



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**JOÃO FILIPE CAVALCANTI LEAL**

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE AGREGADOS RECICLADOS DE**  
 **$Al_2O_3$ -SiC-C E  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>-C EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS**

**FORTALEZA**

**2020**

JOÃO FILIPE CAVALCANTI LEAL

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE AGREGADOS RECICLADOS DE  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  E  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

L471a Leal, João Filipe Cavalcanti.  
Avaliação dos efeitos da adição de agregados reciclados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C em concretos refratários / João Filipe Cavalcanti Leal. – 2020.  
123 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira.

1. Refratários. 2. Reciclagem. 3. Concretos. 4. Agregados. 5. Industriais. I. Título.

CDD 620.11

---

JOÃO FILIPE CAVALCANTI LEAL

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE AGREGADOS RECICLADOS DE  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  E  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  EM CONCRETOS REFRAATÓRIOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira

Aprovada em:10/01/2020.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ricardo Emilio (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Janaina Machado  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Suely Alves Silva  
UNIFANOR

A Deus, a minha esposa  
Miriam, as minhas filhas Raquel  
e Acsa e aos meus pais, Maria e  
João (in memoriam) por todo  
apoio. Minha eterna gratidão,  
amor e respeito.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo cuidado, por segurar minha mão nos momentos difíceis e por cada promessa que se cumpre na minha vida.

À minha esposa Miriam Leal, por todo amor, compreensão e dedicação ao longo de toda nossa história e conquistas. Pelo apoio incondicional na realização desse sonho.

Aos meus pais, Maria Leal e João Leal (in memoriam), por todo amor, cuidado, compreensão e apoio em todas as etapas da minha vida, não medindo esforços para que eu passasse por cada uma delas.

Minha enorme gratidão ao meu orientador Professor Ricardo Emilio pelo conhecimento, amizade, paciência e confiança no meu trabalho. E as professoras Janaina Machado e Suely Silva pela disponibilidade para revisão e aprimoramento desse trabalho.

Ao professor Dr. Sasaki, Departamento de Física, pelas discussões sobre as análises de fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

Ao técnico Joel Sousa, Laboratório Microscopia Eletronica do Departamento de Geologia, pela dedicação na preparação de amostras e análises de microscopia otica e microscopia eletronica de varredura.

Agradeço a todos os professores e funcionários que fazem parte do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da UFC.

À equipe de Laboratório da Saffran Refratários pela execução dos ensaios e testes físicos.

Aos gestores da CSP, Robson Alves (Gerência de Serviços da Aciaria) e Eugenio Pacelli (Gerência Técnica da Aciaria) e Kleber Beraldo (Gerência Geral da Aciaria) pelo incentivo ao desenvolvimento do mestrado para capacitação técnica.

Aos colegas de trabalho Hilder Caldas, Jean Alexandre, Josimar Alves, Romário Alves e tantos outros que ajudaram direta e indiretamente na contratação de serviços, preparação de amostras, execução das análises e testes e, por último, implantação e aperfeiçoamento de todos trabalhos desenvolvidos na CSP.

## RESUMO

Os materiais refratários após uso em aplicações industriais são historicamente dispostos como resíduos em aterros controlados. Contudo, parte desses materiais tem potencial para ser reciclada contribuindo para sustentabilidade ambiental e econômica. O grande desafio nessa área é o desenvolvimento de tecnologias a custos atrativos que viabilizem a reciclagem dos resíduos refratários. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da adição de agregados reciclados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  obtidos pela segregação, seleção e britagem de resíduos refratários de panela de gusa, carro torpedo e placas de válvula gaveta. Foram avaliadas as principais propriedades e características de corpos de provas confeccionados com concreto refratário. Resultados laboratoriais indicaram que as características e propriedades físicas não foram afetadas negativamente. Além disso, foi observado menor índice de desgaste por corrosão e maior resistência ao dano por choque térmico dos corpos de prova com adição de até 20% de agregados reciclados em comparação com corpos de prova isentos de reciclados. A análise *post-mortem* de peças revestidas em escala industrial contendo reciclados na sua composição indicou que os agregados reciclados se mantem preservados de forma que não houve efeitos negativos para as propriedades do revestimento refratário. A combinação dos resultados laboratoriais e industriais forneceram indicativos de que a incorporação de agregados reciclados, cujas características são compatíveis com o produto refratário empregado como base, é uma alternativa atrativa para desenvolver refratários com compromisso entre resistência a corrosão e resistência a fratura ao passo que o desempenho industrial das composições estudadas foram cerca de 40% superior em relação as peças, tradicionalmente, moldadas sem reciclados. Tais resultados apontam novas perspectivas para uso de resíduos refratários cuja qualidade intrínseca permite a incorporação em produtos refratários com sucesso.

**Palavras-chave:** refratários, reciclagem, concretos, agregados, industriais.

## ABSTRACT

Refractory materials after use in industrial applications are historically disposed as waste in controlled landfills. However, some of these materials have the potential to be recycled contributing to environmental and economic sustainability. The major challenge in this area is the development of cost-effective technologies that enable the recycling of refractory waste. In this sense, this work aimed to evaluate the effects of the addition of recycled aggregates of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  obtained by the segregation, selection and crushing of refractory waste from charging ladle, torpedo ladle car and slide gate plates. The main properties and characteristics of specimens made of refractory concrete were evaluated. Laboratory results indicated that physical characteristics and properties were not negatively affected. In addition, a lower corrosion wear rate and higher thermal shock damage resistance were observed for specimens with up to 20% recycled aggregates compared to specimens non-recycled material. Post-mortem analysis of Impeller KR containing recycled in their composition indicated that the recycled aggregates remain preserved so that there were no negative effects on refractory lining properties. The combination of laboratory and industrial results provided indications that the incorporation of recycled aggregates with characteristics compatible with the refractory base product is an attractive alternative to develop refractories with compromise between corrosion resistance and fracture resistance. The industrial performance of the studied compositions was about 40% higher than the traditionally molded parts without recycled. These results point out to new perspectives for the use of refractory waste whose intrinsic quality allows the successful incorporation into refractory products.

**Keywords:** refractory, recycling, concrete, aggregates, industrial.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
2	OBJETIVOS .....	13
2.1	Objetivo Geral .....	13
2.2	Objetivos Específicos .....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
3.1	Indústria de Refratários .....	14
3.2	Resíduos de materiais refratários .....	17
3.3	Reciclagem de materiais refratários .....	18
3.4	Fatores a serem considerados na reciclagem de refratários .....	20
3.5	Uso convencional na reciclagem de refratários .....	21
3.6	Estado da arte em reciclagem de refratários .....	23
3.6.1	<i>Processos de seleção automática</i> .....	26
3.6.2	<i>Desafios para consolidação da reciclagem de refratários</i> .....	29
3.7	Adição de reciclados em concretos refratários .....	30
3.8	Concretos refratários .....	34
3.8.1	<i>Componentes dos concretos refratários</i> .....	35
3.8.2	<i>Aglomerantes</i> .....	36
3.8.3	<i>Cimento de aluminato de cálcio (CAC)</i> .....	37
3.8.4	<i>Agregados</i> .....	38
3.8.5	<i>Aditivos químicos e adições minerais</i> .....	40
3.9	Introdução ao empacotamento de partículas .....	40
3.9.1	<i>Distribuição de partículas</i> .....	41
3.9.2	<i>Fatores que afetam o empacotamento</i> .....	42
3.9.3	<i>Modelo de empacotamento de partículas</i> .....	47
3.10	Mecanismos de degradação dos refratários .....	49
3.11	Introdução a corrosão dos refratários.....	50
3.12	Introdução a fratura dos refratários.....	53
3.12.1	<i>Zona de processamento de trincas em refratários</i> .....	60
3.12.2	<i>Energia total de fratura</i> .....	63
3.12.3	<i>Parâmetros <math>R''''</math> e <math>Rst</math></i> .....	64
4	MATERIAIS E METODOS .....	66
4.1	Primeira etapa .....	66

4.1.1	<i>Fluorescência de raios-X</i> .....	70
4.1.2	<i>Difração de raios-X</i> .....	70
4.1.3	<i>Microscopia eletrônica</i> .....	71
4.2	<b>Segunda Etapa</b> .....	72
4.2.1	<i>Porosidade aparente</i> .....	73
4.2.2	<i>Absorção de água</i> .....	73
4.2.3	<i>Massa específica aparente</i> .....	74
4.2.4	<i>Distribuição granulométrica</i> .....	74
4.2.5	<i>Resistência à compressão e a resistência à flexão</i> .....	75
4.2.6	<i>Resistência ao dano por choque térmico</i> .....	77
4.2.7	<i>Resistência ao ataque por escória</i> .....	77
4.3	<b>Terceira etapa</b> .....	79
4.4	<b>Quarta etapa</b> .....	81
5	<b>RESULTADOS</b> .....	84
5.1	<b>Análise mineralógica</b> .....	84
5.2	<b>Análise de fluorescência de raios-X</b> .....	87
5.3	<b>Análise microestrutura</b> .....	87
5.4	<b>Análise de distribuição granulométrica</b> .....	94
5.5	<b>Massa específica aparente</b> .....	99
5.6	<b>Porosidade aparente</b> .....	100
5.7	<b>Absorção de água</b> .....	100
5.8	<b>Resistência à flexão a temperatura ambiente</b> .....	101
5.9	<b>Resistência à compressão a temperatura ambiente</b> .....	102
5.10	<b>Resistência ao dano por choque térmico</b> .....	103
5.11	<b>Resistência ao ataque por escória</b> .....	106
5.12	<b>Teste Industrial</b> .....	109
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	112
7	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	114
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	115

## 1 INTRODUÇÃO

Os refratários usados em equipamentos de cada segmento industrial são únicos, com problemas específicos de beneficiamento, tais como, impurezas, quantidades e frequência de geração. Independente da aplicação, o refratário após uso tem potencial para reciclagem. Poucas empresas, atualmente, processam refratários após uso como um negócio, devido às distâncias entre o produtor e o usuário do refratário, ao custo de seu beneficiamento e a baixa demanda por este tipo de material.

Materiais refratários após uso representam uma fonte alternativa de matéria-prima e podem substituir matérias-primas naturais ou artificiais em algumas aplicações. O grande desafio nessa área é o desenvolvimento de tecnologias a custos atrativos que viabilizem a reciclagem total ou parcial dos resíduos refratários. Esse cenário desafiador eleva os refratários a uma posição técnica na hierarquia dos materiais, posição a qual é uma combinação de cerâmica, geologia, mineralogia e tecnologia da engenharia de compósitos. Infelizmente, esta mistura especial de ciência e tecnologia não é uma área particularmente ativa em pesquisa. Refratários se posicionam dentro de um leque da tecnologia industrial onde lucro é o objetivo em contraste ao entendimento dos fenômenos técnico-científicos.

A produção de refratários depende fortemente de matérias-primas de alta qualidade, muitas das quais estão se tornando cada vez mais escassas. A reciclagem de refratários só começou a se desenvolver nas últimas duas décadas e foi inicialmente focada principalmente na redução de custos associados com disposição em aterros. Nos últimos dez anos, a reciclagem de alto valor em novos refratários ganhou interesse devido aos benefícios de um ponto de vista econômico e ambiental. A viabilidade técnica de tal reutilização foi comprovada para muitos tipos de refratários, mas até agora só foi aplicada amplamente para um número muito limitado de materiais (HORCKMANS *et al.*, 2019). Um dos principais gargalos é a garantia da qualidade do material reciclado, que está fortemente ligada à classificação adequada. O estado da arte no setor de reciclagem é a classificação manual, que é altamente suscetível a erros (HORCKMANS *et al.*, 2019). Os avanços técnicos, como a seleção automatizada, têm o potencial de aumentar a qualidade e a disponibilidade de refratários reciclados, mas exigem mais desenvolvimento e investimentos. Ao mesmo tempo, produtores e recicladores de refratários devem

trabalhar juntos para desenvolver novas formulações para produtos refratários baseados em material reciclado. Os usuários finais refratários também devem estar dispostos a aceitar redefinições produzidas com materiais reciclados, o que exige uma mudança de mentalidade.

As recentes evoluções do mercado, com custos crescentes e volatilidade dos preços das matérias-primas, tornaram a indústria ciente dos riscos potenciais de fornecimento. Esta e outras ações relacionadas impulsionam a pesquisa e a inovação no campo da reciclagem de matérias-primas em geral e são uma excelente oportunidade para o desenvolvimento adicional da reciclagem de refratários, em particular.

Nesse sentido, este trabalho se propõe em avaliar os efeitos de agregados reciclados obtidos pela segregação, seleção e britagem de resíduos refratários de panela de gusa, carro torpedo e placas de válvula gaveta processando sua incorporação em concreto refratário comercial. A revisão bibliográfica apresentada traz contextualização cenário de consumo de refratários, bem como, a geração de resíduos refratários. Além disso, são introduzidos fundamentos teóricos visando dar entendimento das principais características e propriedades que precisam ser consideradas para o desenvolvimento de materiais refratários.

Por sua vez, as discussões e resultados apresentados a seguir são importantes para despertar o interesse no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem de refratários. Além disso, apontam novas perspectivas para uso desses resíduos refratários cuja qualidade intrínseca permite o uso direto em produtos refratários e, sobretudo, sob a ótica de sustentabilidade para os resíduos refratários que, historicamente, são dispostos em aterros controlados gerando impactos ambientais e econômicos para produtores e consumidores de refratários.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar os efeitos da incorporação de agregados reciclados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  sobre as principais características e propriedades de concreto refratário.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Caracterizar composição química, mineralógica e microestrutural dos resíduos refratários após segregação, seleção e britagem.

Avaliar os efeitos da incorporação de agregados reciclados no empacotamento de partículas.

Determinar a massa específica aparente, porosidade aparente, absorção, resistência à flexão a temperatura ambiente e resistência à compressão a temperatura ambiente.

Avaliar efeitos dos agregados reciclados sobre a resistência ao dano por choque térmico e resistência ao ataque por escória.

Avaliar em escala industrial a estabilidade do revestimento refratário contendo agregados reciclados em sua composição.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Os refratários são indispensáveis para todos os processos de altas temperaturas, como a produção de metais, cimento, vidro e cerâmica. Estima-se que até 28 milhões de toneladas de refratários gastos sejam gerados a cada ano. Apesar desses valores significativos, a reciclagem de refratários usados recebeu pouca atenção devido à abundância de matérias-primas virgens de baixo custo e aos baixos custos de descarte de materiais, em grande parte inertes. Nas últimas duas décadas, a reciclagem de refratários usados começou a receber mais atenção devido a considerações ambientais e ao aumento dos custos de aterros. No entanto, a reciclagem em aplicações como fundações de leitos de estradas ou condicionadores de escória não captura todo o valor intrínseco dos materiais. A reciclagem de maior valor como matéria-prima refratária é muito mais limitada e estimada em apenas 7%

da demanda de matéria-prima refratária. Recentemente, o aumento dos preços e os problemas de fornecimento de matérias-primas virgens de alta qualidade criaram um forte incentivo à reciclagem de refratários em circuito fechado (HORCKMANS *et al.*, 2019).

Os refratários, materiais usados nos revestimentos de fornos industriais, estão associados a uma gama muito grande de problemas ambientais. Quando se fala da influência dos refratários sobre o meio ambiente, deve-se considerar: aspectos ligados ao meio ambiente global, meio ambiente local, ambiente de trabalho e a geração de resíduos.

Como forma de diminuir a carga ambiental com a geração de resíduos, grande atenção tem sido dada à reciclagem de refugos industriais que acompanham todo o ciclo do produto, desde a matéria-prima, produção do refratário, seu uso e a disposição do resíduo final. Os refratários após uso em aplicações industriais foram historicamente dispostos como resíduos em aterros industriais. Contudo, parte dos materiais refratários usados tem potencial para ser reciclada contribuindo para sustentabilidade ambiental e econômica. O grande desafio nessa área é o desenvolvimento de tecnologias a custos atrativos que viabilizem a reciclagem total e/ou parcial dos resíduos refratários.

Esta revisão fornece uma visão geral da história da reciclagem de refratários e das principais aplicações de reciclagem, com foco especial na reciclagem de novos refratários. O processo atual de refratários gastos em vista da reciclagem de matérias-primas é discutido e uma perspectiva é dada às tendências e desenvolvimentos futuros.

### **3.1 Indústria de Refratários**

O impacto ambiental da indústria de refratários é bastante abrangente, iniciando na área de mineração, passando por empresas produtoras de matéria-prima, empresas produtoras do refratário e finalmente pelas empresas usuárias dos refratários. A tabela 1 apresenta o consumo das principais matérias primas para produção de refratários baseado em estudos realizados nos últimos anos (HORCKMANS *et al.*, 2019).

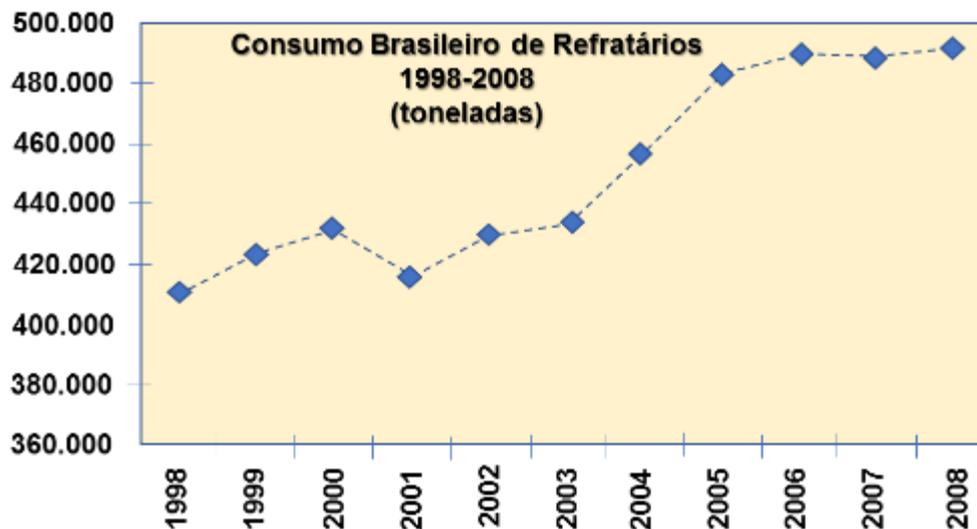
Tabela 1 – Consumo mundial de matérias primas para refratários

Materia prima	Percentual de Consumo no Mundo	Principal País de Origem
Argila refratária	46%	China
Magnesia	26%	China
Refratários reciclados	7%	
Bauxita calcinada	4%	China
Alumina fundida marron	3%	China
Dolomita	3%	USA
Alumina tabular	2%	
Alumina calcinada	2%	China
Grafita	1%	China
Cimento aluminato de cálcio	1%	
Minerais de silimanita	1%	África do Sul
Cromita	1%	África do Sul
Alumina fundida branca	1%	China
Zirconia	1%	Austrália
Carbeto de silício	0,25%	China
Sílica	0,25%	USA
Espinélio	0,25%	China
Olivina	0,25%	Noruega

Fonte: Adaptado de HORCKMANS *et al.*, 2019.

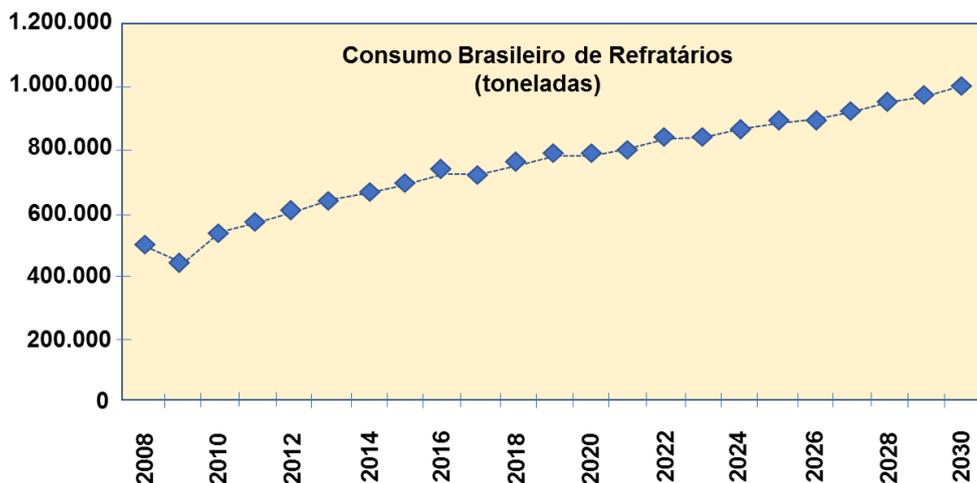
O consumo de refratários no Brasil está fortemente vinculado à indústria de metalurgia de metais, em especial a siderúrgica. No Brasil, o consumo total de refratários anual saiu de um patamar de 412 mil toneladas em 1998 para alcançar nível próximo a 500 mil em 2008 (Figura 1). A redução do consumo específico de refratários é uma tendência nacional e internacional, em 1985 eram necessários 20kg de refratários para produzir uma tonelada de aço e hoje este indicador está abaixo de 10kg, resultante do aprimoramento dos produtos e processos. Projeta-se que o consumo brasileiro de refratários deverá crescer 3,3% ao ano até 2030 (Figura 2). Esta projeção foi construída com base na expectativa de crescimento da produção de aço e cimento no período, além do crescimento do PIB e da redução do consumo específico (LOBATO, 2009).

Figura 1 – Evolução de consumo de refratários de 1998 a 2008



Fonte: adaptado de LOBATO, 2009.

Figura 2 – Projeção de consumo de refratários de 2008 a 2030

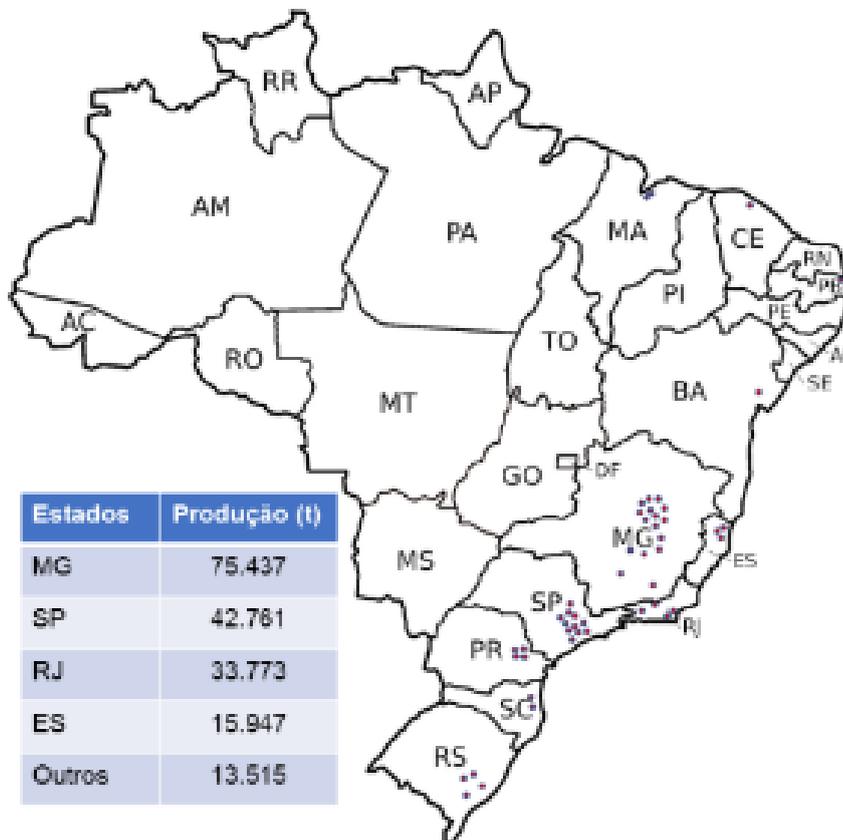


Fonte: adaptado de LOBATO, 2009.

Refratários representam um segmento estratégico de destacada importância, porque todos os processos industriais que utilizam calor dependem diretamente dos refratários, em especial a indústria de base. A indústria de refratários no Brasil é bastante consolidada, sendo que os três maiores representantes detêm 75% do mercado. O setor emprega aproximadamente 6.000 pessoas e o pátio fabril possui aproximadamente 30 unidades concentradas na região sudeste do Brasil. A indústria siderúrgica é a principal consumidora de refratários, vindo a seguir fundições de ferro e aço, cimento e cal, metalurgia de não-ferrosos, vidro entre outros. Os principais insumos minerais para produção de refratários são magnésia e alumina em suas diversas formas (LOBATO, 2009).

Conforme mostrado na figura 3 as principais empresas brasileiras na área siderúrgica possuem uma distribuição geográfica bastante concentrada na região sudeste.

Figura 3 – Localização dos principais usuários brasileiros de refratários

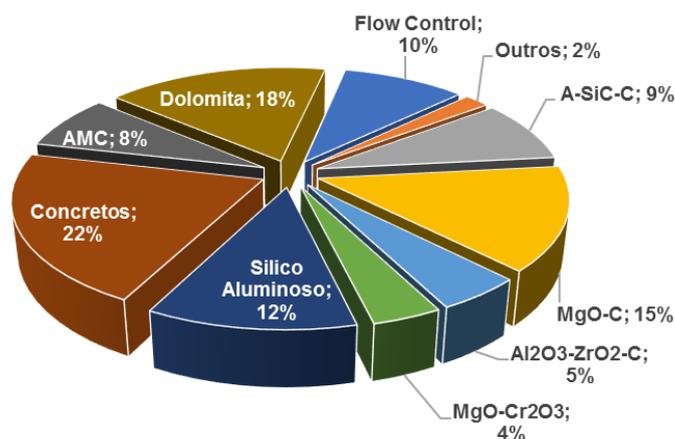


Fonte: Adaptado de DUARTE, 2005.

### 3.2 Resíduos de materiais refratários

A Indústria Brasileira de Refratários tem produzido anualmente cerca de 450.000 toneladas de refratários e estima-se que após uso, 32% desta quantidade, ou seja, 144.000 toneladas, são transformadas em sucata refratária. Parte desta sucata é processada e reciclada e parte se transforma em resíduo, inclusive da Classe I (DUARTE *et al.*, 1999). A quantidade de sucata refratária gerada na siderurgia por classe química mostra a diversidade do problema a ser gerenciado em sua coleta (Figura 4).

Figura 4 – Resíduos refratários gerados na siderurgia por classe química



Fonte: Adaptado de SÁ *et al.*, 2007.

### 3.3 Reciclagem de materiais refratários

Materiais refratários após uso representam uma fonte alternativa de matéria-prima e podem substituir matérias-primas naturais ou artificiais em algumas aplicações. A reciclagem deste tipo de material pode representar para a indústria de refratário uma oportunidade de redução de custo, reduzir a dificuldade para disposição de resíduo, atender as normas de qualidade e obter uma imagem de empresa ambientalmente correta.

Os refratários após uso em aplicações industriais foram historicamente dispostos na natureza como resíduos industriais. As razões para isto foram a falta de legislação, o alto custo associado com a sua reciclagem e a ignorância quanto aos custos ambientais de tal prática. A decisão sobre reciclar ou dispor na natureza tem sido econômica para a maioria das empresas. Cada vez mais, entretanto, as empresas de refratários têm valorizado a possibilidade de se reciclar os materiais após uso como matérias-primas nas composições de seus produtos (OXNARD *et al.*, 2000).

Poucas empresas atualmente processam refratários após uso como um negócio, devido às distâncias entre o produtor e o usuário do refratário, ao custo de seu beneficiamento e a baixa demanda por este tipo de material.

O maior usuário de materiais refratários é a indústria siderúrgica, seguida da indústria de cimento. Refratários usados em cada um dos equipamentos de cada segmento de mercado são únicos, com problemas específicos de beneficiamento, tais como, impurezas, quantidades e frequência de geração. Independente da aplicação, apenas uma parte do refratário após uso tem potencial para reciclagem, pois além da

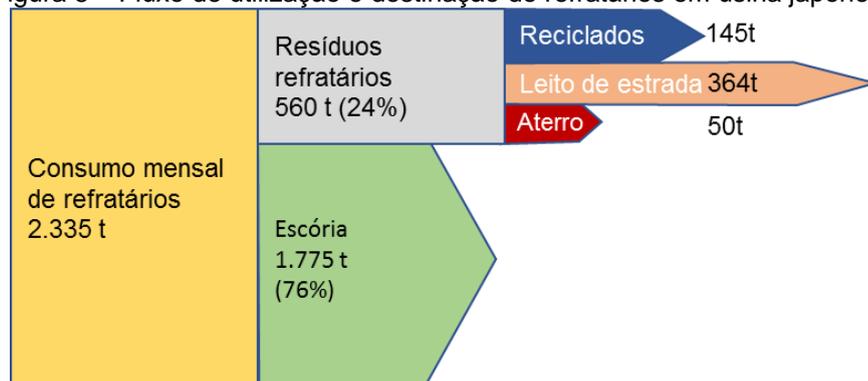
parte que é consumida no processo, parte é contaminada durante uso, armazenamento ou transporte. A contaminação pode ser oriunda do processo (escória, sais aderidos ou infiltrados no refratário), de reações que ocorrem durante o uso (metais reagindo formando carbetos ou nitretos) ou alterações provocadas pelo processo (cromo trivalente passando para cromo hexavalente, que é carcinogênico).

Tijolos são em geral mais fáceis de reciclar em relação a materiais monolíticos. O uso de âncoras e fibras metálicas tornam estes materiais mais difíceis de serem reciclados. Independentemente do tipo de refratário, é essencial que o material esteja o mais limpo possível, diminuindo os custos de beneficiamento e aumentando o leque de aplicações (ISHIKAWA & TAOKA, 2000; SASAKI, 2005).

Materiais refratários removidos de fornos de vidro podem ser adicionados até um certo percentual durante a fusão da matéria-prima. Outro exemplo de reciclagem na indústria de vidro é o processo desenvolvido para lixiviar refratários cromo-magnesianos usados nos regeneradores, removendo os sulfatos infiltrados como impurezas. Durante este processo de lixiviação, o cromo hexavalente é também removido do refratário. Os grãos assim tratados podem ser reutilizados como matéria-prima (KIDO, 2000, SASAKI, 2005).

A indústria siderúrgica japonesa tem direcionado esforços para reaproveitamento de todo resíduo de material refratário conforme as características e propriedades de cada produto. Conforme mostra a figura 5 (HANAGIRI *et al.*, 2008), parte dos resíduos tem sido reutilizada como matéria-prima para fabricação de novos refratários (26% - 145 t/mês), outra parte é empregada em pavimentação de estrada e/ou corretivo de solo (65% - 364 t/mês) e, por último os resíduos inutilizáveis são dispostos em aterros controlados (9% - 50 t/mês).

