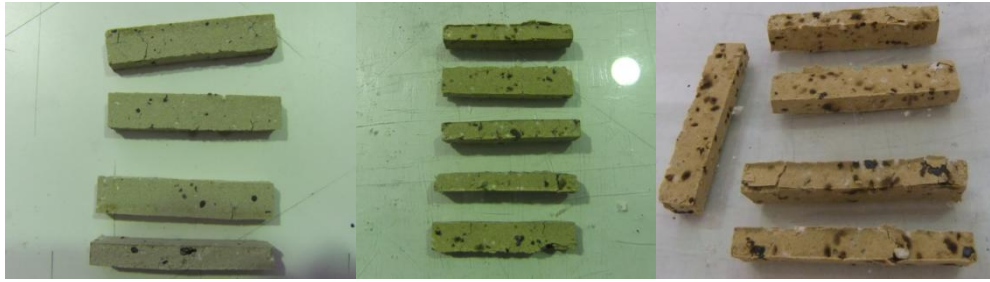


Figura 3.23 - Coral C às temperaturas de 1200°C (esquerda), 1350°C (centro) e a 1500°C (direita).

Se os corpos de prova do coral A e do coral B apresentaram uma textura relativamente uniforme, variando a cor com a temperatura, já o coral C apresentam pontos negros correspondendo a inclusões de metal e escórias que provocaram com a sua expansão diversas fissuras, principalmente a 1500 °C.

### 3.6 Propriedades Mecânicas

Ao longo do tempo do serviço nos fornos industriais, os blocos refratários são expostos a cargas de compressão cíclicas, onde as cargas resultam da expansão térmica. As propriedades mecânicas são as mais críticas, pois, se um refratário colapsa prematuramente deixa de realizar as funções para o qual foi concebido. A principal sollicitação mecânica dos revestimentos refratários é a compressão (3) (57).

As propriedades mecânicas adquirem uma importância significativa na concepção e no dimensionamento de revestimentos refratários para fins metalúrgicos e não metalúrgicos. Logo, as propriedades mecânicas passaram a ser determinadas com técnicas mais sofisticadas para acompanhar os desenvolvimentos químicos e macroestruturais do refratário (3).

A resistência mecânica do refratário à temperatura ambiente depende na qualidade de empacotamento das partículas e da presença de hidratos como o *Calcium aluminate cements* (CAC). Promove-se assim um endurecimento inicial e resistência mecânica mesmo antes da queima (58). As taxas de hidratação dependem do teor de CAC, presença de alumina livre e seu tamanho granulométrico. Quando em contacto com água, o cimento começa a dissolve-se e quando a saturação é completa, várias hidratos hexagonais e cúbicos cristalizam em função da temperatura (59).

Esta microestrutura é o fator responsável pelo endurecimento dos refratários e logo, pelo melhoramento das propriedades mecânicas à temperatura ambiente (59). Nas últimas décadas, o tempo de serviço de refratários de alumina tem melhorado devido à redução do teor de cimento. A razão pela qual o cimento tem sido reduzido é para prevenir a formação de compostos de baixo ponto de fusão na presença de (CaO) (58).

Os refratários são materiais cerâmicos cuja força necessária para os quebrar é muito variável, pois depende da natureza superficial e das falhas volumétricas de cada um. A fratura começa, normalmente, a partir de pequenas falhas que são descontinuidades na microestrutura, designadas de microfissuras, tanto na superfície como no seu interior. Assim, a força necessária para o material ceder depende do tamanho do defeito crítico (60).

### 3.6.1 Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão é comum na caracterização de todos os produtos cerâmicos, fornecendo informações sobre o comportamento durante a produção e as condições de funcionamento. A determinação do módulo de rutura (MOR) (60) é um dos métodos mais utilizados permitindo obter o módulo de rutura e o módulo de elasticidade.

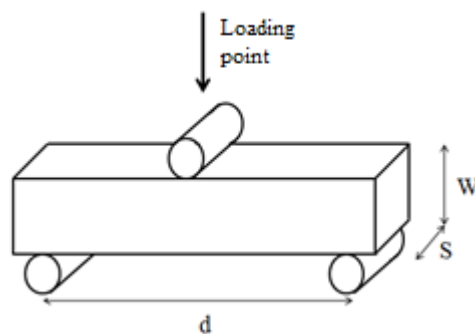


Figura 3.24 - Esquema do ensaio de flexão em três pontos, onde  $d=40\text{mm}$ ,  $S$  e  $W$  são os valores médios dos vários corpos de prova.

Os ensaios de flexão em três pontos, foram realizados na máquina universal de ensaios *Zwick 1435* (figura 3.25a) com uma célula de carga de 5 kN. Os parâmetros utilizados na realização do ensaio foram uma distância entre apoios de 40 mm ( $d$ ), velocidade constante de 2 mm/min ( $v$ ) e o raio dos apoios de 5 mm ( $r$ ).

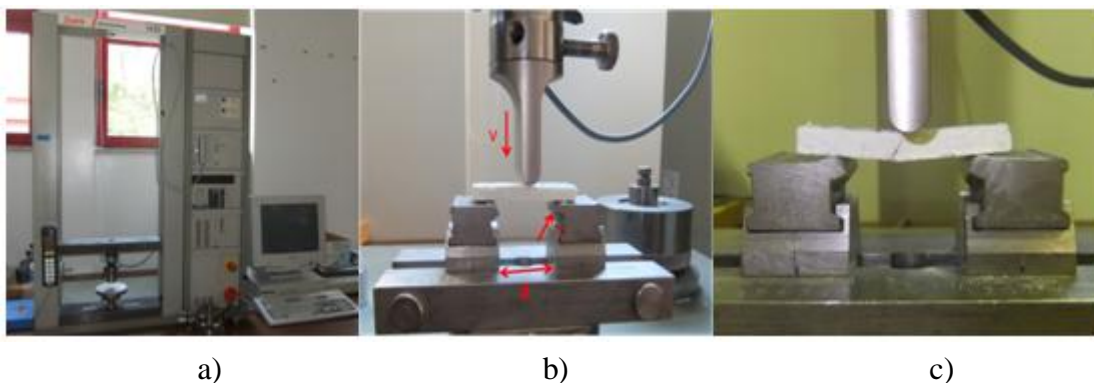


Figura 3.25 - a) Equipamento utilizado para os ensaios de fratura; b) Ensaio realizado a um dos corpos de prova; c) um dos ensaios logo após a fratura.

Para o cálculo do módulo de ruptura recorreu-se à equação 3.3

$$MOR = \frac{3F_{m\acute{a}x}d}{2WS^2} \quad (3.3)$$

### 3.6.2 Ensaios de compressão uni-axial

Os materiais cerâmicos são frágeis e a sua resistência à tração é baixa, contudo, a resistência à compressão é elevada, sendo cinco a dez vezes maior que a resistência à tração (61).

Em geral, considera-se que as cerâmicas apenas funcionam em regime elástico. Contudo, nem sempre as curvas tensão deformação são lineares. Este facto já foi observado em betões, vidros e matrizes cerâmicas. Segundo *Giovanni Bruno e Mark Kachanov*, Trabalhos realizados por *Bruno et al.*, *Pozdnyakova et al.*, e *Bruno et al.*, revelaram a não linearidade do comportamento tensão deformação em testes de compressão uni-axial em cerâmicas porosas. Comportamentos semelhantes também foram observados por *Ghassemi-Kakroudi et al.*, na flexão em refratários. As não linearidades em compressão também foram observadas em materiais geológicos por *Brace et al.*, e *Heap e Faulkner* (62).

A porosidade influencia a resistência e a plasticidade dos materiais. Os poros são descontinuidades que por um lado diminuem a resistência e por outro fornece um relaxamento das concentrações de tensões nas vizinhanças dessas descontinuidades. O estudo do comportamento da deformação induzida de materiais cerâmicos pode ser reduzido à análise da influência da porosidade na resistência dos materiais. Diversos trabalhos são realizados recorrendo à compressão uniaxial com o objetivo de estudar a deformação induzida em amostras de cerâmica com diferentes porosidades (63).

Para este ensaio, foi utilizada a mesma máquina universal (figura 3.25a) com mesma velocidade de avanço  $v = 2mm/min$ . Utilizaram-se as metades dos corpos de prova resultantes do ensaio de flexão. As faces interiores foram polidas de modo a ficarem paralelas à face exterior do corpo de prova (figura 3.26a).

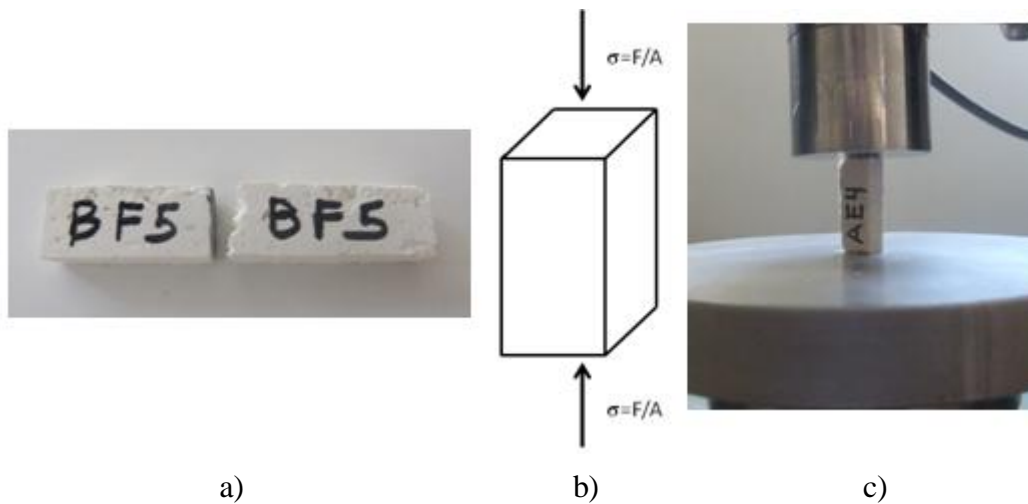


Figura 3.26 - a) Corpo de prova Coral b, 1500°C onde a metade da esquerda será utilizada para o ensaio de compressão e a da direita para o ensaio de absorção de água; b) esquema da atuação das forças de compressão; c) ensaio de compressão realizado.

Para o cálculo da tensão de compressão recorreu-se à equação 3.4.

$$\sigma_c = \frac{F}{WS} \quad (3.4)$$

### 3.7 Porosidade e absorção de água

Propriedades, como a porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e densidade de corpo são determinadas através do procedimento descrito nas normas como a *DIN 51065* e *DIN 51056* e a *ASTM C20* (64). Estas propriedades são amplamente utilizadas na avaliação e comparação das qualidades dos produtos e como parte dos critérios para seleção do uso dos produtos refratários numa variedade de aplicações industriais. Estes métodos são adequados para o controlo de qualidade, análise do comprimento das especificações e como dados para novos projetos. As amostras utilizados foram as metades (figura 3.26a) resultantes do ensaio de fratura para o cálculo dos parâmetros  $M_D, M_w, M_I$

Tabela 3.10 - Designação dos corpos de prova para ensaios de absorção de água e ensaios de compressão. A última coluna significa que são 5 C.P de cada, numerados de 1 a 5.

Legenda				
C.P.	Coral	C.P.	temperatura (°C)	Numeração
A	Coral A	D	1200	1
B	Coral B	E	1350	...
C	Coral C	F	1500	5

### 3.7.1 Massa a seco ( $M_D$ )

Para o cálculo deste parâmetro, as 45 amostras foram colocadas na estufa a 110°C durante cerca de 24 horas. De seguida pesaram-se os corpos de prova na balança (figura 3.5a).

### 3.7.2 Massa imersa ( $M_S$ )

A determinação da massa imersa foi realizada em água foi efetuado em água à temperatura ambiente. A pesagem dos corpos de prova é feita enquanto estes estão imersos em água numa balança *Oertling*.

### 3.7.3 Massa saturada ( $M_W$ )

A massa saturada foi determinada periodicamente após 0 h, 6h, 12h, 24h, 48h, e finalmente 72 horas após a medição da  $M_S$ .

Através da equação (3.5) calculou-se o volume exterior ( $V$ ), com a equação (3.7) para a porosidade aparente ( $P$ ), sendo esta a relação em percentagem entre o volume de poros abertos e o volume exterior, a equação (3.8) representa a absorção de água ( $A$ ), e por fim a equação (3.9) correspondente à densidade aparente.

$$V, \text{cm}^3 = M_W - M_S, \quad (M_W \text{ e } M_S \text{ em gramas}) \quad (3.5)$$

$$\text{Volume de poros abertos, cm}^3 = M_W - M_D \quad (3.6)$$

$$P, \% = \left[ \frac{(M_W - M_D)}{V} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

$$A, \% = \left[ \frac{(M_W - M_D)}{M_D} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

$$B, \text{g/cm}^3 = \frac{M_D}{V} \quad (3.9)$$

## 3.8 Análise química e estrutural

Para proceder à análise estrutural e das fases obtidas aquando das três sinterizações dos três diferentes corpos de prova, recorreu-se a duas técnicas amplamente utilizadas para a análise superficial de amostras, sendo elas explicitadas ao longo deste subcapítulo.

### 3.8.1 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para a análise elementar e morfologia da superfície dos corpos de prova dos vários corais, recorreu-se à técnica de microscopia eletrónica de varrimento, ou “*Scanning Electron Microscopy*” (SEM) através de um detetor de energia dispersiva “*energy dispersive detector*”

(EDX). O sistema EDS inclui um detetor de RX e um *software* de análise da energia do espectro, onde essa energia é convertida em uma diferença de potencial de tamanho proporcional aos pulsos dos elétricos característicos do RX de cada elemento. De outro modo, esta técnica consiste em um feixe de elétrons que varre transversalmente a superfície de uma determinada amostra em forma de varrimento. A interação entre a amostra e a sonda de elétrons produz vários tipos de emissões que são captados por diferentes detetores colocados nas posições apropriadas (65).

Esta técnica pode-se encontrada em diversos trabalhos onde se pretenda estudar a superfície das amostras. Por exemplo, Bruno et al (62) apresenta imagens obtidas por (SEM) onde é possível observar a distribuição de fases (áreas a branco, cinzento e preto indicam a presença de feldspato, titanato de alumínio e alumina, respetivamente). Nessas imagens é ainda possível observar a presença fissuras e micro fissuras na superfície da amostra. As referencias (58) (47) (66) e (67) recorreram a esta técnica para estudar as superfícies das amostras, sendo que na última referência constatou-se a observação dos poros.

Para realizar este ensaio, foi utilizado o equipamento *Microscópio electrónico de Varimento (pressão variável) "Hitachi S-3400N" com detector Bruker Quantax 400, software de aquisição Espirit 1.9.*

### **3.8.2 Difracção por raios X (XRD)**

A técnica de difração por raios X ou "X ray diffractometry (XRD)" tem sido um dos mais utilizados métodos na avaliação e deteção das fases cristalinas. As fases cristalinas, bem como os seus teores relativos, podem ser obtidos pela difração da localização do pico, difração do número de picos e intensidade relativa do padrão XRD (68). É um método de grande importância na análise da microestrutura, fornecendo informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais (69). Esta técnica tem a vantagem ainda de ser uma técnica não destrutiva.

Na literatura pode encontrar-se facilmente trabalhos que recorrem a esta técnica para estudar a estrutura cristalina de várias amostras. Na referência (58) por exemplo, podemos constatar com este método que, foi detetada em várias amostras com diferentes tipos de aluminas, a presença de alumina, carboneto de silício, grafite e mulita, onde a formação da mulita resulta da reação entre a alumina e a microsílca durante a sinterização. A referência (47) mostra os padrões de difração do XRD de amostras de refratários de MgO, queimados a 1000°C e 1400°C, onde a fase de espinela aparece junta com as fases de periclase, grafite e silício em todas as amostras a 1000°C, enquanto as fases AlN e SiC foram formadas, mas o Si desapareceu das amostras sinterizadas a 1400°C.

Assim, pretende-se deste modo com esta técnica analisar a estrutura cristalina dos corais A, B e C, sem estes terem sofrido qualquer sinterização, e com parar com os corpos de prova dos três corais que sofreram as três sinterizações a 1200°C, 1350°C e 1500°C de modo a estudar as fases formadas devido as sinterizações mencionadas.

O equipamento utilizado para a análise DRX a determinados C.P dos três corais foi *Rigaku DMAX III1C, tubo de cobre.* °C.

### 3.9 Expansão linear

De modo a comprovar a fiabilidade das dilatometrias apresentadas nas figuras 3.15 e 3.16, no que diz respeito à expansão ou compressão dos três corais em função da temperatura, recorreu-se à equação 3.10 para avaliar as variações dimensionais com a temperatura de sinterização. O comprimento inicial é conhecido (molde)  $l_i = 55 \text{ mm}$ , e os comprimentos finais  $l_f$ , foram determinados experimentalmente para as três composições e as três temperaturas.

$$\Delta L = \frac{l_f - l_i}{l_i} * 100 \quad (3.10)$$



## Capítulo 4

### Análise de resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados na forma de gráficos, tabelas e imagens e procede-se à sua discussão por forma a compreender o seu comportamento mecânico, porosidades e microestrutura das três composições (corais A, B e C) em função das temperaturas de sinterização. Sistematiza-se as conclusões de como as composições dos corais reciclados (B e C) se distanciam do coral A (comercial).

#### 4.1 Avaliação do Índice de fluidez

A evolução do índice de fluidez, obtidos pelo procedimento descrito no capítulo 3 e pela equação (3.2), para as três composições (corais) é muito semelhante (figura 4.1). Para escoamento forçado (1, 5 e 10 pancadas), o coral C é aquele que apresenta valores ligeiramente superiores. Deste modo, conclui-se que o efeito da distribuição granulométrica (similar para três composições) sobrepõe-se ao efeito das alterações da composição, principalmente no coral C, devido à presença de escórias e compostos de ferro.

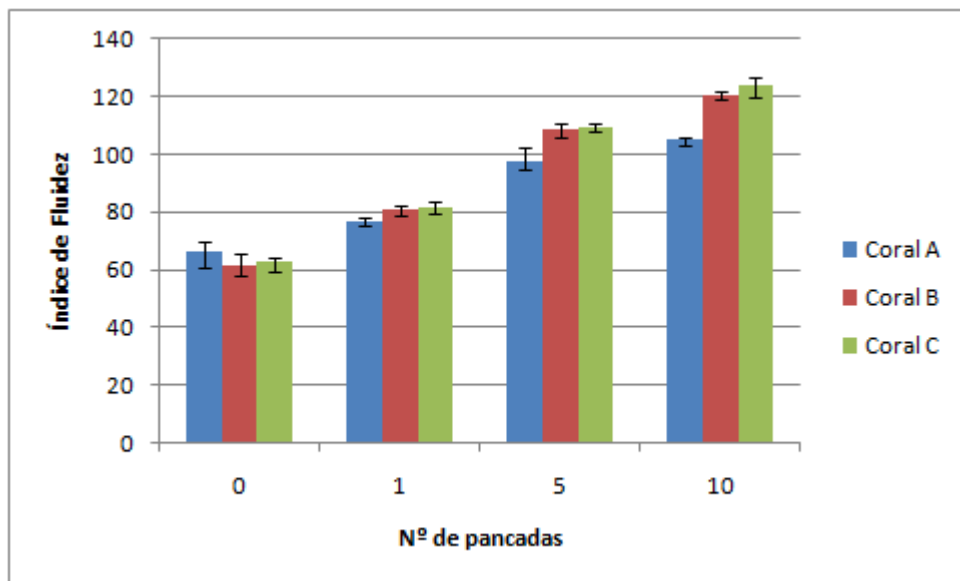


Figura 4.1 - Valores médios do índice de fluidez para os corais A, B e C em função do número de pancadas. Apresenta-se o intervalo de confiança para cada uma das composições (valores máximo e mínimo).

## **4.2 Avaliação do módulo de rutura à flexão (MOR)**

Nas figuras seguintes mostra-se a variação do módulo de rutura (MOR) para cada composição (coral) A, B ou C, e a influência da temperatura de sinterização. Aos corpos de prova mencionados na tabela 3.9, foram realizados os ensaios descritos na secção 3.6.1, tendo sido através da equação 3.3 calculado o módulo de rutura pelo método de flexão em três pontos.

### **4.2.1 Evolução (MOR) dentro do mesmo coral**

Através da figura 4.2 verifica-se que o módulo de rutura aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Tal facto verifica-se para todas as composições (coral A, coral B e coral C). Este facto era esperado, uma vez que a presença de um elevado teor de alumina e de magnésia previa a formação de fases mais resistentes em alta temperatura como a espinela.

### **4.2.2 Evolução (MOR) entre corais diferentes**

Na figura 4.2 constata-se que a composição coral A é inferior à do coral B que por sua vez é inferior à do coral C. A composição coral C apresenta uma maior tensão de rutura certamente devido à formação de fases vítreas, por exemplo o óxido de ferro, formadas pela presença de elementos com ponto de fusão mais baixo. Estas impurezas devem preencher os poros da estrutura cerâmica tornando-o mais resistente. A composição designada por coral B também pode formar algumas fases líquidas a temperaturas mais baixas, pois contém maior quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  que a composição coral A. No entanto, esta análise de elementos será discutida posteriormente.

## **4.3 Avaliação do módulo de ruptura à compressão (MOR)**

Para a realização dos ensaios de compressão aproveitou-se uma das metades dos corpos de prova, ver exemplo da figura 3.26a). A equação 3.4 foi utilizada para o cálculo da tensão de compressão. Uma das dificuldades deveu-se às irregularidades das superfícies, pois a existência de partículas grandes (agregados de 2 mm) dificultou o polimento e/ou corte dos provetes, em especialmente para os corais A e C.

Como seria de esperar, os valores médios da tensão de compressão foram ligeiramente superiores aos valores obtidos nos ensaios na flexão.

### **4.3.1 Evolução da MOR em compressão dentro do mesmo coral**

De acordo com a evolução do módulo de fratura para a mesma composição, também em compressão a resistência aumenta com o aumento da temperatura de sinterizações. Este facto, deve-se às razões explicadas na secção 4.2.1. correspondendo a ligações cerâmicas mais resistentes.

### 4.3.2 Evolução da MOR em compressão entre corais diferentes

Da figura 4.3, verifica-se que os valores da resistência mecânica da composição coral C são muito superiores aos valores dos restantes corais. Este resultado é consistente com os de flexão em 3 pontos e certamente devido à formação de fases líquidas que, mesmo em pequena quantidade, contribuem para um aumento da resistência ao material. Nos corpos de prova do coral C observa-se pequenas regiões escuras que formam pequenas fissuras na sua periferia.

Tabela 4.1 - Valores médios de resistência mecânica (flexão e compressão).