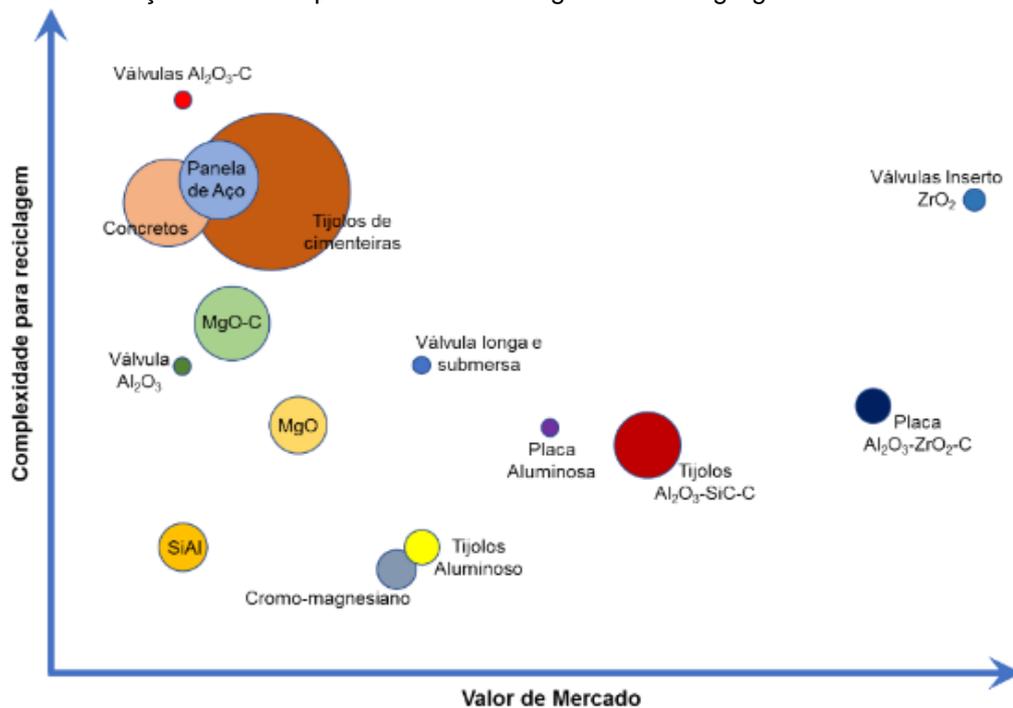
Figura 5 – Fluxo de utilização e destinação de refratários em usina japonesa



Fonte: Adaptado de HANAGIRI *et al.*, 2008.

Na figura 6, é apresentada a relação entre potencial de venda/reaproveitamento e o valor agregado por tipo de refratário. Essa relação é baseada na complexidade de selecionar e preparar o resíduo de refratários face ao preço pago pelo mercado. Refratários com maior complexidade e menos nobre apresentam dificuldade para comercialização e/ou reaproveitamento como matéria-prima para novos produtos (LIMA, 2010).

Figura 6 – Relação entre complexidade de reciclagem e valor agregado de resíduos refratários.



Fonte: Adaptado de LIMA, 2010.

### 3.4 Fatores a serem considerados na reciclagem de refratários

A classificação da sucata refratária é um importante passo para a sua reciclagem. Uma abordagem para se reaproveitar sucatas refratárias pode ser (ISODA *et al.*, 2001):

- Geográfica: definição de áreas de ação de acordo com a distribuição geográfica dos geradores de sucata refratária e/ou dos locais de processamento.
- Por mercados: definição de áreas de atuação seguindo a distribuição de geradores de sucata refratária que pertençam ao mesmo grupo, por importância, do cliente e/ou solicitação (Siderurgia, Cimento, Vidro, Não Metais)
- Por tipo de sucata: definição de áreas de atuação de acordo com o tipo de

sucata refratária gerada em cada cliente (tijolos x monolítico)

- Segmentação por equipamentos: Siderurgia (Alto Forno, Carro Torpedo, Panela de Gusa, Panela de Aço, Convertedor, RH e Outros)

Os refratários apresentam problemas específicos para serem reciclados:

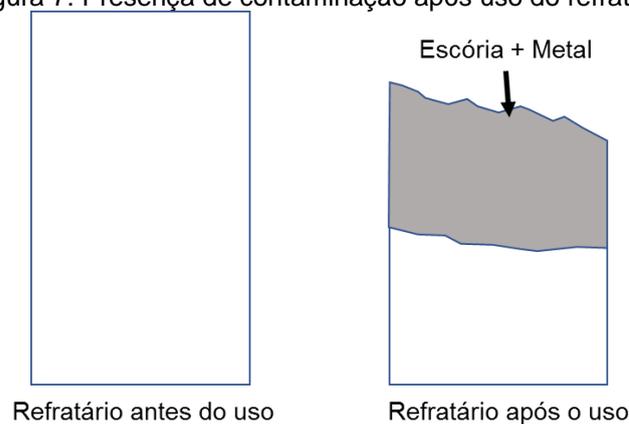
#### **Reciclagem de resíduos refratários gerados no fabricante**

- Descartes gerados no produtor são de origem conhecida;
- Em geral, não possuem contaminações;
- Os custos de processamento são menores, pois em geral envolvem apenas estocagem, moagem e classificação;
- Podem ser dosados em pequenas quantidades, na proporção em que são gerados.

#### **Reciclagem de resíduos refratários gerados após uso**

- Descartes gerados no cliente, em geral, possuem contaminações (Figura 7);
- Descartes gerados no cliente são muitas vezes de origem desconhecida;
- Os custos de processamento são maiores, pois em geral envolve as fases de demolição, seleção, limpeza, moagem, classificação, estocagem e transporte;
- Podem ser taxados de impostos.

Figura 7: Presença de contaminação após uso do refratário.



Fonte: Adaptado de DUARTE, 2005.

### **3.5 Uso convencional na reciclagem de refratários**

Os resíduos de materiais refratários têm sido tradicionalmente reciclados da seguinte forma (TAKAHASHI *et al.*, 2000; YOSHIDA *et al.*, 2002; ISODA *et al.*, 2001):

**Reciclado como refratário:**

- dosagem em refratários.
- uso de pedaços após corte.
- produção de grãos eletrofundidos.
- outros.

**Reciclado em aplicações alternativas:**

- fabricação de ferro-ligas.
- fabricação de cimento Portland.
- agregado para concreto de construção civil.
- condicionamento de escória.
- fabricação de vidro.
- correção de solo, etc.

**Resíduo industrial:** Possuem legislação ambiental específica quando classificados como resíduos. Após separação das contaminações (escória e metal) as aplicações têm sido consideradas:

- Refratários silico-aluminosos

Matéria-prima na fabricação de cimento portland e de alguns tipos de vidros; agregado para construção civil; substituição de chamotes sílico-aluminosos na fabricação de refratários silico-aluminosos menos nobres.

- Refratários aluminosos

Matéria-prima na fabricação de cimento Portland e de alguns tipos de vidros; agregado para construção civil; substituição de chamotes aluminosos e bauxitos na fabricação de refratários aluminosos menos nobres.

- Refratários magnesianos

Matéria-prima na fabricação de certos ferro-ligas e cimento Portland, correção de solo, condicionamento de escória e em refratários na substituição de sinter de MgO em massas magnesianas menos nobres.

- Refratários dolomíticos

Condicionamento de escória e correção de solo.

- Refratários cromo-magnesianos

Fabricação de ferro-cromo, condicionamento de escória e em refratários na fabricação

de massas básicas menos nobres.

Observações: as recomendações acima são genéricas e cada caso deve ser analisado separadamente; refratários contendo piche, resina, fibras metálicas deverão receber tratamento diferenciado.

### 3.6 Estado da arte em reciclagem de refratários

Devido a preocupações com a toxicidade do cromo, os refratários contendo cromo gasto foram os primeiros a atrair atenção para reciclagem, com pesquisas desde o início dos anos 80 (FANG *et al.*, 1999). O aumento da conscientização ambiental, o aumento dos custos com o descarte de resíduos e a diminuição da disponibilidade de espaço para aterro aparentemente despertaram interesse na reciclagem de outros tipos de refratários uma década depois, com vários pedidos de patentes relacionados à reciclagem de refratários publicados após meados dos anos 90 (Tabela 2). Nos EUA, um estudo maior para identificar opções de reciclagem e reduzir o aterro, com publicações relacionadas relatando a caracterização de refratários usados e o desenvolvimento de técnicas para reciclá-los, foi iniciado também neste momento (FANG *et al.*, 1999; SMITH *et al.*, 1999).

Tabela 2 – Número de patentes de reciclagem de refratários

Anos	Canada	China	França	Alemanha	Japão	Coreia do Sul	Estados Unidos	Total
1985-1989				1				1
1990-1994					2			2
1995-1999	1		2	3	3		1	10
2000-2004			1		11	1	1	14
2005-2009		6			11	1		18
2010-2014		20			8			28
2015-2016		10			2	2		14

Fonte: Adaptado de HORCKMANS *et al.*, 2019.

O interesse pela reciclagem varia muito entre os países e questões relacionadas ao estresse local sobre recursos e opções de aterro. No Japão, a reciclagem refratária já foi estudada e posta em prática em larga escala após a crise do petróleo na década de 1970 (SUGITA, 2008) com exemplos de reciclagem refratária na produção de refratários mostrados em 1999 (NAKAMURA *et al.*, 1999). Atualmente, 99% dos resíduos refratários ainda eram depositados em aterros nos EUA (FANG *et al.*, 1999), onde o interesse na reciclagem de refratários era limitado

devido à falta de fortes forças econômicas ou ambientais, devido ao baixo custo com aterro.

Uma das aplicações mais difundidas para tijolos refratários gastos é o uso como agregados de base de estrada. No entanto, a lixiviação de metais pesados, como o Cr, deve ser avaliada antes do uso para evitar o impacto ambiental (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2010). A pré-hidratação também pode ser necessária para evitar problemas de expansão durante o uso, principalmente para tijolos de magnésia. A rápida hidratação e desintegração dos tijolos de dolomita os tornam inadequados para esse uso.

Tijolos básicos como dolomita e magnésia são comumente usados como formador de escória ou condicionador em processos metalúrgicos (NAKAMURA *et al.*, 1999). Tradicionalmente, cal metalúrgica e dolomítica são adicionadas para aumentar a saturação de MgO da escória nos fornos elétricos a arco para reduzir o ataque refratário. Foi demonstrado que a substituição da cal dolomítica por refratário gasto de MgO-C leva a maior MgO na escória e no aumento da vida útil refratária (CONEJO *et al.*, 2006; LULE *et al.*, 2005), desde que sejam tomados cuidados para determinar a dosagem adequada (LUZ *et al.*, 2013). A prática de reciclagem de refratário de MgO-C gasto em EAF foi testada e implementada em locais industriais e hoje é considerada uma prática metalúrgica recomendada (CONEJO *et al.*, 2006; KWONG E BENNETT, 2002; LULE *et al.*, 2005). O uso de refratários gastos como condicionador de escória tem muitos benefícios, como redução de custos com aterros, economia de energia, vida útil mais longa do refratário e economia de fundentes.

Os refratários gastos de magnésia-cromo foram reciclados como sucata para produção de metais cromados (SMITH *et al.*, 1999). Os tijolos Dolomita, em particular, devem ser neutralizadores do solo rápidos e eficazes (SMITH *et al.*, 1999) e têm sido utilizados em canteiros de flores (HANAGIRI *et al.*, 2008). Outras aplicações mencionadas na literatura são a reciclagem como matéria-prima para a fabricação de clínquer para cimento (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, preocupações com a segurança do suprimento, devido à forte posição de mercado da China, e aumentos acentuados de preços de matérias-primas refratárias aumentaram ainda mais a atenção para a reciclagem de refratários. O aumento da atenção à reciclagem levou a um forte declínio no aterro de resíduos refratários. Por exemplo, no Japão, a indústria siderúrgica fez esforços consideráveis para aumentar a reciclagem, e até 90% ou mesmo 100% de reciclagem é alcançada

(HANAGIRI *et al.*, 2008). No entanto, os refratários usados ainda são principalmente reciclados em aplicações de baixa qualidade, como materiais de leito de estrada e agregados em tijolos ou ladrilhos novos, resultando na perda de matérias-primas valiosas. Entretanto, ainda era relatado que a prática comum de aterros até muito recentemente, por exemplo, no Irã (ARIANPOUR *et al.*, 2010) e Espanha (FERREIRA *et al.*, 2015).

### Processamento

A reciclagem como matéria-prima refratária é possível para diferentes tipos de refratários, sem perda de funcionalidade, desde que a composição química seja bem conhecida e que a qualidade possa ser garantida. Isso explica a necessidade de uma classificação e pré-tratamento adequados.

A planta de reciclagem de ponta para resíduos refratários geralmente inclui, pelo menos, duas etapas. Em uma primeira etapa, os resíduos refratários são pré-classificados de acordo com o tipo de refratário. A pré-triagem geralmente é feita manualmente e é sabido que, mesmo após esse processo de triagem, diferentes tipos de materiais refratários são frequentemente misturados e contaminados com grandes pedaços de metal de ferro e material de escória (HANAGIRI *et al.*, 2008). A segunda etapa consiste, portanto, no tratamento mais automatizado dos fluxos refratários pré-classificados por exemplo: trituração, peneiramento, separação magnética e separação de cores com o objetivo de remover impurezas, como ferro, escória e peças indesejadas de material refratário.

No passado, a maioria das inovações tecnológicas no processamento de refratários se concentrou na segunda etapa, a purificação das frações pré-classificadas. Mais recentemente, a atenção mudou também para o primeiro passo e são feitas tentativas para automatizar o processo de classificação.

A classificação manual depende do conhecimento prévio das propriedades dos refratários correntes e da experiência do operador. Por exemplo, a separação de refratários  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$  e  $\text{MgO-C}$  é baseada na densidade mais baixa, cor acinzentada e cobertura de ferrugem do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$  (CONEJO *et al.*, 2006; LULE *et al.*, 2005). Essa abordagem é viável somente peça a peça e, mesmo assim, é altamente suscetível a erros devido à presença de poeira e outras contaminações, além de limites à identificação visual. Além disso, o ambiente empoeirado e o grande peso dos tijolos criam condições não ideais de trabalho. Dentro da indústria, há, portanto, uma forte demanda por automação na etapa de pré-classificação, para

aumentar a precisão e a velocidade do processo de classificação, além de melhorar as condições de trabalho.

Um sistema automatizado de classificação em linha, capaz de identificar diferentes tipos de material refratário sem conhecimento prévio, também permitiria o agrupamento de grandes quantidades de material, contornando assim um impedimento importante à reciclagem industrial de refratários, ou seja, as pequenas quantidades a serem recicladas. plantas individuais (NYSTROM *et al.*, 2001). Os resíduos refratários são tipicamente gerados em quantidades relativamente pequenas em comparação com outros resíduos, como poeira ou escórias, tornando a reciclagem menos econômica (SMITH *et al.*, 1999).

Alguns sistemas foram desenvolvidos com base na classificação de cores. Uma das tentativas anteriores usou uma câmera computadorizada para classificar com base em escala de cinza, mas teve a desvantagem significativa de que os tijolos tinham que ser esmagados e analisados um de cada vez, a uma taxa de 5 s por amostra (KWONG E BENNETT, 2002). Obviamente, isso não é adequado para implementação industrial. Uma patente de 2011 descreve um sistema baseado em medições automáticas de cores com uma câmera CCD (dispositivo acoplado a carga) para classificar refratários gastos com base na descoloração devido à abrasão (CHON *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2010). No entanto, com base nas informações limitadas disponíveis, isso parece ter como objetivo principal separar diferentes qualidades de refratários dentro de um determinado tipo e, portanto, não é capaz de substituir o processo de classificação manual.

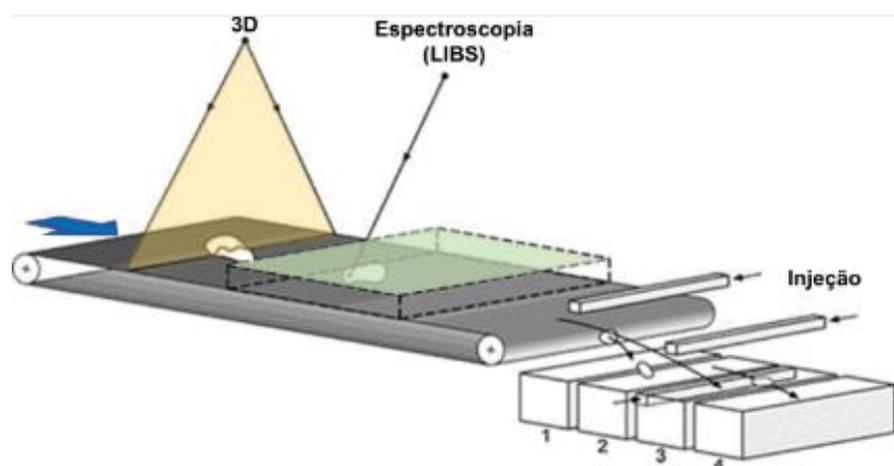
### 3.6.1 Processos de seleção automática

Em geral, a classificação de cores dos refratários é dificultada pela descoloração dos refratários gastos devido às camadas de poeira, bem como pela aparência semelhante dos refratários quimicamente distintos. Por exemplo, MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C e Dolomita-carbono, todos têm uma aparência negra devido à presença de grafite. A composição química fornece informações mais confiáveis, mas técnicas de medição de superfície, como a fluorescência de raios-X (FRX), têm dificuldade em lidar com o fato de que a camada superficial não é representativa para a composição em massa devido a poeira e à interação com a escória. Além disso, a baixa sensibilidade do FRX para elementos leves como Mg e Al leva a longos tempos de

medição (na ordem de minutos) para serem consideradas confiáveis, impraticáveis para aplicação industrial. Nos últimos anos, vários sistemas de classificação foram desenvolvidos usando LIBS (Espectroscopia de Ruptura Induzida a Laser) como sistema de identificação de material. O LIBS usa um laser pulsado para remover uma pequena porção da superfície de um material, tipicamente penetrando cerca de  $100\mu\text{m}$  de profundidade na amostra, eliminando assim grande parte da interferência da superfície.

As densidades de alta potência atingidas na região focal (na faixa de  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ), o material é aquecido a temperaturas acima de  $10.000^\circ\text{C}$  e excitado para um plasma. A identificação é baseada na detecção de linhas de emissão espectral de elementos específicos (CONNEMANN *et al.*, 2016). Um sistema genérico de classificação LIBS é mostrado na figura 8.

Figura 8: Esquema de classificação LIBS



Fonte: Adaptado de HORCKMANS *et al.*, 2019.

Os objetos estão se movendo da esquerda para a direita em uma correia transportadora a velocidades de até  $5\text{ m/s}$ . Uma câmera 3D mede a posição e o formato das partículas. Um feixe de laser pulsado (LIBS) irradia as partículas em um volume de medição de  $600 \times 600 \times 250\text{ mm}^3$ . A luz de plasma induzida por laser que emerge da partícula é avaliada espectroscopicamente e uma decisão de classificação é tomada em alguns milissegundos. A ejeção pode então ocorrer por ex. por ar pressurizado. Ao contrário do FRX, o LIBS tem uma alta sensibilidade para elementos leves, como Mg e Al, que são de particular importância para a identificação de fraturas (GUMPENBERGER *et al.*, 2011).

O analisador LIBS elementar on-line pode ser usado na indústria para controle de qualidade em lotes de minério e, também pode ser usado para refratários processados. Atualmente, as aplicações na indústria de refratários limitam-se à triagem automática de minério de magnesita em diferentes graus, dependendo do teor de Ca e Si, com tamanho máximo de 20 a 30 cm (BARYSHNIKOV *et al.*, 2016).

Em 2006 foi desenvolvido sistema de identificação a laser que permite classificação de tijolos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$  e  $\text{MgO-C}$  a uma taxa de pelo menos 2 toneladas por hora (GUMPENBERGER *et al.*, 2011). A contaminação da superfície foi tratada colocando manualmente um lado limpo para cima. Outro sistema LIBS, desenvolvido está em testes industriais desde 2015. Esse sistema é baseado em medições lineares de LIBS para analisar e classificar material refratário com base no conteúdo de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (FEIERABEND E STISSEL, 2016).

As camadas contaminadas são removidas manualmente antes que os tijolos entrem no sistema e a classificação é feita mecanicamente. O sistema atinge >95% de precisão na classificação a uma velocidade da correia de 3 m/s ao classificar as classes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ ,  $\text{MgO-C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  (GUNTHER *et al.*, 2016).

Mais recentemente, foi desenvolvido na Europa um novo sistema LIBS apresentado na figura 9, que visa separar todos os principais tipos de refratários usados na indústria siderúrgica. Ao contrário das técnicas convencionais LIBS, nas quais o raio laser está em uma posição fixa, tanto a amostra sob investigação quanto o raio laser estão em movimento. Para evitar perturbações na identificação do material por contaminações da superfície, o laser consiste em dois componentes que são separados no tempo, um para limpeza e outro para a medição analítica, mas localizado no objeto em movimento. Assim, uma camada de contaminação com uma espessura da ordem de  $100\mu\text{m}$  pode ser penetrada (CONNEMANN *et al.*, 2016).

Em testes preliminares com o equipamento desenvolvido foi possível classificar 30 toneladas de tijolos mistos de dolomita, magnésia e alumina a uma vazão de 10 toneladas/h (velocidade da correia 10 m/s). A precisão da classificação foi validada por análise das frações de saída (magnésia e dolomita), que foram encontradas para atender às especificações, exceto por uma pequena excedência do teor de  $\text{SiO}_2$  na fração dolomita. O último foi provavelmente devido a impurezas na matéria-prima original (HORCKMANS *et al.*, 2019).

Figura 9: Equipamento demonstrativo desenvolvido na Europa (REFRASORT)



Fonte: HORCKMANS *et al.*, 2019

Uma variedade de processos foi desenvolvida com base na classificação de trituração e tamanho (MATSUSHITA *et al.*, 1996), com purificação adicional da fração triturada para remover metal e escória por separação magnética (FUJI *et al.*, 2003; KUMAMOTO E EGASHIRA, 2001) ou identificação de cores (TSUTSUI *et al.*, 2003). A triagem é particularmente útil para a atualização se a contaminação for reunida em uma determinada fração de tamanho de partícula. O ferro e a escória são removidos das partículas trituradas por separação magnética usando ímãs de banda ou de tambor (BRADLEY, 2016). Um sistema alternativo utiliza um sistema de classificação baseado em cores para separar o ferro e a escória (HANAGIRI *et al.*, 2008).

Para tijolos de MgO-C contendo pó de alumínio adicionado como antioxidante, é necessária uma pré-hidratação para eliminar problemas com a formação de fissuras durante a nova produção de refratários. As rachaduras são causadas pela hidratação expansiva de carbonetos Al e nitretos formados a partir do alumínio durante o uso do refratário. Um tratamento de pré-hidratação baseado na introdução de vapor superaquecido foi publicado em 1998 (HORCKMANS *et al.*, 2019) e posteriormente seguido por outros tratamentos de pulverização de tijolos de MgO-C com vapor pressurizado.

### 3.6.2 Desafios para consolidação da reciclagem de refratários

Os exemplos dados ilustram que a reciclagem de refratários gastos na nova produção de refratários provou ser tecnicamente possível. Para alguns tipos de

refratários, como o MgO-C, a reciclagem é prática comum há mais de uma década. No entanto, apesar das vantagens óbvias e da viabilidade técnica, os refratários reciclados ainda representam apenas 7% da entrada de matérias-primas (HORCKMANS *et al.*, 2019).

Uma das principais questões é a garantia da qualidade e a competitividade de custos dos produtos reciclados. Para uma produção viável, um fornecimento adequado e estável a longo prazo de matérias-primas secundárias consistentemente de alta qualidade deve ser fornecido. Ao mesmo tempo, os produtores de refratários acham que os materiais reciclados devem ser significativamente mais baratos que os materiais virgens, devido à menor qualidade percebida e ao maior risco. Com a atual classificação manual de pequenos lotes, cada um exigindo controle de qualidade individual e os baixos preços de mercado para produtos primários, a reciclagem economicamente viável só pode ser alcançada com a mais alta qualidade e refratários fáceis de classificar, como MgO-C, que tornam apenas uma fração menor do volume total. Os baixos custos de disposição de resíduos para esse tipo de material e as pequenas quantidades de resíduos refratários por fábrica limitam ainda mais a viabilidade econômica (HORCKMANS *et al.*, 2019).

Outras ameaças à reciclagem de refratários são a falta de clareza e consistência da legislação relativa ao manuseio, tratamento e transporte de resíduos através das fronteiras dos países e os encargos administrativos. Os avanços técnicos podem contribuir para superar essas ameaças. A seleção automatizada, por exemplo, tem o potencial de tornar o processo de reciclagem mais barato e mais confiável, resultando em qualidade mais alta e verificável. Esse sistema também é capaz de lidar com fluxos de entrada mais diversos, sem conhecimento a priori, e permite o agrupamento de diferentes fontes para atingir massa crítica. Como tal, esses sistemas podem melhorar significativamente a competitividade de custos da reciclagem de refratários.

### **3.7 Adição de reciclados em concretos refratários**

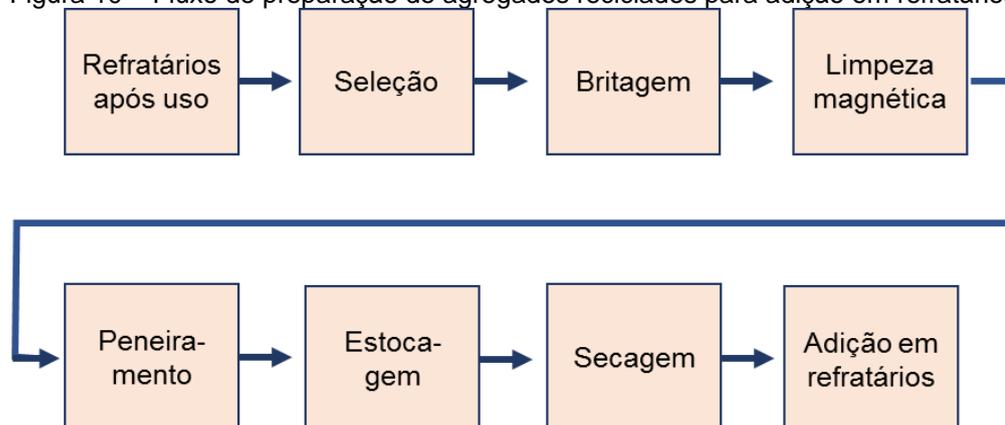
A indústria siderúrgica japonesa é a pioneira no desenvolvimento de tecnologias para redução do consumo de refratários, bem como, também, reciclagem de refratários (HANAGIRI *et al.*, 2008; MARUYAMA *et al.*, 2012; HAGIWARA *et al.*, 2004; SASAKI *et al.*, 2005). A seguir são apresentadas algumas literaturas disponíveis

sobre o assunto. Pesquisadores de siderúrgica japonesa desenvolveram nos últimos anos trabalhos nessa área empregando conceitos de 3R para redução e reciclagem de resíduos refratários (HANAGIRI *et al.*, 2008). Os principais conceitos da tecnologia de redução de consumo e reciclagem de 3R são:

- **Reduzir:** controle das variáveis de processo que aumentam o desgaste dos refratários e implantação de técnicas de reparo para prolongar a vida útil do revestimento refratário.
- **Reuso:** aplicar os refratários após uso como matérias primas para o processo, ex.: condicionador de escória.
- **Reciclar:** reutilização dos refratários após uso com algum beneficiamento visando incorporar em produtos refratários novos.

A reciclagem de resíduos refratários inicia-se pelo pré-tratamento dos resíduos conforme fluxo mostrado na figura 10 (HANAGIRI *et al.*, 2008; MARUYAMA *et al.*, 2012).

Figura 10 – Fluxo de preparação de agregados reciclados para adição em refratários



Fonte: Adaptado de HANAGIRI *et al.*, 2008.

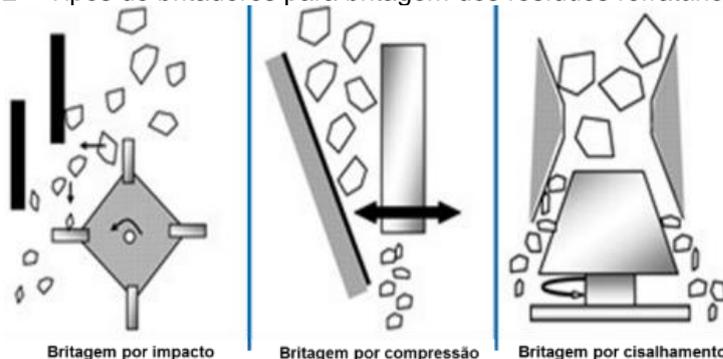
Logo após demolição e/ou descarte dos refratários após uso faz-se necessário a separação e seleção das partes contendo escória e metal oriundos do processo. Esta etapa é importante e requer cuidado especial para evitar baixo rendimento do processo de reciclagem (Figura 11).

Figura 11 – Etapa de separação/seleção primária dos resíduos refratários

Fonte: HANAGIRI *et al.*, 2008.

A etapa seguinte é a britagem dos resíduos refratários a granulometrias adequadas para a adição como agregados reciclados em concretos refratários (Figura 12). Para tal operação podem ser empregados diversos tipos de britadores conforme tamanho e características dos resíduos refratários.

Figura 12 – Tipos de britadores para britagem dos resíduos refratários

Fonte: Adaptado de HANAGIRI *et al.*, 2008

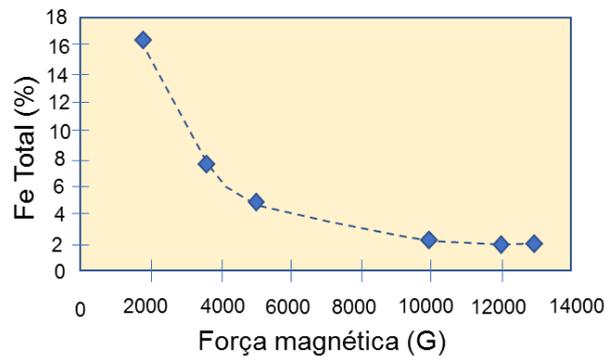
Ao concluir a britagem dos resíduos refratários é necessária estocagem temporária dos agregados em baias distintas visando manter segregação de famílias de refratários para garantir compatibilidade com aplicação final (Figura 13).

Figura 13 – Estocagem dos resíduos refratários

Fonte: HANAGIRI *et al.*, 2008

Segundo MARUYAMA *et al.*, (2012) alguns resíduos refratários requerem etapa adicional de seleção empregando separador magnético que permite segregar partículas metálicas contidas nos agregados reciclados, sobretudo, nos agregados de granulometria mais fina. No trabalho desenvolvido por HANAGIRI *et al.*, (2008) utilizando separador magnético foi possível identificar a influência da força magnética do equipamento e o teor de Fe Total das amostras de agregados reciclados (Figura 14).

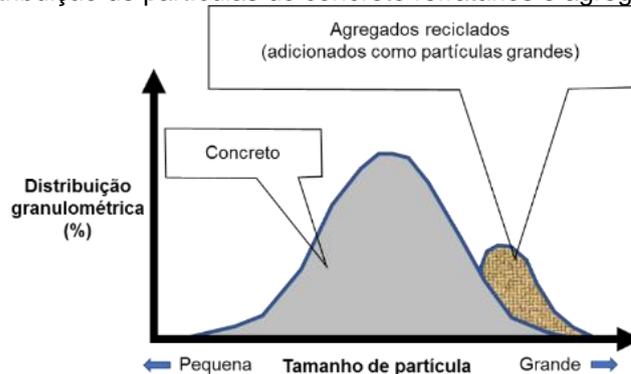
Figura 14 – Influência da capacidade do separador magnético e teor de FeT



Fonte: Adaptado de HANAGIRI *et al.*, 2008

De acordo com a literatura (HANAGIRI *et al.*, 2008), os resíduos refratários com características compatíveis com produtos refratários novos apresentam potencial de uso como agregados reciclados incorporados em granulometria mais grossa em percentual adequado (Figura 15).