Resistência mecânica		
Coral	Flexão (MPa)	Compressão (MPa)
A 1200 °C	0,25	0,56
A 1350 °C	0,62	0,95
A 1500 °C	1,42	1,58
B 1200 °C	1,90	3,00
B 1350 °C	3,57	4,40
B 1500 °C	4,42	5,07
C 1200 °C	6,36	8,33
C 1350 °C	13,39	22,29
C 1500 °C	17,95	32,95

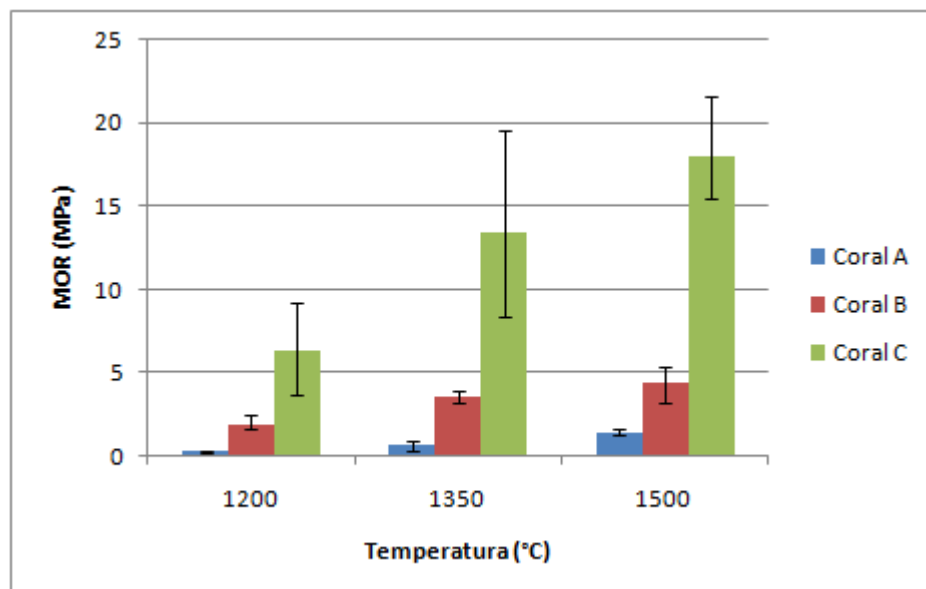


Figura 4.2 - Valores médios e intervalo de confiança dos ensaios de flexão em três pontos para os três corais nas três temperaturas de sinterização.

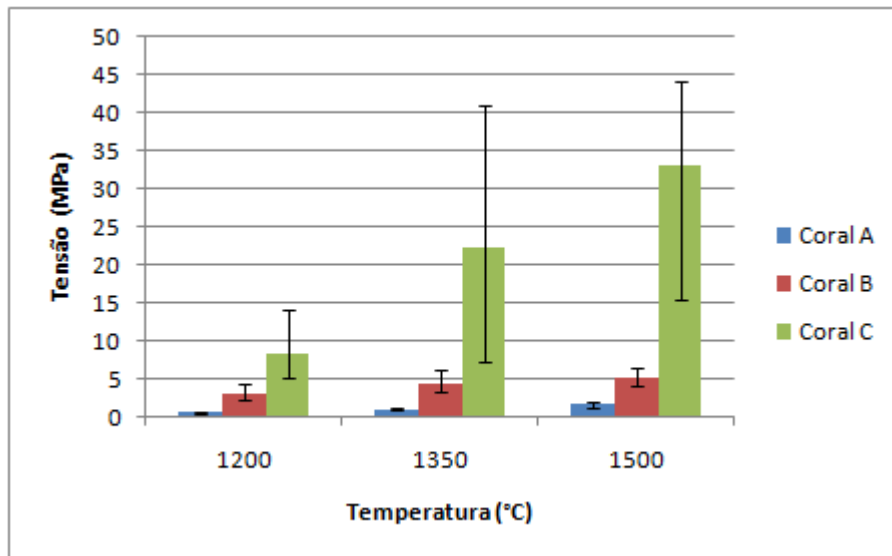


Figura 4.3 - Valores médios e intervalos de confiança da resistência à compressão para os três corais.

#### 4.4 Avaliação da expansão linear

A expansão linear forneceu dados no que diz respeito à expansão ou contração dos corpos de prova após a sinterização às diversas temperaturas, sendo assim também possível comparar estes valores com os apresentados nas dilatometrias (figura 3.15 e 3.16). Usou-se o comprimento  $l$ , equação 3.10, por este ser a maior dimensão e consequente a que está, em valor absoluto, mais sujeita ao efeito da expansão ou retração linear.

Da observação da evolução das dilatometrias seria de esperar um aumento da expansão em função da temperatura para os corais A e B, tal como foi verificado, e uma contração dos provetes do coral C. De facto, verifica-se uma contração do coral C mas apenas para a temperatura de 1500 °C.

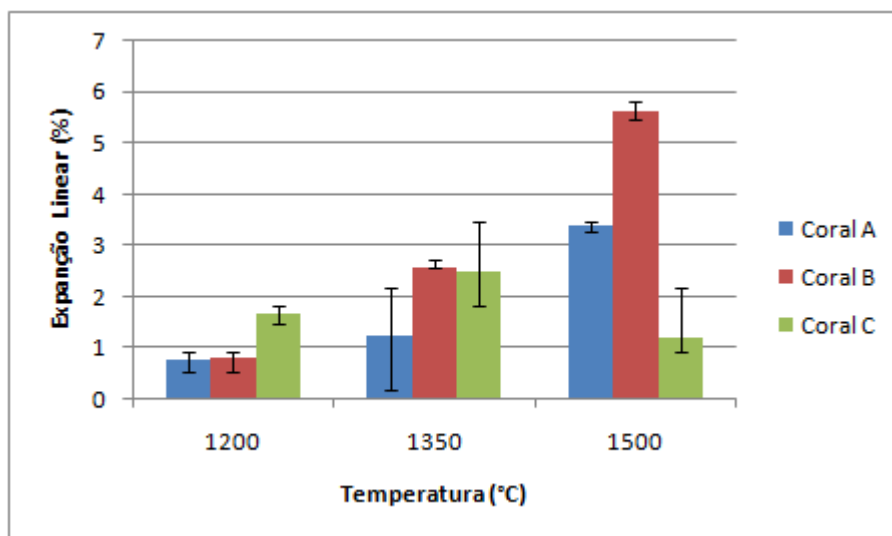


Figura 4.4 - Valores médios da variação dimensional dos corpos de prova dos três corais em função das temperaturas de sinterização.

O coral A para a sinterização a 1200 °C apresenta uma expansão média de 0,76 % (figura 4.4) enquanto a dilatometria (figura 3.15) a esta temperatura tem uma expansão de 0,51 %. Para a temperatura de 1350 °C verifica-se uma expansão de 1,24 % (0,65 % na dilatometria), enquanto que à temperatura de 1500°C houve uma expansão média de 3,38 % contra uma dilatometria de 1,30 %.

Para o coral B às temperaturas de 1200, 1350 e 1500 °C houve expansões de 0,8 %, 2,58 % e 5,64 % (figura 4.4), enquanto que na dilatometria obteve-se 0,85 %, 0,95 % e 1,05 % (figura 3.15), respetivamente. Finalmente para o coral C às temperaturas de 1200, 1350 e 1500°C verificaram-se expansões de 1,67 %, 2,47 % e 1,2 % (figura 4.4), enquanto que na dilatometria obteve-se -0,60%, -1,30% e -3% (figura 3.16), respetivamente. A maior contração da composição do coral C deve-se à presença das impurezas como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> que certamente resultam em fases líquidas, que contribui para a contração do material.

## 4.5 Avaliação dos ensaios de porosidade e absorção de água

No estudo da variação da porosidade, absorção de água e densidade dos diferentes corpos de prova dos três corais submetidos às diferentes temperaturas de sinterização, usou-se as metades (figura 3.26a) resultantes dos ensaios de flexão.

Primeiro determinou-se as massas dos provetes a seco  $M_D$ , após estes terem ido à estufa durante 24 horas a 110°C. De seguida foram determinadas as massas imersas em água  $M_S$ , e por fim as massas saturadas  $M_W$  após 3, 6, 12, 24, 48 e 72 horas. Calculou-se então a evolução da porosidade aparente, absorção de água e da densidade “Bulk density” ao longo do tempo.

### 4.5.1 Evolução da porosidade aparente

O cálculo da porosidade aparente foi feito segundo a equação 3.7, com o objetivo de avaliar a evolução da porosidade ao longo do tempo de imersão. Para os provetes do coral A, B e C a 1200°C (figura 4.5) observa-se que o coral A é a única composição que tem uma tendência de descida, para a mesma temperatura de sinterização, com o aumento do tempo de imersão. Isto deve-se ao facto dos corpos de prova do coral A de 1200°C, imersos em água, estarem a perder partículas resultante de uma consolidação deficiente. Observou-se pequenas areias que se soltavam do corpo de prova. Observando as restantes composições (corais B e C) e para as outras temperaturas de sinterização (figura 4.6 e 4.7), todos apresentam uma tendência de subida.

Assim, constata-se que a porosidade aparente, ou seja, os espaços vazios existentes dentro da estrutura dos corpos de prova tendem a aumentar com o aumento do tempo de imersão, isto para a mesma temperatura, embora este aumento seja muito pequeno. Deste modo, o coral A apresenta uma tendência de descida de 0,32 %. O coral B e C apresentam tendências de subida de 1,34 % e 2,86 %, respetivamente. Na tabela 4.2a) apresenta-se as tendências para

cada temperatura. Outro facto é a porosidade dos provetes do coral A terem aumentado entre as temperaturas de 1200 e 1500 °C variando entre 7,80 % e 18,94 %, respetivamente, e o coral B aumentou entre 20,28 % e 30,63 % e o Coral C diminuiu de 20,99 % para 19,03 % entre as temperaturas de sinterização.

#### **4.5.2 Evolução da absorção de água**

Quando imersos em água, se os corpos de prova tendem a aumentar a porosidade, seria de esperar que a absorção de água também aumentasse. Este facto foi comprovado através da equação 3.8. As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam a evolução da absorção de água para as temperaturas de 1200 °C, 1350 °C e 1500 °C, respetivamente.

No entanto, a percentagem de absorção de água é sensivelmente inferior à percentagem da evolução da porosidade para as três temperaturas. Em percentagens, as tendências da absorção de água para cada temperatura de sinterização são ligeiramente inferiores em relação aos valores da porosidade, embora todas elas apresentem uma tendência de subida, excetuando o caso já descrito do coral A, a 1200 °C. Aparentemente, fica demonstrado que a taxa de geração de poros é ligeiramente superior à taxa de absorção de água.

Para o coral A, a variação da absorção de água para todas as sinterizações foi de -0,012 %, 0,76 % e 1,38 %, respetivamente. Para as variações médias de absorção de água entre as temperaturas de 1200 e 1500 °C, o Coral A tem um aumento de 2,43 % para 6,94 %, o coral B tem um aumento de 7,71 % para 13,77 %, e o Coral C diminuiu de 8,11 % para 7,28 % (tabela 4.2b).

#### **4.5.3 Evolução da “Bulk Density”**

Para o cálculo da densidade usou-se a equação 3.9, tendo-se concluído que o inverso do ocorrido para a porosidade e absorção de água. Para todas as temperaturas de sinterização (figura 4.11, 4.12 e 4.13), todos as composições (corais A, B e C) demonstram uma redução, mesmo que ligeira, da densidade, por sua vez a única exceção do coral A à temperatura de 1200 °C (figura 4.11).

A variação da densidade de cada coral para as temperaturas de sinterização foi um aumento de 0,012 % para o coral A, -0,043 % para o Coral B e -0,092 % para o coral C. A variação da densidade dos corais entre as temperaturas de sinterização de 1200 e 1500 °C foi para o coral A de 3,22 % para 2,73 %, para o coral B foi de 2,63 % para 2,23 % e para o Coral C foi de 2,59 % para 2,61 %, respetivamente. Estes dados mostram que houve uma descida da média dos valores de densidade com o aumento da temperatura de sinterização para os corais A e B. O Coral C aquele onde os valores de densidade praticamente se mantiveram estáveis.

Tabela 4.2 - Tabelas com valores médios: a) porosidade; b) absorção de água; c) Densidade; em função da temperatura de sinterização.