Figura 15 – Distribuição de partículas do concreto refratários e agregados reciclados



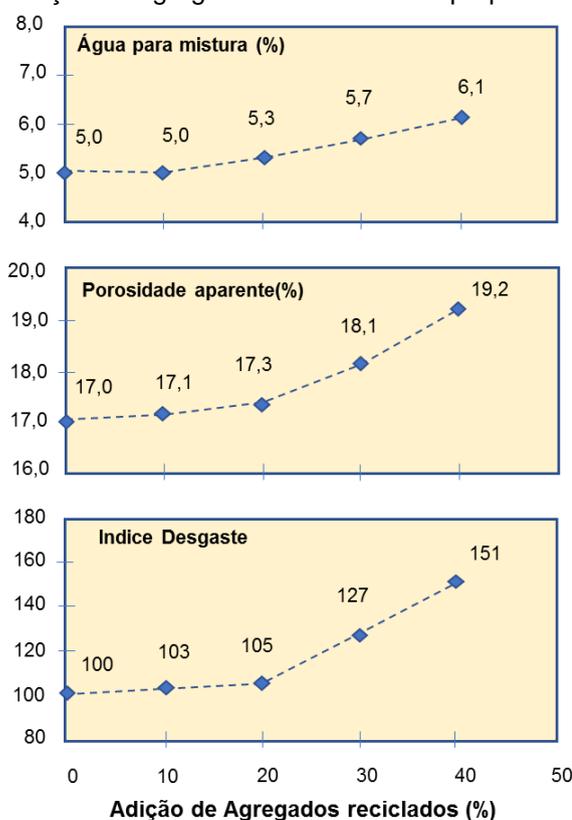
Fonte: Adaptado de HANAGIRI *et al.*, 2008

Segundo HANAGIRI *et al.*, (2008) resíduos refratários de elevada qualidade tais como refratários a base de  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  e  $SiC$  são mais facilmente reciclados. Por outro lado, refratários contendo considerável teor de sílica normalmente apresentam

menor potencial de incorporação a refratários devido a concentração de impurezas que deterioram a qualidade do refratário.

A figura 16 apresenta a influência da adição de agregados reciclados sobre as principais propriedades de concretos refratários, tais como teor de água para mistura, porosidade aparente e resistência a corrosão. De uma forma geral, percentuais de adição entre 10 a 20% não afetam negativamente as propriedades dos materiais. Já adições acima de 20% apresentam tendência de redução de propriedades importantes dos refratários, sobretudo, índice de corrosão.

Figura 16 – Influência da adição de agregados reciclados nas propriedades do concreto refratário



Fonte: Adaptado de HANAGIRI *et al.*, 2008

### 3.8 Concretos refratários

A história recente da indústria de refratários tem sido marcada pela contínua substituição dos tradicionais materiais conformados, como os tijolos e as peças com geometrias especiais, por refratários monolíticos.

A instalação de tijolos é um processo manual, lento e dispendioso. Ao contrário, a moldagem dos monolíticos associa rapidez com facilidade de instalação, podendo, inclusive, ser automatizada. Aliadas a estas vantagens operacionais, a

continua melhoria verificada no desempenho termomecânico e da resistência à corrosão, justificam a crescente opção por estes materiais.

Os concretos refratários constituem a classe de maior destaque entre os monolíticos. Com base na classificação da NBR 10237 (2014), o concreto refratário pode ser definido como um produto refratário não-conformado de pega hidráulica. E segundo a NBR8826 (2014), concreto refratário consiste na mistura de um ou mais agregados refratários de granulometrias adequadas com um cimento refratário que funciona como ligante. Pode conter ainda aditivos e componentes não cerâmicos.

Os concretos já são comercializados com todos os elementos sólidos necessários para a mistura: aglomerante, agregados e/ou aditivos. Dessa forma, o concreto refratário é fornecido com os materiais constituintes pré-misturados sendo que, no local da moldagem, adiciona-se apenas água.

Ao contrário do concreto convencional da construção civil, o concreto refratário apresenta as seguintes etapas de produção: dosagem e mistura, moldagem, aplicação, cura, secagem e sinterização. A cura pode ser realizada a baixas ou altas temperaturas, a depender das propriedades desejadas e da posterior utilização do concreto. A secagem tem como objetivo remover o excesso de água que é prejudicial ao concreto, enquanto a sinterização visa formar fases estáveis, como será visto posteriormente.

De acordo com a Portland Cement Association (1979) citado por BAZANT & KAPLAN (1996), a dosagem do concreto refratário tem como objetivo fornecer a mistura mais econômica e viável de materiais necessários para a produção de um concreto que atenda aos requisitos de desempenho em condições particulares de uso. Entretanto, não é possível desenvolver uma mistura capaz de satisfazer todas as condições de uso

### *3.8.1 Componentes dos concretos refratários*

Os materiais utilizados na produção de uma mistura com propriedades refratárias devem apresentar resistência mecânica a altas temperaturas e características refratárias, uma vez que esses materiais irão exercer grande influência sobre o desempenho da estrutura e irão atuar em conjunto para garantir que o concreto seja capaz de trabalhar na temperatura máxima de serviço. Essas características devem atender a valores específicos padronizados por instituições

como o *American Concrete Institute* (ACI), nos Estados Unidos. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) determina as características gerais, especificações e métodos de ensaio para materiais refratários. A microestrutura de um concreto refratário é bastante complexa, entretanto, pode ser considerada como um conjunto de grãos milimétricos em uma matriz constituída de finos e de cimento (THUMMEN *et al.*, 2006).

O cimento refratário normalmente utilizado é o cimento aluminoso ou de aluminato de cálcio e, a depender do aglomerante, adiciona-se água em função da quantidade em peso do agente ligante. É necessário destacar que, durante a seleção dos materiais a serem utilizados para a produção de um concreto refratário, devem ser analisadas as compatibilidades química e física destes materiais entre si e com a substância que estará em contato direto com o concreto. A seguir, serão apresentados os principais constituintes do concreto refratário que são: aglomerantes, agregados, aditivos químicos e adições minerais.

### 3.8.2 *Aglomerantes*

Os concretos refratários geralmente são produzidos com aglomerantes de pega não-hidráulica ou de pega hidráulica. Os aglomerantes de pega não-hidráulica não necessitam de água para o desenvolvimento da pega. Entretanto, a presença de água é essencial para a trabalhabilidade da mistura. Os aglomerantes de pega não-hidráulica mais utilizados são: *water glass*, fosfatos e magnésia (BAZANT & KAPLAN, 1996).

Dentre os aglomerantes hidráulicos utilizados em concretos refratários, destacam-se o cimento Portland, o cimento de aluminato de bário e o cimento de aluminato de cálcio. O cimento Portland apresenta uso limitado, pois, a temperaturas entre 105 e 800°C ou mais, ocorre a desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto formado durante a hidratação do cimento. O C-S-H se decompõe em  $\beta$ -C2S ( $\beta$ -2CaO.SiO<sub>2</sub>),  $\beta$ -CS ( $\beta$ -CaO.SiO<sub>2</sub>) e água. Além da desidratação do C-S-H, ocorre a decomposição de outro composto resultante do processo de hidratação do cimento: o hidróxido de cálcio. Este se decompõe em óxido de cálcio e água (BAZANT & KAPLAN, 1996). A presença do óxido de cálcio favorece a formação de fases líquidas, o que promove a redução da resistência do refratário (GEROTTO *et al.*, 2000).

### 3.8.3 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio é conhecido também como cimento aluminoso ou cimento fondu. Esta última denominação possui origem francesa e refere-se ao fato de seus materiais constituintes serem completamente fundidos no forno (MEHTA, 1994; NEVILLE, 1997). O CAC apresenta diversas vantagens em relação ao cimento Portland como alta resistência nas primeiras idades, endurecimento mesmo em condições de baixas temperaturas, durabilidade superior ao ataque por sulfatos. Entretanto, este cimento apresenta uso limitado em aplicações estruturais devido a perdas graduais de resistência (MEHTA, 1994).

Os cimentos de aluminato de cálcio constituem os agentes ligantes mais empregados em aplicações industriais, pois possuem grande disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica a verde aos concretos e resistência ao ataque de agentes agressivos, quando em uso (OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007).

As propriedades apresentadas pelo concreto com cimento aluminoso estão relacionadas às características de hidratação deste cimento e da microestrutura da pasta endurecida. Ao contrário do cimento Portland, não ocorre a formação do hidróxido de cálcio, um dos responsáveis pela deterioração de concretos em ambientes ácidos. Além disso, a ausência de hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , torna viável o emprego do cimento de aluminato de cálcio para produção de concreto de alta temperatura. Este cimento tem como matérias-primas a bauxita e o calcário. A bauxita é um mineral aluminoso hidratado, com impurezas como óxidos de ferro e de titânio e pequenas quantidades de sílica (BAZANT & KAPLAN, 1996).

A baixa resistência apresentada por concretos de cimentos aluminosos limita o seu uso. O cimento, quando submetido a temperaturas em torno de  $1300^\circ\text{C}$ , é responsável pela formação de uma fase líquida no concreto provocando seu amolecimento e, conseqüentemente, redução da resistência. Por este motivo, o uso de cimento não é aconselhável para temperaturas superiores a  $1400^\circ\text{C}$  quando a resistência é necessária (MYHRE *et al.*, 1999). Um aumento significativo na vida útil de concretos refratários tem sido obtido através da redução ou até mesmo ausência de cimento na matriz evitando a formação de fases líquidas. Além disso, esses concretos apresentam melhores resistências à corrosão e à fluência (GHOSH *et al.*, 2003).

Com base nestes problemas, novos materiais estão sendo desenvolvidos para a aplicação em concretos refratários. Aditivos com partículas finas podem ser citados como exemplos, pois promovem diversos benefícios nas propriedades desses concretos. Entretanto, segundo GHOSH *et al.* (2003) a ausência de cimento aluminoso pode provocar o surgimento de fissuras nos concretos durante o processo de secagem e uma baixa resistência antes do aquecimento, ou seja, uma baixa resistência a verde do concreto. Por isso, grande parte dos concretos refratários produzidos atualmente possui baixo teor de cimento, como por exemplo, 1 e 2% em peso, a depender da aplicação.

Segundo OLIVEIRA & PANDOLFELLI (2007), foram desenvolvidas aluminas hidratáveis como alternativa direta ao uso de cimentos refratários, pois a presença de óxido de cálcio proveniente do cimento provoca uma deterioração das propriedades mecânicas dos concretos a altas temperatura na presença de sílica.

#### 3.8.4 Agregados

Diversos tipos de agregados são utilizados na produção de concretos refratários. A sua escolha deve ser baseada nas suas propriedades, tais como ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica. Um concreto isolante, por exemplo, deve possuir agregados com baixa condutividade térmica.

Os agregados normalmente utilizados em concretos refratários são constituídos por minerais argilosos que, quando submetidos a altas temperaturas, sofrem alterações em sua constituição apresentando características cerâmicas. Exemplos de argilominerais empregados na produção de agregados são a mulita ou silicato de alumínio cristalino ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), mineral de alto poder refratário, e o coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Outros agregados utilizados são: cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), magnésia sinterizada constituída por MgO e pequenas proporções de CaO, dolomita sinterizada, com teores aproximadamente equivalentes de MgO e CaO, carbeto de silício (SiC), forsterita, constituído principalmente por MgO e  $\text{SiO}_2$  com algumas impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e CaO (BAZANT & KAPLAN, 1996).

Outros agregados com características refratárias são: bauxita e magnetita calcinadas, utilizados para produção de concretos refratários densos; chamota, que é um tijolo moído de alta densidade, constituído principalmente por sílica e alumina. Os agregados utilizados para produção de concretos refratários leves com função de

isolantes térmicos são: escória leve de alto forno, argila expandida, cinzas volantes sinterizadas, ardósia expandida, pumicita, terras diatomáceas calcinadas e alumina globular (BAZANT & KAPLAN, 1996).

A presença de calcário deve ser evitada em concretos refratários devido ao processo de descarbonatação. Esta reação ocorre entre 600 e 900°C. Ao ser resfriado, o concreto refratário irá possuir grande quantidade de cal livre (CaO) formada durante a descarbonatação. A cal irá reagir com a umidade atmosférica formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>). A formação deste composto promove um crescimento volumétrico de 44%. Esta reação pode provocar danos e rupturas no concreto (PETZOLD & RÖHRS, 1970 apud BAZANT & KAPLAN, 1996). Segundo BAZANT & KAPLAN (1996), os fatores que devem ser considerados na seleção dos agregados para produção de refratários são:

- mudanças na composição química e na estrutura física que ocorrem em altas temperaturas;
- alterações volumétricas devido à retração e expansão;
- resistência à ambientes agressivos e à abrasão;
- capacidade do agregado em formar ligações cerâmicas tanto com aglomerantes hidráulicos como não-hidráulicos, em temperaturas maiores que 1000°C;
- granulometria e dimensão máxima do agregado.

A dimensão máxima, assim como em concretos convencionais, irá influenciar a quantidade de água, a trabalhabilidade, peso unitário, deformação linear e porosidade do concreto refratário. O concreto refratário adequado deve possuir agregados densos com a fração superfina dispersa no líquido. Agregados de alumina fundida possibilitam esse efeito (MYHRE, 1996).

Os valores máximos para a dimensão do agregado variam de acordo com o tipo de agregado. O valor máximo não deve ser superior a 3,81 cm, sendo que para argila expandida deve ser inferior a 1,27 cm (BAZANT & KAPLAN, 1996).

Os agregados são os responsáveis pelo desempenho quanto à isolamento e expansão térmica do concreto, pois estão presentes em grandes quantidades. A sua seleção deve ser realizada de acordo com o material que estará em contato direto com o concreto refratário, como por exemplo, metais em fusão em indústrias metalúrgicas ou coque em indústrias petroquímicas. Muitos tipos de agregados podem

reagir com esses materiais ou serem atacados quimicamente, comprometendo a durabilidade do concreto. Além desse aspecto, é necessário conhecer a resistência mecânica que o agregado pode proporcionar ao concreto, bem como sua capacidade de isolamento térmico.

### *3.8.5 Aditivos químicos e adições minerais*

Os aditivos, de forma análoga ao concreto convencional, promovem um aumento do desempenho dos concretos refratários. As adições minerais, também conhecidas como estabilizadores cerâmicos, são materiais que apresentam granulação fina. De acordo com BAZANT & KAPLAN (1996), as adições são utilizadas em concretos refratários submetidos a altas temperaturas produzidos com cimento Portland com objetivo de evitar a formação de cal livre. Conseqüentemente, ocorre um aumento da resistência em altas temperaturas. Exemplos de adições são: chamota, argila calcinada, cromita, pó de quartzo, escória, cinza volante e magnésia sinterizada.

Em concretos refratários também são utilizados aditivos químicos, que correspondem a plastificantes, aceleradores de pega e agentes sinterizantes. Os plastificantes proporcionam um aumento da trabalhabilidade e da resistência, redução do teor de água e da permeabilidade. A seleção de aditivos químicos exerce grande influência nas características de processamento dos concretos, tais como: estado de dispersão das partículas, homogeneidade, propriedades reológicas, comportamento de pega e consumo de água. É essencial conhecer o estado de dispersão das partículas do concreto. Desta forma, é possível determinar a fluidez desses materiais (OLIVEIRA & PANDOLFELLI, 2007).

## **3.9 Introdução ao empacotamento de partículas**

Nos últimos anos, o interesse pelo empacotamento das partículas aumentou nas diferentes áreas da engenharia. Esse interesse pode ser explicado pelo fato de que uma grande parte dos materiais naturais ou industriais contém partículas de diferentes formas e tamanhos como, por exemplo, os concretos refratários. Nesse campo de ação, as partículas são consideradas como os grãos de agregados, minerais, metais ou pós químicos, solos, moléculas, poros ou rochas. Assim, o

comportamento de tais materiais depende parcialmente das propriedades das partes que o compõem e parcialmente das interações entre elas (STROEVEN, 1999). A fluidez inicial de suspensões concentradas, tais como o concreto, também depende de considerações físicas, isto é, da distribuição granulométrica, do índice de forma e da textura superficial das partículas (BONEN, 1995). Sendo assim, o projeto da distribuição de tamanho de partículas é de fundamental importância, pois promove o empacotamento e, juntamente com o fluido, define as propriedades reológicas do material durante o processo de mistura e quando no estado fresco.

### 3.9.1 Distribuição de partículas

O interesse, existente no campo do conhecimento relativo a empacotamento de partículas, está baseado no fato de que a obtenção de produtos cerâmicos com propriedades controladas depende da distribuição granulométrica presente nos mesmos. Empacotamentos densos são de interesse na obtenção de concretos refratários. Por outro lado, empacotamentos de baixa densidade são interessantes na produção de revestimentos isolantes térmicos, por exemplo.

O estudo de empacotamento de partículas pode ser definido, segundo MCGEARY (1961) como:

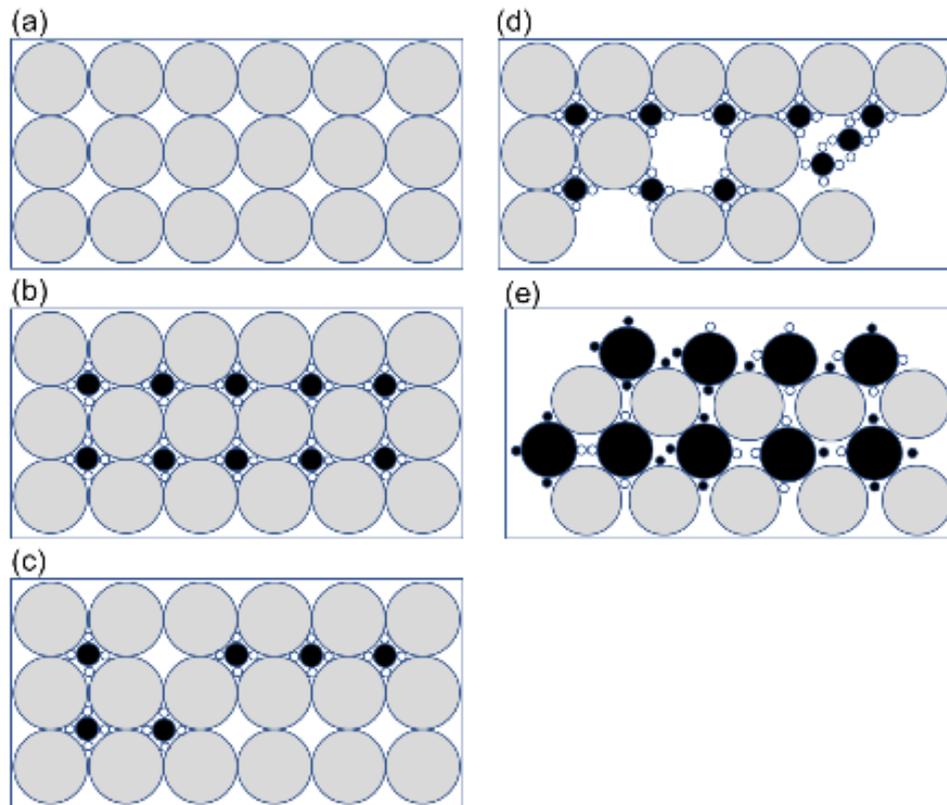
“o problema da correta seleção da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partícula ainda menores e assim sucessivamente”

O empacotamento de partículas (Figura 17), deste ponto em diante descrito para concretos, determinará a maioria das suas propriedades, como por exemplo, reologia, porosidade, permeabilidade, resistência à compressão, durabilidade, retração plástica e outras.

Ao longo do tempo, muito pesquisadores têm-se dedicado a estudos relacionados ao empacotamento de partículas, alguns buscando desenvolver modelos matemáticos para previsão, outros avaliando os efeitos do empacotamento em relação a propriedades finais dos materiais. Um dos primeiros artigos relacionados a esse assunto foi escrito por R. Feret em 1892 (JOHANSEN *et al.*, 1991). Trata da possibilidade de se selecionar corretamente o tipo de agregado para otimizar a confecção de concretos e argamassas, relacionando a porosidade da argamassa

endurecida com a resistência mecânica à compressão do concreto.

Figura 17 – Efeito da quantidade e do tamanho de partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.



Fonte: Adaptado de PILEGGI, 1996

### 3.9.2 Fatores que afetam o empacotamento

As primeiras publicações sobre empacotamento de partículas foram feitas em torno de 1930, descrevendo a otimização do empacotamento para o fluxo de fluidos em leitos porosos, filtração de barbotinas contendo finos, e sinterização de sólidos prensados. Os primeiros estudos teóricos e experimentais, relacionados ao assunto, geraram duas abordagens básicas, uma discreta, que considera as partículas individualmente, tendo Furnas, Westman e Hugil como expoentes, outra contínua, proposta por Andreasen, que trata as partículas como distribuições contínuas. A pesquisa nesse assunto voltou a ganhar destaque nas décadas de 50 e 60, devido às pesquisas espaciais e à energia nuclear (PILEGGI, 1996).

A utilização de tais conceitos no campo dos concretos é bastante complexa, a ponto de alguns pesquisadores, como Metha, considerarem a formulação de

concretos mais uma arte que uma ciência. Bache sugere o uso de física clássica no entendimento dos conceitos de empacotamento de partículas, estabilidade de formas, trabalhabilidade e demanda de água (PILEGGI, 1996). Os parâmetros, que podem afetar a densidade de empacotamento, são:

- Distribuição granulométrica;
- Morfologia e densidade das partículas
- Efeitos de parede
- Técnicas de compactação.

O empacotamento de monodispersões esféricas sempre ocorrerá à mesma fração da densidade teórica (densidade relativa) de um material, ou seja, à mesma densidade de empacotamento. Entretanto, uma série de fatores podem alterar esta condição, levando a valores diversos de densidades de empacotamento.

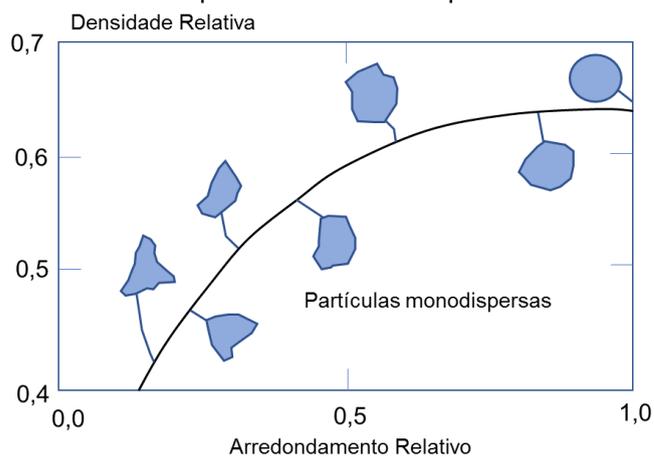
A primeira consideração, relacionada à alteração na densidade de empacotamento, decorre do fato de ser possível a existência de misturas de partículas, onde se pode ter diversas distribuições granulométricas, alterando a condição de monodispersão original. Isto pode gerar desde misturas com maior densidade de empacotamento que as monodispersões originais das partículas.

Empacotamentos de maior densidade podem ser obtidos, se os vazios existentes entre as partículas nas monodispersões forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, da maneira descrita por MCGEARY (1961). Mas se forem introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, estas provocarão o surgimento de novos vazios pelo deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, o que levará a um aumento na porosidade e diminuição da densidade relativa. Portanto, a forma de se preencher os vazios existentes entre as partículas determinará o aumento ou não na densidade de empacotamento da monodispersão.

No entanto, obter monodispersões puras é algo praticamente impossível, sendo usual obter-se tamanhos discretos de partículas definidos entre duas malhas sucessivas de peneira. Além disso, em geral, busca-se obter misturas com a máxima densidade de empacotamento possível e, portanto, é fundamental que se conheça e que se domine a distribuição granulométrica do empacotamento de partícula desejado. O controle da granulometria permite que se definam as propriedades das misturas de partículas, as quais determinarão as características finais dos produtos com estas confeccionados.

Outro fator que pode alterar a condição de empacotamento das partículas é a morfologia (forma) das mesmas. Quanto mais afastada a partícula do formato esférico, menor será a densidade de empacotamento de uma monodispersão que a contenha (Figura 18). Isso ocorre devido à fricção interpartículas, que surge pelo contato das superfícies irregulares. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior este efeito, em função da maior área superficial. Não há na literatura regras que definam o efeito quantitativo da morfologia das partículas sobre a densidade de empacotamento com exatidão, mas qualitativamente sabe-se que, quanto mais próximas forem as mesmas da forma esférica, isto é, mais arredondadas forem as partículas, maior será a densidade de empacotamento para uma dada distribuição granulométrica.

Figura 18 – Relação existente entre densidade relativa e rugosidade relativa para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas



Fonte: Adaptado de PILEGGI, 1996

Se em uma distribuição granulométrica de partículas houver uma diferença de densidade muito acentuada entre seus componentes, especial cuidado deverá ser tomado quando for efetuada a compactação desta afim de serem evitadas possíveis segregações. Isto pode gerar gradientes de densidade de empacotamento na mistura, levando a regiões com baixa densidade e as outras com densidade maior, que do ponto de vista de propriedades do material, pode levar a diferenças de desempenho (PILEGGI, *et al.*, 2002).

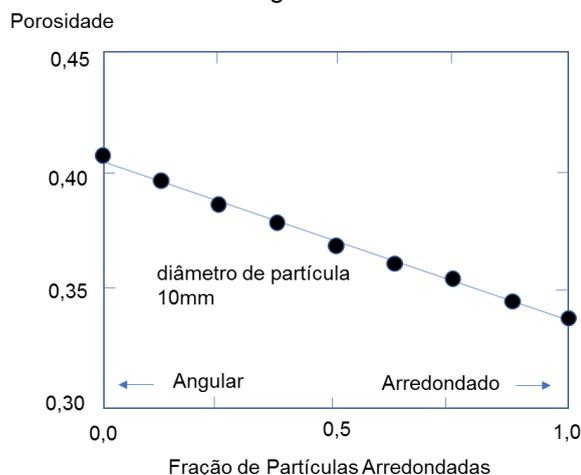
A técnica de compactação é decisiva para obtenção de elevadas densidades de empacotamento, visto que esta influência, inclusive, a coordenação do empacotamento de monodispersões esféricas. Portanto, é necessário que a

compactação se realize de forma efetiva. Por técnica de compactação, em concretos, entende-se vibração. Se a mistura for vibrada por período inadequado, ou com frequência/amplitude inadequadas, os resultados serão desde baixas densidades de empacotamento devido à falta de energia de compactação empregada. Isto ocorre porque sem situações práticas as condições de morfologia e densidade das partículas dificilmente são as mais adequadas para a obtenção de densidades elevadas, sendo necessário compensar tais deficiências com a aplicação de vibração. Entretanto, em misturas corretamente formuladas, em que tais fatores são controlados, torna-se, em certos casos, até dispensável o uso de compactação forçada, pois o próprio peso do material se encarregará de fornecer a energia necessária, para que as partículas atinjam suas posições corretas, para que se obtenham elevadas densidades de empacotamento (CASTRO *et al.*, 2009).

De maneira análoga ao comportamento de monodispersões de partículas esféricas, ao misturarem-se partículas não esféricas de tamanhos diferentes, mas com formas similares, ocorrerá um aumento na densidade de empacotamento. A maior diferença entre partículas esféricas e não esféricas está na densidade de empacotamento original das monodispersões, que em geral é maior nas esferas. Quanto maior a rugosidade da superfície, a irregularidade da forma, ou a razão de aspecto de partícula, menor a densidade de empacotamento. Então, apesar do ganho de densidade relativa ser similar para misturas de partículas esféricas e não esféricas, em todas as composições a densidade das não esféricas será menor. O ganho de densidade relativa aumenta à medida em que a diferença entre os tamanhos das partículas aumenta. A forma das partículas influencia o comportamento para obtenção da máxima densidade (CASTRO *et al.*, 2009).

Misturas de esferas com baixas concentrações de partículas não esféricas não apresentam degradação acentuada na densidade de empacotamento (Figura 19). À medida em que se aumenta a concentração de partículas não esféricas, a estrutura de empacotamento é destruída. Tal efeito é pronunciado pela diminuição da densidade de empacotamento, sendo mais significativo quando as partículas apresentam tamanhos similares.

Figura 19 – Porosidade de uma mistura em função da composição entre partículas arredondadas e angulares



Fonte: Adaptado de PILEGGI 1996

Através do controle da distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas. Geralmente a densidade aumenta com o aumento da razão entre os tamanhos das partículas maiores e os das menores. Se esta razão for pequena, não há ganho em relação à densidade de empacotamento.

O comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas, em relação à densidade de empacotamento, é o mesmo que o de partículas esféricas, mas com valores inferiores de densidades. Observa-se que os picos de máxima densidade ocorrem aproximadamente com a mesma composição, não dependendo do formato das partículas. Entretanto, o efeito de aumento da densidade relativa de empacotamento em função da mistura é mais pronunciado nas combinações de partículas não esféricas, apesar de partículas esféricas levarem a valores maiores de densidade de empacotamento (PILEGGI, 2002).

Devido à elevada quantidade de formatos existentes de partículas, e por consequência, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um modelo que possa prever o comportamento de misturas que envolvam partículas não esféricas. Usualmente, os princípios associados a misturas bimodais de esferas são observados. Mas, se na mistura de partículas estiver envolvida a combinação de formatos diferentes, torna-se impossível realizar considerações precisas sobre o sistema, isto devido à ausência de uma teoria que trate do assunto. A única previsão que pode ser efetuada é a de que à medida em que as partículas se tornam não

esféricas haverá um decréscimo na densidade de empacotamento e as propriedades reológicas do sistema serão afetadas, em geral para características não tão favoráveis à moldabilidade.

### 3.9.3 Modelo de empacotamento de partículas

Em 1892 Féret publicou o primeiro tratado sobre o empacotamento de partículas em concreto, onde apresentou a possibilidade da seleção de tipos adequados de agregados e a relação entre a porosidade do material quando no estado endurecido e sua resistência à compressão, quando submetidos ao processo de cura normal (cura úmida). Segundo a equação apresentada, a resistência máxima é obtida quando a porosidade inicial da matriz é mínima, isto é, a densidade de empacotamento é máxima (CASTRO *et al.*, 2009).

Desde então, alguns modelos de empacotamento têm sido propostos como ferramentas para calcular a densidade de empacotamento das partículas e, assim, otimizar misturas granulares de concretos. Os estudos teóricos e experimentais relacionados ao empacotamento de partículas resultaram de duas abordagens básicas: uma discreta, que considera as partículas individualmente (modelo de Furnas, equação 1); e outra contínua, que trata as partículas como distribuições contínuas (modelo de Andreasen, equação 2).

$$CPFT (\%) = 100 \times \left( \frac{D^{\log r} - D_s^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_s^{\log r}} \right) \quad (1)$$

$$CPFT (\%) = 100 \times \left( \frac{D}{D_L} \right)^q \quad (2)$$

Onde CPFT é a porcentagem volumétrica de partículas menores que o diâmetro  $D$ ,  $D_L$  é o diâmetro da maior partícula,  $D_s$  é o diâmetro da menor partícula,  $r$  é a razão entre o volume de partículas entre duas malhas de peneiras consecutivas e  $q$  é o módulo ou coeficiente de distribuição.

Recentemente, após uma extensa análise comparativa entre os modelos de Furnas e Andreasen, algumas considerações foram feitas, ficando provado que ambos os modelos convergem matematicamente para uma mesma equação

(Equação 3). Normalmente conhecida como modelo de Alfred, esta é um aperfeiçoamento dos modelos anteriores e mostra que, na realidade, os modelos de Furnas e de Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar a mesma coisa. Além de introduzir o conceito do tamanho mínimo de partículas ( $D_s$ ) na equação de Andreasen, envolve também uma revisão matemática do modelo de Furnas (CASTRO *et al.*, 2009).

$$CPFT (\%) = 100 \times \left( \frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \quad (3)$$

Por meio de simulações computacionais foi verificado que valores de  $q$  menores ou iguais a 0,37 podem favorecer o empacotamento máximo para distribuições infinitas, enquanto que para valores acima de 0,37, verifica-se sempre uma porosidade residual. Para uma mistura apresentar boa capacidade de escoamento, o valor do coeficiente de distribuição deve ser menor que 0,30; assim, a consideração de  $q$  com valores próximos a 0,30 favorece a produção de concretos adensados sob vibração, enquanto que valores menores que 0,25 resulta em misturas auto-adensáveis (FENNIS, 2013). O efeito da redução do valor do coeficiente de distribuição se dá no aumento da quantidade de finos, que influencia a interação entre as partículas. Existem diferenças consideráveis entre os modelos apresentados anteriormente. Comparando-se as densidades obtidas experimentalmente a partir desses modelos, a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade é dada conforme a seqüência: Alfred > Andreasen > Furnas (CASTRO *et al.*, 2009).

Para o desenvolvimento dos concretos, as características de empacotamento das partículas são de fundamental importância. Ao estudar o comportamento dos concretos depara-se com um problema relacionado com a garantia de se reproduzir materiais com uma distribuição granulométrica precisa. Considerações sobre esse problema devem-se ao fato de as matérias primas possuírem distribuições granulométricas contínuas, nem sempre reproduzíveis ao longo do tempo. Uma simples análise convencional dos teores de cimento e de agregados não é suficiente para tornar reproduzíveis os concretos produzidos com as diversas matérias primas existentes.

A sistematização do processo de dosagem exige um maior rigor na técnica

de combinação das matérias primas para que a mistura das mesmas represente efetivamente a distribuição estudada teoricamente (FENNIS, 2013). As leis que determinam o empacotamento de partículas esféricas já são conhecidas há muito tempo, porém, a forma das partículas dos materiais granulares comumente encontrados nos concretos está distante de uma esfera e deve-se admitir que, tradicionalmente na tecnologia dos concretos, pouca atenção é dada à busca de uma distribuição granulométrica ótima das partículas (PILEGGI, 2002). Em algumas situações, o problema da distribuição descontínua foi parcialmente superado com a incorporação de adições minerais constituídas de partículas esféricas.

### **3.10 Mecanismos de degradação dos refratários**

Os refratários ocupam uma posição técnica de destaque na hierarquia dos materiais, posição na qual é uma combinação de cerâmica, geologia, mineralogia e tecnologia da engenharia de compósitos. Infelizmente, esta mistura especial de ciência e tecnologia não é uma área particularmente ativa em pesquisa. Refratários se posicionam dentro de um leque da tecnologia industrial onde lucro é o objetivo em contraste ao entendimento dos fenômenos técnico-científicos.

A fratura é um dos dois mecanismos de degradação mais comuns em revestimentos refratários. O outro é o ataque químico ou corrosão por material contido nos vasos de processamento, geralmente metais no estado fundido ou vidros a temperaturas muito elevadas. Com metais no estado líquido, o processo de corrosão é da camada de escória que protege o metal líquido da atmosfera. Geralmente estas reações entre escória/refratários são tão intensas e tão problemáticas que tipos especiais de refratários, diferentes daqueles do resto do revestimento do vaso de processamento, devem ser empregados nas linhas de escória de vasos metalúrgicos (BRAGANÇA, 2012).

É imprescindível conhecer o comportamento térmico, físico, químico e mecânico (resistência à tração, à compressão, à flexão, fadiga, fluência, retração, erosão, ataque por substâncias corrosivas) do refratário, diante das solicitações termomecânicas em altas temperaturas. Através deste conhecimento, torna-se possível produzir refratários de melhor qualidade (LEE, 2004).

Neste tópico, serão abordadas as principais características e propriedades do refratário. O conhecimento do comportamento deste material possibilita prever o

seu desempenho operacional.

### 3.11 Introdução a corrosão dos refratários

A corrosão química é normalmente a principal causa de destruição de refratários e, provavelmente, a componente mais difícil de ser controlada. O mecanismo de ataque dos refratários em fornos industriais é um fenômeno complexo que se dá não apenas pela corrosão química, mas também pelo desgaste físico e mecânico (erosão e abrasão), mecanismos estes que atuam em sinergia (LEE, 2004). O desenvolvimento de refratários deve propiciar maior estabilidade mecânica (estrutural) e maior resistência ao desgaste, de modo a se aumentar a produção com o mesmo revestimento. Ao mesmo tempo, prover maior economia de energia, diminuindo-se paradas para reparos e de pré-aquecimento (FREDMAN, 2000).

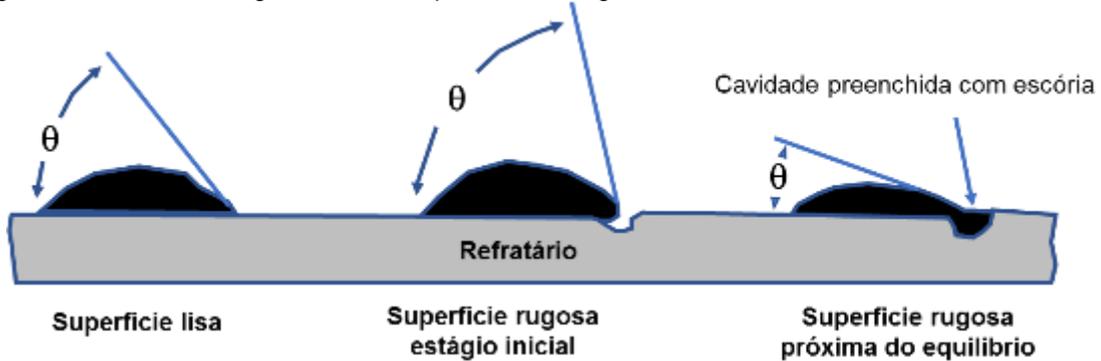
O tamanho e a conectividade dos poros definem a chamada porosidade aberta de um material que é resultado do sistema de ligação dos particulados sólidos. Ela possibilita a penetração e permeabilidade de escória e gases (ou vapores) no revestimento refratário. A profundidade de penetração e a natureza da corrosão definem o grau de degradação do refratário.

O fluxo em capilares pode ser compreendido, baseando-se na integração a partir da combinação das equações para fluxo laminar capilar horizontal de Poiseuille e equação geral de Laplace (Equação 4).

$$l^2 = (r \cos \theta / 2)(\gamma_{LV} / \eta_L)t \quad (4)$$

na qual  $l^2$  é a profundidade de penetração da escória,  $r$  o raio do capilar,  $\theta$  o ângulo de contato,  $\gamma$  a tensão superficial da escória,  $\eta$  a viscosidade da escória e  $t$  o tempo. A inclusão de um termo de tortuosidade na equação, ajustando o termo  $r$ , para um valor mais representativo da microestrutura foi sugerida (LEE, 2004). A presença de carbono na composição dos refratários tem um efeito de redução da molhagem, aumentando o ângulo de contato (QUINTELA *et al.*, 2002). A qualidade da superfície, como baixa rugosidade, também é importante para impedir a redução do ângulo de contato, como mostra a figura 20.

Figura 20 – Efeito da rugosidade da superfície no ângulo de contato entre vidro fundido e refratário

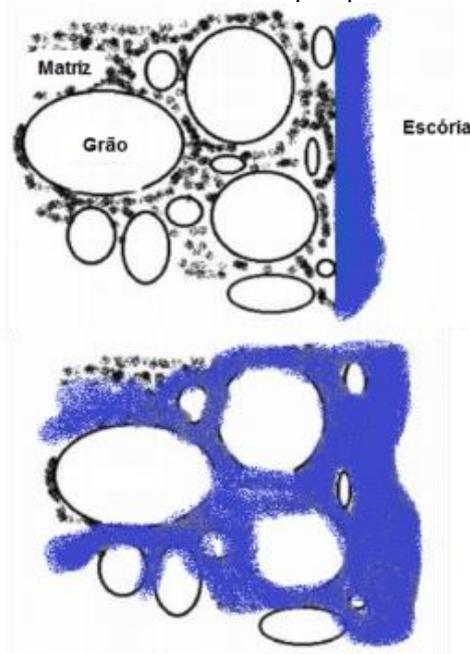


Fonte: Adaptado de BRAGANÇA, 2012

Na microestrutura do refratário os componentes mais facilmente dissolvíveis são as partículas menores de pequeno raio de curvatura e protuberâncias de formato angular, os quais possuem maior área superficial específica. A corrosão leva ao desaparecimento de partículas pequenas e arredondamento das maiores (LEE, 2004). A redução da temperatura de processo tem um efeito muito maior sobre a viscosidade da escória do que na tensão superficial e, como resultado, diminui a penetração (Equação 4). A redução da temperatura também reduz a difusão iônica de espécies corrosivas através da escória líquida, após a penetração. Portanto a relação temperatura/viscosidade da escória tem significativo efeito tanto na penetração da escória, como na dissolução dos refratários (JANSSON *et al.*, 2005).

A corrosão química dos refratários é definida como o desgaste do refratário pela perda de massa e de espessura na face exposta do revestimento, como consequência do ataque químico por um fluido corrosivo (escória). No processo, a escória e o refratário tendem ao equilíbrio químico na zona de contato (BROSNAN, 2004). Portanto, a corrosão pode ser aferida, por meio da espessura residual do refratário ao final da campanha. O ataque químico do refratário pela escória líquida ocorre pela penetração via porosidade aberta e pela dissolução das fases refratárias na escória, conforme ilustrado na figura 21 (LEE, 2004). A taxa de corrosão é função de muitas variáveis, incluindo temperatura, composição da interface líquido-refratário, densidade do líquido, viscosidade, difusividade e taxa de agitação. Conseqüentemente, durante a penetração, especialmente a altas temperaturas, o líquido e o sólido reagem.

Figura 21 – Mecanismo de ataque químico da escória



Fonte: Adaptado de LEE, 2004

O processo de corrosão pode ocorrer pelo ataque da escória ao refratário. Este ataque pode ser previsto através de diagramas de fases. Uma escória saturada em uma determinada fase sólida não ataca o refratário nessa mesma fase. Essencialmente, as reações de corrosão procedem na direção do equilíbrio químico local. Assim, devem-se utilizar escórias de composição mais próximas possível da saturação dos elementos que compõem o refratário (BROSNAN, 2004). Uma escória deve seguir o equilíbrio entre os óxidos refratários e os óxidos fundentes. O balanço entre esses irá gerar uma escória compatível com a qualidade dos revestimentos refratários empregados e que cumpra as exigências metalúrgicas. Para estas, a escória ideal é líquida, enquanto para os refratários, quanto mais sólida for a escória, menor será a corrosão. Assim, na prática utiliza-se uma escória “cremosa”, ou seja, de líquidos e sólidos.

Para refratários contendo carbono, a corrosão do material em contato com a escória é um mecanismo de desgaste em três estágios. O primeiro é a oxidação do carbono amorfo ou do grafite, formando uma camada descarbonizada, portanto de maior molhagem. Isto favorece a penetração ou infiltração da escória na porosidade do refratário, iniciando o processo de dissolução ou difusão (segunda etapa), processo químico em que o material refratário é dissolvido na escória líquida. A penetração da

escória no refratário causa efeitos químicos e termomecânicos. O terceiro estágio é a erosão, retirando os agregados e expondo novamente o material refratário ao ataque pelos gases e ao movimento da escória (LEE, 2004).

Os diagramas de equilíbrio apontam para a composição ideal de uma escória. Mas, face ao discutido anteriormente, esta condição nem sempre é obtida e mesmo mantida durante o processo industrial. Portanto, a qualidade de um refratário passa a ser um diferencial, em termos de maior vida útil de um revestimento. Esta qualidade está relacionada com os parâmetros de microestrutura.

A qualidade do refratário é primordial como, por exemplo, a qualidade dos grãos/agregados, em termos de pureza e menor área superficial, é diretamente responsável por uma maior resistência à dissolução. Similarmente, o carbono é um fator chave para se aumentar a resistência à corrosão. Uma solução, portanto, seria o aumento do teor desse componente no refratário. No entanto, a perda de carbono significa que o refratário ficará mais poroso, com uma maior superfície exposta ao contato com a escória. Assim, a qualidade do carbono, com maior resistência à oxidação, e através de mecanismos que bloqueiam os poros, com a adição de antioxidantes, são fundamentais. Considera-se igualmente importante a homogeneidade de distribuição de carbono e antioxidantes na microestrutura do refratário (BROSNAN, 2004).

### **3.12 Introdução a fratura dos refratários**

Existe um motivo particular que ocasiona a destruição de um refratário em serviço denominado pela palavra inglesa “Spalling”, mas ocorre que nem sempre se tem a clareza conceitual sobre este fenômeno destrutivo, talvez porque não sejam conhecidas, de forma suficientemente exata suas causas, ou ignoram-se as metodologias que existem para o avaliar (CUNHA-DUNCAN, 2003).

Sem dúvida nenhuma, só conhecendo bem este tipo de fenômeno que será possível seu controle, minimização e até predizê-lo. Entende-se por “Spalling” a fratura que sofre um material refratário, devido às causas térmicas, mecânicas ou químicas.

A primeira causa produz o chamado “Spalling Térmico”, se produz devido a um aquecimento ou esfriamento desuniforme do refratário, o que gera gradientes térmicos capaz de produzir tensões tão grandes que conseguem fraturar o material (SANTANDER, 2000).

A segunda causa produz o chamado “Spalling Mecânico” que é gerado por esforços de compressão na estrutura refratária, ocasionados pelas expansões térmicas que esta sofre em serviço. Em geral, este problema deve-se, quase sempre, a projetos deficientes dos revestimentos.

A terceira causa produz o “Spalling Químico”, em função da diferença entre o coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) das camadas superficiais e internas do refratário, causada pelas transformações estruturais provocadas pela penetração de escória e/ou metal no refratário, transformações que podem atingir níveis de tensões capaz de destruir a região afetada (SANTANDER, 2000).

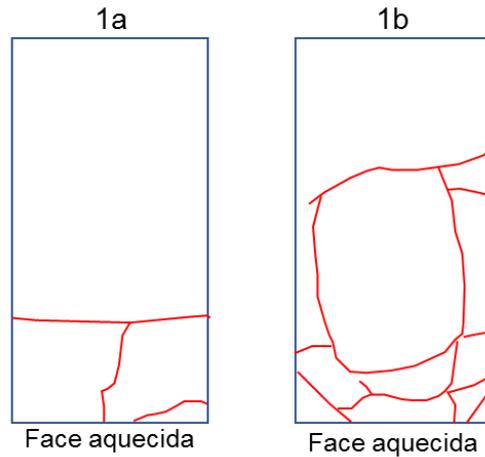
De forma particular, o spalling térmico se for ocasionado por mudanças estruturais no refratário, fala-se também em “Spalling Estrutural”.

A resistência que oferece um refratário a se deteriorar ou fraturar devido a esforços térmicos produzidos por aquecimentos e esfriamentos cíclicos bruscos, é conhecida como “Resistência ao Dano por Choque Térmico” ou “Termoclase”.

Estudos experimentais realizados com corpos de prova de geometria simples (esferas, discos, primas), aplicando a técnica fotoelástica, põe em evidência que o spalling térmico deve a dois tipos de solicitações: esforços de tensão e cisalhamento. Mas estes esforços manifestam-se de formas diferentes quando o material é aquecido ou resfriado (SANTANDER, 2000).

A figura 22 ilustra o tipo de trincas que se produz ao resfriar (1a) ou aquecer (1b) bruscamente um material refratário. Observa-se que ao esfriar bruscamente, o spalling térmico é causado por esforços de tensão. Nesse caso as trincas por tensão adentram no sentido do centro do refratário a  $90^\circ$ , e ao aquecer bruscamente, o spalling térmico é causado, quase que exclusivamente, por esforços de corte (as trincas entram pelas faces a  $45^\circ$ , fazendo como que o refratário tome forma esférica (CUNHA-DUNCAN, 2003).

Figura 22 – Tipos de trincas ao esfriar ou aquecer bruscamente os refratários

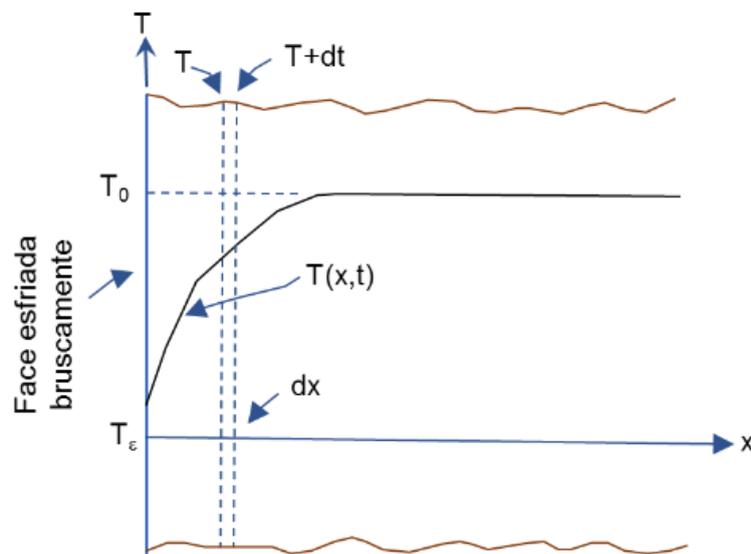


Fonte: Adaptado de SANTANDER, 2000

A seguir se faz uma análise teórica sucinta, separando esforços de corte e tensão.

- a) Spalling térmico causado por esforços de corte (cisalhamento); considera-se uma peça refratária que se supõe ser um sólido elástico e homogêneo, do qual é extraído seu calor bruscamente desde uma de suas faces (suposta, plana e infinita), como ilustrado na figura 23. O perfil térmico resultante  $T(x,t)$  pode-se avaliar a partir da lei de Fourier de fluxo calórico não estacionário demonstrado nas equações 5 a 7 (SANTANDER, 2000):

Figura 23 – Perfil térmico de refratário esfriado bruscamente



Fonte: Adaptado de SANTANDER, 2000

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \quad (5)$$

Com:

$$a^2 = \frac{K}{C_p \xi} \quad (6)$$

Substituindo e resolvendo obtém-se:

$$T(x, t) = A + B \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2a\sqrt{t}} \right) \quad (7)$$

Derivando esta expressão (7) com relação a x, mantendo t constante, obtém-se o gradiente de temperatura em cada ponto (SANTANDER, 2000):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \left( \frac{T_0}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot e^{-\left( \frac{x^2}{4a^2 t} \right)} \cdot \left( -\frac{1}{2a\sqrt{t}} \right) \quad (8)$$

Portanto, no interior do refratário aparecem planos isotérmicos (linhas pontilhadas na figura 23), dessa forma, entre os planos T e T + dT existirá um gradiente ( $\partial T/\partial x$ ) que pode avaliar-se usando a expressão (4). Ocorre por conseguinte que, com o plano de maior temperatura o refratário estará mais dilatado, geram-se esforços de corte que será avaliado pela deflexão de um plano com respeito ao outro, dividido pela distância entre eles (SANTANDER, 2000). Se for considerado um eixo “y” ortogonal a x, um traço que em T possui um comprimento “y”, no plano isotérmico T + dT terá um comprimento (y + y $\alpha$ dT), portanto:

$$\{\text{esforços de corte}\} = \frac{(y + y\alpha dT) - y}{dx} = y\alpha \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (9)$$

Equação que mostra que o esforço de corte gerado ao esfriar (ou aquecer) um corpo, é proporcional a seu tamanho, a seu coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ), e ao gradiente de temperatura. Haverá um certo valor máximo que pode resistir o

refratário antes de ceder ao cisalhamento (que será designado como “Flexibilidade F”). Pode-se então, definir a tendência que apresenta o refratário à cisalhamento  $S_c$  como o quociente entre o esforço considerado dividido pelo esforço máximo, ou seja:

$$S_c \left( \frac{\text{esf. corte}}{\text{esf. corte máx.}} \right) = \frac{y\alpha \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)}{F} \cong \frac{y\alpha \left( \frac{K_1}{a} \right)}{F} \quad (10)$$

Em função de que  $(\partial T/\partial x)$  tende a  $\alpha$  ( $1/a$ ) quando  $t$  se faz muito grande.

- b) Spalling térmico causado por esforços de tensão: ao aquecer e resfriar bruscamente um refratário, geram-se esforços de compressão e tração que podem atingir magnitudes superiores a resistência mecânica do material, causando conseqüentemente sua fratura. Como a resistência ao cisalhamento dos materiais frágeis (cerâmicos em geral) é muito maior que a resistência a tensão, irá fratura do refratário por tensão quando esfriado bruscamente (SANTANDER, 2000).

A figura 23, observa-se que ao esfriar bruscamente a superfície externa, esta tende-se a contrair, tal contração é detida pelo núcleo que se encontra a maior temperatura, gerando uma compressão contra o núcleo, que pode ser quantificada pela lei de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (11)$$

Mais:

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{y} = \alpha \Delta T \quad (12)$$

Portanto:

$$\sigma = E\alpha\Delta T \cong E\alpha \left( \frac{K_1}{a} \right) \Delta x \quad (13)$$

Supondo-se que  $\sigma_f$  é a tensão de fratura do material:

$$\sigma_f = E\varepsilon_f \quad (14)$$

Pode-se então, definir (analogamente ao caso anterior) uma tendência ao spalling por tensão  $S_t$  ao dividir a tensão considerada pela tensão de fratura:

$$S_t = \frac{\sigma}{\sigma_t} = \frac{E\alpha \left(\frac{K_1}{a}\right)}{E \varepsilon_f} = \frac{\Delta x \alpha}{\varepsilon_f} \left(\frac{K_1}{a}\right) \quad (15)$$

Equação que possui total analogia com a de  $S_c$ .

Resulta interessante fazer algumas avaliações reais para peças refratárias ou cerâmicas submetidas a esforços térmico.

Segundo a literatura (CUNHA-DUNCAN, 2003), o coeficiente dilatação média (entre 0 e 1000°C) para a maioria dos refratários, é da ordem de  $10 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$  portanto, ao aquecer bruscamente um material cerâmico de modulo elástico da ordem de 138GPa (equivalente a  $14 \times 10^5 \text{ kgf/cm}^2$ ) gerar-se-á um esforço térmico igual a:

$$\sigma = 138 \cdot 10 \times 10^{-6} \cdot 10^3 = 1,38 \text{ GPa} \quad (16)$$

Valor que é superior à ruptura da maioria dos refratários. Este exemplo ilustrativo, para simplicidade de cálculo foi suposto que o esforço atua em forma unidirecional. No entanto, na prática, os esforços atuam nas três dimensões, de modo que, segundo a geometria do corpo considerado, os esforços tomam distintos valores, segundo sua forma geométrica e trata-se de esforços no centro ou na superfície.

SANTANDER (2000) propôs em seu trabalho avaliação do esforço gerado numa barra de vidro grossa e infinita, quando esfriada bruscamente desde 100°C até 0°C. Para aplicação do modelo de esforço pode se supor que a velocidade de transferência de calor desde a superfície é alta, esta atinge a nova temperatura imediatamente, mas o interior continua com uma temperatura uniforme de 100°C. Os esforços de compressão que a camada fria desenvolve contra o núcleo ainda quente são iguais nas duas direções das faces da barra:

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha}{(1-\mu)} (T_{centro} - T_{superfície}) \quad (17)$$

Reescrevendo:

$$\Delta T_f = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha} \quad (18)$$

Se no lugar da barra anterior emprega-se outra geometria diferente, a equação anterior ver-se-á afetada por um “fator de forma FF”. E se teria:

$$\Delta T_f = \left[ \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha} \right] \cdot FF \quad (19)$$

Mas, acontece que todo fato que multiplica ao FF é uma constante do material, portanto convém defini-lo com “R” (fato de resistência do material ao choque térmico), portanto:

$$\Delta T_f = R \cdot FF \quad (20)$$

Pode-se concluir que a resistência ao choque térmico R ver-se-á favorecida com uma alta resistência à compressão, com um baixo modulo de elasticidade, e um baixo coeficiente de dilatação  $\alpha$ . As expressões anteriores só são válidas quando o esfriamento for suficientemente rápido, para que a temperatura superficial atinja seu valor final antes de mudar a temperatura média do corpo. (SANTANDER, 2000).

Toda a teoria anterior é baseada, supondo que o início da fratura do refratário (nucleação de trincas), ocorre quando as condições de fluxo calórico são tais que a tensão térmica produzida é equivalente ao valor de tensão de fratura do material. Ocorre, no entanto, que os refratários em geral, possuem diversas trincas já de fabricação, capazes de atuar como concentradores de esforços, pelo que a fratura produzida podem só ter efeitos locais (CUNHA-DUNCAN, 2003). O que preocupa é a propagação catastrófica da trinca, e para isto a teoria de fratura prediz que a resistência a propagação da trinca tome a forma:

$$R' = \frac{E}{\sigma_f^2(1 - \mu)} \quad (21)$$

Onde:

$$\mu = \left( \frac{E}{2G} - 1 \right) = \text{razão de Poisson} \quad (22)$$

(G = módulo de rigidez)

Para um vidro típico:

$$\sigma = \frac{70 \cdot 10 \times 10^{-6}}{(1 - 0,20)} \cdot (100 - 0) = 0,875 \text{ (GPa)} = 875 \text{ (MPa)} \quad (23)$$

Valor é superior à resistência do vidro (70MPa), pode-se esperar que este quebre sob estas condições de trabalho. Se, em lugar de vidro comum emprega-se Pyrex, que possui um  $\alpha=3 \times 10^{-6}$ , obtém-se de forma análoga:

$$\sigma \cong 26 \text{ (MPa)} \quad (24)$$

Onde não haverá perigo de fratura.

Conhecidos e avaliados alguns esforços térmicos que podem gerar ou não fratura, interessa agora, avaliar a resistência ao choque térmico. Convém definir dois parâmetros de grande importância:

$\Delta T_f$  = variação térmica necessária para a fratura.

$\sigma_f$  = resistência à fratura.

Se é considerada por exemplo, a barra do exemplo anterior:

$$\sigma_f = \frac{E\alpha}{(1 - \mu)} \Delta T_f \quad (25)$$

Relação que expressa um efeito totalmente inverso dos fatores E,  $\sigma$  e  $\mu$ . Por isto, a seleção das características do material refratário para evitar a iniciação da trinca é oposta ao caso em que seleção pretenda evitar a propagação de tais trincas. Como em refratários é tolerada a existência de pequenas trincas, pode-se melhorar a resistência à propagação catastrófica introduzindo heterogeneidades microestruturais que sejam capazes de absorver as tensões que devem liberar-se quando o material é submetido a esforços térmicos. Esta é uma das razões pela qual os refratários isolantes (muito poroso) possuem alta resistência ao choque térmico (SANTANDER, 2000).

### 3.12.1 Zona de processamento de trincas em refratários

Parece evidente que fenômenos muito interessantes de absorção de

energia ocorrem nas proximidades de trincas de refratários e que estes consomem uma grande quantidade de energia à medida que a frente da trinca avança (BRADT, 1981). Estes eventos ocorrem em duas regiões diferentes, a zona de processo em frente da trinca em avanço e a região seguinte do rastro que acompanha a frente da trinca em avanço. Uma vez que a trinca começa a se propagar, esta desenvolve uma zona de processo frontal de equilíbrio, contudo a região atrás da trinca continua a crescer. O fato de que trincas grandes são mais difíceis de serem propagadas que trincas pequenas sugere que a região seguinte do rastro é mais importante para a resistência ao crescimento de trinca (CUNHA-DUNCAN, 2003).

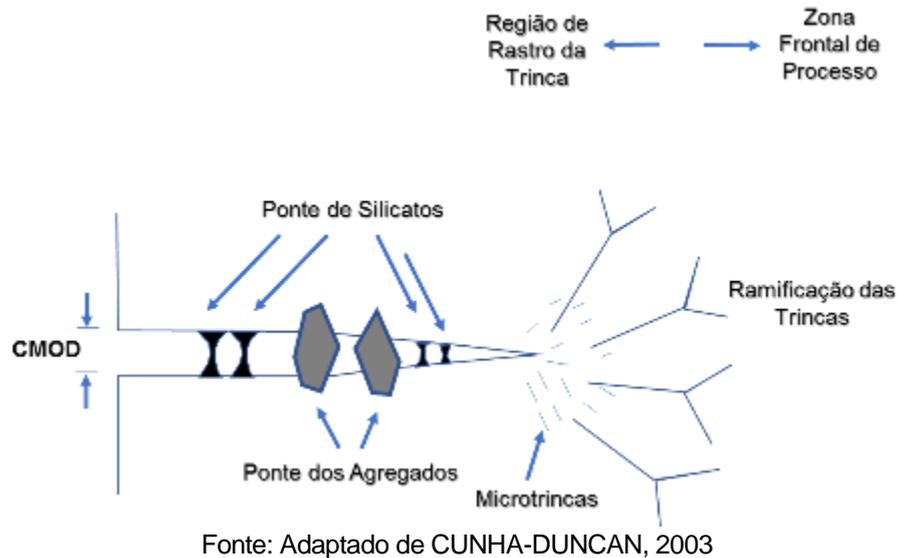
A figura 24 ilustra um esquema da zona de processo total ao redor da trinca, tanto à frente como atrás da frente da trinca em avanço. À frente da trinca, acredita-se ocorrer toda a “ação”, o microtrincamento prevalece e há geralmente uma considerável ramificação da trinca, associada principalmente com a junção das microtrincas na região. O tamanho da região de processo frontal varia de refratário para refratário, mas uma simples estimativa usando a aproximação assim como sugere que a região da frente da trinca ou a zona de processo frontal deve ser bem ampla, muito maior que a maioria dos corpos de prova de escala laboratorial quando totalmente desenvolvida.

A outra região importante à frente da trinca em propagação nos refratários é a região atrás da frente da trinca. Em materiais frágeis, a extensão da abertura da trinca, COD, não é muito grande assim como também não é a extensão da abertura da ponta da trinca, CMOD (CUNHA-DUNCAN, 2003). \* Talvez muita coisa aconteça logo atrás de uma trinca em avanço, contudo em refratários, os dois mais importantes são a formação de ponte de agregados refratários e o ligamento de silicatos, ambos ilustrados no esquema da figura 24.

As pontes de silicatos na superfície da trinca formam-se apenas em consequência da fratura do refratário a temperaturas elevadas, onde silicatos vítreos tornam-se viscosos e podem fluir e formar ligamentos entre as superfícies de fratura recém-criadas. Claro, é necessário que estes ligamentos tenham resistência para que sejam capazes de manter as superfícies em formação da trinca juntas. Isto ocorre apenas em uma faixa limitada de temperatura. A altas temperaturas, a viscosidade dos silicatos diminui e sua resistência diminui, evitando que eles liguem as superfícies da trinca. Provavelmente, esta é a razão por que existe uma máxima resistência em função da temperatura e um máximo para o trabalho de fratura em refratários

contendo silicatos (CUNHA-DUNCAN, 2003).

Figura 24 – Esquema da zona de processo de trinca para materiais refratários



A formação de extensa ligação das superfícies de fratura da trinca dessa natureza é comum. Esta é a razão para o uso de fibras em compósitos de alta tecnologia e para o uso de fibras metálicas em refratários moldados. Esses materiais também podem trincar, contudo eles apresentam boa capacidade de retenção de sua integridade. A regra da formação de pontes de agregados atrás da frente da trinca em avanço é fundamental para a resistência ao crescimento da trinca em materiais refratários. Homeny e Bradt demonstraram a importância da distribuição de agregados com referência direta à resistência ao dano por choque térmico, comparando a distribuição de tamanhos de agregados contínua e espaçada (HOMENY, 1985). Apesar da importância fundamental desses componentes microestruturais ser conhecida há muitos anos, só recentemente ela foi compreendida em toda sua extensão, quando verificou-se que os agregados agem na região do rastro depois da frente da trinca ter passado.

Os detalhes dos mecanismos de formação de pontes de agregados que contribuem para a resistência ao crescimento da trinca ainda não são totalmente reconhecidos ou completamente entendidos. Pelo menos três deles foram propostos, incluindo a formação de pontes através das superfícies recém-criadas da trinca, a presença de agregados atrás da trinca, o que requer a formação de pontes e os efeitos de fricção de remoção dos agregados de um dos lados da trinca passante.