T(C°)	Porosidade %		
	Coral A	Coral B	Coral C
1200	7,80	20,28	20,99
1350	15,24	24,97	20,30
1500	18,94	30,63	19,03

a)

T(C°)	Absorção de água %		
	Coral A	Coral B	Coral C
1200	2,43	7,71	8,11
1350	5,18	10,32	7,93
1500	6,94	13,77	7,28

b)

T(C°)	Densidade %		
	Coral A	Coral B	Coral C
1200	3,22	2,63	2,59
1350	2,94	2,43	2,56
1500	2,73	2,23	2,61

c)

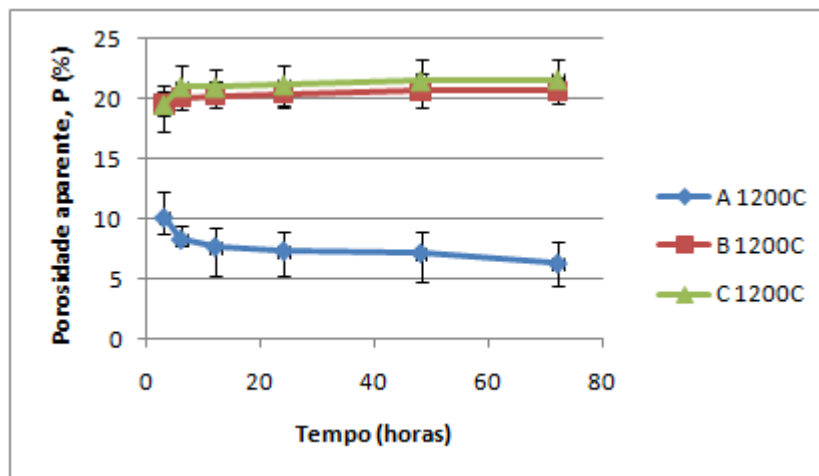


Figura 4.5 - Valores médios de porosidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1200°C.

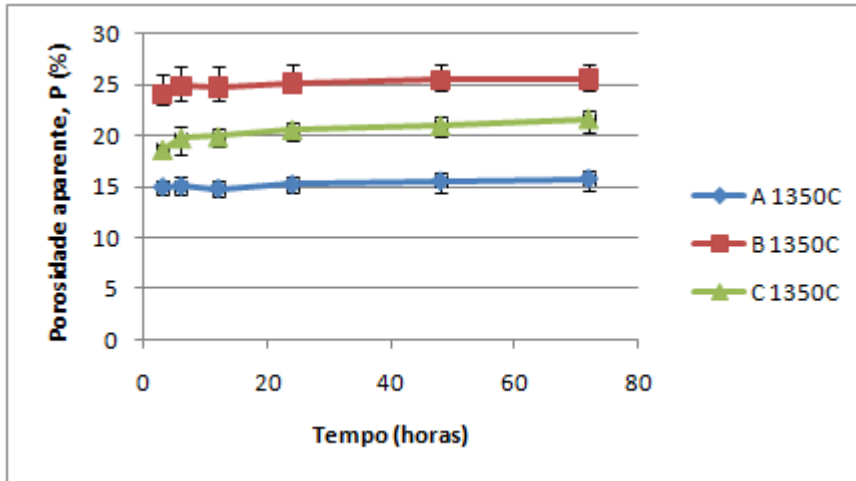


Figura 4.6 - Valores médios de porosidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1350°C.

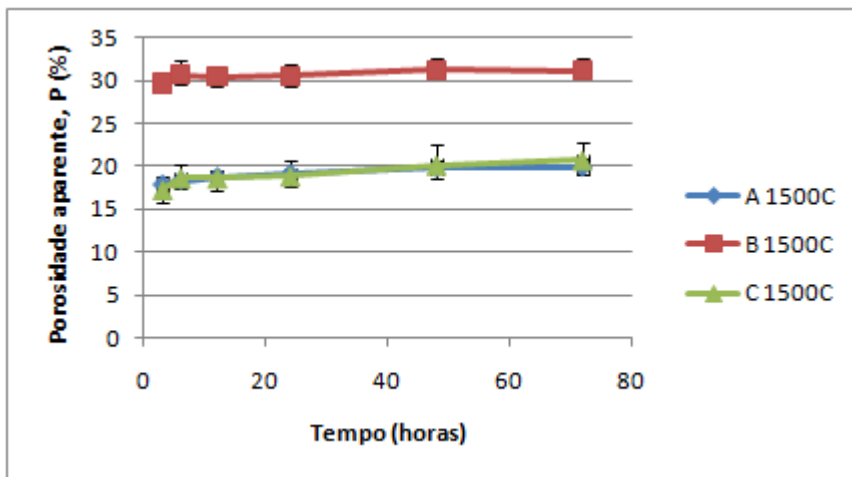


Figura 4.7 - Valores médios de porosidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1500°C.

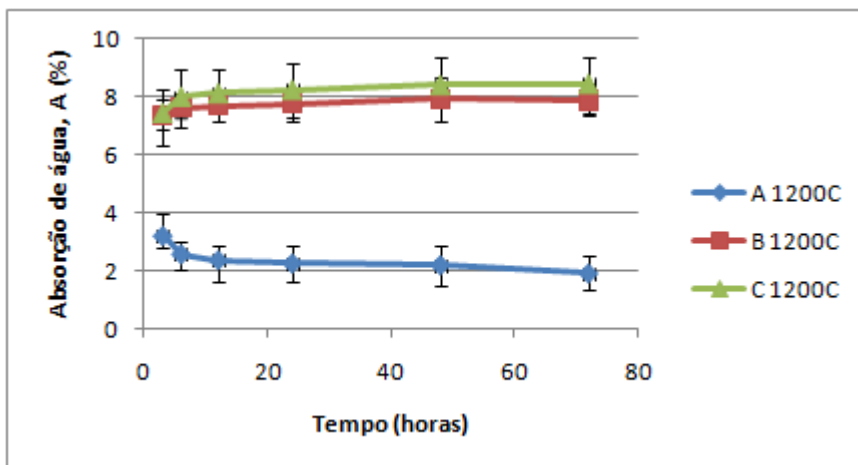


Figura 4.8 - Valores médios de absorção de água, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1200°C.

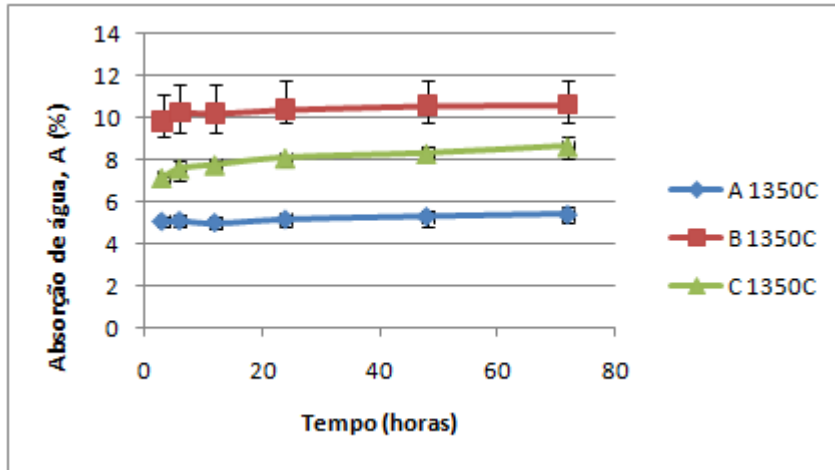


Figura 4.9 - Valores médios de absorção de água, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1350°C.

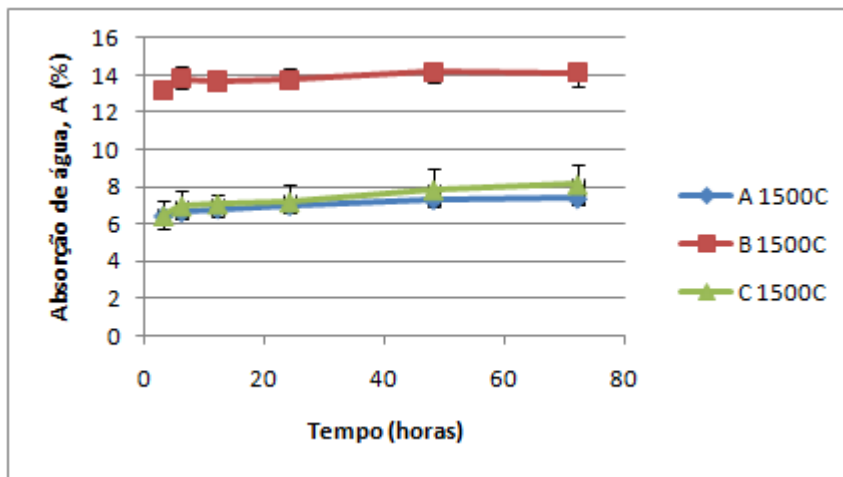


Figura 4.10 - Valores médios de absorção de água, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1500°C.

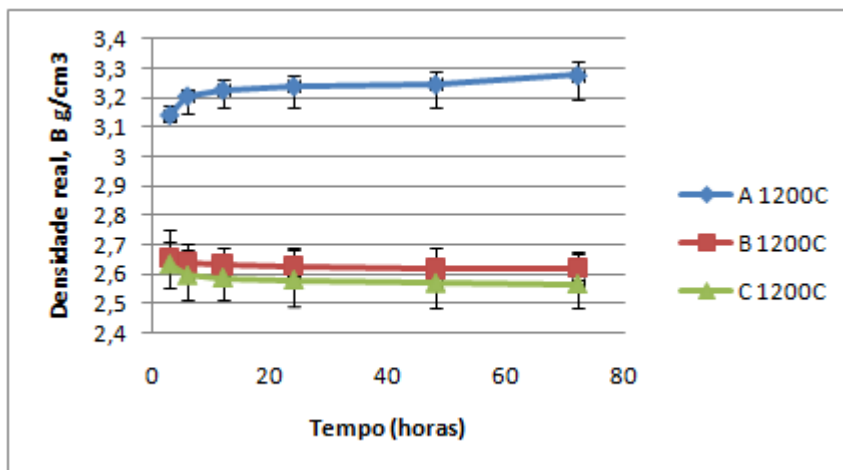


Figura 4.11 - Valores médios de densidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1200°C.

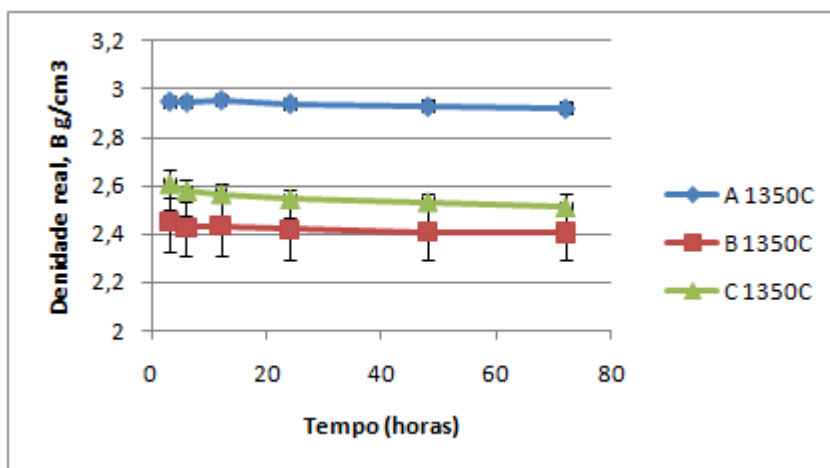


Figura 4.12 - Valores médios de densidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1350°C.

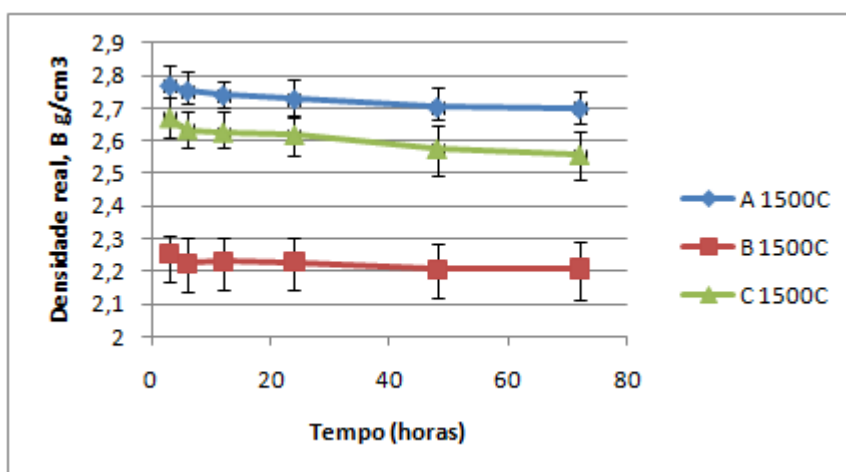


Figura 4.13 - Valores médios de densidade, para 5 provetes, de cada coral para a temperatura de 1500°C.