O último, obviamente, ocorre com regularidade quando a superfície da

fratura do refratário é examinada e grandes agregados ressaltados são gerados como consequência do desvio de trincas que resulta por circular os agregados. Este último processo ocorre apenas quando os agregados são mais resistentes que a matriz que os liga. Talvez esta última observação tenha conduzido os pioneiros em refratários a perceber os agregados como freios de trincas (CUNHA-DUNCAN, 2003). De qualquer forma, é aconselhada a presença de agregados grandes e resistentes, não apenas para favorecer o desvio da trinca, mas também para consumir energia durante a formação de pontes seguindo a trinca.

Existem muitas maneiras para melhorar a resistência do refratário ao crescimento de trincas sob o ponto de vista de desenho estrutural e microestrutural de agregados. A primeira e mais importante é a distribuição de tamanhos de partículas da fração de agregado da composição do refratário (HOMENY, 1985). É evidente que para haver a formação de pontes, o agregado deve ter no mínimo a mesma dimensão da abertura da trinca, COD, ou talvez ser maior que a abertura da boca da trinca, CMOD, para que o agregado possa formar pontes a grandes distâncias atrás da frente da trinca em propagação. Isto tem conduzido ao conceito de refratários com agregados muito grandes em revestimentos para refratários moldados. Uma extensão natural do conceito de tamanho de agregado é o seu aspecto geométrico.

### 3.12.2 *Energia total de fratura*

A medida do trabalho de fratura foi inicialmente efetuada, independentemente, por Nakayama e por Tattersal e Tupin (CUNHA-DUNCAN, 2003). Nakayama definiu a configuração de uma amostra com entalhe especial e utilizou uma máquina de teste rígida o suficiente para permitir o monitoramento da propagação da trinca na amostra. O método consiste, basicamente, em monitorar a propagação estável de trinca na amostra entalhada, através do registro da curva carga-deslocamento, no ensaio de flexão três pontos. A área sob a curva carga-deslocamento fornece a energia consumida no processo completo de fratura. A energia de fratura dividida pela projeção planar da área das duas superfícies de fratura gera o termo energia total de fratura ( $\gamma_{wof}$ ), geralmente expresso em  $J/m^2$ , conforme equação (26). O uso de amostra entalhada com seção triangular (entalhe em "V" ou chevron) permite gerar uma concentração de tensão no vértice da seção, favorecendo a propagação estável da trinca (CUNHA-DUNCAN, 2003).

$$\gamma_{wof} \frac{\int P du}{2A} \quad (26)$$

Onde  $\int P du$  é a área sob a curva carga-deslocamento e  $A$  é a área projetada da superfície de fratura resultante.

### 3.12.3 Parâmetros $R''''$ e $R_{st}$

A propagação de trinca pode ocorrer de modo quasi-estático ou cinético, dependendo do tamanho das trincas antes do choque térmico. As expressões analíticas para o critério de propagação de trinca são baseadas em parâmetros de resistência ao choque térmico propostos por Hasselman. A validade da correlação desses parâmetros com a resistência ao choque térmico tem sido amplamente verificada na prática (CUNHA-DUNCAN, 2003).

Hasselmann propôs um parâmetro de resistência ao dano por choque térmico, denominado  $R''''$ , especificamente derivado para materiais com elevada resistência mecânica ou com trincas inicialmente curtas, conforme expressão (27)

$$R'''' = \frac{E \gamma_{wof}}{\sigma_f^2 (1 - \mu)} \quad (27)$$

Onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura e  $\mu$  é a razão de Poisson.

Subsequentemente, Hasselman desenvolveu a teoria unificada de choque térmico para um sólido uniformemente resfriado, definindo adicionalmente um parâmetro de estabilidade de trincas,  $R_{st}$ , para refratários de menor resistência, contendo trincas inicialmente longas, e, dessa forma, sujeitos ao crescimento quasi-estático de trincas, de acordo com equação (28) (CUNHA-DUNCAN, 2003).

$$R_{st} = \left( \frac{\gamma_{wof}}{\alpha^2 E} \right)^{1/2} \quad (28)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica linear.

A microestrutura tem efeito considerável nas propriedades mecânicas de materiais refratários. O entendimento desse efeito pode conduzir ao projeto otimizado de materiais, privilegiando as propriedades que levam à maximização de  $R''''$  e  $R_{st}$ . A

influência aparentemente antagônica de  $E$  nas equações (2) e (3) é um resultado das diferentes formas de expressar a energia de deformação. O procedimento mais comum para maximizar  $R'''$  e  $R_{st}$  no projeto de materiais envolve o aumento de  $(\gamma_{wof})$  e a redução de  $\sigma_f$  a níveis que possam ainda assegurar uma integridade mecânica suficiente para a operação. Uma das técnicas utilizadas para obter tais resultados é projetar refratários com estrutura de grãos grosseiros, contendo grande quantidade de trincas e poros (CUNHA-DUNCAN, 2003).

## 4 MATERIAIS E METODOS

A seguir é apresentada a metodologia empregada para desenvolvimento do projeto de pesquisa que foi dividida em quatro etapas, sendo elas:

- Caracterização dos materiais estudados;
- Avaliação das propriedades físicas;
- Teste industrial de britagem dos resíduos refratários;
- Teste industrial com os agregados reciclados.

Para o desenvolvimento da pesquisa foram disponibilizados os agregados reciclados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ , oriundos de panela de gusa e carro torpedo, e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  (placas de válvula gaveta) sendo ambos obtidos a partir de segregação, seleção e britagem, utilizando recursos da área interna de siderúrgica local, bem como, também, amostra de concreto refratário empregado no revestimento de *Impeller* (KR). A escolha dessa aplicação está associada ao potencial de redução de custos para siderúrgica, uma vez que, esse concreto apresenta maior volume de aplicação mensal, incluindo alto custo para aquisição.

Na tabela 3 é apresentada a identificação dos materiais estudados. Foi adotada denominação simplificada para cada material.

Tabela 3 – Identificação dos materiais estudados

<b>Amostra</b>	<b>Denominação</b>
Concreto refratário	CRF
Agregado panela de gusa	APG
Agregado carro torpedo	ACT
Agregado válvula gaveta	AVG
Mistura de agregados reciclados	AGR

Fonte: O autor.

### 4.1 Primeira etapa

A primeira etapa da pesquisa consistiu na caracterização dos materiais estudados. Nessa fase, as amostras foram obtidas a partir do processo piloto de britagem de resíduos refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  (panela de gusa e carro torpedo) e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  (placa de válvula gaveta). Na figura 25 é apresentado o fluxo de obtenção de amostras de agregados reciclados.

Figura 25 – Fluxo de britagem piloto para obtenção das amostras de agregado reciclado



Logo após a demolição os refratários usados foram segregados em caçambas de coleta (Figuras 26 e 27). Em seguida, armazenados em uma área específica até o início do processo de britagem (Figuras 28 e 29). Após o armazenamento, os resíduos refratários foram colocados na área de britagem. Nesse momento, os resíduos refratários foram classificados manualmente sendo selecionados os refratários sem contaminação por metal ou escória (Figura 30). Posteriormente, os materiais selecionados foram submetidos a britagem em britador de mandíbula ajustado com abertura de mandíbula em aproximadamente 25mm (Figura 31). Por último, o material britado foi peneirado manualmente e armazenado em *big bag* plástico até ser encaminhado para análises e testes laboratoriais (Figura 32).

A produtividade do processo piloto de britagem de resíduos refratários foi de 2t/h. Foram produzidos o total de 10 toneladas de agregados reciclados visando o reaproveitamento interno na siderúrgica local sendo que 95% desse volume produzido trata-se de resíduos de tijolos de MgO-C processados e destinados a uso como fonte alternativa de MgO para condicionamento de escória durante refino primário de aços em vaso metalúrgico denominado convertedor. Os outros 5% do volume produzido pelo fluxo piloto desenvolvido foram destinados aos testes e análises laboratoriais dos agregados reciclados.

Figura 26 – Caçamba de coleta de resíduos refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 

Fonte: O autor

Figura 27 – Caçamba de coleta de resíduos refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 

Fonte: O autor

Figura 28 – Área de estocagem de resíduos refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  antes da britagem

Fonte: O autor

Figura 29 – Área de estocagem de resíduos refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  antes da britagem



Fonte: O autor

Figura 30 – Classificação manual dos refratários



Fonte: O autor

Figura 31 – Britador de mandíbula empregado na britagem piloto



Fonte: O autor

Figura 32 – Armazenamento de agregados reciclados em big bag plástico



Fonte: O autor.

#### 4.1.1 Fluorescência de raios-X

As amostras foram analisadas no laboratório de raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por fluorescência de raios-X (FRX), em equipamento RIGAKU, modelo ZSX Mini II, onde a potência utilizada foi de 40 KV x 1,2 mA, através de tubo com alvo de paládio (Pd). O equipamento utilizado é mostrado na figura 33.

Figura 33 – Equipamento de fluorescência de raios-X RIGAKU ZSX Mini II



Fonte: [www.fisica.ufc.br](http://www.fisica.ufc.br)

#### 4.1.2 Difração de raios-X

As amostras pulverizadas dos materiais estudados foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes. Os padrões de raios-X foram obtidos com o uso de um difratômetro da marca Panalytical

modelo Xpert Pro MPD (Figura 34) tendo como fonte de radiação monocromática  $K\alpha_1$  do elemento cobalto (Co),  $\lambda = 1,7880 \text{ \AA}$  a 40kV e 30mA. Mediu-se a intensidade em função do ângulo de varredura  $2\theta$ , variando-se de 10 a 80 graus.

A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada com o uso do programa X'Pert High Score. As referidas análises foram realizadas no Laboratório de raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Figura 34 – Difratorômetro de raios-X da marca Panalytical modelo Xpert Pro MPD

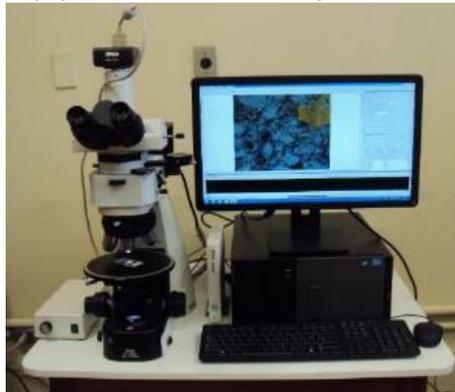


Fonte: [www.fisica.ufc.br](http://www.fisica.ufc.br)

#### 4.1.3 Microscopia eletrônica

A caracterização microestrutural foi realizada para caracterização morfológica e composição química das fases presentes nos agregados reciclados estudados. Foi empregado o microscópio óptico, marca: NIKON H 550S (Figura 35) e microscópio eletrônico de varredura, marca: HITACHI TM3000 (Figura 36) com EDS SWIFT ED 3000. As referidas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará.

Figura 35 – Equipamento de microscopia ótica NIKON H 550S



Fonte: [www.lmegeologia.ufc.br](http://www.lmegeologia.ufc.br)

Figura 36 – Equipamento de microscopia eletrônica de varredura HITACHI TM3000



Fonte: [www.lmegeologia.ufc.br](http://www.lmegeologia.ufc.br)

## 4.2 Segunda Etapa

A segunda etapa da pesquisa consistiu na avaliação das propriedades físicas. Nessa etapa, foram avaliadas as principais propriedades e características de corpos de prova confeccionados com concreto refratário do sistema  $Al_2O_3$ -SiC-C contendo adição de agregados reciclados em percentual de 10% e 20%. Esses percentuais foram empregados com base na literatura pesquisada.

Na moldagem dos corpos de prova com adição de agregados reciclados empregados nos ensaios físicos foi utilizada a mistura dos agregados reciclados AVG, APG e ACT numa proporção de 1/3 de cada reciclado. Após confecção dos corpos de prova, submetidos aos mesmos parâmetros de tempo de mistura (5 minutos) e teor de água de mistura (5%), foram efetuadas as seguintes etapas: (i) cura em forma metálica por 24h, (ii) cura ao ar (24h), (iii) secagem em estufa a 110°C (24h) e (iv) tratamento térmico para sinterização mediante queima a 1250°C por 5h. A taxa de aquecimento empregada foi de 5°C/min. A queima a 1250°C foi efetuada em atmosfera redutora usando caixa de carbetto de silício contendo moinha de coque para cobertura dos corpos de prova visando evitar a oxidação do carbono e carbetto de silício do concreto e dos agregados reciclados estudados. Na tabela 4 é apresentado o número de corpos de prova moldados para cada ensaio físico realizado, foram confeccionados 90 corpos de prova no total.

A preparação dos corpos de prova, tratamento térmico e execução dos ensaios de propriedades físicas foram realizadas no laboratório da empresa de

refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

Tabela 4 – Relação de corpos de prova moldados para ensaios físicos

Ensaio	Formato corpo de prova	Condição	Adição de agregados reciclados			
			0%	10%	20%	Sub total
M.E.A. P.A. A.A.	Cúbico 50mm de aresta	110°C	3	3	3	9
		1250°C	3	3	3	9
RFTA	Prismático 40 x 40 x 160mm	110°C	3	3	3	9
		1250°C	3	3	3	9
RCTA	Cilindrico 50 x 50mm	110°C	3	3	3	9
		1250°C	3	3	3	9
CHOQUE TÉRMICO	Prismático 40 x 40 x 160mm	0 ciclo	3	3	3	9
		5 ciclos	3	3	3	9
		10 ciclos	3	3	3	9
		15 ciclos	3	3	3	9
<b>Total Geral</b>						<b>90</b>

Fonte: O autor

#### 4.2.1 Porosidade aparente

A porosidade aparente, muitas vezes referida como porosidade aberta e daqui por diante chamada de PA, é uma medida da proporção de poros abertos ou interconectados presentes no refratário. Esta característica dá uma informação importante sobre a habilidade do refratário em resistir à penetração de metais, escórias e fluxos, em geral. Outra informação importante é que quanto mais poroso for o material, maior será a sua capacidade de isolamento térmico.

Para a determinação da porosidade aparente dos corpos de prova além de se obter o valor da massa do corpo de prova saturado, é obtido também o valor da massa úmida. O resultado de porosidade é obtido por meio da equação 29, onde PA é dada em porcentual,  $m_u$  é a massa úmida,  $m_s$  é a massa seca e  $m_i$  é a massa imerso em água. O ensaio de porosidade aparente foi realizado no laboratório da empresa de refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

$$PA (\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (29)$$

#### 4.2.2 Absorção de água

Os corpos de prova foram pesados após cura e secagem a 110°C (24h) e queima a 1200°C (5h) utilizando balança eletrônica de 2000g com precisão de 0,01g. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos em um recipiente com água fervente e ao atingir o ponto de ebulição o material foi mantido por 2h, sendo removido o excesso de água da superfície com pano umedecido. Em seguida, o material foi pesado novamente para determinar a massa saturada. O resultado de absorção de água é obtido por meio da equação 30, onde AA é a absorção de água, em porcentagem,  $m_u$  é a massa do corpo de prova saturado em água e  $m_s$  é a massa do corpo de prova seco. O ensaio de absorção de água foi realizado no laboratório da empresa de refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

$$AA (\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (30)$$

#### 4.2.3 Massa específica aparente

Massa específica e densidade são, na prática, medidas da mesma propriedade. Entretanto, a definição rigorosa de massa específica é a relação entre a densidade do material e a densidade de um material padrão, a água, cuja densidade é de 1,0 g/cm<sup>3</sup> à temperatura ambiente. A massa específica é geralmente usada na medida do grau de densificação (sinterização) ou de transformação cristalográfica ocorrida durante o tratamento térmico da amostra.

A massa específica aparente (MEA) é obtida a partir da razão entre a massa seca ( $m_s$ ) e a diferença entre a massa úmida ( $m_u$ ) e a massa do corpo de prova imerso em água ( $m_i$ ), de acordo com a equação 31. O ensaio de massa específica aparente foi realizado no laboratório da empresa de refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

$$MEA(g/cm^3) = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (31)$$

#### 4.2.4 Distribuição granulométrica

A análise de distribuição granulométrica foi realizada pelo método a seco

em empregando peneiras metálicas com abertura entre 0,053 a 16mm. A fração de material retido em cada peneira foi devidamente pesado em balança de 2000g com precisão de 0,01g. O cálculo porcentagem de cada peneira foi calculado conforme a equação 32. A análise granulométrica foi realizada no laboratório de matérias-primas da Companhia Siderúrgica do Pecém.

$$Q_g = \frac{m_s - m_i}{m_s} \quad (32)$$

Onde:

$Q_g$  = porcentagem de material passa em cada peneira

$m_s$  = massa total da massa seca

$m_i$  = massa do material retido acumulado em cada peneira

A amostra menor que 0,053mm foi analisada em termos de distribuição do tamanho de partículas utilizando analisador de partículas modelo Mastersizer 3000. Essa análise foi realizada somente para a amostra de concreto refratário usando água como veículo de suspensão.

#### 4.2.5 Resistência à compressão e a resistência à flexão

A resistência mecânica é um dos parâmetros mais usados na avaliação de refratários. Ela pode ser medida à temperatura ambiente ou em qualquer temperatura em que haja equipamento adequado de avaliação. A resistência mecânica à temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever a performance do refratário, mas fornece uma boa ideia do grau de formação da ligação ocorrida durante o processo de fabricação. Ela indica ainda a habilidade do material a resistir ao manuseio e ao transporte, e ainda a suportar abrasão e impacto em temperaturas de aplicação próximas ao ambiente.

A resistência à compressão (Figura 37) é avaliada pela seguinte fórmula:

$$R.C.T.A. = \frac{P}{A} \quad (33)$$

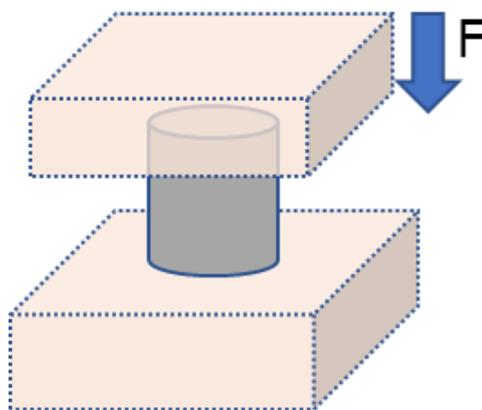
Onde:

R.C.T.A. = resistência à compressão a temperatura ambiente (MPa)

P = carga de ruptura (N)

A = área de aplicação da carga (m<sup>2</sup>)

Figura 37 – Representação esquemática do ensaio de resistência à compressão



Fonte: O autor

A resistência à flexão (Figura 38) é avaliada pela seguinte fórmula:

$$R.F.T.A. = \frac{3}{2} \left( \frac{PL}{bd^2} \right) \quad (34)$$

Onde:

R.F.T.A. = resistência à flexão a temperatura ambiente (MPa)

P = carga de ruptura (N)

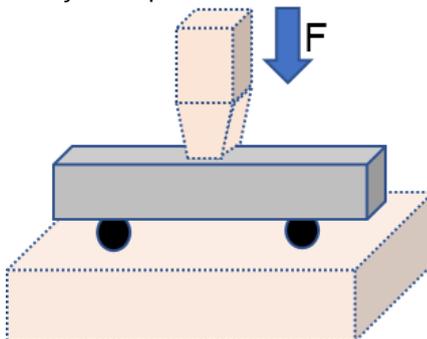
L = distância entre os suportes (m)

b = largura da amostra (m)

d = espessura da amostra (m)

Os ensaios de resistência à flexão a temperatura ambiente e resistência à compressão a temperatura ambiente foram realizados no laboratório da empresa de refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

Figura 38 – Representação esquemática do ensaio de resistência à flexão



Fonte: O autor

#### 4.2.6 Resistência ao dano por choque térmico

O choque térmico é o gradiente de temperatura que se aplica ao refratário, e que pode ou não levar o mesmo a sofrer uma termoclase. Por sua vez, a termoclase é a perda de fragmentos das faces dos refratários através de um processo de formação e propagação de trincas em sua estrutura, quando submetidos a um gradiente térmico (SUTTON & THROWER, 1992).

O ensaio para avaliar a resistência ao choque térmico foi realizado em forno box tradicional. As amostras foram previamente queimadas a 1250°C durante 5 horas. Inicialmente, os corpos de prova foram aquecidos numa taxa de 5°C/minuto até a temperatura de 1000°C. Em seguida, foram efetuados 5, 10 e 15 ciclos de resfriamento e aquecimento. O resfriamento súbito foi promovido por fluxo de água durante 30 minutos. Após resfriamento, os corpos de prova foram novamente inseridos no forno a 1000°C e mantidos nesta temperatura durante 30 minutos.

A resistência ao dano por choque térmico foi determinada por meio da resistência residual, ou seja, resistência à flexão a temperatura ambiente após 5, 10 e 15 ciclos térmicos. O ensaio de resistência ao dano por choque térmico foi realizado no laboratório da empresa de refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

#### 4.2.7 Resistência ao ataque por escória

O teste com o forno rotativo de escorificação é bastante usado, sendo um teste do tipo dinâmico. Um cilindro de aço é revestido com 8 amostras de teste, em formato romboédrico (Figura 39). Para confecção dos corpos de prova, foi empregado parâmetros semelhantes para todas as amostras, sendo o tempo de mistura de 5 minutos e o teor de água de mistura de 5%. Após moldagem foram efetuadas as seguintes etapas: (i) cura em forma metálica por 24h, (ii) cura ao ar (24h), (iii) secagem em estufa a 110°C (24h).

Foi avaliada a escorificação dinâmica de corpos de prova confeccionados com concreto refratário isento e contendo adição de agregados reciclados em percentual de 10% e 20%. Nesse ensaio não foi usada mistura de reciclados visando identificar a resistência à corrosão de cada tipo de agregado reciclado. Os conjuntos de corpos de prova contendo 10 e 20% de reciclados foram ensaiados em testes distintos, conforme tabela 5.

Tabela 5 – Configuração dos corpos de prova

Corpos de prova	Percentual Reciclado	
	Teste 1	Teste 2
CRF	0%	0%
CRF+APG	10%	20%
CRF+ACT	10%	20%
CRF+AVG	10%	20%

Fonte: O autor

Figura 39 – Conjuntos de corpos de prova submetidos ao ensaio em forno rotativo



Fonte: O autor

O teste em forno rotativo, empregado nessa avaliação, permite uma combinação de mecanismos de corrosão e erosão decorrentes da movimentação da escória provocada pela rotação do conjunto de corpos de prova (4rpm). Nesse método, o aquecimento foi promovido através de maçarico pela queima de gás acetileno (Figura 40). A temperatura foi monitorada por meio de pirômetro óptico. A temperatura visada para o ensaio foi entre 1350 a 1450°C. A escória foi renovada a cada intervalo de 60 minutos e o tempo de ensaio foi de 360 minutos. O ensaio de ataque por escória foi realizado no laboratório da empresa de refratários Saffran, localizado em Betim – MG.

Figura 40 – Fotografia do forno rotativo utilizado (Saffran).



Fonte: O autor

Na tabela 6 é apresentada a composição química da escória empregada

no teste de escorificação dinâmica. A composição química foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X, utilizando pastilha fundida.

Tabela 6 – Composição química da escória empregada no ensaio de ataque por escória

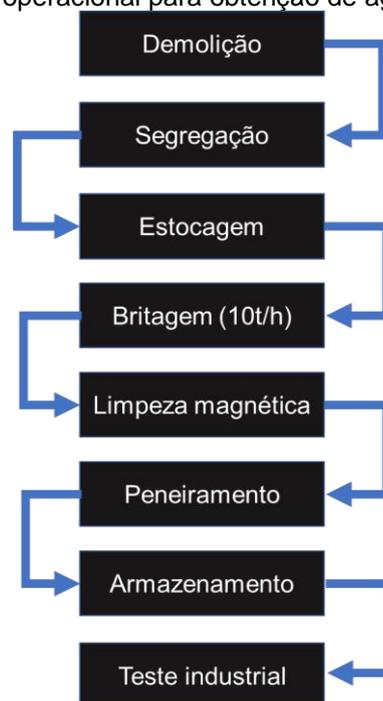
Denominação	(%)
CaO	42
SiO <sub>2</sub>	34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
MgO	2
FeT	13
MnO	0,6
K <sub>2</sub> O	0,9
C	5,5
Basicidade CaO/SiO <sub>2</sub> 1,23	

Fonte: O autor

### 4.3 Terceira etapa

A terceira etapa da pesquisa consistiu no teste industrial de britagem dos resíduos refratários estudados. Nessa fase, as amostras foram obtidas a partir do fluxo industrial para britagem de resíduos refratários de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C (panela de gusa e carro torpedo) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C (placa de válvula gaveta). Na figura 41 é apresentado o fluxo operacional de obtenção dos agregados reciclados.

Figura 41 – Fluxo operacional para obtenção de agregados reciclados



Fonte: O autor

Logo após a demolição os refratários usados foram segregados em

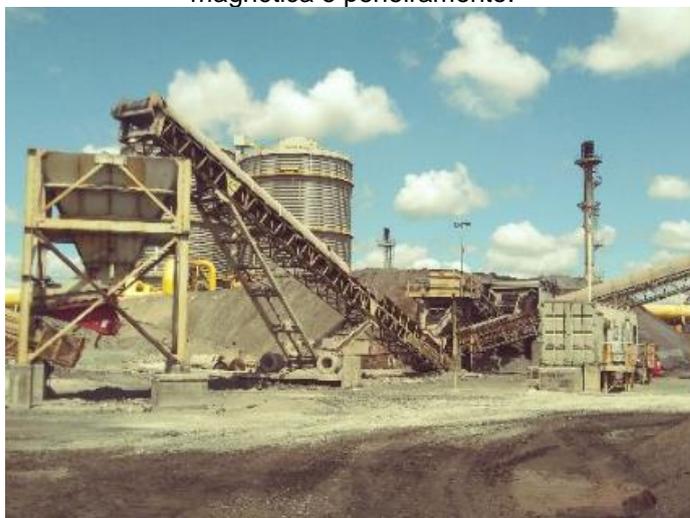
caçambas de coleta e estocados em uma área específica até o início do processo de britagem. Após a estocagem temporária, os resíduos refratários foram colocados na área preparada para britagem em escala industrial (Figura 42). Nesse momento, os resíduos refratários foram britados mecanicamente por meio de caçamba britadora acoplada a máquina industrial, a mandíbula trituradora foi ajustada com abertura de aproximadamente 25mm. Foi realizada previamente a limpeza primária dos resíduos, com auxílio de eletroímã acoplado a máquina industrial, essa limpeza visou a remoção de contaminação metálica. Por último, o material britado foi processado em planta industrial para limpeza secundária de contaminantes metálicos por meio de esteira magnética e, em seguida, classificação granulométrica por peneiramento (Figura 43).

Figura 42 – Máquina industrial com caçamba britadora empregada na britagem dos refratários



Fonte: O autor

Figura 43 – Planta de beneficiamento dos agregados reciclados onde foi processada a limpeza magnética e peneiramento.



Fonte: O autor

Na figura 44 são apresentados os agregados reciclados obtidos em escala industrial. A produtividade da planta de processamento de resíduos refratários foi de 10t/h. Foram produzidos o total de 3.500 toneladas de agregados reciclados visando o reaproveitamento interno na siderúrgica local sendo que 90% desse volume produzido trata-se de resíduos de tijolos de MgO-C processados e destinados a uso como fonte alternativa de MgO para condicionamento de escória durante refino primário de aços em vaso metalúrgico denominado convertedor. Os outros 10% do volume produzido pelo fluxo industrial desenvolvido foram destinados ao uso como agregados reciclados incorporados a composição de concreto refratário para moldagem de peças especiais que será descrito a seguir.

Figura 44 – Foto dos agregados reciclados obtidos pelo fluxo em escala industrial



Fonte: O autor

#### 4.4 Quarta etapa

A quarta etapa da pesquisa consistiu no teste industrial visando avaliar o desempenho industrial da mistura na proporção de 1/2 dos agregados reciclados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  empregados na concretagem de peça especial utilizada no processo KR, denominada como Impeller KR. Todo processo de preparação mecânica e aplicação de refratários dessa peça foi efetuado na Planta de Moldados CSP instalada na unidade fabril da Companhia Siderúrgica do Pecém, localizada em São Gonçalo do Amarante – CE (Figura 45).

Figura 45 – Planta de Moldados CSP



Fonte: O autor

Os agregados reciclados com granulometria controlada empregados na moldagem da peça Impeller KR foram previamente obtidos após segregação, seleção e britagem em escala industrial utilizando recursos internos de empresa siderúrgica local. Em seguida, foram preparados big bags com peso equivalente a 20% da quantidade total de concreto refratário do sistema  $Al_2O_3$ -SiC-C necessário para concretagem do Impeller KR (Figura 46).

Figura 46 – Concretagem de Impeller KR empregando concreto com adição de agregados reciclados



Fonte: O autor

Na figura 47 é apresentado o aspecto da estrutura do concreto refratário empregado na concretagem da peça Impeller KR contendo 20% de agregados

reciclados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  misturados numa proporção de 1/2. As condições de tempo de mistura (5 minutos) e teor de água (5%) foram idênticas ao procedimento normal para concretagem de Impeller KR isento de reciclados.

Notadamente os agregados reciclados destacam-se pela característica de tamanho de grão mais grosseira em relação ao arranjo granulométrico original do concreto refratário cujo tamanho máximo de grão é 6,3mm. Os agregados reciclados estão numa ampla faixa granulométrica mais grosseira (0,075 a 16 mm). Em termos de aplicabilidade e tempo de pega não foram observadas anomalias durante toda concretagem do Impeller KR. Outro aspecto importante observado na figura 47 é a distribuição homogênea dos agregados reciclados ao longo da estrutura do material indicando que não houve segregação ou sedimentação de partículas.

Figura 47 – Amostra do concreto refratário com adição de 20% agregados reciclados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  em sua composição empregada na concretagem de Impeller KR.



Fonte: O autor

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Análise mineralógica

Os resultados da caracterização mineralógica são apresentados na tabela 7. Os resultados indicaram que as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , SiC e C são comuns para todas as amostras. As amostras APG e ACT exibiram certa semelhança em termos de composição mineralógica. Já a amostra de agregados de placas de válvula gaveta (AVG) apresentou  $\text{ZrO}_2$  e Si. Por sua vez, a fase Mulita ( $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9$ ), foi identificada para todas as amostras de agregados reciclados. De uma forma geral, a composição mineralógica das amostras de agregados reciclados revelou compatibilidade cerâmica para uso desses resíduos como matéria-prima para produtos refratários. Em outras palavras, os resultados não apontaram restrição para incorporação desses materiais em concretos refratários (HANAGIRI *et al.*, 2008; MARUYAMA *et al.*, 2012).

Tabela 7 – Composição mineralógica das amostras estudadas

Código referência	Fórmula química	CRF	APG	ACT	AVG
01-089-7717 01-074-1081 01-071-1127	$\text{Al}_2\text{O}_3$	P	P	P	P
01-079-1453 96-900-5503	$\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9$	P	P	P	P
00-029-1127 00.029-1128 01-072-0018 01-073-1708	SiC	P	P	P	P
00-027-0605	$\text{SiO}_2$	P	P	P	P
01-075-0857	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})$	---	P	---	---
00-034-0440	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	P	---	---	---
01-079-1969	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	---	---	P	---
01-078-2500	Si	---	---	---	P
01-074-1200	$\text{ZrO}_2$	---	---	---	P
96-900-0047 00-041-1487 01-089-8487 01-075-2078	C	P	P	P	P

Legenda:

P = Fase presente

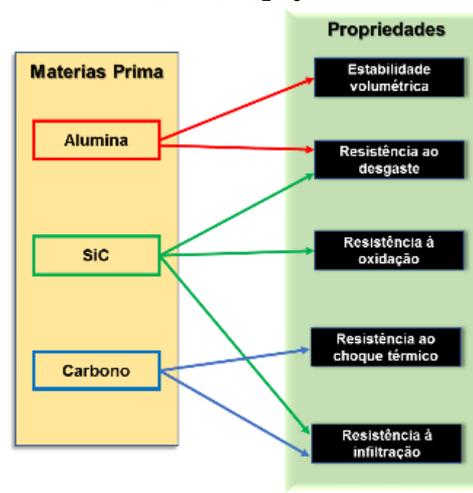
Fonte: O autor

Durante o emprego industrial, de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C experimentam expressivas modificações estruturais ao longo de sua espessura, as quais conferem a esses materiais um caráter dinâmico ou mutante quando se considera as suas propriedades (DE SÁ, 2007). Embora, em princípio, essas alterações possam ser benéficas, o maior desafio nesse campo é entender e controlar essas transformações, as quais são influenciadas por diversos fatores e/ou variáveis, tais como:

- Matérias-primas;
- Processamento;
- Variáveis de processo metalúrgico (tempo, temperatura e atmosfera).