## 4.6 Análises DRX

As análises DRX permitem avaliar as fases presentes em função das temperaturas de sinterização a que os corpos de prova foram sujeitos. Um dos principais interesses será de perceber a evolução de possíveis estruturas como espinela ( $MgAl_2O_4$ ) e eventualmente a mulita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) sendo estas duas estruturas muito características de refratários com elevado teor de alumina, magnésia e sílica. A espinela deverá formar-se apenas em temperaturas superiores a 1200, dependendo claro esta, da composição do teor de alumina e de magnésia que neste caso estão presentes em grandes quantidades nos corais. A mulita resulta da transformação de alumina e sílica que também estão presentes, com maior predominância, nas composições dos corais B e C.

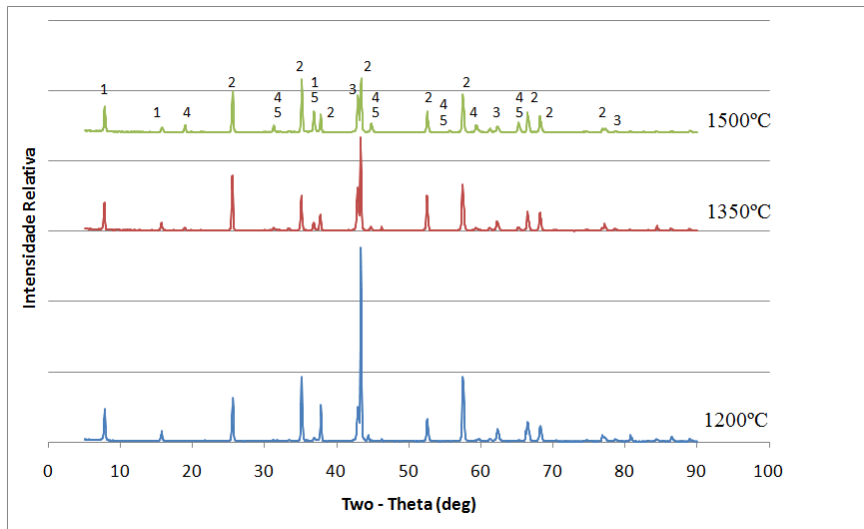


Figura 4.14 - Análise DRX do coral A para as três temperaturas de sinterização.

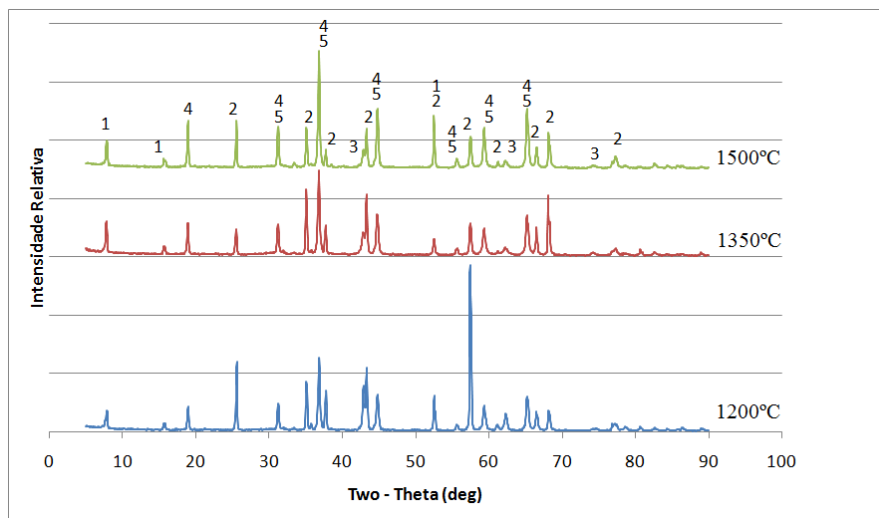


Figura 4.15 - Análise DRX do coral B para as três temperaturas de sinterização.

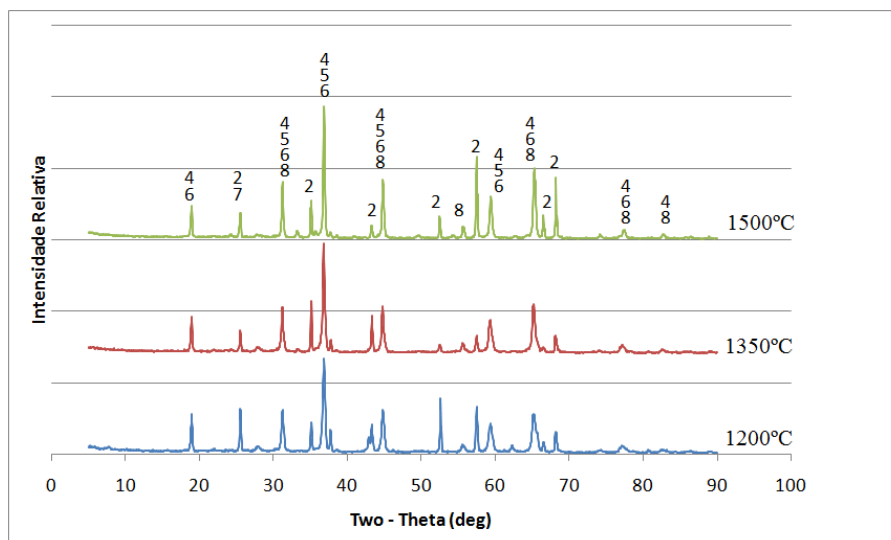


Figura 4.16 - Análise DRX do coral C para as três temperaturas de sinterização.

Tabela 4.3 - Identificação das fases presentes nas amostras

Ref	Fase	Fórmula
1	Sodium Aluminum Oxide	Na <sub>2</sub> Al <sub>22</sub> O <sub>34</sub>
2	Corundum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	Periclase	MgO
4	Spinel	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
5	Ringwoodite	(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
6	Iron Oxide	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
7	Aluminum tungsten oxide	Al <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>
8	Strontium Tin Oxide	SrSnO <sub>3</sub>

A análise DRX para o coral A (figura 4.14) identifica, a 1200°C, como a fase de maior intensidade o *corundum*, sendo esta uma estrutura preferencial da *alumina*. Tal facto, seria esperado uma vez que o coral A é maioritariamente constituído por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No coral A a 1200 °C, observa-se que existe um grande pico de *corundum*, mas, com o aumento da temperatura para 1500 °C, fica evidente a sua diminuição e, devido à transformação alumina-magnésia, a formação da *espinela*. A mesma transformação é observada no coral B. Assim, nos corais A e B, fica evidente a evolução desde a temperatura de 1200 °C, onde as estruturas cristalinas preferenciais são de *periclase* (MgO) e *corundum* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para as estruturas comuns como a *espinela* e a *ringwoodite* (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. A fase da *ringwoodite* (estrutura cristalina hexo octaédrica) é um neosilicato do grupo da *espinela*, normalmente associado a uma transformação em alta pressão da *olivina* (estrutura cristalina ortorrômbica) facilitada com a presença de H<sub>2</sub>O.

No coral A, à temperatura de 1200°C apenas foi observado a presença de *corundum*, *sodium aluminum oxide* e *periclase*, enquanto que no coral B, também à mesma temperatura (1200 °C), foi observado a presença de *espinela*, *corundum*, *ringwoodite*, *periclase* e *sodium aluminum oxide*. Em todas as análises, não foi observada a presença de *mulita*.

Na composição do coral C, embora apresente as mesmas fases, também contém diversos elementos (impurezas provenientes do metal e das escórias) com que o revestimento refratário foi contaminado. Na temperatura de 1200°C, no coral C, encontram-se as estruturas de *corundum*, *periclase*, *espinela*, *iron oxide*, *strontium tin oxide*, *aluminum tungsten oxide*, *sodium aluminum oxide*. A 1500°C aparecem todas as fases encontradas a 1200°C mais a fase de *ringwoodite*. O aumento da temperatura para 1500°C fez diminuir intensidade de alguns picos de *corundum* mas também aumentou a intensidade de outros. A fase de *espinela* aumentou de 1200 para 1500°C como esperado, bem como o *strontium tin oxide*. O *periclase* diminuiu com o aumento da temperatura e o *aluminum tungsten*, bem como o *iron oxide* e praticamente não alteraram, mantendo se os mesmos picos.

## 4.7 Análises SEM

Para se compreender melhor a organização estrutural das diferentes composições (corais A, B e C), observou-se em microscopia eletrônica de varrimento (SEM) as superfícies dos corpos de prova. As observações da microestrutura foram completadas com análise elementar (EDX) em diversos pontos e pequenas áreas, por forma a compreender quais os elementos presentes nos agregados e na matriz.

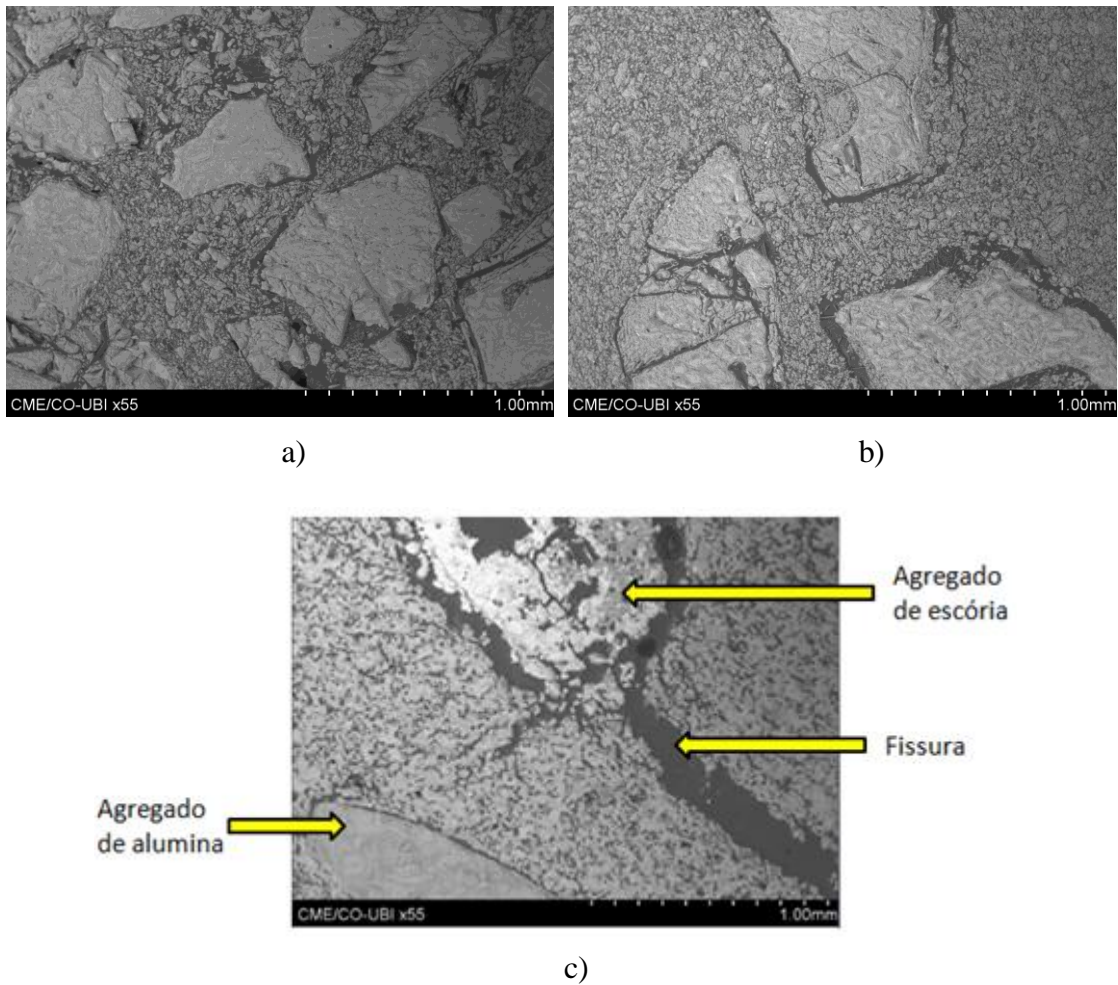


Figura 4.17 - Microestrutura da superfície dos corpos de prova sinterizados a 1500 °C (ampliação de 55x): a) Coral A; b) Coral B; c) Coral C.