Os refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  são compostos essencialmente por alumina (eletrofundida e/ou sinterizada), carbono (grafita), carbetto de silício e antioxidantes metálicos, sendo que a resistência ao manuseio e transporte é propiciada pela resina fenólica ou piche, que atua como ligante. A finalidade de cada componente pode ser visualizada na representação esquemática apresentada na figura 48 (DE SÁ, 2007; QUINTELA *et al.*, 1999).

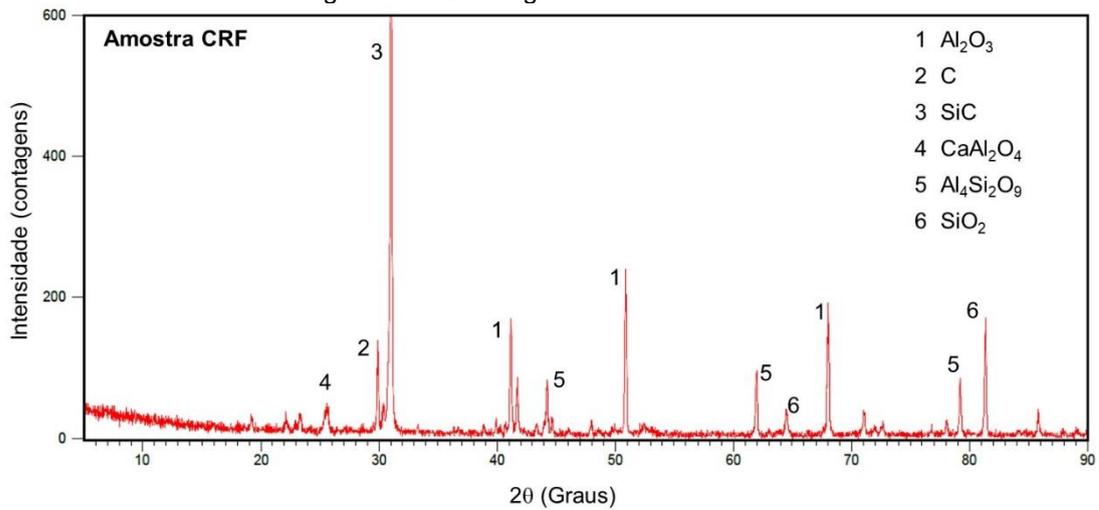
Figura 48 – Representação esquemática evidenciando a finalidade dos diferentes componentes do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ .



Fonte: Adaptado de DE SÁ, 2007

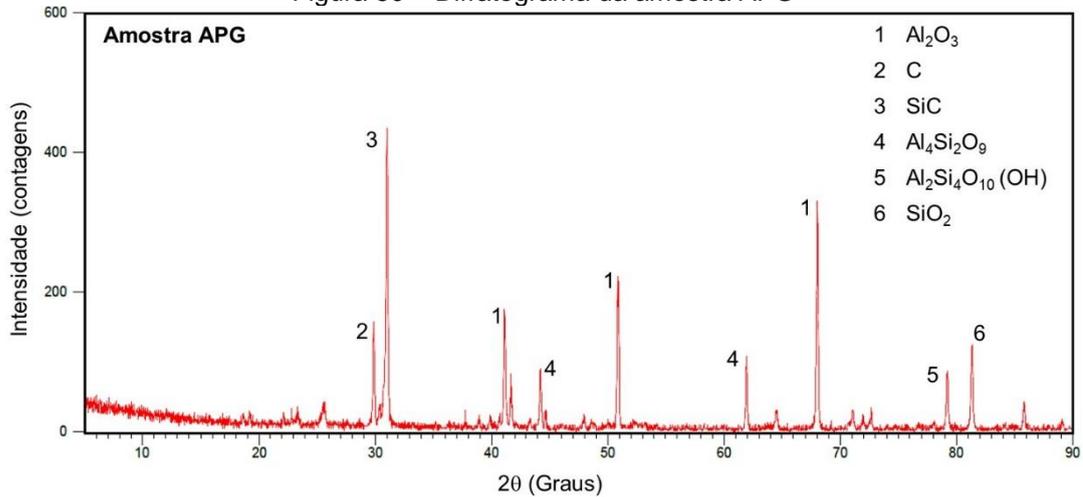
A zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) apresenta três formas cristalograficas bem definidas: monoclinica até  $1170^\circ\text{C}$ , tetragonal até  $2370^\circ\text{C}$  e cúbica (até o ponto de fusão,  $2680^\circ\text{C}$ ). A transformação tetragonal→monoclínica, que ocorre no resfriamento, é de grande importância tecnológica, visto que o aumento de volume de 3 a 5% provoca o trincamento das partículas individuais e impossibilita a fabricação de produtos sinterizados de  $\text{ZrO}_2$ . Entretanto, o pesquisador Garvie (ZANOTTO, 1991) demonstrou a possibilidade de se utilizar essa expansão para melhorar a resistência à fratura e a tenacidade de certos materiais cerâmicos. Generalizando, há dois mecanismos principais associados a essa melhoria: microtrincamento e transformação por tensão. Os difratogramas são mostrados nas figuras 49 a 52.

Figura 49 – Difratoograma da amostra CRF



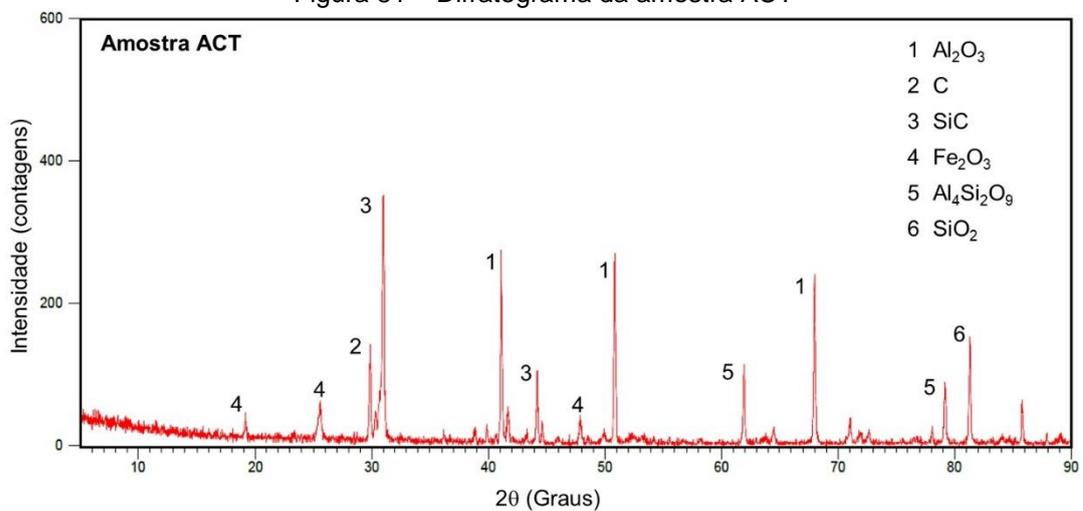
Fonte: O autor

Figura 50 – Difratoograma da amostra APG



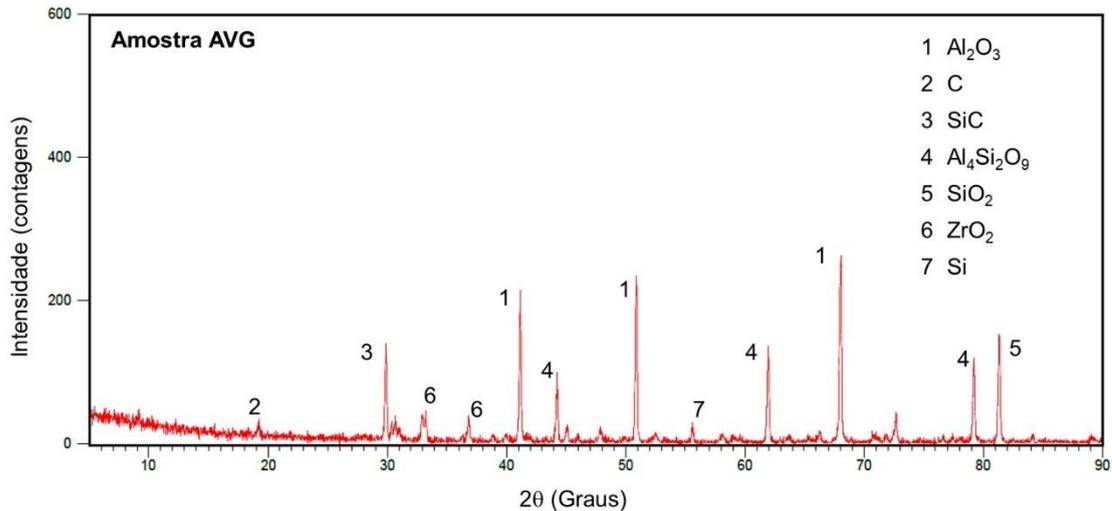
Fonte: O autor

Figura 51 – Difratoograma da amostra ACT



Fonte: O autor

Figura 52 – Difratoograma da amostra AVG



Fonte: O autor

## 5.2 Análise de fluorescência de raios-X

Os resultados de composição química são apresentados na tabela 8. A composição de todas as amostras é majoritariamente composta por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . O teor de sílica indica que trata-se de SiC na fase oxidada pois nos resultados de difração de raios-X foram identificadas fases cristalinas das formas  $\text{SiO}_2$ . Portanto, durante a etapa de fusão das amostras que precede a análise de fluorescência de raios-X ocorreu a oxidação total de SiC e C (QUINTELA, M.A, 2003; DE SÁ, 2007). O que explica os resultados elevados de  $\text{SiO}_2$ . Assim, recomenda-se desenvolver formas mais precisas para determinar a composição de refratários contendo SiC e C; . Por sua vez, amostra do resíduo AVG foi aquela que apresentou  $\text{ZrO}_2$  em sua composição. A seguir serão melhor discutidos os efeitos do  $\text{ZrO}_2$  na composição do refratário .

Tabela 8 – Composição química (%)

Amostra	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$
CRF	81,09	---	13,98	0,64	0,04	0,35	2,69	0,54
AVG	79,62	3,75	20,65	0,48	0,13	0,25	0,21	0,33
APG	76,78	---	18,17	0,38	0,06	0,16	---	0,39
ACT	74,64	---	20,35	0,37		0,20	---	0,32

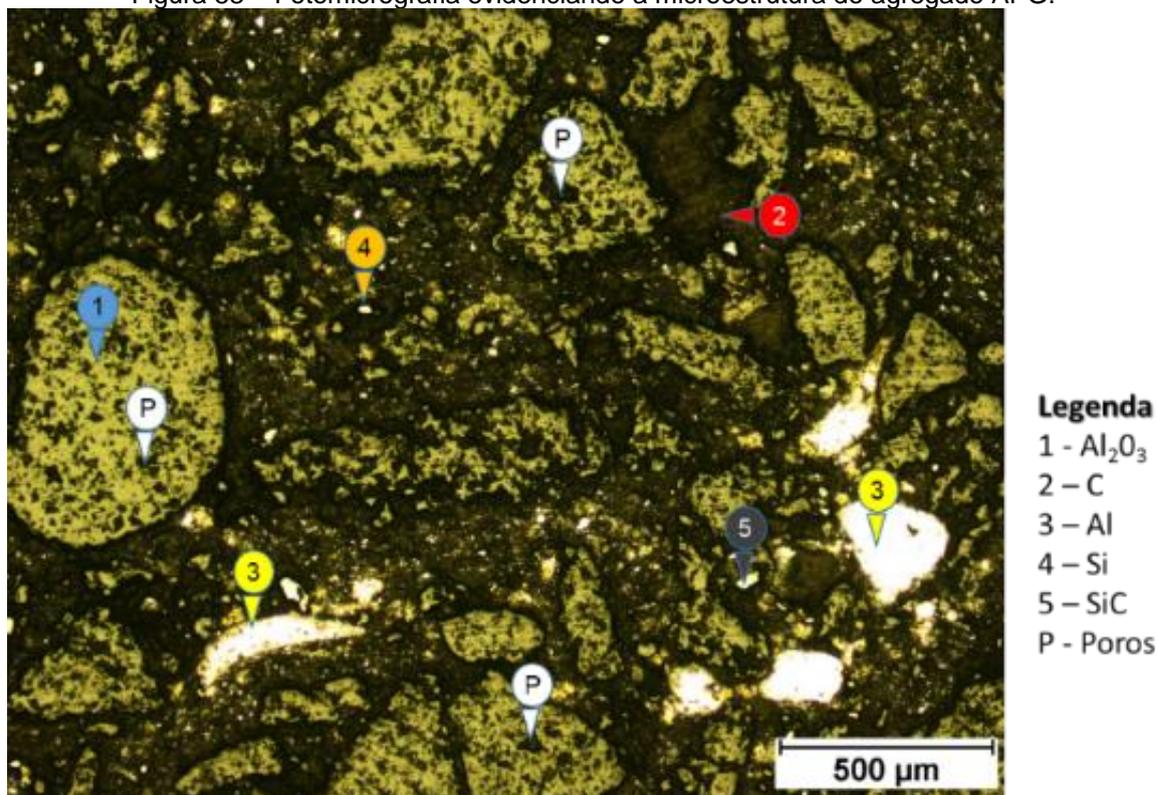
Fonte: O autor

## 5.3 Análise microestrutural

Os resultados da análise microestrutural são apresentados nas figuras 53

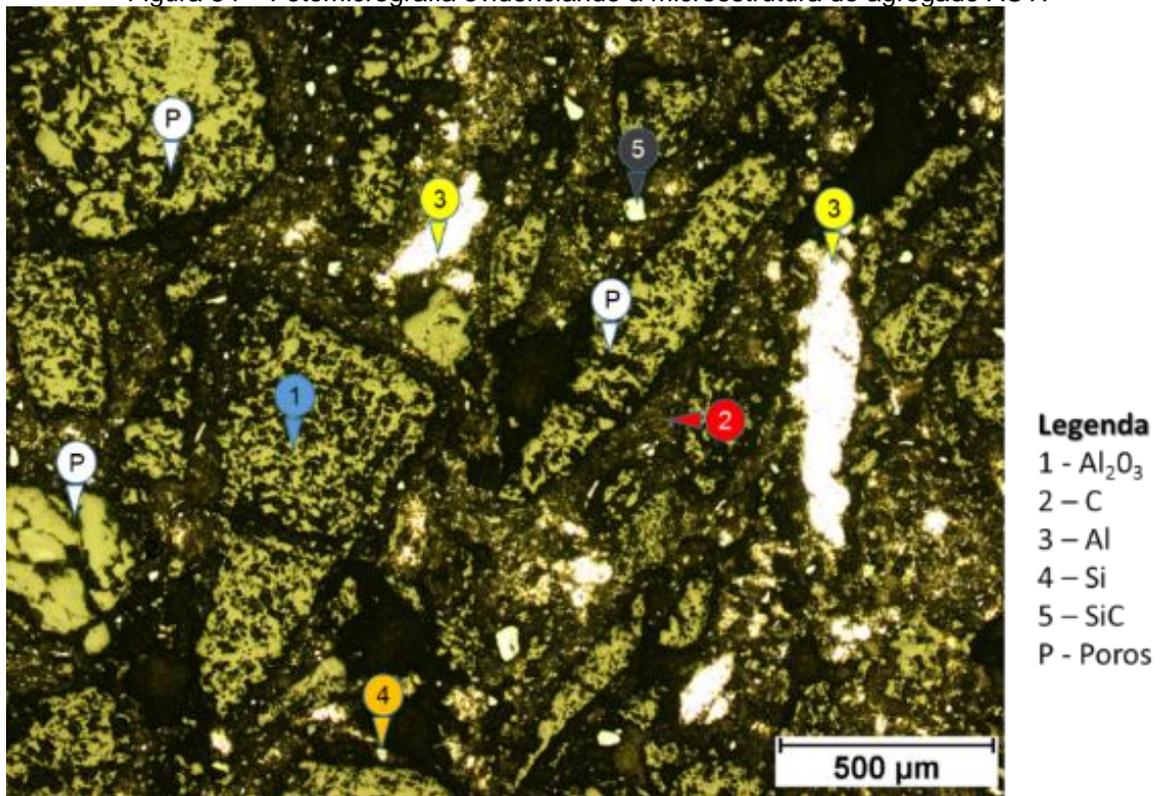
a 55. As micrografias apresentadas representam a microestrutura das amostras de agregados reciclados. De uma forma geral, foi observada semelhança de microestrutura entre as amostras. Quanto as principais matérias-primas empregadas destacam-se a alumina, carbetto de silício, carbono e zircônia. Foi identificado o emprego de carbetto de silício e grãos bifásicos de mulita-zircônia. Na matriz dos agregados, foi observada quantidade significativa de alumínio (Al) e silício (Si) utilizado como antioxidante (DE SÁ, 2007; QUINTELA *et al.*, 2003). Em termos de morfologia, os grãos de alumina são caracterizados por densidade de poros. Tal porosidade pode estar associada a estratégia de aumentar a tenacidade do refratário a propagação de trincas. Por outro lado, essa característica pode ser indesejável para promover maior resistência a corrosão por escória durante ciclo operacional do revestimento. Uma técnica útil para quantificar o tamanho e distribuição de poros seria porosimetria de mercúrio. Porém, não foi possível efetuar durante o desenvolvimento desse trabalho.

Figura 53 – Fotomicrografia evidenciando a microestrutura do agregado APG.



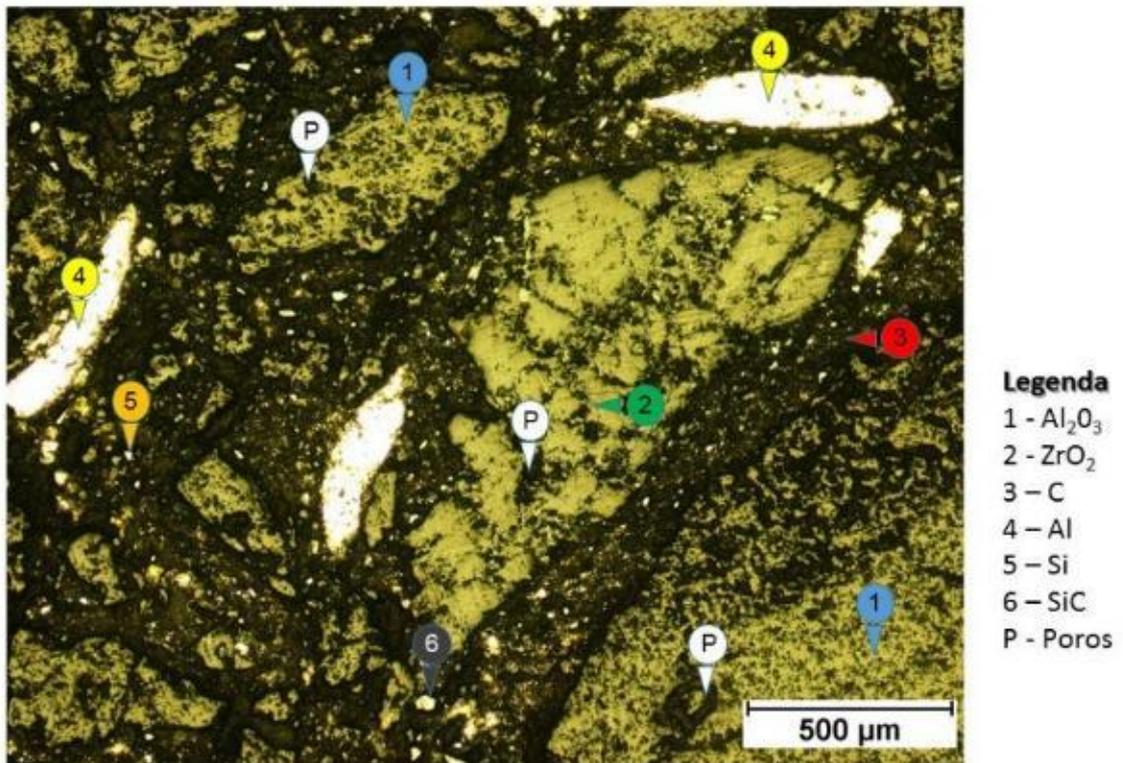
Fonte: O autor.

Figura 54 – Fotomicrografia evidenciando a microestrutura do agregado ACT.



Fonte: O autor

Figura 55 – Fotomicrografia evidenciando a microestrutura do agregado AVG.

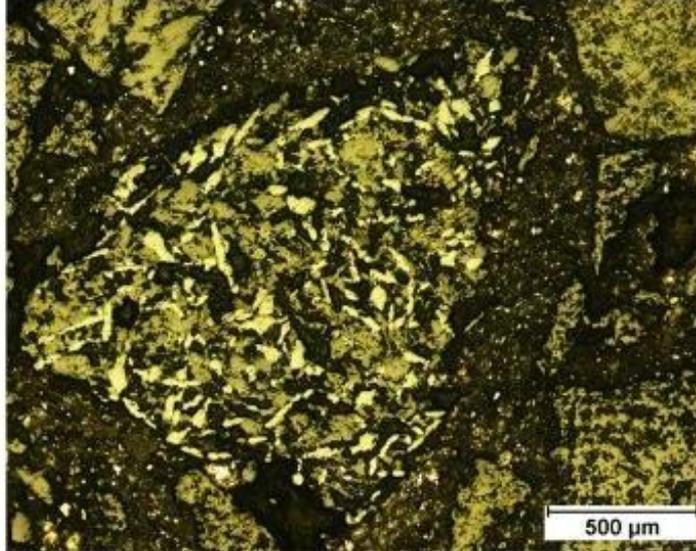


Fonte: O autor

Foi identificado o emprego de grãos bifásico de Zircônia-Mulita na amostra

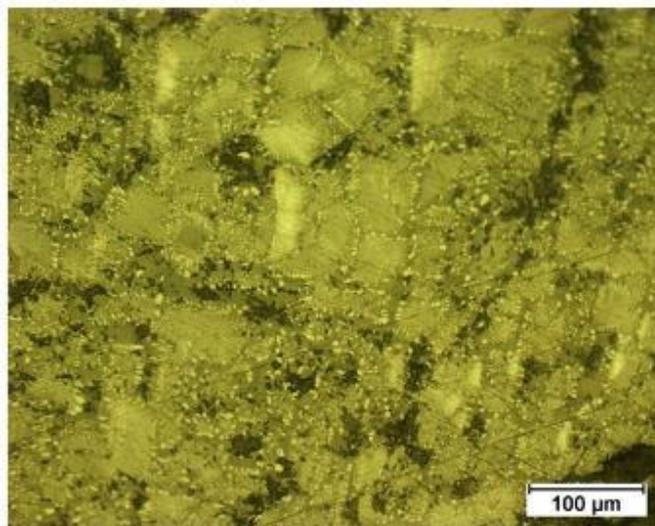
do agregado AVG, tais grãos têm características que conferem aos refratários propriedades de tenacidade e maior resistência a propagação de trincas (Figuras 56 e 57).

Figura 56 – Fotomicrografia do grão bifásico Zircônia-Mulita



Fonte: O autor

Figura 57 — Fotomicrografia de detalhe do grão bifásico Zircônia-Mulita

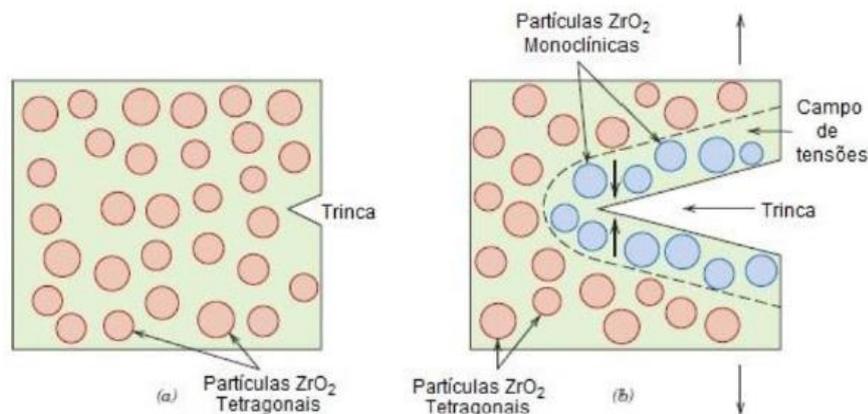


Fonte: O autor

Com base na literatura (NAKACHIMA, 2016) os grãos de mulita-zircônia aumentam a tenacificação dos refratários. A tenacificação por transformação de fase, ilustrada na figura X, é uma consequência da transformação de partículas que se encontram em situação metaestável na fase tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) ou cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ), para a fase monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) estável. Esta transformação é ativada pelo campo de tensões em frente a uma trinca que se propaga. Acompanhando esta

transformação, há aumento no volume da partícula e o resultado é que são estabelecidas tensões compressivas sobre a superfície da trinca nas regiões próximas à sua extremidade, as quais tendem a estrangular e fechar a trinca interrompendo o seu crescimento (Figura 58). Outro mecanismo de tenacificação proposto na literatura para o sistema mulita-zircônia decorre de uma significativa dissipação de energia da trinca por microtrincas.

Figura 58 – Mecanismo de tenacificação do refratário com grão bifásico de Zircônia-Mulita



Fonte: Adaptado de NAKACHIMA, 2016

No mecanismo de microtrincamento o aparecimento de microtrincas pode ser induzido pela incorporação de partículas de  $ZrO_2$ , numa matriz cerâmica. Durante o resfriamento, a expansão volumétrica provoca pequenas trincas radiais na matriz. Estas podem desviar uma trinca crítica que se propaga quando o corpo cerâmico é submetido a carga, dissipando a energia da trinca e então, aumentando a tenacidade do material. As condições ótimas são atingidas quando as partículas são suficientemente grandes para se transformar, mas suficientemente pequenas para causar um trincamento limitado (ZANOTTO, 1991).

A fração volumétrica de  $ZrO_2$  deve ser maximizada até o ponto em que as microtrincas geradas pela transformação interagem. Tais microestruturas são muito efetivas para aumentar a resistência ao choque térmico pois levam a um aumento de tenacidade e energia de fratura, e à diminuição simultânea do coeficiente de expansão térmica e do módulo de elasticidade (ZANOTTO, 1991). Os resultados de microanálise utilizando recursos de EDS são apresentados nas figuras 59 a 62.

Figura 59 – Fotomicrografia do MEV do grão zircônia-mulita.

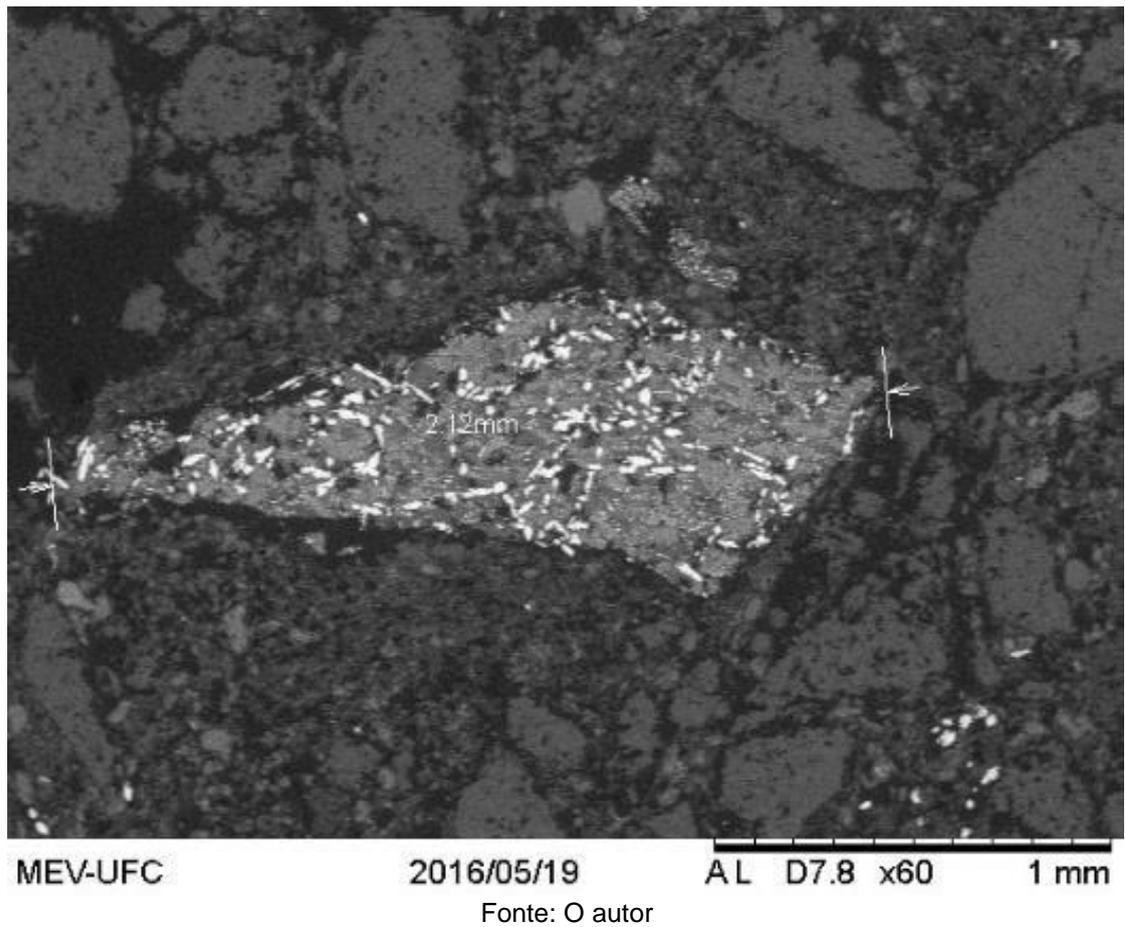


Figura 60 – Fotomicrografia do campo dos grãos bifásicos zircônia-mulita analisado por EDS: 60a Espectro 1 (região da mulita) e 60b espectro 2 (região da zircônia).