Das micrografias SEM anteriores (figura 4.17a e 4.17b), pode constatar-se, à temperatura de 1500°C, a semelhança existente entre a estrutura do coral A e do coral B a 1500°C. No entanto, o coral C (figura 4.17c) apresenta diversos grãos de escória na forma de agregados e também impurezas dispersas na matriz. Verifica-se também que, aparentemente devido às alterações dimensionais com a temperatura, os grãos das escórias promovem o aparecimento de fissuras. Na imagem observa-se uma fissura no interface entre o grão de escória e a matriz e o seu posterior desenvolvimento ao longo da matriz, enquanto no interface entre agregado

de alumina e a matriz não é tão perceptível a descontinuidade. Nas imagens das microestruturas seguintes identificam-se os pontos onde se realizou análise elementar por forma a identificar os elementos mais relevantes tanto no agregado como na matriz (análise EDX).

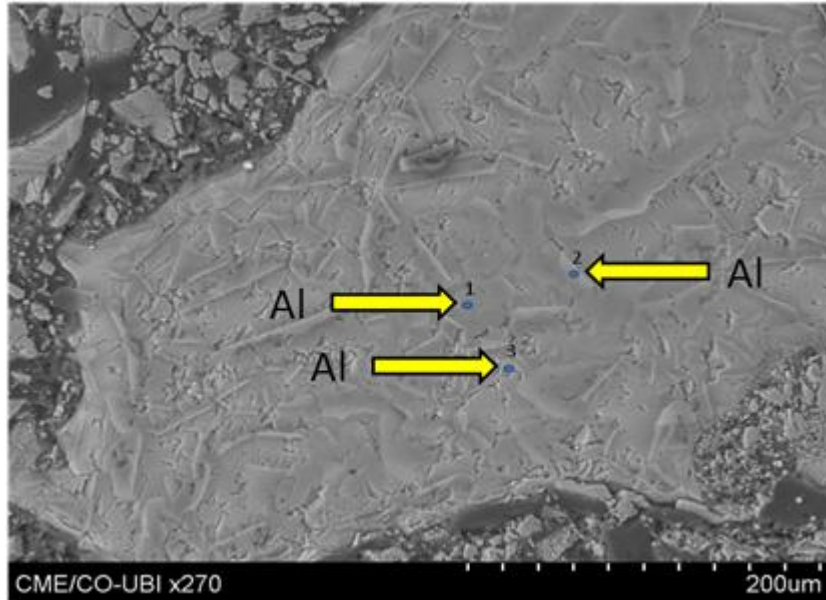


Figura 4.18 - Microestrutura com a vista parcial de um agregado do coral A, sinterizado a 1500°C, ampliação de 270x.

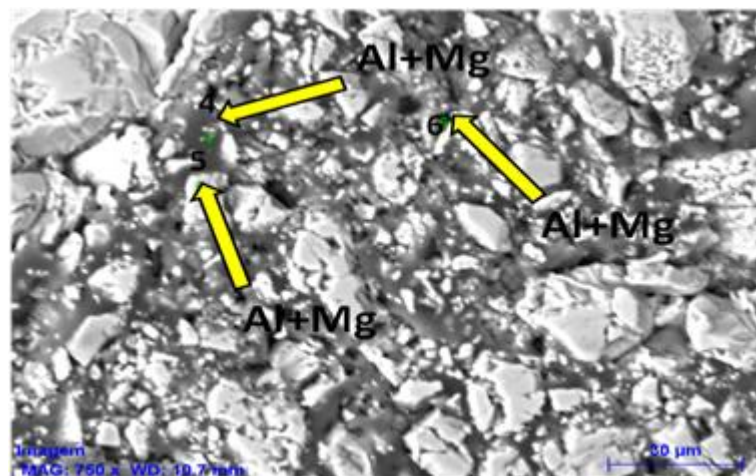


Figura 4.19 - Microestrutura com vista parcial da matriz do coral A, sinterizado a 1500°C, ampliação de 750x.

No coral A, sinterizado a 1500°C, o agregado (figura 4.18) é constituído por alumina, assim os diferentes pontos definidos nas diversas regiões do agregado levam a concluir que a análise elementar é coincidente com um elevado teor de alumínio. Na imagem com a matriz no coral A, a 1500°C (figura 4.19), observa-se o interface com o agregado, havendo por isso uma forte probabilidade de encontrar a fase de espinela, formada a partir de alumina (agregado) e da magnésia (matriz). A medida que há um afastamento do agregado, o teor de alumínio vai diminuindo e o teor de magnésio vai aumentando. Na zona do interface (figura 4.19), como

era esperado, observa-se nas zonas mais escuras, ponto 4, a fase de espinela fundida (Al + Mg) e, ponto 5, a espinela com estrutura em forma de grão.

No caso do coral A, sinterizado a 1200°C, também o agregado é constituído por um grande teor de alumina (confirma-se a presença de Al), e a matriz por um grande teor de magnésia (devido à presença de Mg), não sendo visível ainda qualquer fase de espinela (Al+Mg) para esta temperatura.

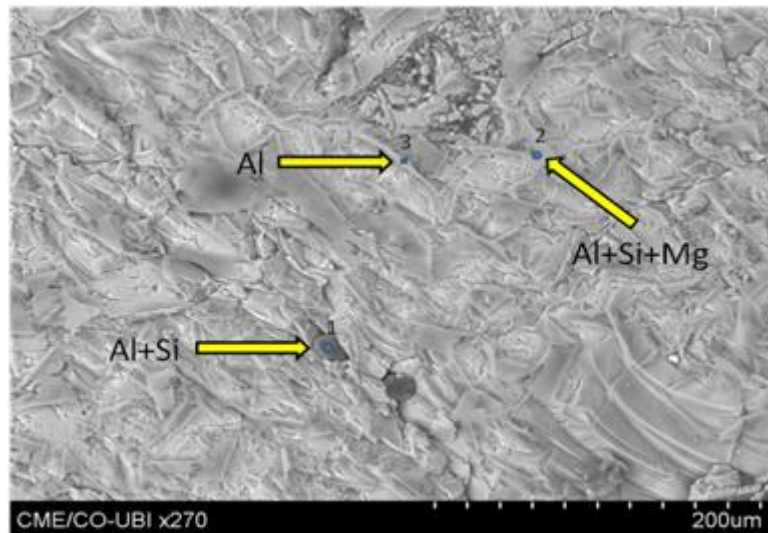


Figura 4.20 - Microestrutura com vista parcial do agregado do coral B, sinterizado a 1500°C, ampliação de 270x.

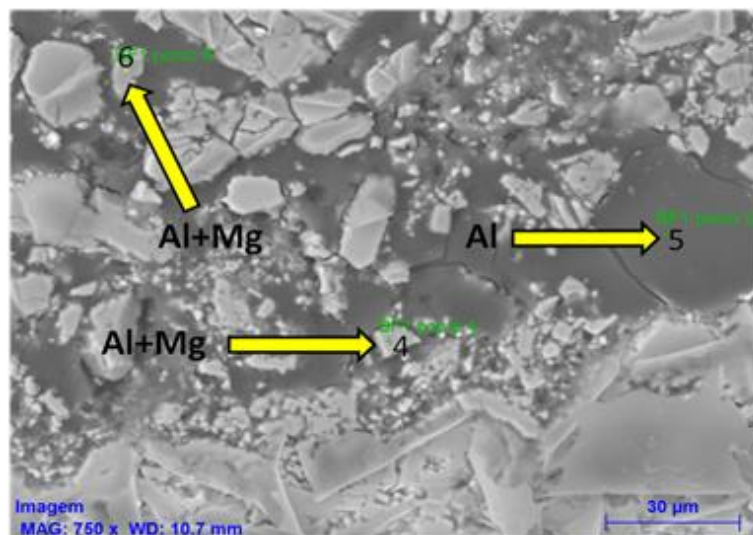


Figura 4.21 - Microestrutura com vista parcial da matriz do coral B, sinterizado a 1500°C, com ampliação de 750x.

Os agregados do coral B, sinterizados à temperatura de 1500°C (figura 4.20), são essencialmente compostos por um elevado teor de alumina, encontrando-se também em alguns pontos (pequenas regiões) com silício e magnésio. O silício aparece em maiores quantidades comparativamente ao coral A, certamente proveniente da contaminação do

metal ou da escória. Na região de interface entre o agregado e a matriz (figura 4.21), coral B a 1500 °C, nos pontos 4, 5 e 6, verificam-se teores elevados de alumínio e também teores elevados de magnésio, certamente resultante da proximidade do agregado. Deste modo são encontradas as fases de espinela (Al + Mg) essencialmente nos pontos 4 e 6. Os agregados do coral B a 1200°C, apresentam elevados teores de alumínio, apresentando também baixos teores de magnésio nas zonas de fronteira com a matriz. No entanto, na matriz deste coral B, a 1200°C são encontrados elevados teores de magnésio, em também alguns pontos com teores reduzidos de cálcio e sódio. A fase de espinela (Al + Mg) já era encontrada para esta temperatura. Nas figuras seguintes é apresentado o espectro da análise EDX realizada ao agregado do coral B a 1500°C, (ponto 3) da figura 4.20, onde mostra como já mencionado um elevado teor de alumina (figura 4.22a). A mesma análise demonstra também o espectro para a zona do interface entre o agregado e a matriz, (ponto 4) da figura 4.21 a fase de espinela, devido à presença de elevados teores de alumina e magnésio (figura 4.22b).

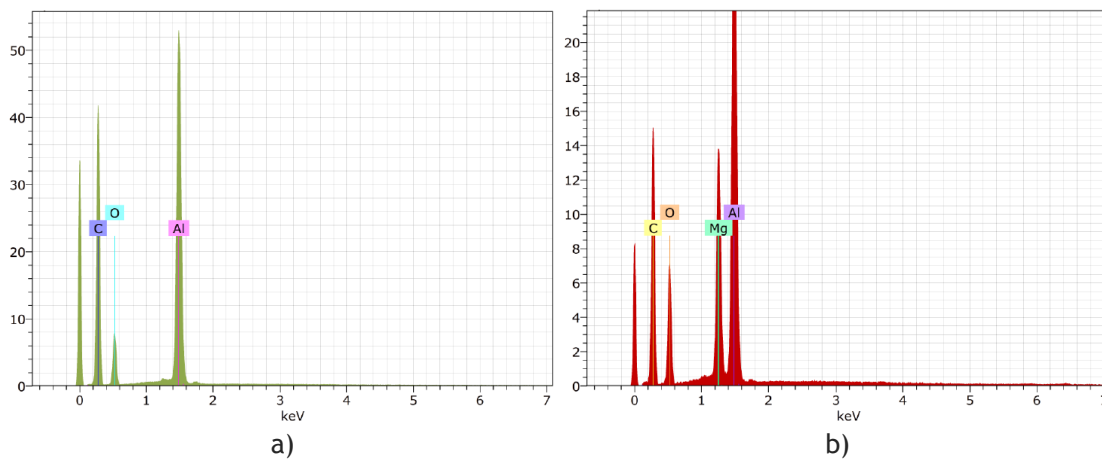


Figura 4.22 - Análise EDX realizada ao coral B a 1500°C: a) BF1 ponto 3 efetuado no agregado onde se pode constatar a presença de um elevado teor de alumina; b) BF1 ponto 4, na zona do interface entre o agregado e a matriz, onde se pode observar a presença da fase espinela.

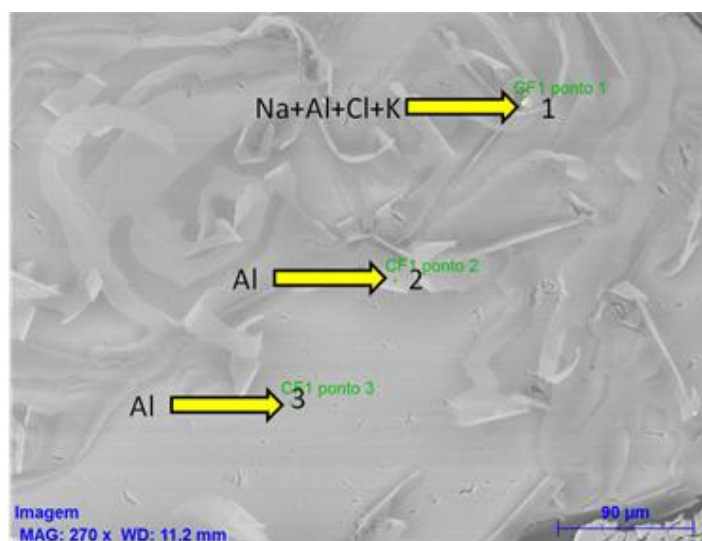


Figura 4.23 - Microestrutura com vista parcial do agregado do coral C, sinterizado a 1500°C, com ampliação de 270x.

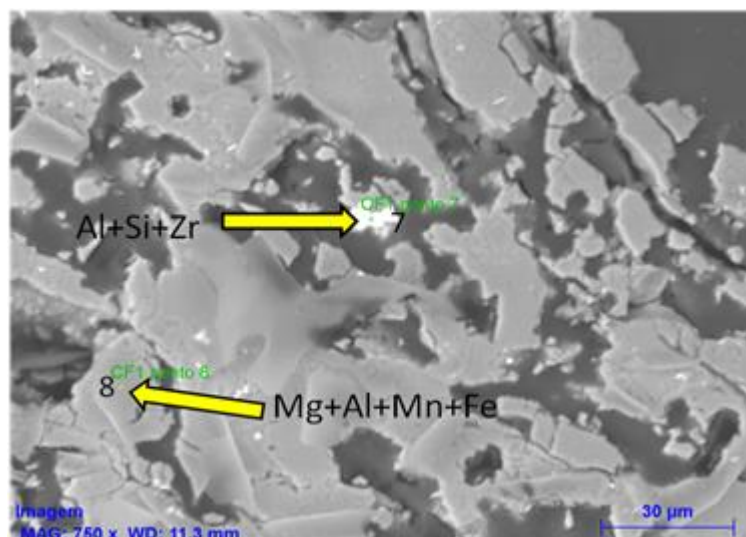


Figura 4.24 - Microestrutura com vista parcial da matriz do coral C, sinterizado a 1500°C, com ampliação de 750x.

No agregado do coral C, sinterizado à temperatura de 1500°C (figura 4.23), somente os pontos 2 e 3 apresentam elevados teores de alumínio. O ponto 1, apresenta, além de alumínio, outros elementos como sódio, cloro e potássio, certamente proveniente da contaminação das escórias. Na zona do interface observa-se a presença de alumínio e magnésio, observando-se assim a presença da fase de espinela (Al + Mg). Mas, à medida que nos afastamos do agregado começam a surgir partículas onde se encontra o manganês e ferro. Na matriz do coral C, sujeitas a 1500 °C (figura 4.24), foram detetados diversas regiões de cor branca, ponto 7, que tem um elevado teor de zircônio. Como este elemento não foi detetado na composição da mistura, na forma de óxido, nem nas outras composições referentes ao coral A e B, a sua presença deve ter origem pela contaminação do revestimento refratário pelo metal fundido. No ponto 8 (figura 4.24), também na matriz, estão presentes elementos como o alumínio, magnésio, manganês e o ferro. Estes dois últimos (Mn e Fe), eram esperados pois a sua presença tinha sido detetada nesta composição.

No caso dos agregados do coral C, sinterizado à temperatura de 1200°C, verificam-se elevados teores de alumínio, indiciando a presença da estrutura da alumina, sendo que no caso da matriz se observa a presença de elementos como o magnésio, alumínio, silício, potássio, cálcio, manganês, ferro e titânio. A fase de espinela (Mg + Al) também já encontrada no Coral C a 1200°C.



# Capítulo 5

## Conclusões

Os ensaios de caracterização realizados ao longo deste trabalho permitem tirar diversas conclusões sobre o desempenho de composições de sistemas cerâmicos de partículas duras desenhadas a partir de resíduos de desmantelamento de revestimento refratários reciclados. Foram preparadas duas composições: coral B e coral C, facilmente distinguíveis por separação manual e com consistência bem distinta devido à presença de diferentes teores de contaminantes, e comparadas com o comportamento da composição comercial designada por Coral A. Na presente seção serão discutidos os aspectos positivos e negativos dos materiais reciclados em questão.

### 5.1 Principais conclusões específicas

Um dos principais problemas de uma reciclagem eficiente está na complexidade do tratamento, seleção e separação dos resíduos. Neste trabalho foi demonstrado que através de uma separação mecânica manual, usando a cor como fator de distinção entre materiais, foi obtida uma mistura com baixos níveis de contaminação (coral B) e com composição similar à matéria-prima comercial (coral A).

O procedimento de moagem através de um moinho de maxilas demonstrou-se relativamente simples e permitiu obter as granulometrias desejadas. Os ensaios de fluidez de partículas (índice de fluidez) demonstraram que a otimização da distribuição granulométrica foi eficaz e que o comportamento reológico a seco das duas composições de partículas contendo resíduos são semelhantes ao escoamento da composição comercial coral A. Desta forma, assegura-se um comportamento semelhante na trabalhabilidade e nível de compactação das três composições.

Os resultados para a resistência mecânica do coral B (MOR entre 1,9 - 4,4 MPa) é superior ao coral A (0,3 - 1,4 MPa), sendo este um resultado interessante, uma vez que um bom comportamento mecânico é um requisito fundamental dum refratário. Note-se que os valores de resistência mecânica foram condicionadas pelo tamanho das partículas maiores (agregados) usadas na mistura (diâmetro de ~2 mm) e pelas dimensões do molde (largura de ~5 mm) havendo certamente a influência negativa do efeito de parede. Acresce ainda as limitações laboratoriais da pressão de conformação.

A composição coral C, apresentou elevada resistência mecânica (MOR entre 6,3 e 18 MPa), mas estes valores devem-se à existência de um número elevado de impurezas, que devido ao seu baixo ponto de fusão, formam fases vítreas conferindo maior resistência mecânica ao

corpo de prova. No entanto, a análise da microestrutura confirmou a existência de fissuras na estrutura da matriz devido a uma clara diferença de expansão térmica entre os constituintes.

Para os ensaios de porosidade e absorção de água, o coral B apresenta sempre valores superiores relativamente aos outros dois corais, e com o aumento da temperatura de sinterização também a porosidade aumenta. Apesar desta composição apresentar maior porosidade, e como tal, estar sujeito a uma maior permeabilidade por parte de líquidos, pode através da otimização da distribuição de partículas ser corrigida.

O coral C apresenta sempre valores de porosidade e absorção de água relativamente constantes com a temperatura da sinterização, este fato pode ser explicado pelo vasto número de elementos contaminantes (resíduos) existentes na composição, contribuindo individualmente de forma dispersa para uma evolução quase constante da resposta do material.

Para todas as composições (coral A, B e C) e para todas as temperaturas, exceção ao caso do coral A a 1200°C, foi observada a fase refratária da espinela, essencial para se obter uma elevada resistência mecânica. Também fica evidente que com o aumento da temperatura de sinterização promove-se uma maior difusão e a quantidade de espinela é crescente. Para a temperatura de 1500°C, as fases encontradas tanto no coral A como no coral B são as mesmas, desta forma, parece evidenciar-se que há viabilidade de reutilizar a composição do coral B, mesmo com finalidades refratárias.

No caso da composição do coral C, para todas as temperaturas de sinterização, foram encontradas inúmeras impurezas como o óxido de ferro, tungstênio, sódio, zircônio e estrôncio, entre outros, que não são desejáveis para fins refratários. Um eventual aproveitamento desta composição passa por uma fase prévia de descontaminação através de uma separação seletiva.

As microestruturas (análise SEM), bem como as análises elementares (EDX), demonstram que na região de interface entre o agregado e a matriz, em especial nas composições do coral A e coral B, há uma forte possibilidade de formação da fase espinela. Este fato deve-se à difusão entre os elevados teores de alumina, proveniente do interior dos agregados, e de magnésia, proveniente de pequenas partículas dispersas na matriz.

Concluindo, da comparabilidade nos ensaios mecânicos, físicos e de caracterização de superfície entre os três corais, verifica-se que os resultados para a composição do coral B, indiciam uma forte possibilidade de este ser reutilizado como material refratário.

## 5.2 Propostas de trabalhos futuros

A sugestão de viabilidade de reutilização da composição designada por coral B, se parte de um pressuposto de fácil obtenção pela separação e moagem dos resíduos de desmantelamento, carece de uma análise em escala não laboratorial. Por outro lado, a reutilização como material refratário de um volume total constituído por material reciclado pode induzir elevados número de contaminantes que após duas ou três reutilizações inviabilizariam toda a estratégia de reciclagem.

Desta forma, seguindo trabalhos implementados em escalas reais, o caminho passa pela definição de uma metodologia de aproveitamento parcial de material reciclado que seja adicionado à matéria-prima comercial. Assim reduz-se o risco e garante-se a manutenção da qualidade da produção.

Com a redução de tamanho das partículas o número de impurezas cresce de forma preocupante, assim, uma metodologia inicial pode ser a reutilização de agregados de material reciclado misturado numa matriz de matéria-prima comercial.

A composição do coral C carece de ser objeto de uma seleção de modo a remover as impurezas por meio de separação magnética, sopro, lavagem, etc, de modo a ser valorizado industrialmente, independentemente de ser para fins refratários.

No entanto, a composição do coral C pode ser valorizada em outras aplicações, em especial devido ao elevado teor de fases refratárias como  $Al_2O_3$  e  $MgO$  como substituto de areia de enchimento de caixa de caixas de moldação, em especial em áreas que não estejam diretamente em contacto com a peça.

A viabilidade de qualquer método de reutilização passa por uma análise económica prévia. A implementação de uma metodologia implica um investimento em equipamentos e recursos humanos que demoram a gerar o retorno na redução da quantidade necessária de matéria-prima e nos outros custos inerentes ao abatimento dos resíduos.



## Referências Bibliográficas

1. Group, The ad-hoc Working. "Critical raw materials for the EU", Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. 30 July 2010.
2. Semler, Charles E. Refractories - *The world's most important but least known products*. American Ceramic Society Bulletin. 2013, Vols. 93, No. 2.
3. Segadães, A. M. "Refractários". Universidade de Aveiro, Aveiro Portugal, 1997.
4. Nystrom, Halvard E., Kehr, William R. and Pollock, James. *Impediments to refractory recycling decision-making*. Resources, Conservation and Recycling. 2001, Vols. 31, Issue 4, pp. 317 - 326.
5. Scharrer, Karin. Refractories World Forum. 2013, Vols. 5, Issue 3, pp. 1.
6. Gladkikh, I. V. and Volynkina, E. P. *Assessing Secondary Raw Materials in the Production of Refractories and Heat Insulators for Metallurgy*. Steel in Translation. 2011, Vols. 41, nº10, pp. 812 -814.
7. Sadik, Chaouki, El Amrani, Iz-Eddine and Albizane, Abderrahman. *Recent advances in silica-alumina refractory: A review*. Journal of Asian Ceramic Societies. 2014, Vols. 2, nº 2, pp. 83 - 96.
8. "The World of Refractories and RHI AG as a Global Player and Reliable Partner". Prietl, T.: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010.
9. H. Fang a, J.D. Smith b, K.D. Peaslee "Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri". Resources, Conservation and Recycling. 1999, Vols 25, Issue 2, pp. 111 - 124.
10. Carniglia S. C., Barna G. L. "Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications". Noyes Publications, 1992.
11. Sugita, Kiyoshi. *Nippon Steel Technical Report No.98, "Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry"*. July 2008.
12. Buhr, A., et al. "ALMATIS GLOBAL PRODUCT CONCEPT FOR THE REFRACTORY INDUSTRY", aceso em 12/06/14 em: <http://www.almatis.com/media/4005/unitecr05-180.pdf>.
13. *Aachen 2013: Refractory minerals heading for overcapacity*. Syrett, Laura. 26 September 2013.
14. PRODUCERS, EUROPEAN REFRACTORIES. "Refractory Ceramics and Industrial Minerals are Critical for European Industry". Rue de la Montagne 17 - B-1000 BRUXELLES, May 2009.
15. *Reciclado de materiales refractarios utilizados en la siderurgia*. Medias, Jorge. Argentina, 2010.
16. Michael A. Deneen, Andrew C. Gross. *Refractory Materials: The Global Market, The Global Industry*. Business Economics. October 1, 2010, Vols. 45, No. 4.
17. Scharrer, Karin. Refractories WorldForum. 2013, Vols. 5, Issue 2, pp. 1.
18. Massari, Stefania and Ruberti, Marcello. *Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies*. Resources Policy. 2013, Vols. 38, nº1, pp.36-43.