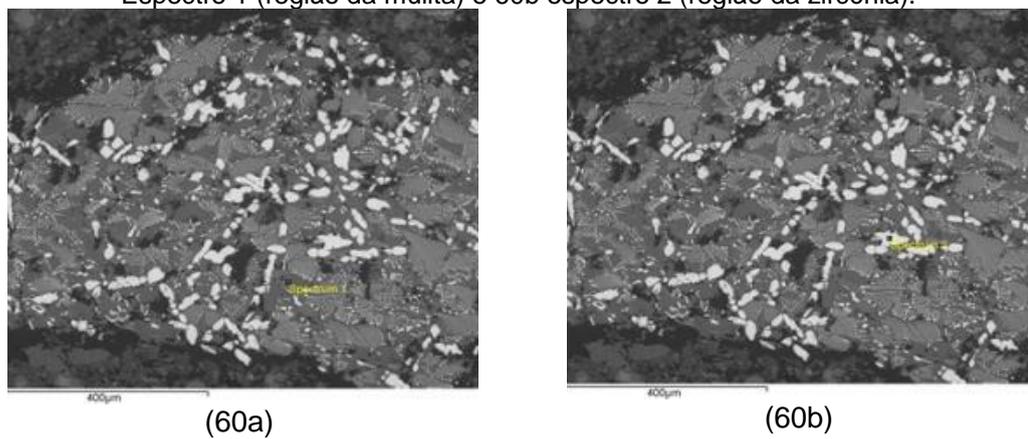
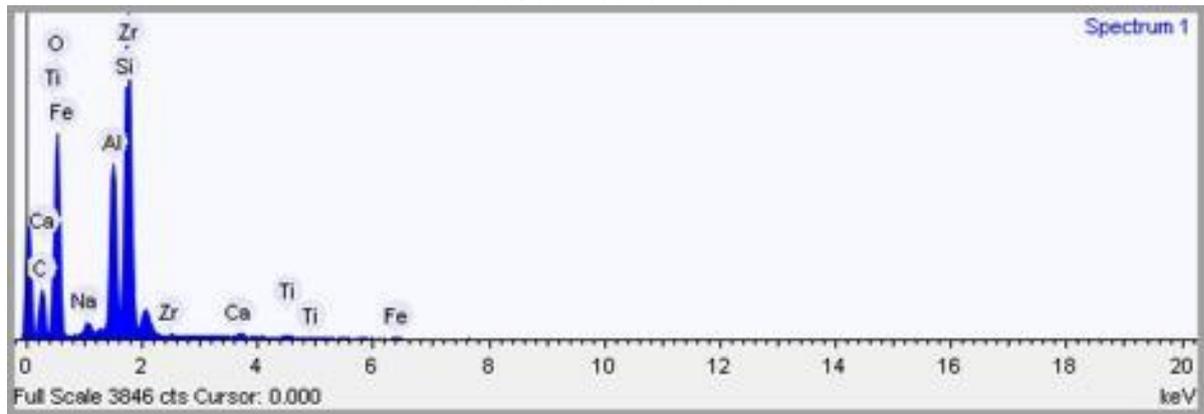


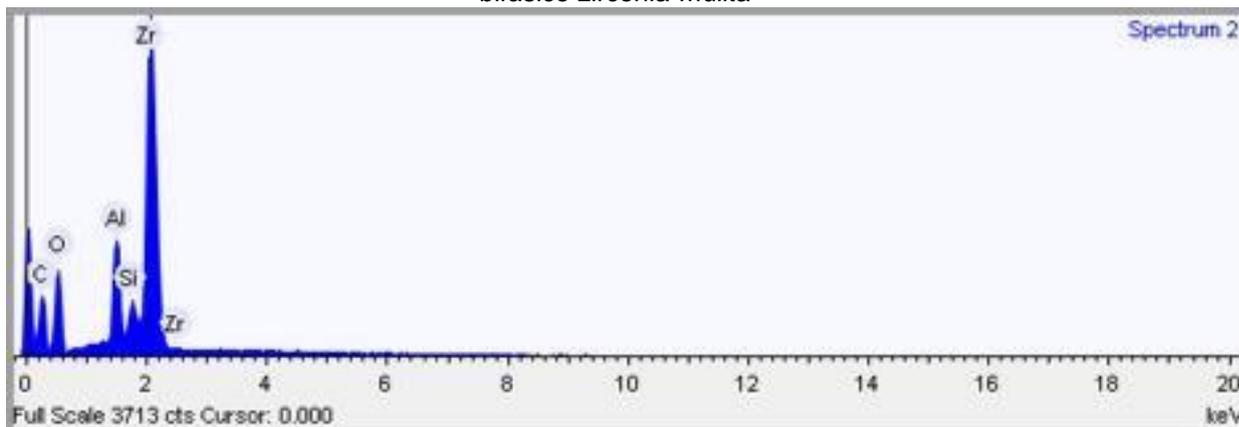
Figura 61 – Resultados de microanálise por EDS evidenciando características de mulita do grão bifásico zirconia-mulita



Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %
Carbon	24.644	0.811	35.008
Oxygen	45.247	0.621	48.254
Sodium	0.860	0.066	0.638
Aluminum	7.809	0.141	4.938
Silicon	16.554	0.249	10.056
Calcium	0.368	0.050	0.157
Titanium	0.250	0.062	0.089
Iron	0.512	0.100	0.156
Zirconium	3.755	0.212	0.702

Fonte: O autor

Figura 62 – Resultados de microanálise por EDS evidenciando características de zircônia do grão bifásico zirconia-mulita



Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %
Carbon	29.835	0.861	51.864
Oxygen	27.159	0.554	35.444
Aluminum	4.315	0.101	3.339
Silicon	0.965	0.078	0.717
Zirconium	37.726	0.575	8.635

Fonte: O autor

#### 5.4 Análise de distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra do concreto refratário e dos agregados é apresentada na tabela 9: Os resultados mostram a diferença de extensão granulométrica entre a amostra de concreto refratário (CRF) e amostra da mistura de agregados reciclados (AGR). A composição granulométrica do concreto possui tamanho máximo de grão de 6,3mm e a concentração de grãos grandes (>4,75mm) é 13,90%. Já os agregados possuem extensão de granulometria mais grosseira apresentando grãos de até 16mm. E a quantidade de grãos >4,75mm é 23,56%. Quanto a amostra de concreto com adição de 10 e 20% de agregados reciclados apresentou quantidade de grãos >4,75mm na ordem de 14,87 e 15,83%, respectivamente. A tabela 11 apresenta a distribuição granulométrica por faixa para cada amostra estudada.

A quantidade de matriz influencia diretamente a fluidez do concreto, dando origem a dois comportamentos distintos. Teores reduzidos de matriz levam ao predomínio dos contatos de alta fricção entre as partículas resultando em baixa fluidez. À medida

que se eleva o teor de matriz, o concreto escoar com maior facilidade, pois diminuem os contatos entre as partículas e a fluidez passa a ser governada pela viscosidade da matriz. Assim, suspensões compostas por distribuições granulométricas extensas, formadas tanto por partículas pequenas como grandes, apresentam manifestações de dominios de forças de superfície das partículas pequenas (<1mm) e forças de natureza mássica ou gravitacionais das partículas maiores (>1mm). Ao comparar os teores de partículas por faixa granulométrica das amostras estudadas observa-se que com a incorporação de 10 e 20% de agregados reciclados não resultou em alteração significativa entre as concentrações de partículas por faixa (HANAGIRI *et al.*, 2008).

Tabela 10 – Distribuição granulométrica das amostras estudadas

Peneiras	Distribuição Discreta (%)			
	CRF	AGR	CRF + 10% AGR	CRF + 20% AGR
16 mm	0,00	2,10	0,21	0,42
15 mm	0,00	0,00	0,00	0,00
12,5 mm	0,00	1,10	0,11	0,22
10 mm	0,00	4,46	0,45	0,89
9,5 mm	0,00	1,00	0,10	0,20
8 mm	0,00	2,10	0,21	0,42
6,3 mm	6,60	4,60	6,40	6,20
5,6 mm	3,50	2,90	3,44	3,38
4,75 mm	3,80	5,30	3,95	4,10
3,35 mm	7,20	9,70	7,45	7,70
2,36 mm	8,20	9,80	8,36	8,52
1,7 mm	6,90	12,80	7,49	8,08
1,4 mm	2,80	6,00	3,12	3,44
1 mm	4,84	5,38	4,89	4,95
0,5 mm	8,89	10,41	9,04	9,19
0,25 mm	8,26	8,35	8,27	8,28
0,15 mm	5,15	1,60	4,80	4,44
0,075 mm	32,0	12,40	30,04	28,08
0,053 mm	1,90	0,00	1,71	1,52

Fonte: O autor

Tabela 11 – Distribuição granulométrica por faixa

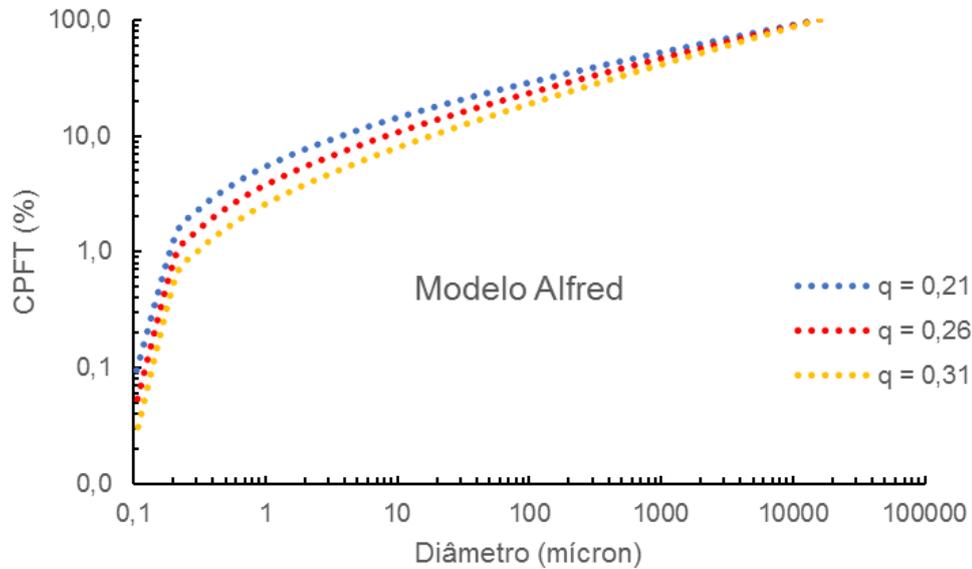
<b>Faixa granulometria</b>	<b>CRF</b>	<b>AGR</b>	<b>CRF + 10% AGR</b>	<b>CRF + 20% AGR</b>
>4,75mm	13,90	23,56	14,87	15,83
1 a 4,75mm	29,94	43,68	31,31	32,69
<1mm	56,20	32,76	53,86	51,51

Fonte: O autor

Conforme demonstrado anteriormente (CASTRO *et al.*, 2009), existem diferenças consideráveis entre os modelos de empacotamento de partículas apresentados anteriormente. Comparando-se as densidades obtidas experimentalmente a partir desses modelos, a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade é dada conforme a sequência: Alfred > Andreasen > Furnas. Dada a maior eficiência apontada para modelo de Alfred optou-se por comparar as distribuições granulométricas obtidas para as amostras de concreto refratário (CRF), concreto refratário com adição de 10% de agregados reciclados (CRF + AGR 10%) e concreto refratário com adição de 20% de agregados reciclados (CRF + AGR 20%).

Segundo RAMAL *et al.*, (2002), os granulometrias  $q=0,21$  e  $q=0,31$  apresentam comportamentos extremos em termos de fluidez devido a diferença de teores de matriz. Composições baseadas no modelo  $q=0,21$  tem maior teor de matriz com características de auto escoamento e de forma distinta formulações considerando coeficiente  $q = 0,31$  apresentam menor teor de matriz cuja fluidez tende a nível mais baixos a próximo de zero. Recentemente, tem se despertado interesse em desenvolver composições baseadas em coeficiente  $q = 0,26$ , cujas características reológicas imprimem a esses materiais comportamento multifuncionais, ou seja, podem ser aplicados de diferentes métodos de instalação (bombeamento, vibração, projeção e fluência livre). Dessa forma, a figura 63 apresenta a distribuição granulométrica para os coeficientes  $q = 0,21$ ,  $q = 0,26$  e  $q = 0,31$ , segundo modelo Alfred (CASTRO *et al.*, 2009).

Figura 63 – Distribuição granulométrica para os coeficientes  $q=0,21$ ,  $q = 0,26$  e  $q=0,31$



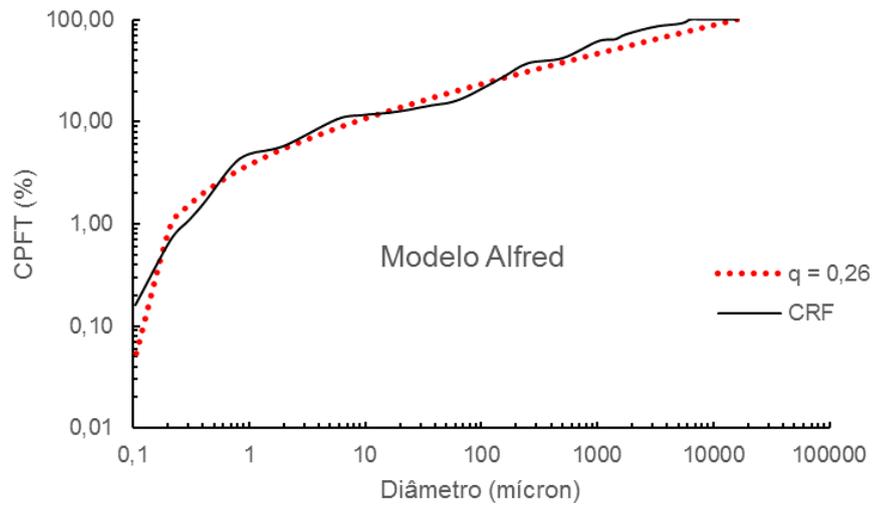
Fonte: O autor

A amostra de concreto refratário isento de agregados reciclados (CRF) apresentou compatibilidade com a curva teórica  $q = 0,26$  (Figura 64). A amostra de concreto contendo 10% de agregados reciclados (CRF + AGR 10%) apresentou similaridade com a curva  $q = 0,27$  (Figura 65) e a amostra contendo 20% de reciclados em sua composição (CRF + AGR 20%) exibiu correlação com  $q = 0,30$  (Figura 66).

Segundo CASTRO *et al.*, (2009), por meio de simulações computacionais foi verificado que valores de  $q$  menores ou iguais a 0,37 podem favorecer o empacotamento máximo para distribuições infinitas, enquanto que para valores acima de 0,37, verifica-se sempre uma porosidade residual. Esse comportamento não foi observado para as composições estudadas.

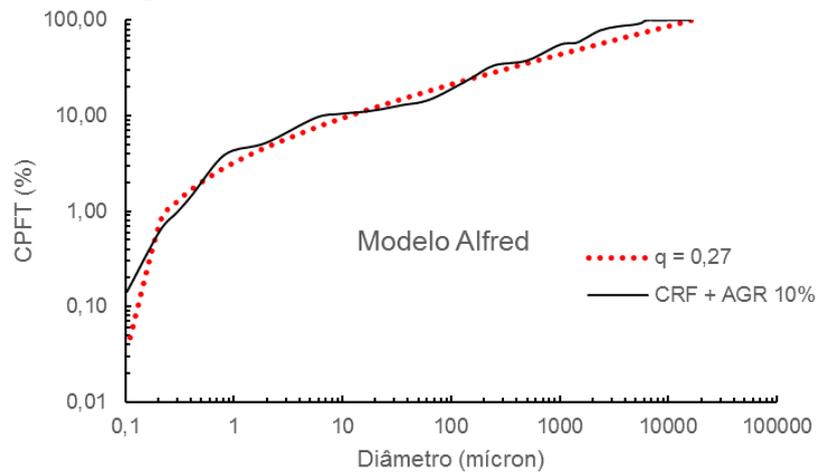
Para uma mistura apresentar boa capacidade de escoamento, o valor do coeficiente de distribuição deve ser menor que 0,30. Assim, a consideração de  $q$  com valores próximos a 0,30 favorece a produção de concretos adensado sob vibração, enquanto que valores menores que 0,25 resulta em misturas auto-adensáveis (FENNIS, 2013). De uma forma geral, a correlação dos resultados de distribuição granulométrica das amostras com os coeficientes de empacotamento indicou que ao incorporar os agregados reciclados cuja extensão granulométrica é caracterizada por partículas de maior tamanho ocorre redução gradativa no teor de partículas mais finas (matriz). Isso fica evidente ao analisar a amostra CRF + AGR 20% cujo coeficiente de correlação foi  $q = 0,30$ .

Figura 64 – Distribuição granulométrica da amostra CRF e curva coeficiente  $q=0,26$



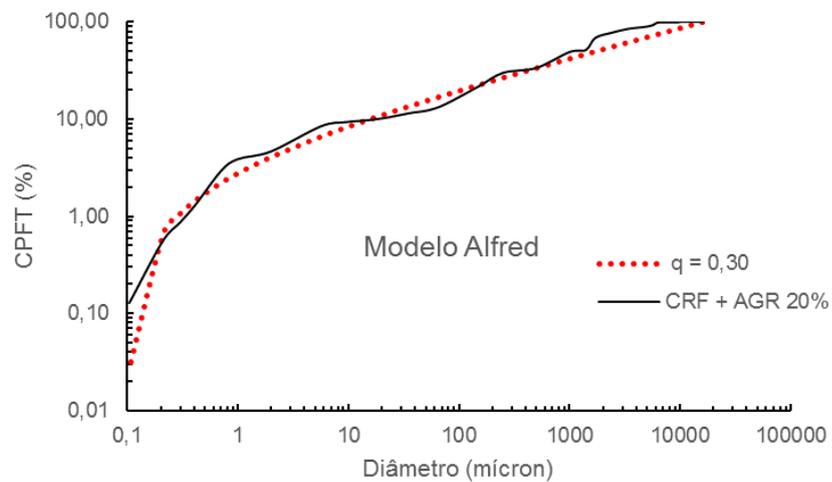
Fonte: O autor

Figura 65 – Distribuição granulométrica da amostra CRF+AGR 10% e curva coeficiente  $q=0,27$



Fonte: O autor

Figura 66 – Distribuição granulométrica da amostra CRF+AGR 20% curva coeficiente  $q=0,30$



Fonte: O autor

## 5.5 Massa específica aparente

Os resultados de massa específica aparente são apresentados na figura 67. A massa específica aparente foi avaliada na condição após cura a temperatura ambiente e tratamento térmico de secagem a 110°C (24 horas) e após queima a 1250°C (5 horas) em atmosfera redutora. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 10% e 20% de agregado reciclado, todos com tempo de mistura de 5 minutos e teor de água de 5%.

Entre os corpos de prova curados a temperatura ambiente a massa específica aparente variou de 2,70 a 2,73 g/cm<sup>3</sup>. Após secagem a 110°C variou de 2,63 a 2,67 g/cm<sup>3</sup>. E para as amostras queimadas a 1250°C, os resultados ficaram entre 2,57 e 2,63 g/cm<sup>3</sup>. Os resultados indicaram que não houve diferença significativa de massa específica aparente associada a adição de agregados reciclados. A variação na massa específica aparente foi mais impactada pelo tipo de tratamento térmico. Os resultados das amostras isentas de agregado são indicativos dessa influência cuja massa na condição de cura foi 2,70 g/cm<sup>3</sup> e após queima foi 2,57 g/cm<sup>3</sup>. Presume-se que ao efetuar a secagem e queima corre o aumento da porosidade devido a retirada de umidade e queima de produtos orgânicos na composição do concreto como por exemplo fibra orgânica para formar capilaridades na estrutura do concreto (HANAGIRI *et al.*, 2008; MARUYAMA *et al.*, 2012).

Figura 67 – Resultados de massa específica aparente após cura, secagem 110°C e queima 1250°C



Fonte: O autor

## 5.6 Porosidade aparente

Os resultados de porosidade aparente são apresentados na figura 68. A porosidade aparente foi avaliada mediante secagem a 110°C (24 horas) e queima a 1250°C (5 horas) em atmosfera redutora. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 10% e 20% de agregado reciclado, todos com tempo de mistura de 5 minutos e teor de água de 5%.

Entre os corpos de prova secos a 110°C a porosidade aparente variou de 9,80 a 10,20%. E para as amostras queimadas a 1250°C, os resultados ficaram entre 13,40 e 13,70%. Os resultados indicaram que não houve diferença significativa de massa específica aparente associada a adição de agregados reciclados. A variação na porosidade aparente foi mais impactada pelo tipo de tratamento térmico. Os resultados das amostras isentas de agregado são indicativos dessa influência cuja porosidade na condição de secagem foi 9,80% e após queima foi 13,70%. Presume-se que ao efetuar queima ocorre o aumento da porosidade devido a retirada de umidade e queima de produto orgânico permitindo o incremento de novos poros no material (HANAGIRI *et al.*, 2008; SASAKI *et al.*, 2005).

Figura 68 – Resultados de porosidade aparente após secagem 110°C e queima 1250°C



Fonte: O autor

## 5.7 Absorção de água

Os resultados de absorção de água são apresentados na figura 69. A absorção de água foi avaliada mediante secagem a 110°C (24 horas) e queima a 1250°C (5 horas) em atmosfera redutora. Os corpos de prova foram moldados com

0%, 10% e 20% de agregado reciclado, todos com tempo de mistura de 5 minutos e teor de água de 5%.

Entre os corpos de prova secos a 110°C a absorção de água 3,60 a 3,70%. E para as amostras queimadas a 1250°C, os resultados ficaram entre 5,00 e 5,20%. Os resultados indicaram que não houve diferença significativa de absorção de água associada a adição de agregados reciclados. A variação na absorção de água foi mais impactada pelo tipo de tratamento térmico. Os resultados das amostras isentas de agregado são indicativos dessa influência cuja absorção na condição de secagem foi 3,60% e após queima foi 5,20%.

Figura 69 – Resultados de absorção de água após secagem 110°C e queima 1250°C



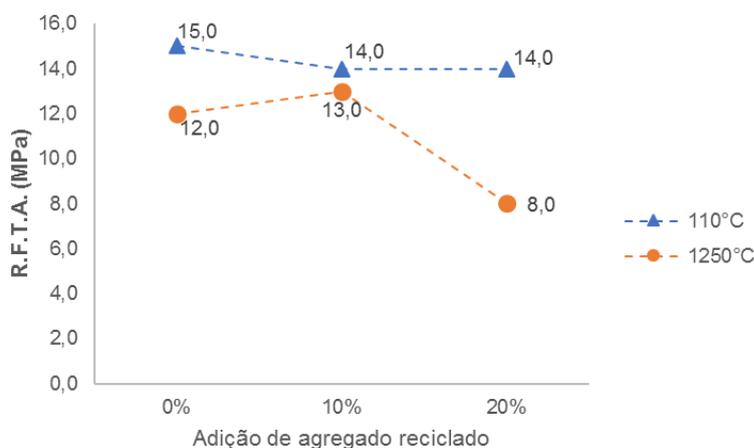
Fonte: O autor

## 5.8 Resistência à flexão a temperatura ambiente

Os resultados de resistência à flexão a temperatura ambiente (R.F.T.A.) são apresentados na figura 70. A R.F.T.A. foi avaliada mediante secagem a 110°C (24 horas) e queima a 1250°C (5 horas) em atmosfera redutora. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 10% e 20% de agregado reciclado, todos com tempo de mistura de 5 minutos e teor de água de 5%. Os resultados de resistência à flexão a temperatura após secagem variou entre 14,0 a 15,0 MPa. Já após queima a 1250°C, os resultados da composição com 20% de agregado reciclado apresentou 8,0 MPa e as amostras com 0% e 10% exibiram 12,0 e 13,0 MPa, respectivamente. Essa redução da resistência mecânica não está associada diretamente com incremento da porosidade pois os resultados dessa propriedade (vide figura 66) foram semelhantes para as amostras contendo diferentes teores de agregado reciclado. Assim, a principal

hipotese para redução da resistência à flexão seja o aumento do nível de defeitos críticos que a incorporação de agregados relativamente grandes pode imprimir no material. Em linha direta, esses defeitos são concentradores de tensão no momento da aplicação de carga de ruptura pelo método de determinação da resistência à flexão por três pontos (CUNHA-DUNCAN, 2003). Por outro lado, os agregados de tamanho grosseiro são importantes para dissipação da energia de fratura e aumento da tenacidade do material susceptível a fratura frágil como são os materiais refratários em geral (SANTANDER, 2000). Posteriormente, serão discutidos os efeitos desses agregados na resistência ao dano por choque térmico.

Figura 70 – Resultados de resistência à flexão a temperatura ambiente após 110°C e 1250°C



Fonte: O autor

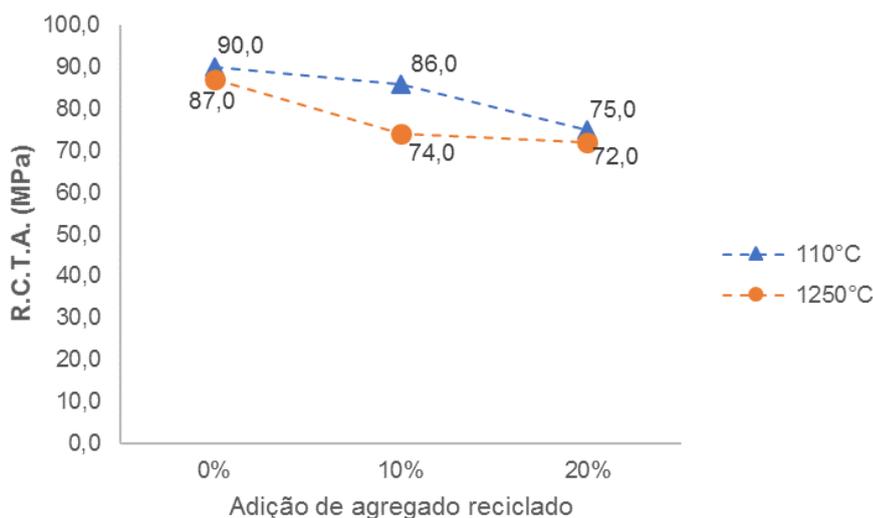
## 5.9 Resistência à compressão a temperatura ambiente

Os resultados de resistência à compressão a temperatura ambiente (R.C.T.A.) são apresentados na figura 71. A R.C.T.A. foi avaliada após secagem a 110°C (24 horas) e após queima a 1250°C (5 horas) em atmosfera redutora. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 10% e 20% de agregado reciclado, todos tempo de mistura de 5 minutos e teor de água de 5%.

Os resultados de resistência à compressão a temperatura da amostra isenta de reciclado foi de 90,0 MPa (110°C) e 87,0 MPa (1250°C). Já para as amostras contendo agregados reciclados foi observado redução gradativa da resistência à compressão ao adicionar 10 e 20% de reciclado. Para os corpos de prova secos a 110°C os resultados foram 86,0 MPa (10%) e 75,0 MPa (20%) e para os corpos de prova tratados termicamente a 1250°C a R.C.T.A. foi de 74,0 MPa (10%) e 72,0 MPa (20%). Essa redução da resistência mecânica não está associada diretamente com

incremento da porosidade pois os resultados dessa propriedade (vide figura 66) foram semelhantes para as amostras contendo diferentes teores de agregado reciclado. Assim, de forma análoga ao comportamento no ensaio de resistência à flexão a principal hipótese para redução da resistência à compressão seja o aumento do nível de defeitos críticos que a incorporação de agregados relativamente grandes pode imprimir no material (CUNHA-DUNCAN, 2003). Embora tenha ocorrido redução da resistência mecânica. Os valores na ordem de 72,0 a 86,0 MPa obtidos para as amostras contendo agregados reciclados ainda estão em níveis aceitáveis para emprego industrial (HAGIWARA *et al.*, 2004). De modo geral, a resistência mecânica reduziu em 16% comparando a R.C.T.A. da amostra isenta e amostra com 20% de reciclado queimadas a 1250°C.

Figura 71 – Resultados de resistência à compressão a temperatura ambiente após 110°C e 1250°C



Fonte: O autor

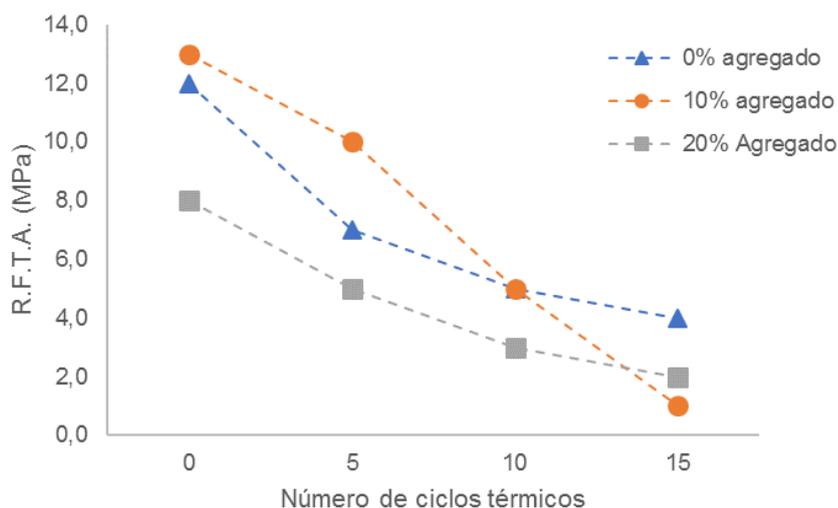
### 5.10 Resistência ao dano por choque térmico

A figura 72 apresenta os resultados de resistência à flexão a temperatura ambiente residual dos corpos de prova submetidos a ciclagem térmica. A R.F.T.A. residual foi avaliada após 5, 10 e 15 ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento brusco. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 10% e 20% de agregado reciclado, todos tempo de mistura de 5 minutos e teor de água de 5%. Os corpos de prova ensaiados foram previamente queimados a 1250°C por 5 horas.

Os resultados de resistência à flexão residual apontam para desempenho similar para as amostras contendo 10 e 20% de agregado reciclado até 5 ciclos térmicos. Isso porque a perda de resistência mecânica comparada com suas

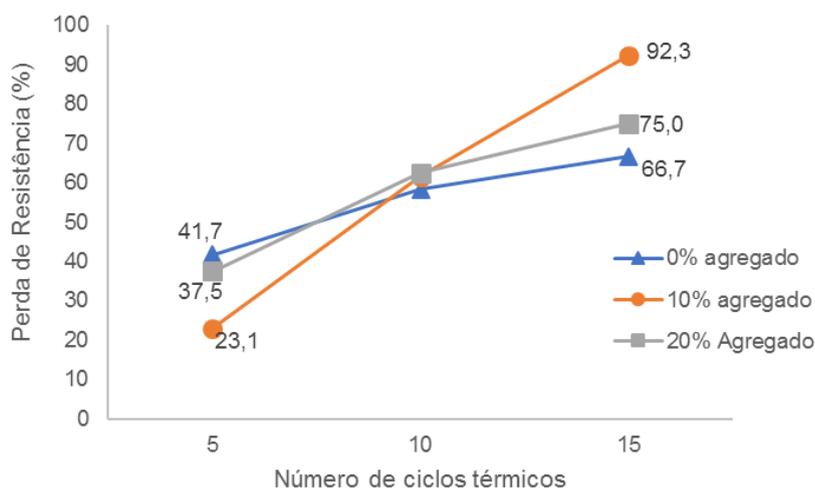
respectivas amostras sem ciclagem térmica foi de 41,7 e 37,5% (Figura 73). Curiosamente, as todas as amostras apresentaram comportamento muito semelhante entre si mediante 10 ciclos térmicos. Já em mais severa de choque térmico (15 ciclos) a amostra com 20% de reciclado apresentou menor perda de resistência mecânica residual (75,0%) cujo resultado mais próximo da amostra isenta de reciclados (66,7%).