19. Tiess, Guenter. *Minerals policy in Europe: Some recent developments*. Resources Policy. 2010, Vols. 35, n°3, pp.190 - 198.
20. Aksel'rod, L. M. PRODUCTION AND EQUIPMENT, STEELMAKING. USE OF REFRACTORY MATERIALS. CORRECTION OF TRENDS. PREDICTIONS. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2012, Vols. 53, n°2, pp. 82 - 93 .
21. Volckaert, Astrid. RAW MATERIALS FOR REFRACTORIES: THE EUROPEAN PERSPECTIVE. 2013.
22. Hayes-Labruto, Leslie, et al. *Contrasting perspective son China's rare earths policies: Reframing the debate through a stakeholder lens*. Energy Policy: 2013 Vols 36, pp. 55 - 68
23. *Integrated Refractory Education system (IRES) - an Important Pilar in the Triangel: Education - Research - Inovation*. Refractories WorldForum. Germany. 2013, Vols 5, Issue 3, pp. 37 - 40.
24. Platias, S., Vatalis, K.I. and Charalabidis, G. *Innovative processing techniques for the production of a critical raw material the high purity quartz*. Procedia Economics and Finance. 2013, Vols. 5, pp. 597 - 604.
25. Epstein, H. *A low Cost, Sustainable Source of Alumina for Thermal Insulation*. Refractories WorldForum. 2013, Vols. 5, Issue 2, pp. 69 - 74.
26. *Resource Efficiency: Global Context, European Policy Initiatives and Responses of RHI*. Drnek, Thomas and Seelig, Michaela. 4, pp 156-159, Austria, 2012, Vol. 157.
27. Richter, Frank and Seifert, Harald. *Refractory Raw Materials from the Steel Industry*. Refractories WorldForum. 2013, Vol. 2, Issue 2, pp. 83 - 86.
28. Malfliet, A., et al. *Degradation mechanisms and use of refractory linings incopper production processes: A critical review*. Journal of European Ceramic Society. 2013.
29. Smith, J.D., Fang, H. and Peaslee, K.D. *Characterization and recycling of spent refractory wastes from metal manufacturers in Missouri*. Resources, Conservation and Recycling. 1999, Vols 25, Issue 2, pp. 151 - 169.
30. HANAGIRI, Seiji, et al. *Nippo steel Technical Report n°98 . "Recent Improvement of Recycling Technology for Refractories"*. July 2008.
31. Andrzej, Andrzej, Lucyna, Obszyńska and Michał, Sułkowski. THE ISSUE OF USE OF BASIC REFRACTORY SCRAP, 2013
32. Sawada, Hitoshi, Nakanishi, Koji and Kobayashi, Ko. *DEVELOPMENT OF A MONOLITHIC REFRACTORY*. Japan
33. 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.
34. Othman, A.G.M. and Nour, W.M.N. Recycling of spent magnesite and ZAS bricks for the production of new basic refractories. 2005, Vols. 31, 8, pp. 1053-1059.
35. Arianpour, Farzin, Kazemi, Faramarz and Fard, Farhad Golestani. *Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates*. Minerals Engineering. 2010, Vols. 23, 3, pp. 273-276.
36. Boccaccini, D.N., et al. *Recycling of microwave inertised asbestos containing waste in refractory materials*. Journal of the European Ceramic Society. 2007, Vols. 27, 2-3, pp. 1855-1858.

37. Yoshimura, H.N., et al. *Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories*. *Ceramics International*. 2008 , Vols. 34, n°. 3, pp. 581 - 591.
38. Kassem, Taher S. *Kinetics and thermodynamic treatments of the reduction of hexavalent to trivalent chromium in presence of organic sulphide compounds*. *Desalination*. 2010, Vols. 258, n. 1 - 3, pp. 206 - 218.
39. Benhelal, Emad, et al. *Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry*. *Journal of Cleaner Production*. 2013, Vols. 51, n° 15, pp. 142 - 161.
40. Hong, Jinglan and Li, Xiangzhi. *Environmental assessment of sewage sludge as secondary raw material in cement production - A case study in China*. *Waste Management*. 2011, Vols. 31, n° 6, pp. 1364 - 1371.
41. TATEDA, Masafumi and FUJITA, Masanori. *Penetration analysis of elements and bioleaching treatment of spent refractory for recycling*. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, Vols. 19, n°. 9, pp. 1146 - 1152.
42. Luan, Mingming, et al. *Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation*. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012.
43. Agrawal, Archana and Sahu, K.K. *Problems, prospects and current trends of copper recycling in India: An overview*. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010, Vols. 54, n° 7, pp. 401 - 416.
44. Kayama, T. and Yoshitomi, J. *Recent trends of Refractories for Steelmaking in Japan*. *Refractories WorldForum*. 2012, Vols. 4, n. 4, pp. 40 - 44.
45. Zhu, Tianbin, et al. *Effect of nano carbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories*. *Ceramics International*. 2014, Vols. 40, n° 3, pp. 4333 - 4340.
46. Wang, Heng, et al. *Microstructures and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories with addition of microcrystalline graphite*. *Ceramics International*. 2014, Vols. In Press, Accepted Manuscript,.
47. Zhu, Tianbin, et al. *Microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories containing expanded graphite*. *Ceramics International*. 2013, Vols. 39, n°4, pp. 4529 - 4537.
48. Klauber, C., Gräfe, M. and Power, G. *Bauxite residue issues: II. options for residue utilization*. *Hydrometallurgy*. 2011, Vols. 108, n° 1 - 2, pp. 11 - 32.
49. Ferreira, J.M.F. and Olhero, S.M. *Al-rich sludge treatments towards recycling*. *Journal of the European Ceramic Society* . 2002, Vols. 22, n.13, pp.2243-2249.
50. Muñoz, Vanesa, et al. *Physical, chemical and thermal characterization of alumina-magnesia-carbon refractories*. *Ceramics International*. 2014, Vols. 40, n°7, pp. 9133 - 9149
51. *METHODS OF GRANULOMETRIC ANALYSIS. APPLICATION IN THE GRANULOMETRY CONTROL OF RAW MATERIALS*. Orts, M.J., et al. Institute of Ceramic Technology. Jaume I University Castellon. Spain, 1993.
52. Ortega, Fernando dos Santos, et al. *Influência dos Modelos de Alfred e de Andreasen Sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem*. Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa-UFSCAR, Brasil, 1997.
53. Silva, A. M. P. *"Modelação Estatística da Composição Granulométrica de um Betão Refractário de Alumina Auto-Escoante sem Cimento"*, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal. 2006.

54. ASTM C230: Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement. 2008.
55. Silva, A.G.P. and Júnior, C.A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*. 1998, Vols. 44, n.290, pp.225-232.
56. Claro, D. P. G. "Avaliação do comportamento ao choque térmico de refractários de 100% alumina", *Tese de Mestrado em Engenharia Electromecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal*. 2013.
57. Andreev, K., et al. *Compressive fatigue behaviour of refractories with carbonaceous binders*. Journal of the European Ceramic Society. 2014, Vols. 34, n°2, pp. 523 - 531.
58. Gungor, A., Celikcioglu, O. and Sahin, S. *The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories*. Ceramics International. 2012, Vols. 38, n°5, pp. 4189 - 4194.
59. D'iaz, L.A., et al. *Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions*. Journal of the European Ceramic Society. 2008, Vols. 28, n°15, pp. 2853 - 2858.
60. Defez, Beatriz, et al. *Influence of the load application rate and the statistical model for brittle failure on the bending strength of extruded ceramic tiles*. Ceramics International. 2013, Vols. 39, n°3, pp. 3329 - 3335.
61. Chiaverini, Vicente. *Tecnologia Mecânica: Materiais de Construção Mecânica, Vol. III, 2ª Edição*. São Paulo : McGraw-Hill, 1986.
62. Bruno, Giovanni and Kachanov, Mark. *Porous microcracked ceramics under compression: Micromechanical model of non-linear behavior*. Journal of the European Ceramic Society. 2013, Vols. 33, n°11, pp. 2073 - 2085.
63. Panin, S.V., et al. *Calculation of mesoscopic strain characteristics for the study of the behavior of porous ceramics under uniaxial compression*. Physical Mesomechanics. 2009, Vols. 12, n°3-4, pp. 141 - 149.
64. ASTM C20: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. (Reapproved 2005).
65. Suga, Mitsuo et al.,. *Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials*. Progress in Solid State Chemistry. 2014, Vols. 42, n° 1-2, pp. 1-21.
66. Bruno, Giovanni, Kilali, Yassine and Efremov, Alexander M. *Impact of the non-linear character of the compressive stress-strain curves on thermal and mechanical properties of porous microcracked ceramics*. Journal of the European Ceramic Society. 2013 , Vols. 33, n°2, pp. 211 - 219.
67. Gogtas, Cem, Lopez, Hugo F. and Sobolev, Konstantin. *Role of cement content on the properties of self-flowing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractory castables*. Journal of the European Ceramic Society. 2014 , Vols. 34, n°5, pp. 1365 - 1373.
68. Xing-zhong, GUO, et al. *Crystallinity and crystallization mechanism of lithium aluminosilicate glass by X-ray diffractometry*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006, Vols. 16, n° 3, pp. 593 - 597.
69. Padilha, Angelo Fernando and Filho, Francisco Ambrozio. *Técnicas de Análise Micro Estrutural* . Brasil : Hemus, 1986.

70. Pesquisa de imagens google. Besemer converter. Acedido em 14/01/2014 em: <http://www.dailymail.co.uk/news/article-1291590/Betrayal-factory-forged-Empire.html>.

71. Pesquisa de imagens Google. Open Hearth Furnace. Acedido em 14/01/2014 em: <http://www.flickr.com/photos/carnegielibrarypgh/5755365481/>.

72. Pesquisa imagens do Google. Basic Oxygen Furnace. Acedido em 14/01/2014 em: [http://www.heat treatconsortium.com/MetalsAdvisor/iron\\_and\\_steel/process\\_descriptions/raw\\_metals\\_preparation/steelmaking/basic\\_oxygen\\_furnace/basic\\_oxygen\\_furnace\\_processdescription](http://www.heat treatconsortium.com/MetalsAdvisor/iron_and_steel/process_descriptions/raw_metals_preparation/steelmaking/basic_oxygen_furnace/basic_oxygen_furnace_processdescription).

73. "Seminario Técnico ALAFAR 2013": TEMA 7: Materias primas. Accesibilidad, reciclado y síntesis, 7.3.- Materias primas procedentes del reciclaje. Gutiérrez-Campos, Delia. Hotel Holiday Inn Express- Monterrey, NL, México : s.n., 18 al 22 de Noviembre.