Figura 72 – Resultados de resistência à flexão residual após ciclagem térmica



Fonte: O autor

Figura 73 – Perda de resistência mecânica após ciclagem térmica



Fonte: O autor

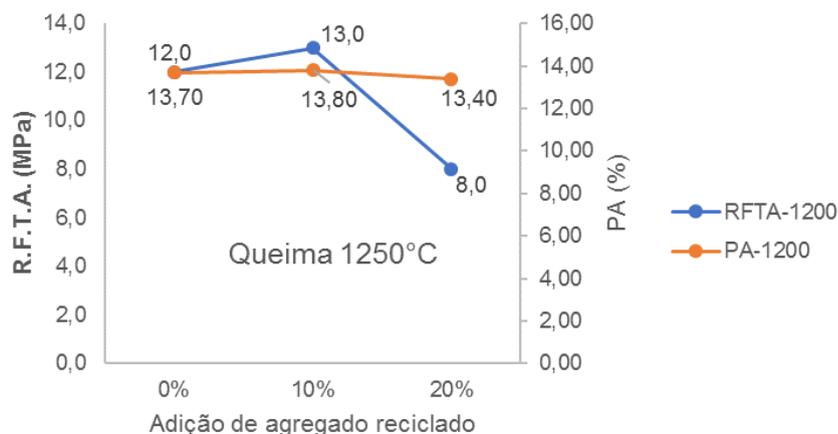
A microestrutura tem efeito considerável nas propriedades mecânicas de materiais refratários. O entendimento desse efeito pode conduzir ao projeto otimizado de materiais, privilegiando as propriedades que levam à maximização de  $R'''$  e  $R_{St}$ . O procedimento mais comum para maximizar  $R'''$  e  $R_{St}$  no projeto de materiais envolve o aumento de  $\gamma_{wof}$  e a redução de  $\sigma_f$  a níveis que possam ainda assegurar uma

integridade mecânica suficiente para a operação. Uma das técnicas utilizadas para obter tais resultados é projetar refratários com estrutura de grãos grosseiros, contendo grande quantidade de trincas e poros. Conforme Cooper (DE SÁ, 2007), outra alternativa para melhorar a resistência ao dano por choque térmico, como base no parâmetro  $R_{st}$  é aumentar o teor de grafita (C) do refratário. Isso leva a um aumento da energia total de fratura, além de uma redução do coeficiente de expansão térmica e do módulo de elasticidade do material (QUINTELA *et al.*, 2003).

A figura 74 apresentam correlação da resistência a flexão e porosidade aparente. De uma forma geral, ao associar essas propriedades com os resultados de choque térmico das amostras observa-se uma tendência do dano por choque térmico aumentar com a resistência à flexão após queima a 1250°C. A temperatura de 1250°C foi selecionada por representar a condição térmica em que as amostras foram previamente preparadas para o ensaio. Essa consideração ganha importância quando se avalia as expressões analíticas para o critério de propagação de trinca proposta por Hasselman. Considerando-se a equação 35 que define o parâmetro  $R''''$ , a resistência ao dano por choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica, o que reforça a abordagem apresentada (DE SÁ, 2007; QUINTELA *et al.*, 2003).

$$R'''' = \frac{E\gamma_{wof}}{\sigma_f^2} \quad (35)$$

Figura 74 – Correlação de resistência à flexão e porosidade aparente após queima a 1250°C

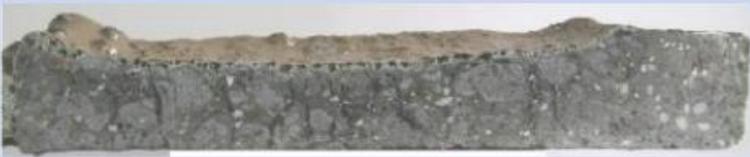


Fonte: O autor

### 5.11 Resistência ao ataque por escória

No teste 1 empregando corpos de prova isentos de reciclado e com adição de 10% de reciclado o índice de desgaste médio para os corpos de prova isentos de reciclados foi de 21,9%. Já os corpos de prova da amostra CRF+ACT apresentaram média de 17,6%, ou seja, foi melhor desempenho em termos resistência a corrosão por escória. Em seguida, os corpos de prova das configurações CRF+AVG e CRF+APG exibiram índice de desgaste intermediários 19,1% e 20,6%, respectivamente (Figura 75).

Figura 75 – Resultados do ensaio de resistência ao ataque por escória – Teste 1

Amostra	Fotografia Secção Longitudinal	Índice desgaste (%)
0%		21,9
10% AVG		19,1
10% ACT		17,6
10% APG		20,6

Fonte: O autor

No teste 2 empregando corpos de prova isentos de reciclado e com adição de 20% de reciclado o índice de desgaste médio para os corpos de prova isentos de reciclados foi de 20,6%. Já os corpos de prova da amostra CRF+AVG apresentaram média de 18,7%, ou seja, foi melhor desempenho em termos resistência a corrosão por escória. Os corpos de prova das configurações CRF+ACT e CRF+APG exibiram índice de desgaste semelhantes entre si, 20,6% e 20,7%, respectivamente (Figura 76).

Figura 76 – Resultados do ensaio de resistência ao ataque por escória – Teste 2

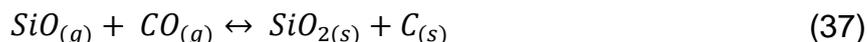
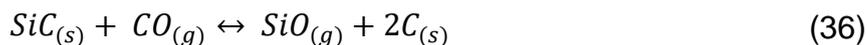
Amostra	Fotografia Secção Longitudinal	Índice desgaste (%)
0%		20,6
20% AVG		18,7
20% ACT		20,6
20% APG		20,7

Fonte: O autor

Os resultados dos testes 1 e 2 para avaliar a resistência ao ataque por escória indicaram que não houve efeitos negativos sobre a resistência à corrosão por escória ao adicionar até 20% dos agregados reciclados estudados na composição do concreto refratário.

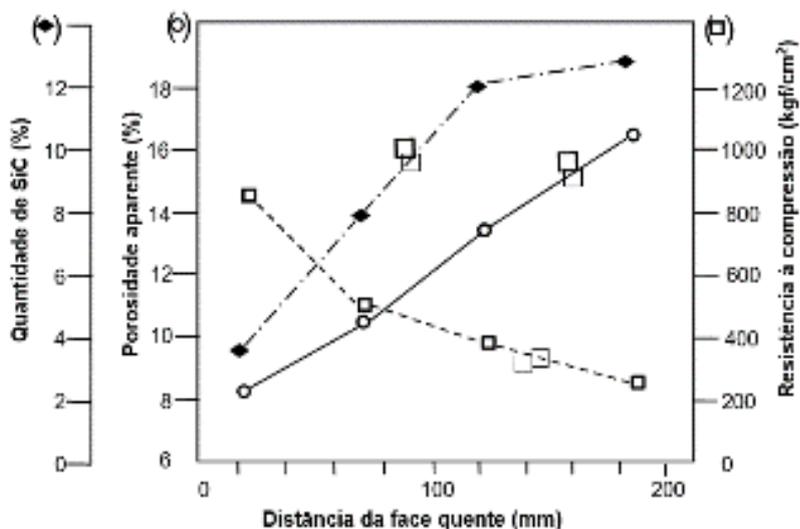
De uma forma geral, a adição de agregados reciclados contendo carbeto de silício (SiC) e com densidade, relativamente, superior as matérias primas originais do concreto refratários representam aporte de carbeto de silício para o sistema refratário e maior estabilidade da microestrutura por apresentar menor porosidade (LEE, 2004).

O SiC é um dos elementos importantes na prevenção contra a oxidação do carbono até aproximadamente 1525°C, por meio da redução do CO(g) para C(s), de acordo com a equação 36 (DE SÁ, 2007). Em função dessa reação, o carbono formado preenche a área corroída do SiC e, subsequentemente, conforme a equação 37, o SiO(g) combina com o CO(g) remanescente para formar o C(s) e SiO<sub>2</sub>(s). Finalmente, como resultado das equações 36 e 37, o SiC reduz o CO(g) para C(s) formando SiO<sub>2</sub>(s) (equação 38).



Nesse caso, acredita-se que a proteção do carbono seja decorrente basicamente da formação do  $\text{SiO}_2(s)$  e na precipitação secundária de  $\text{C}(s)$  a partir da oxidação do SiC, o que acarreta uma expansão da fase sólida de aproximadamente 3,4 vezes quando se considera a densidade da cristobalita ( $2,2 \text{ g/cm}^3$ ). O aumento de volume e o redimensionamento de poros, por sua vez, podem reduzir a permeabilidade do refratário contribuindo para retardar a oxidação do carbono (QUINTELA *et al.*, 1999). A literatura sugere que, sob condições industriais, ao longo do comprimento dos tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ , essas reações promovam redução de porosidade na face quente, concorrendo para aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade nessa região do tijolo. A figura 77 mostra o comportamento do SiC, porosidade aparente e resistência à compressão a temperatura ambiente ao longo de um tijolo de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  (DE SÁ, 2007).

Figura 77 – Comportamento do SiC, porosidade aparente e resistência à compressão a temperatura ambiente ao longo de um tijolo de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  para carro torpedo após uso.



Fonte: Adaptado de DE SÁ, 2007

Adicionalmente, o SiC confere vantagens extras ao refratário, tais como: elevada resistência à corrosão e alta resistência ao dano por choque térmico. Acredita-se que o aumento de resistência mecânica para refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  em altas temperaturas tenha relação parcial com a formação de cristais de SiC na forma de

agulhas, denominados “whiskers”. Estes cristais apresentam elevada resistência mecânica e manifestam-se principalmente na porosidade do refratário. Assim, ocorre redução de tamanho de poros e a resistência mecânica e resistência à corrosão do refratário é efetivamente melhorada (LEE, 2004).

Portanto, a adição agregados reciclados contendo SiC e ZrO<sub>2</sub> favorece o enobrecimento da microestrutura do concreto refratário. O melhor entendimento das interações dos agregados reciclados com as matérias-primas originais do concreto será explorado em estudos adicionais para investigação dos efeitos na microestrutura e demais propriedades dos concretos refratários do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C (HANAGIRI *et al.*, 2008; ZANOTTO *et al.*, 1991).

### 5.12 Teste Industrial

Em termos de desempenho operacional o primeiro *Impeller* KR moldado com adição de agregados reciclados apresentou resultados promissores mediante uma campanha de 410 corridas cuja meta de campanha para essa peça é 310 corridas. A figura 78 mostra o aspecto do *Impeller* logo após a primeira corrida.

Figura 78 –Fotografia do *Impeller* com agregado reciclado após 1 corrida.



Fonte: O autor

A figura 79 mostra o acompanhamento efetuado durante o teste industrial. O revestimento refratário não apresentou desgaste acentuado ao longo da campanha até atingir 410 corridas.

Figura 79 – Registro do teste industrial do Impeller KR contendo adição de agregados reciclados



Nas figuras 80 e 81, é apresentado o aspecto final do revestimento refratário evidenciando que os agregados reciclados estavam íntegros na composição do revestimento refratário. De uma forma geral, os resultados do teste industrial confirmaram que a adição de agregados reciclados não implica em efeitos negativos para a resistência a corrosão por metal e escória líquidos do revestimento refratário.

Tais resultados permitem inferir que o emprego de agregados reciclados obtidos a partir de refratários após uso em processo siderúrgico apresentam grande potencial como estratégia para redução de custos e contribuição para sustentabilidade ambiental do processo minimizando a disposição de resíduos em aterros controlados.

Figura 80 –Post-mortem: aspecto do revestimento após 410 corridas



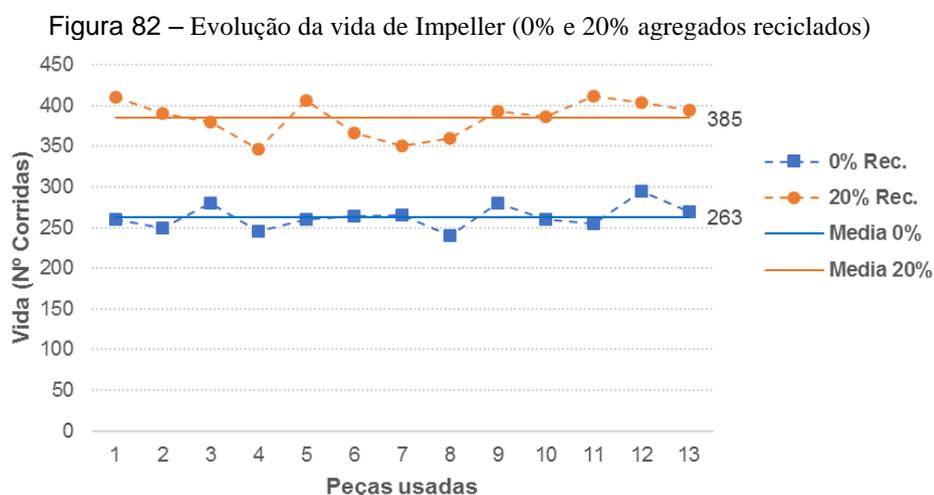
Fonte: O autor

Figura 81– Post-mortem: agregados reciclados indicados pelas setas mantiveram-se preservados na composição do concreto refratário.



Fonte: O autor

Mediante ao resultado bem-sucedido do primeiro Impeller com reciclado optou-se por migrar toda produção dessa peça para moldagem incorporando agregados reciclados em 20%. A figura 82 apresenta os resultados de desempenho industrial de Impeller contendo 0 e 20% de agregados reciclados. Nota-se que a vida média do revestimento tradicionalmente moldado sem reciclado foi cerca de 263 corridas. Por sua vez, as peças usadas nas quais foram incorporados agregados reciclados em 20% a vida média foi de 385 corridas. Tal resultado representa ganho na ordem de 40% no desempenho industrial do Impeller refletindo em maior disponibilidade operacional e menor custo com refratários.



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios-X e fluorescência de raios-X das amostras de agregados reciclados revelaram compatibilidade cerâmica para uso desses resíduos como matéria-prima para produtos refratários.

Foi observada semelhança de microestrutura entre as amostras de agregados reciclados. Quanto as principais matérias-primas empregadas destacam-se a alumina, carbetto de sílico, carbono e zircônia. Foi identificado a presença de aditivos metálicos e grãos bifásicos de mulita-zircônia.

A correlação dos resultados de distribuição granulométrica com os coeficientes de empacotamento indicou que ao incorporar os agregados reciclados ocorre redução gradativa no teor de partículas mais finas (matriz).

Não houve diferença significativa de massa específica, porosidade aparente e absorção de água associada a adição de agregados reciclados. A variação dessas propriedades foi mais impactada pela condição de tratamento térmico.

De uma forma geral, ao associar as propriedades físicas (R.F.T.A. e P.A.) com os resultados de choque térmico das amostras observa-se uma tendência do dano por choque térmico aumentar com a resistência à flexão após queima a 1250°C. Considerando-se a equação que define o parâmetro  $R''''$ , a resistência ao dano por choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica, o que reforça a abordagem apresentada.

A adição dos agregados reciclados estudados conferiu uma microestrutura de grãos grosseiros contendo fases como o SiC e C que favorecem o aumento da energia total de fratura, além de uma redução do coeficiente de expansão térmica e do módulo de elasticidade do material, parâmetros importantes para equação Rst.

O menor dano por choque térmico da composição contendo 20% de agregados reciclados para condições mais severas de ciclagem térmica (15 ciclos) pode estar associado ao mecanismo de tenacificação promovido pela fase  $ZrO_2$ . A fração volumétrica de  $ZrO_2$  deve ser maximizada até o ponto em que as microtrincas geradas pela transformação interagem. Tais microestruturas são muito efetivas para aumentar a resistência ao choque térmico.

Embora tenha ocorrido redução da resistência mecânica para as composições contendo 10 e 20% de reciclados. Os valores de RCTA na ordem de 72,0 a 86,0 MPa obtidos ainda estão em níveis aceitáveis para emprego industrial.

Não houve efeitos negativos sobre a resistência à corrosão por escória ao adicionar até 20% dos agregados reciclados estudados na composição do concreto refratário.

A adição agregados reciclados contendo SiC, ZrO<sub>2</sub> e C favorece o enobrecimento da microestrutura do concreto refratário. O melhor entendimento das interações dos agregados reciclados com as matérias-primas originais do concreto requer estudos adicionais para investigação dos efeitos na microestrutura concretos refratários do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C.

Os resultados industriais forneceram indicativos de que a incorporação de agregados reciclados imprimiu compromisso entre resistência a corrosão e a fratura ao concreto refratário de forma que o desempenho industrial das composições estudadas foram cerca de 40% superior a composições isentas de agregados reciclados.

A combinação dos resultados laboratoriais e industriais forneceram indicativos de que a incorporação de agregados reciclados, cujas características são compatíveis com o produto refratário empregado como base, é uma alternativa atrativa para desenvolver refratários com compromisso entre resistência a corrosão e resistência a fratura ao passo que o desempenho industrial das composições estudadas foram superior em relação as peças, tradicionalmente, moldadas sem reciclados.

Em suma, os resultados obtidos são importantes para despertar o interesse no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem de refratários. Além disso, apontam novas perspectivas para uso desses resíduos refratários cuja qualidade intrínseca permite o uso direto em produtos refratários e, sobretudo, sob a ótica de sustentabilidade para os resíduos refratários que, historicamente, são dispostos em aterros controlados gerando impactos ambientais e econômicos para produtores e consumidores de refratários.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros podem ser considerados os desenvolvimentos a seguir:

Avaliar a evolução de fases cristalinas dos agregados reciclados mediante tratamento térmico.

Avaliar a influência da distribuição granulométrica dos agregados reciclados sobre o comportamento reológicos dos concretos refratários.

Estudo post-mortem de microestrutura dos agregados reciclados após emprego industrial em concretos refratários.

Avaliar os efeitos da adição de agregados reciclados com composição química diferente dos agregados estudados neste trabalho.

Avaliar os efeitos da incorporação de agregados reciclados em teores acima de 20%.

## REFERÊNCIAS

ABNT. NORMA NBR 11222. **Materiais refratários densos não-conformados – Determinação das resistências à flexão e a compressão a temperatura ambiente.** Rio de Janeiro, 2010.

ABNT. NORMA NBR 13202. **Material refratário – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água: Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. NORMA NBR 6946. **Material refratário – Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não conformados: Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. NORMA NBR 8382. **Materiais refratários não conformados – Determinação da densidade aparente.** Rio de Janeiro, 2010.

ABNT. NORMA NBR 8382. **Materiais refratários não conformados – Preparação de corpos de prova de concretos para projeção e concretos isolante e denso: Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 2010.

ABNT. NORMA NBR 8826. **Materiais Refratários – Terminologia.** Rio de Janeiro, 2014.

ABNT. NORMA NBR 8830. **Material refratário – Determinação do ataque por escória pelo método dinâmico: Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1985.

ADAMS, T. A.; LANDINI, D. J.; SCHMACHER, C.A.; BRADT, R. C. Micro and macro crack growth in alumina refractories. **American Ceramic Society**, v. 7, n. 60, p. 730-735, 1981.

ARIANPOUR, F.; KAZEMI, F.; FARD, F. G. Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 3, p. 273-276, 2010.

BANERJEE, S. **Monolithic Refractories – A comprehensive handbook.**, Singapore: World

Scientific The American Ceramic Society, 1998.

BARYSHNIKOV, A.; GROISMAN, Y.; ELIEZER, N.; GAFT, M.; AKSELROD, L.; SAVCHENKO, A. Laser-induced breakdown spectroscopy as a powerful tool for online quality control in the refractory industry. **China's Refractories**, v. 25, p. 32-38, 2016.

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. **Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models**. Longman Group Limited, 1996.

BONEN, D.; STARKAR, S. L. The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss, **Ceramic Concrete**, v. 7, n. 25, p. 1423-1434, 1995.

BRADLEY, M. Recycling of spent refractories. *In*: MINERAL RECYCLING FORUM, 2016, Rotterdam. **Proceedings** [...]. Reciclyng refractories: 2016, p. 103-108.

BRADT, R. C. Problems and possibilities with cracks in ceramics. **Swedish Ceramic Society**, v. 11, p. 349-360, 1981.

BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais. **Cerâmica**, n. 58, p. 459-464, 2012.

BROSNAN, D. A. Corrosion of refractories, *Refractories Handbook*, New York: C.A. Schacht, 2004.

CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, n. 55, p. 18-32, 2009.

CHON, U.; LEE, B. H.; LEE, C. G.; KIM, K. Y.; EUN, T. H. **Automatic machine for sorting spent refractory**. Patent KR20110075244 (A), 2011.

CONEJO, A. N.; LULE, R. G.; LOPÉZ, F.; RODRIGUEZ, R. Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces. **Resour. Conserv. Recycling**, v. 49, p. 14-31, 2006.

CONNEMANN, S.; FRICKE-BEGEMANN, C.; HORCKMANS, L.; DUCASTEL, A.; BOUILLOT, F.; KNAPP, H.; MAKOWE, J.; STARK, A. Automated LIBS-based classification for spent refractories from the steel industry for high-value recycling. *In: SENSOR BASED SORTING AND CONTROL*, 7., 2016, Rotterdam. **Proceedings** [...] Control: 2016, p. 119-127.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT R. C. Fracture of refractories. **Cerâmica**. v. 49, n. 312, p. 199-215, 2003.

DOMÍNGUEZ, M. I.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Physicochemical characterization and use of wastes from stainless steel mill. **Environ. Prog. Sustain. Energy**, v. 29, p. 471-480, 2010.

DUARTE, A. K. **Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários**, MG. 2005. 244 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

DUARTE, A. K.; JUNQUEIRA, J. O. F. A Indústria de refratários brasileira: panorama do setor e evolução tecnológica. *In: CURSO SME DE SIDERURGIA*, 1999, Belo Horizonte. **Anais** [...]. Refratários: 1999, p. 51-58.

FELERABEND, A.; STISSEL, S. Operation of LIBS elemental analyzers for inline analysis of mineral resources and industrial products. *In: SENSOR BASED SORTING AND CONTROL*, 7., 2016, Rotterdam. **Proceedings** [...] Control: 2016, p. 93-104.

FENNIS, S. A. A. M.; WALRAVEN, J. C.; DEN UIJL, J. A. Compaction-interaction packing model: regarding the effect of fillers in concrete mixture design. **Materials and Structures**, v. 46, p. 463-478, 2013.

FERREIRA, G.; LÓPEZ-SABIRÓN, A. M.; ARANDA, J.; MAINAR-TOLEDO, M. D., ARANDA-USÓN, A. Environmental analysis for identifying challenges to recover used reinforced refractories in industrial furnaces. **J. Clean. Prod.**, v. 88, p. 242-253, 2015.

FRANG, H. SMITH, J. D., PEASLEE, K. D., Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. **Resour. Conserv. Recycling**, v. 25, p. 111-124, 1999.

FREDMAN, S. Refractories Recycling. **J. Metallurgy**, v. 29, p. 232-258, 2000.

FUJII, Y.; MATSUI, T.; KONO, K.; IMAGAWA, H. **Recycling method of refractory**. Patent JP2003083683 (A), 2003.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Particle packing, Part I – Fundamentals of particle packing monodisperse spheres. **Interceram**, v. 41, n. 1, p. 10-14, 1992.

GEROTTO, M. V.; PILEGGI, R. G. e PANDOLFELLI, V. C. Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microssílica e microssílica coloidal. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 91-96, 2000.

GHOSH, S; MAJUMDAR, R.; SINHAMA, H. APATRA, B. K.; NANDY, R. N.; MUKHERJEE, M; MUKHOPADHYAY, S. Microstructure of refractory castables prepared with sol-gel additives. **Ceramics International**, v. 29, p. 671-677, 2003.

GUMPENBERGER, T.; GRUBER, J.; HUBER, N.; DALINGER, M. **Sorting of Refractory Materials – A unique laser based solution**. *raw material industry*, p. 227-239, 2011.

GUNTHER, J. U.; SCHILDER, C.; FELERABEND, A.; BOHLING, C. Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *In: RECYCLING OF REFRACTORY MATERIAL OUTBREAK*. 2016, Rotterdam. **Proceedings** [...] Mineral Recycling Forum: 2016, p. 104-109.

HAGIWARA, M. ISHIHARA, M. FUJIEDA, T. TANAKA, M. Recycling used sliding nozzle as a raw material for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC brick. **Journal of The Technical Association of Refractories**, v. 24, p. 66-71, 2004.

HANAGIRI, S.; MATSUI, T.; SAKAKI, S.; MATSUDA T.; NAKAGAWA H.; SHIMPO, A.;

Recent improvement of recycling technology for refractories. **Technical Report Nippon Steel Corporation**, n. 98, p. 93-98, 2008.

HOMENY J.; BRADT, R. C. Aggregate distribution effects on the mechanical properties and thermal shock behavior of model monolithic refractory systems, **Advanced in Ceramics**, v. 13, p. 110-130, 1985.

HORCKMANS, L.; NIELSEN, P.; DIERCKX, P.; DUCASTEL, A. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, n. 140, p. 297-304, 2019.

ISHIKAWA, M.; TAOKA, K. Energy and resource conservation and environmental factors in monolithic refractories. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 20, n. 4, p. 292-296, 2000.

ISODA, T; KAWAI, T.; SUITO, M.; TAKIHIRA, K. Zero-waste project at Kawasaki Steel, Mizoushima works. *In: STEELMAKING SEMINAR, 2001, Salvador. Anais [...]. Refractories: 2001*, p. 56-64.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; JONSSON, P. Refractories new process of recycling. **J. Metallurgy**. v. 34, p. 283-292, 2005.

JOHANSEN, V., ANDERSEN, P. J. Particle packing and concrete properties. *In: SKALNY, J., MINDESS, S. Materials Science of Concrete II. The American Ceramic Society*, v. 13, n. 5, p. 111-147, 1991.

KIDO, N. Refractories for glass industry from the viewpoint of the environmental. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 20, n. 4, p. 263-265, 2000.

KUMAMOTO, H.; EGASHIRA, M.; **Method for recovering valuable material from used graphite-containing refractory brick**. Patent JP2001212476, 2001.

KWONG, K. S.; BENNETT, J. P. Recycling practices of spent MgO-C refractories. **Journal Mineral Material**. v. 16, n. 4, p. 69-78, 2002.

LEE, B. H.; LEE, C. G.; KIM, K. Y.; EUN, T. H.; JANG, B. G.; CHO, Y. H.; PARK, Y. S.; LEE, W. E.; ZHANG, S. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE MOLTEN SLAGS, 7., 2004, London. **Proceedings** [...] Fluxes and Salts: 2004, p. 309-319.

LIMA, D. F. Reciclagem de refratários após uso - Desenvolvendo Sustentabilidade: Caracterização dos co-produtos refratários produzidos na aciaria, *In*: SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL, 41., 2010, Resende. **Anais** [...]. Refratários: 2010, p. 96-106.

LOBATO, E. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. Ministério de Minas e Energia, 2009.

LULE, R. G.; CONEJO, A. N.; LOPEZ, F.; RODRIGUEZ, R. Recycling MgO-C refractory in the EAF of IMEXSA. *In*: AISTECH, 2005. Charlotte. **Proceedings** [...] Refractories: 2005, p. 605-615.

LUZ, A. P.; VIVALDINI, D. O.; LÓPEZ, F. BRANT, P. O. R. C.; PANDOLFELLI, V. C. Recycling MgO-C Refractories and dolomite fines as slag foaming conditioners: Experimental and thermodynamic evaluations. **Ceramic International**, v.39, p. 8079-8085, 2013.

MARUYAMA, S.; TSUDA, H.; EIJI, M. **Recycling technology of used refractories**. Plibrico Japan Co., Ltd., 2012.

MATSUSHITA, K.; UENO, H.; AOKI, T.; ITO, N.; ATSUSHI, S.; SURUGA, T. **Recycling for raw material from used refractory**. Patent JP19960146156, 1996.

MCGEARY, R. K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 44, p. 513-522, 1961.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994.

MYHRE, B. Particle size distribution and its relevance in refractory castables. *In*: INDIA

INTERNATIONAL REFRACTORY CONGRESS, 2., 1996, New Dehli. **Proceedings** [...] New Materials: 2005, p. 501-515.

MYHRE, B.; HUNDERE, A. M.; FELDBORG, ODEGARD, H. C. Correlation between mullite formation and mechanical properties of refractory castables at elevated temperatures. *In*: INT. MET. CONF., 8. 1999, Ustron. **Proceedings** [...] Castable: 1999, p. 201-211.

NAKACHIMA, P. M.; RODRIGUES, J. A.; PEREIRA, A. L. Obtenção de compósitos alumina-mullita-zircônia utilizando matérias-primas alternativas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais** [...]. Cerâmicas Avançadas: 2016, p. 71-78.

NAKAMURA, Y.; HIRAI, N.; TSUTSUI, Y.; UCHINOKURA, K.; TAMURA, S. I. Recycling of refractories in the steel industry. **Industrial Ceramics**, v.19, p. 111-114, 1999.

NEVILLE, A. M.; GIAMMUSSO, S. E. Propriedades do concreto. São Paulo: PINI, 1997.

NYSTROM, H. E.; KEHRA, W. R.; POLLOCK, J. Impediments to refractory recycling decision-making. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 31, p. 317-326, 2001.

OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C.; Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico. **Cerâmica**, v. 57, p. 263-269, 2007.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; INOCENTINNI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos de alto desempenho – Um novo conceito em refratários. **Cerâmica**, v. 48, p. 305-310, 2002.

QUINTELA, M. A. **Caracterização de cerâmicas refratárias para panela de aço**, SP. 2003. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2003.

QUINTELA, M. A.; LION, E. P. P. de.; LAGE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C. Análise da

hidratação de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  para carro torpedo. In: XXX Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais. 30., 1999, São Paulo. **Anais [...]**. Refratários Redução: 1999, p. 101-111.

QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F.; LAGE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Thermal shock resistance of carbon-containing refractories. **Interceram**, n. 34, p. 40-44, 2003.

QUINTELA, M. A.; PESSOA, C. A.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. A Novel methodology to evaluate the oxidation resistance of carbon-containing refractories. **Refractories Applications**, v. 7, n. 1, p. 16-20, 2002.

ROUTSCHKA, G.; WUTHNOW, H. Handbook of refractory materials. Alemanha: GMBH, 2012.

SÁ, G. M. de. **Efeitos dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$** , MG. 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

SÁ, R. G.; LENZ, S. G. F. B.; BITTENCOURT, L. R. M.; BRANT, P. O. R. C.; JUNIOR, A. O. F.; LIMA, D. F.; LEE, W. E. Recycling of spent refractories from metallurgical. In: UNITECR. 8., 2007, Dresden. **Proceedings [...]** Management and technological approach: 2007, p. 120-130.

SASAKI, H.; WAKAE, T.; NAMBA, M. Technology for recycling unshaped refractories. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 25, p. 123-127, 2005.

SMITH, J. D.; FRANG, H.; PLASLEE, K. D. Characterization and recycling of spent refractory wastes from metal manufacturers in Missouri. **Resour. Conserv. Recycling** v. 25, p. 151-169, 1999.

STRAWBRIDGE, I. **Recycling of refractory material**. Patent EP0857703A2, 1998.

STROEVEN, P.; SPACE S. M. System for simulation of aggregated matter application

to cement hydration, **Ceramic Concrete**, v. 8, p. 1299-1304, 1999.

STUDART, A. R. Desenvolvimento de concretos refratários multifuncionais. **Cerâmica**, v. 47, p. 40-44, 2001.

STUDART, A. R., PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Desenvolvimento de concretos refratários multifuncionais. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p.40-44, 2001.

SUGITA, K. Historical overview of refractory technology in the steel industry. **Nippon Steel Tech. Report**, n. 98, p. 8-17, 2008.

TAKAHASHI, H.; TSUNO, M.; HAYAISHI, M. Recycling of used refractories in electric steelmaking shop. **Journal of the Technical Association of Refractories**, Japan, v. 20, n. 4, p. 249-253, 2000.

THUMMEN, F; OLAGNON, C; GODIN, N. Cyclic fatigue and lifetime of a concrete refractory. **Journal of European Ceramic Society**, v. 26, p. 3357-3363, 2006.

TSUTSUL, K.; SAKAMOTO, H.; MATSUL, T.; IMAGAWA, H.; SHIMA, T.; KATO, H.; MATSUDA, T.; SUZUKI, T.; ASO, S.; SUKENARI, S. **Treatment method of spent refractory**. Patent JP2003088845 (A), 2003.

YOSHIDA, T.; OHARA, M.; OJIMA, T.; KUBO, T. Application of refractory bricks for disposal of industrial waste in cement rotary kilns. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 22, n. 2, p. 122-124, 2002.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. R. J. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, 1991.